

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

МУДРИК МАРІЯ АНАТОЛІЇВНА

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ
 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Pr}(\text{Er})_2\text{S}_3$**

Спеціальність: 102 «Хімія»

Освітня програма «Хімія»

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

КОГУТ ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ,
кандидат хімічних наук

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № 3

засідання кафедри неорганічної

та фізичної хімії

від 18 листопада 2025 р.

Завідувач кафедри

_____ проф. Любомир ГУЛАЙ

ЛУЦЬК – 2025

ЗМІСТ

ЗМІСТ	2
АНОТАЦІЯ.....	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. Характеристика вихідних компонентів та подвійних систем.....	8
1.1.1. Аргентум	8
1.1.2. Стибій	9
1.1.3. Лантаноїди – Празеодим, Ербій.....	10
1.1.4. Сульфур.....	12
1.2. Фазові рівноваги і властивості бінарних сполук у подвійних системах.....	14
1.2.1. Система Ag – S	14
1.2.2. Система Sb – S.....	15
1.2.3. Властивості сполук системи Pr (Er) – S.....	16
1.3. Фазові рівноваги і властивості тернарних сполук у квазіподвійних системах.....	17
1.4. Висновки з літературного огляду.....	20
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	22
2.1. Характеристика вихідних речовин і контейнерного матеріалу	22
2.2. Компоновка шихти	22
2.3. Режим синтезу	23
2.4. Методи дослідження	23
2.4.1. Рентгенофазовий аналіз	23
2.4.2. Диференційно-термічний аналіз	24
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	27
3.1. Переріз AgSbS ₂ –Pr ₂ S ₃	27
3.2. Переріз AgSbS ₂ –Er ₂ S ₃	28
3.3. Переріз Ag ₃ SbS ₃ –Pr ₂ S ₃	29
3.4. Переріз Ag ₃ SbS ₃ –Er ₂ S ₃	30
ВИСНОВКИ	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	33
ДОДАТКИ.....	36

АНОТАЦІЯ

Робота присвячена дослідженню утворення нових сполук у системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Pr}(\text{Er})_2\text{S}_3$. Маючи унікальні фізико-хімічні властивості вихідних речовин, утворені сполуки в цій системі є перспективними матеріалами для різноманітних технологій.

Методами дослідження новоутворених сполук у системі були рентгенофазовий аналіз та диференційно-термічний аналіз.

Для дослідження фазових рівноваг на перерізах $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$ було синтезовано по 8 сплавів на кожен переріз. Проте, оскільки сульфід лантаноїдів мають відносно високі температури плавлення, не для всіх сплавів було досягнуто термодинамічної рівноваги.

У роботі представлені фазові діграми перерізів $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$.

Рентгенофазовий аналіз сплавів перерізу $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$ показав присутність відбиттів тільки таких сполук як: AgSbS_2 , Pr_2S_3 , Er_2S_3 , Ag_3SbS_3 .

Всі фазові діаграми є евтектичного типу. Координати евтектик складають 735 K та 18 мол.% Pr_2S_3 для системи $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$; 720 K та 16 мол.% Er_2S_3 для системи $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$; 745K та 15 мол.% Pr_2S_3 для системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$; 735 13 мол.% Er_2S_3 для системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$.

Перерізи є триангулюючими у відповідних квазі-потрійних системах.

Ключові слова: халькогеніди, фазова діаграма, синтез, кристалічна структура, переріз, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, фізичні властивості, лантаноїди.

ANNOTATION

The work is devoted to the study of the formation of new compounds in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Pr}(\text{Er})_2\text{S}_3$ systems. Having unique physicochemical properties of the starting substances, the compounds formed in this system are promising materials for various technologies.

The methods of studying the newly formed compounds in the system were X-ray phase analysis and differential thermal analysis.

To study the phase equilibria on the sections $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ and $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$, 8 alloys were synthesized for each section. However, since lanthanide sulfides have relatively high melting points, thermodynamic equilibrium was not achieved for some alloys.

The work presents phase diagrams of the sections $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ and $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$.

X-ray phase analysis of alloys of the sections $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ and $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$ showed the presence of reflections only of such compounds as AgSbS_2 , Pr_2S_3 , Er_2S_3 , Ag_3SbS_3 .

All phase diagrams are of the eutectic nature. The eutectic point coordinates are 735 K and 18 mol.% Pr_2S_3 for the $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$ system; 720 K and 16 mol.% Er_2S_3 for the $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$ system; 745 K and 15 mol.% Pr_2S_3 for the $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ system; 735 K and 13 mol.% Er_2S_3 for the $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$ system.

The sections are triangulating in the respective quasi-ternary systems/

Keywords: chalcogenides, phase diagram, synthesis, crystal structure, section, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, physical properties, lanthanides.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

СП – символ Пірсона;

СТ – структурний тип;

ПГ – просторова група

НТМ – низькотемпературна модифікація;

ВТМ – високотемпературна модифікація;

a, b, c – параметри позначень елементарної комірки;

α , β , γ – модифікації речовини в залежності від речовини;

ат. % – атомний відсоток;

мол. % – молярний відсоток;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

РДМ – рідкісноземельні матеріали

ВСТУП

Сучасні наукові дослідження зосередженні на створенні матеріалів, які мають чітко визначенні фізико-хімічні властивості. Особливе місце серед них посідають халькогенідні сполуки, які завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, займають важливу роль у різних галузях науки.

Система, яка включає сульфід срібла (Ag_2S), стибію (Sb_2S_3) та сульфід лантаноїдів, демонструє високу іонну провідність (іншими словами явище суперіонної провідності, яке зумовлене рухливістю йонів Ag^+) та відіграють важливе значення у термоелектриці (наприклад Ag_3SbS_3).

Фазові рівноваги у квазітернарних перерізах залишаються ще не до кінця вивченими. Тому, таким чином, експериментальне визначення фазових рівноваг у системах є актуальним завдання на сьогодні.

Робота включає в себе дослідження фазових діаграм у системах Ag_2S – Sb_2S_3 – $\text{Pr}(\text{Er})_2\text{S}_3$.

Мета дослідження. Метою роботи є вивчення та побудова фазових діаграм квазі-потрійних систем Ag_2S – Sb_2S_3 – $\text{Pr}(\text{Er})_2\text{S}_3$.

Завдання дослідження.

1. Аналіз літературних джерел щодо фізико-хімічних властивостей простих речовин, які є вихідними компонентами досліджуваної системи: срібло, сурма, сірка та лантаноїди празеодим та ербій;
2. Аналіз літературних джерел щодо фізико-хімічних властивостей і фазових рівноваг бінарних та тернарних сполук у квазіподвійних системах Ag_2S – Sb_2S_3 , Ag_2S – Pr_2S_3 , Ag_2S – Er_2S_3 , Sb_2S_3 – Pr_2S_3 , Sb_2S_3 – Er_2S_3 ;
3. Синтез сплавів для дослідження перерізів AgSbS_2 – Pr_2S_3 , AgSbS_2 – Er_2S_3 , Ag_3SbS_3 – Pr_2S_3 та Ag_3SbS_3 – Er_2S_3 ;
4. Проведення рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів отриманих зразків;
5. Побудова фазових діаграм систем AgSbS_2 – Pr_2S_3 , AgSbS_2 – Er_2S_3 , Ag_3SbS_3 – Pr_2S_3 та Ag_3SbS_3 – Er_2S_3 .

Об'єкт дослідження. Системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Pr}(\text{Er})_2\text{S}_3$

Предмет дослідження. Фазові рівноваги в цих системах, залежність їх природи від складу та температури, а також властивості утворених фаз.

Методи дослідження. Рентгеноструктурний та диференційно-термічний аналізи.

Елементи наукової новизни. Досліджені фазові діаграми перерізів $\text{AgSbS}_2-\text{Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$. Усі перерізи є евтектичного типу і є триангулюючими у відповідних квазі-потрійних системах.

Практичне значення. Дослідження фазових діаграм дасть можливість з'ясувати природу хімічної взаємодії компонентів в системах аналогічного типу, що може слугувати цінною інформацією для пошуку нових напівпровідних матеріалів.

Структура та обсяг роботи. Магістерська робота складається із загальної частини вступу, трьох розділів, висновків та списку цитованих літературних джерел (містить 31 джерело). Загальний обсяг роботи становить 35 стор. Робота містить 10 рисунків та 5 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Характеристика вихідних компонентів та подвійних систем

1.1.1. Аргентум

Аргентум є м'яким, білим, блискучим металом, який у тонких плівках або за просвічування набуває блакитного відтінку [1]. Це метал із найвищими показниками електро- і теплопровідності серед інших металів, а також володіє найкращою світловідбивною здатністю [1].

Поширеність у природі. Зазвичай срібло зустрічається у вигляді сполук сульфїду. Найбільш поширеними з них є: Ag_2S – аргентин, $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$ – піраргірит та $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$ – прустит [2]. У самородному стані Аргентум також може знаходитися як чистий метал.

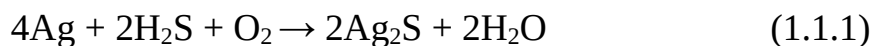
Фізичні властивості. Кристалічна структура срібла має вигляд гранецентричну кубічну ґратку [1]. Його температура плавлення становить 1234,93 К (961,78°C), а температура кипіння — 2435 К (2162°C) [3]. Густина срібла в твердому стані дорівнює 10491 кг/м³, а в рідкому — 9320 кг/м³[3]. Питомий електричний опір складає 15,9 нОм·м, теплопровідність досягає 419 Вт/(м·К) [1].

Метал характеризується твердістю 245–250 МПа за Бринелем, значенням 2,5 за шкалою Мооса і модулем Юнга 83 ГПа [1]. Він чудово поглинає водень, кисень, аргон та інші гази. Срібло вирізняється високою ковкістю, м'якістю, здатністю до витягування та гнучкістю, його легко полірувати [1].

Хімічні властивості. Срібло відноситься до категорії благородних металів. Він не взаємодіє з киснем, водою, розчинами лугів та солями, а, отже, є стійким до корозії [1]. Срібло вступає у реакцію із нітратною кислотою. Проте, під дією окислювачів, наприклад гідроген пероксиду, у гарячій сульфатній кислоті реагує із хлоридною кислотою [3].

За звичайних умов Аргентум взаємодії і галогенами, утворюючи солі. Взаємодія з сіркою або гідроген сульфідом у присутності кисню призводить до

утворення аргентум (I) сульфїду (Ag_2S) чорного кольору, який є причиною почорніння срібних виробів з часом [1,3]:

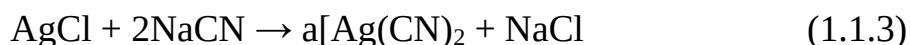
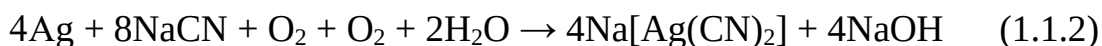


У присутності амонїаку сполуки аргентуму(I) дають легко розчинний у воді комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ [1]. Аргентум утворює комплекси з ціанїдами, тіосульфатами [9].

Способи отримання: Срібло здебільшого видобувається як побічний продукт під час очищення міді, золота, свинцю та цинку [1-3]. Основними джерелами цього металу є руди мідні, мідно-нікелеві, свинцеві та свинцево-цинкові.

Переважну частину срібла отримують під час переробки сульфїдних руд свинцю, цинку і міді, які містять домішки сполук срібла [1].

Існує ще один спосіб видобутку срібла. Він носить назву пірометалургійний [1,3]. Зазвичай його використовують для переробки руд із невисоким вмістом срібла. Бувають випадки, коли вилучення срібла із руд здійснюється гідрометалургійним методом [1]. Суть його полягає у тому, що спочатку піддають хлорувальному обпаленню з натрій хлоридом, а потім на тонко подрібнену масу діють розчином натрій ціанїду (за доступу повітря) [1]. Із ціанїдного розчину після фільтрування срібло виділяють за допомогою цинкового порошку.



1.1.2. Стибій

Стибій – це крихкий напівметал сріблясто-білого кольору. Він може існувати у вигляді кількох алотропних видозмін: сіра (металічна), чорна та вибухова [3-4].

Поширеність у природі. Стибій знаходиться майже завжди в зв'язаному стані, найчастіше входить до складу свинцевих, мідних і срібних руд [4]. Найпоширенішим мінералом стибію є: стибніт (антимоніт) Sb_2S_3 [3-4].

Фізичні властивості. За звичайних умов температура плавлення та кипіння Стибію становить 903,8 К (630,6 °С) та 1908 К (1635 °С) відповідно [4]. За звичайних умов стибій має ромбоєдричку кристалічну ґратку. Електронегативність (за шкалою Полінга) становить 2,05. Густина напівметалу становить 6691 кг/м³.

Хімічні властивості. Завдяки своєму розташуванню у ряді напруг, Стийбій взаємодіє лише з кислотами-окисниками: нітратною (окиснюється до нерозчинної кислоти H[Sb(OH)₆]), концентрованою сульфатною кислотами (окиснюється до Sb₂(SO₄)₃), тощо [3].

При нагріванні на повітрі Стийбій легко утворює безбарвний оксид Sb₂O₃, який виявляє амфотерні властивості [3]. Sb₂O₅ можна отримати шляхом нагріванням відповідних кислот. Це тверда речовина жовтого кольору, яка є нерозчинною у воді[3].

Сульфіди Стибію добувають або з простих речовин, або осадженням з розчинів їх солей [3]. Утворені сульфіди мають характерне забарвлення – оранжеве.

Спосіб отримання. Просту речовину стибій добувають із сульфідних руд шляхом окиснення сульфіду до утворення оксиду стибію (III) та діоксиду сірки із подальшим відновленням до чистого металу [3]:



1.1.3. Лантаноїди – Празеодим, Ербій

Празеодим та Ербій – елементи групи лантаноїдів, сріблясто-білі метали, який відзначаються м'якістю та пластичністю, характеризуються високою реакційною здатністю. Празеодим швидко окислюється при контакті з повітрям [5], а ербій покривається захисною плівкою оксиду.

Поширеність у природі. Елемент Pr мало поширений у земній корі, проте його можна знайти у рідкісноземельному мінералі монациті та бастнезиті [3].

Фізико-хімічні властивості. Празеодим – м'який, сріблясто-білий метал з групи лантаноїдів, який використовується в сплавах для міцності. Солі цього елементу мають жовто-зелене забарвлення. Ербій – це ковкий метал, доволі тягучий та проявляє стійкість на повітрі. Солі утворюють рожеве забарвлення розчину. Кристалічна структура двох лантаноїдів є гексагональна.

Обидва елементи досить добре проводять тепло та електричний струм; їх електропровідність близька до електропровідності ртуті [3]. Це метали високої чистоти пластичні, легко піддаються деформації (куються, прокатуються), мають невисоку твердість [3]. Температура плавлення, кипіння та густина наведена у таблиці 1.1 [3,5-6]

Таблиця 1.1

Фізичні властивості лантаноїдів

Порядковий номер	Хімічний елемент	Густина, кг/м ³	Температура кипіння, К (°С)	Температура плавлення, К (°С)
59	Празеодим	6770 кг/м ³	3785 К (3515°С)	1204 К (934°С)
68	Ербій	9060 кг/м ³	3136 К (2866°С)	1802 К (1532°С)

Хімічні властивості. Ці метали здатні розкладати воду, причому реакція проходить поступово на холоді та значно інтенсивніше при нагріванні, супроводжуючись виділенням водню [3,5-6]. Вони легко розчиняються у хлоридній, сульфатній і нітратній кислотах, однак у фосфатній і флуороводневій кислотах не взаємодіють через утворення захисної плівки з малорозчинних солей [3]. Луги з лантаноїдами не вступають у реакції [3].

Як активні метали, лантаноїди при нагріванні реагують з киснем, азотом, сіркою, вуглецем і воднем, а також утворюють сплави з більшістю металів [3]. Сульфіді також утворюються під час взаємодії сірководню (H₂S) з оксидами або оксалатами лантаноїдів за температури 1000-1300 °С. Вони нерозчинні у воді [3,6].

Спосіб отримання. Добування відбувається металотермічним методом шляхом відновленням безводних галогенідів металічним кальцієм у середовищі інертного аргону [3].

1.1.4. Сульфур

Сірка – проста жовта кристалічна речовина, неметал.

Поширеність у природі. Сульфур (сірка) є поширеним елементом у природному середовищі. Він існує як у чистій формі (так звана самородна сірка), так і у вигляді численних мінеральних сполук.

Найбільш значущі мінерали Сульфуру поділяються на дві основні групи: сульфіди (солі сірководневої кислоти), що мають промислову цінність: пірит (залізний колчедан, FeS_2), сфалерит і вюрцит (обидва є цинковим блиском, ZnS), галеніт (свинцевий блиск, PbS) та сульфати (солі сульфатної кислоти): ангідрит (CaSO_4), гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мірабіліт ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [3].

Фізичні властивості. Сірка у нормальних умовах є крихкою, жовтою, легкоплавкою кристалічною речовиною. Її молекула має циклічну будову, що складається з восьми атомів (S_8) [3]. Густина сірки становить 2070 кг/м^3 . Вона існує у двох модифікаціях: ромбічна та моноклінна. Ромбічна сірка (жовтого кольору): стійка при температурі, нижчій за $95,5^\circ\text{C}$, плавиться при $112,8^\circ\text{C}$. Моноклінна сірка (блідо-жовті голчасті кристали): стійка при температурі, вищій за $95,5^\circ\text{C}$, плавиться при $119,3^\circ\text{C}$ [3, 7, 8].

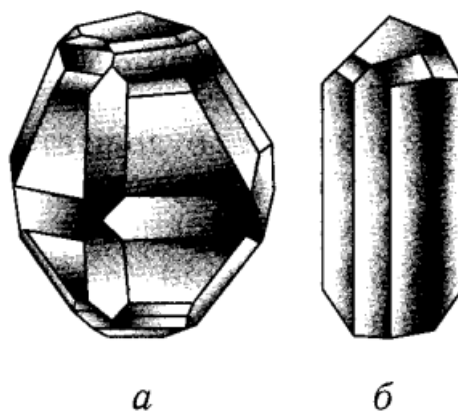


Рис. 1.1. Кристалічна форма сірки: а) ромбічна; б) моноклінна [7]

При плавленні утворюється бурштинова рідина. Подальше нагрівання до 160°C змінює її колір на червоно-бурий. За температури 444,6°C при тиску 1 атм сірка закипає [3]. Сірка погано проводить тепло та електричний струм.

Хімічні властивості. Практично Сірка реагує із усіма металами (за винятком благородних), але проходять під час нагрівання. Однак, Сірка реагує із ртуттю при звичайній температурі: при розтиранні ртуті з порошком сірки виникає чорна речовина – меркурій сульфід [8]:



Суміш сірки та порошку реагують бурхливо під час підпалу:

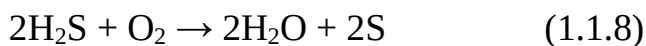


Сульфур виявляє окисно-відновні властивості: окисні властивості проявляються при взаємодії сірки з воднем, а відновні – при взаємодії з киснем [3,8].

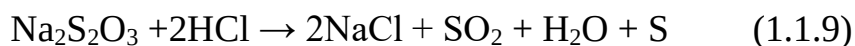
Спосіб отримання.

- Виплавлення самородної сірки з природних покладів, наприклад за допомогою водяної пари, і очищення сирої сірки перегонкою [4]. При різкому охолодженні пари сірки отримують сублімовану сірку у вигляді дрібного порошку «сірчаний колір» [4].

- Виділення сірки при десульфурації продуктів газифікації вугілля (водяний, повітряний і світильний газ), наприклад, під дією повітря і каталізатора – активного вугілля [4]:



- Виділення сірки при неповному згорянні гідроген сульфід, при підкисленні розчину натрій тіосульфату [4]:



1.2. Фазові рівноваги і властивості бінарних сполук у подвійних системах

1.2.1. Система Ag – S

У системі Ag – S утворюється бінарна сполука аргентум (I) сульфід (Ag_2S). При температурі 25°C густина становить 7234 кг/м^3 , температура плавлення 1109 K (836°C) [9]. Ця сполука існує у трьох модифікаціях, де температура залежить від ступеня відхилення від стехіометричного складу Ag_2S (від кімнатної до температури плавлення: моноклінна α , об'ємно-центрована кубічна β та гранецентрована кубічна γ).

Аргентум сульфід Ag_2S формує об'ємноцентровану кубічну кристалічну ґратку $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, коли його кристалізація відбувається при температурі, що перевищує 446 K . Першим, хто дослідив кристалічну модифікацію аргентум сульфиду, а саме типи ґраток, розташування атомів, був німецький фізик, вчений Ральфс [10]. Відповідно до його результатів, атоми сірки розташовані у вершинах та центрі кубічної комірки $(0,0, 0 \text{ та } 1/2, 1/2, 1/2)$. Вчений зазначає, що при швидкому охолодженні відбувається перехід із об'ємноцентричної модифікації $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ у моноклінну модифікацію $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Перехід у гранецентровану кубічну γ -модифікацію відбувається вище 844 K для Ag_{2+x}S та вище 895 K для Ag_{2-x}S .

Кристалохімічні характеристики модифікацій сполуки Ag_2S описано у Табл. 1.2 [11-12].

Таблиця 1.2.

Кристалохімічні характеристики модифікацій Ag_2S

Модифікація	Сингонія	СП	ПГ	Параметри ґратки (нм)		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	моноклінна	mP6	$P2_1/n$	0,420	0,686	0,970
$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$	кубічна	cI6	Im-3m	0,48914	-	-
$\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$	кубічна	cF44	Fm-3m	0,634	-	-

Фазова діаграма системи Ag – S за даними [11] представлена на рис. 1.2.

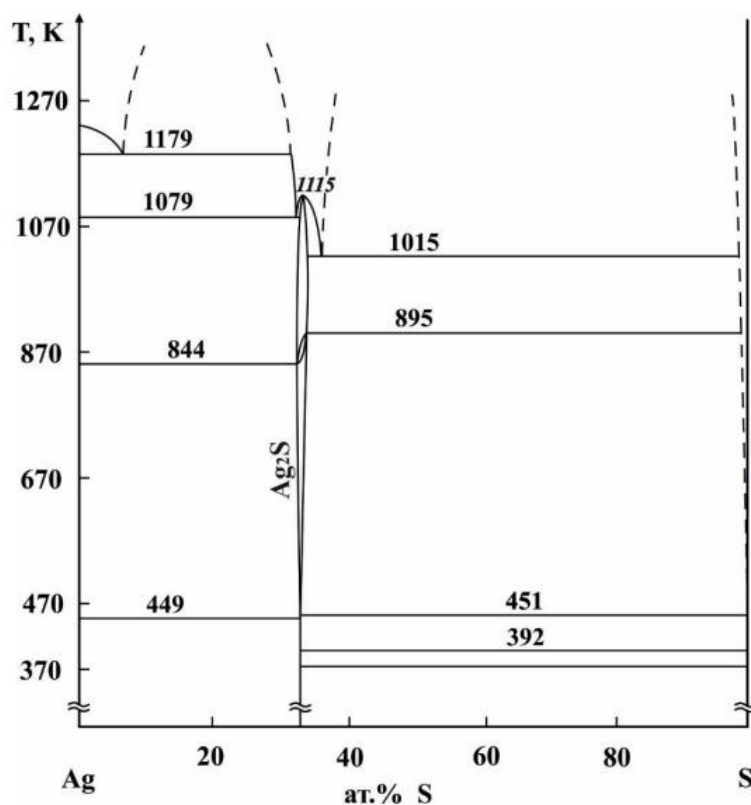


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Ag – S [11]

Для системи Ag – S існують дві евтектичні точки, які зміщені до вихідних компонентів, при 1179 K та 392 K, та дві евтектики за участю бінарної сполуки при 1079 K та 1015 K.

1.2.2. Система Sb – S

У системі Sb – S утворюється бінарна сполука Sb_2S_3 (стибій(III) сульфід). При температурі 25°C густина становить 4562 кг/м³, температура плавлення сполуки 823 K (550°C), а кипіння – 1423 K (1150°C) [13].

Діаграма стану системи Sb – S [14-15] зображена на рис. 1.3. На перерізі можна зазначити, що монотектична температура, яка відповідає області розшарування між Sb та S, становить 900 K. І навпаки, перехід між сіркою та сполукою Sb_2S_3 відбувається при 803 K. Зі збільшенням гідростатичного тиску температура плавлення стибій сульфідів демонструє лінійне зростання.

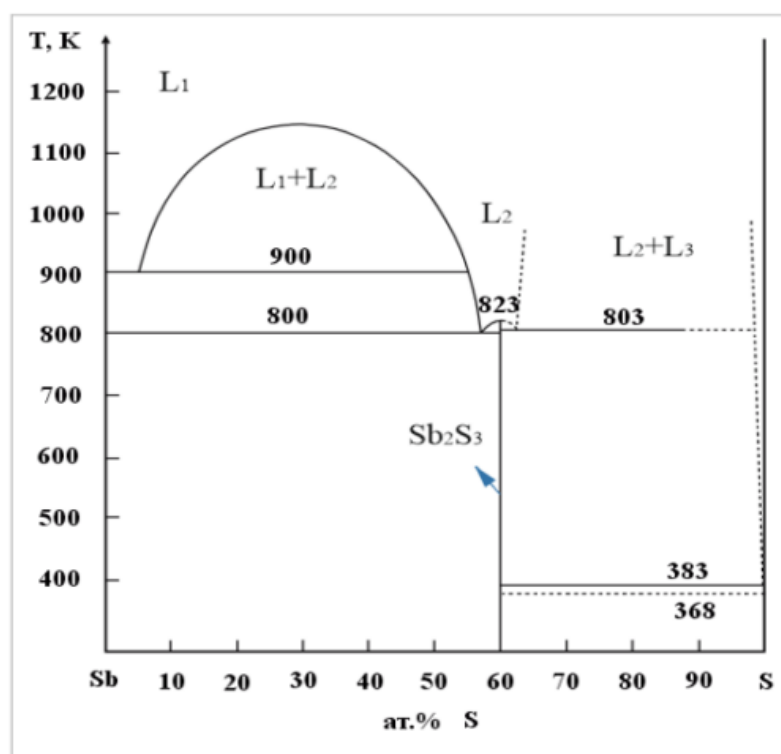


Рис. 1.3 Діаграма стану Sb – S

У системі відображено два евтектичні нонваріантні процеси: при 800 К проходить реакція $L \rightleftharpoons \text{Sb} + \text{Sb}_2\text{S}_3$, в той час, як при 383 К спостерігається вироджена евтектика $L \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$. Перехід від моноклінної сірки у ромбічну супроводжується при 383 К.

Таблиця 1.3. описує кристалічні характеристики сполуки Sb_2S_3 [16].

Таблиця 1.3.

Кристалохімічна характеристика модифікації Sb_2S_3

Модифікація	Сингонія	СП	ПГ	Параметри ґратки (нм)		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Sb_2S_3	орторомбічна	oP20	Pnma	1,1311	0,3836	1,1229

1.2.3. Властивості сполук системи Pr (Er) – S

У системі Pr – S утворюються такі сполуки, як празеодим (III) сульфід (Pr_2S_3), празеодим моносульфід (PrS). У системі Er – S утворюється сполука ербій (III) сульфід.

Pr_2S_3 – неорганічна сполука, належить до класу сульфідів рідкісно-земельних металів. Температура плавлення сульфїду становить 2038 К (1765°C) [17]. В залежності від температурних режимів, сульфїд може мати три модифікації: α , β та γ . α – НТМ, яка зазвичай утворюється при температурах нижче 1000°C, має ромбічну структуру [17]. β – модифікація має тетрагональну структуру. γ – ВТМ має кубічну структуру та є стабільна при високих температурах. Опис кристалічної структури наведено у табл. 1.4 [18]

PrS – неорганічна сполука класу сульфідів рідкісноземельних металів. Температура плавлення сульфїду становить 2503 К [17]. У порівнянні PrS є найбільш стабільною фазою у системі $\text{Pr} - \text{S}$, і кристалізується у структурному типі NaCl [19].

Er_2S_3 – бінарна неорганічна сполука, яка належить до сульфідів рідкісноземельних металів. Температура плавлення Er_2S_3 складає 2003 К (1730°C). Найбільш характерна форма для ербію є δ -форма (моноклінна) [17]. Опис кристалічної структури халькогенїдів РЗМ наведено у таблиці 1.4 [20].

Таблиця 1.4.

Кристалохімічні характеристики модифікацій сульфідів лантанойдів

Модифікація	Сингонія	СП	ПГ	Параметри ґратки (нм)		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
α - Pr_2S_3	ромбічна	oP20	Pnma	0,749	0,410	1,569
β - Pr_2S_3	тетрагональна	tP40	P4 ₂ /n	1,498	-	1,991
γ - Pr_2S_3	кубічна	cI28	I-43d	0,8576	-	-
PrS	кубічна	cF 8	Fm3m	-	-	-
Er_2S_3	моноклінна	mP20	P2 ₁ /m	1,74417	0,39822	1,01013

1.3. Фазові рівноваги і властивості тернарних сполук у квазіподвійних системах

В залежності від температурних співвідношень у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ утворюються дві тернарні сполуки, які характеризуються конгруентним характером плавлення: AgSbS_2 та Ag_3SbS_3 .

При співвідношенні компонентів 1:1 утворюється сполука AgSbS_2 , яка плавиться конгруентно при 800 К. Ця сполука є представлена подвійною модифікацією: високотемпературна форма (BTM) має кубічну структуру (кубаргірит) та низькотемпературна форма має моноклінну структуру (міаргірит) [21]. Поліморфне перетворення між високо- та низькотемпературною модифікаціями AgSbS_2 відбувається у діапазоні температур 653 К, 648 К або 643 К, що залежить від конкретних умов експерименту [22].

Ag_3SbS_3 утворюється при співвідношенні компонентів 3:1. Ця сполука плавиться конгруентно при температурі 746 К. Тернарна сполука має дві поліморфні властивості: високотемпературну форму піростильпніт, та низькотемпературну – піраргірит [23]. Фазовий перехід відбувається при 465 К. Ag_3SbS_3 здатна до кристалізації у моноклінній кристалічній системі.

Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ за даними [23] представлена на рис. 1.4. Кристалографічні характеристики тернарних сполук у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [23, 24-27] подані у таблиці 1.5.

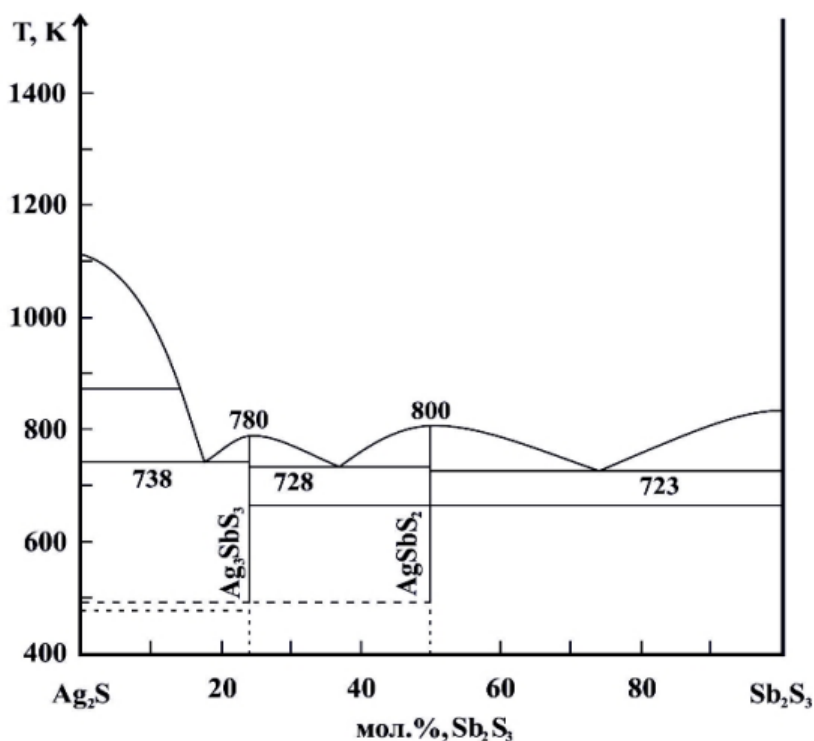


Рис. 1.4. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [23]

Таблиця 1.5.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Модифікація	Сингонія	СП	ПГ	Параметри ґратки (нм)		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
HTM AgSbS_2	моноклінна	mC32	C2	1,2824	0,4406	1,3193
BTM AgSbS_2	кубічна	cF8	Fm-3m	0,5653	-	-
HTM Ag_3SbS_3	моноклінна	mP28	$P2_1/c$	0,6840	1,5840	0,6240
BTM Ag_3SbS_3	тригональна	hR42	R3c	1,1044	-	0,8729

У літературі є згадки про можливість існування тернарних сполук PrSbS_3 і ErSbS_3 у відповідних квазі-бінарних системах, але в рамках їх проміжного утворення як прекурсорів у процесі синтезу тетрарних купрум-вмісних халькогенідів $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ та $\text{Cu}_2\text{ErSb}_3\text{S}_7$ [28].

1.4. Висновки з літературного огляду

- Бінарні сполуки Ag_2S , Sb_2S_3 , Pr_2S_3 , Er_2S_3 утворюються конгруентно і мають вузькі області гомогенності, а тому можуть виступати компонентами квазі-потрійних систем.
- Празеодим та Ербій вибрали як представників різних підгруп РЗМ – Празеодим належить до церієвої сім'ї, а Ербій – до ітрієвої.
- Система $\text{Ag} - \text{S}$:
 - утворюється бінарна сполука аргентум (І) сульфід (Ag_2S);
 - існування трьох модифікацій: моноклінна α , об'ємноцентрована β та гранецентрована кубічна γ ;
 - Структурний стан Ag_2S залежить від термічних умов: швидке охолодження приводить до переходу з $\beta \rightarrow \alpha$ (із об'ємноцентрованої кубічної у моноклінну систему), а перехід у γ -модифікацію залежить від нестехіометричності фази і проходить при температурі вище 844 К для Ag_{2+x}S та вище 895 К для Ag_{2-x}S ;
- Система $\text{Sb} - \text{S}$:
 - утворюється бінарна сполука Sb_2S_3 (стибій(III) сульфід);
- Система $\text{Pr} - \text{S}$ та $\text{Er} - \text{S}$:
 - У системі $\text{Pr} - \text{S}$ утворюються такі сполуки, як празеодим (III) сульфід (Pr_2S_3), празеодим моносульфід (PrS). У системі $\text{Er} - \text{S}$ утворюється сполука ербій (III) сульфід;
 - Pr_2S_3 має три модифікації: α – НТМ, яка зазвичай утворюється при температурах нижче 1000°C, має орторомбічну структуру [17]. β – модифікація має тетрагональну структуру. γ – ВТМ має кубічну структуру та є стабільна при високих температурах.
 - Для Er_2S_3 характерна моноклінна сингонія.
- У системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ утворюються дві тернарні сполуки, які характеризуються конгруентним характером плавлення: AgSbS_2 та Ag_3SbS_3 .

- Виходячи з аналізу літературних даних, для дослідження фазових рівноваг обрано перерізи $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$ для системи $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$ та $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ для системи $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Характеристика вихідних речовин і контейнерного матеріалу

Для одержання сплавів досліджуваної системи використовувалися прості речовини високого ступеня очистки: Ag (99,99%), Sb (99,99%), S (99,99%) Eб(Pr) (99,99%).

У роботі використовувалися ампули із кварцового скла. Вони слугували в якості контейнерного матеріалу. Діаметр такої ампули становить 10 мм.

Кварцові ампули були оброблені водно-содовим розчином, після чого були промиті під проточною водою. Наступним етапом очистки було заливтя концентрованою нітратною кислотою на 2 години. Цей процес слугує видаленням усіх мінеральних речовин із ампули. Завершальним етапом було промивання дистильованою водою (мінімум 10 разів) та сушіння у сушильній шафі.

2.2. Компонівка шихти

Для приготування шихти було проведення зважування вихідних речовин на аналітичних терезах RAGWAG AS 220.R2 із точністю до 0,0001 г. У додатку 1 наведено наважок взятих для дослідження. Загальна маса наважки становила 1,2 г.

Розрахунок шихти здійснювалася за формулою:

$$m(A) = \frac{a \cdot Ar(A)}{a \cdot Ar(A) + b \cdot Ar(B) + c \cdot Ar(C) + d \cdot Ar(D)} \cdot m$$

де:

$Ar(A)$, $Ar(B)$, $Ar(C)$, $Ar(D)$ – атомні маси елементів;

a , b , c – індекси в імперичній формулі;

$m(A)$ – маса компонента A;

m – загальна маса.

Розраховані кількості простих речовин Ag, Sb, Pr (Er), S високої чистоти (більше 99,99%) було поміщено у ампулу за допомогою калькової лійки для запобігання запилення верхньої частини контейнера. Ампули вакуумували до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па та запаювали на киснево-газовому пальнику.

2.3. Режим синтезу

Синтез сплавів проводився у муфельній електричній печі МР-60 однотемпературним методом.

Температурний режим було виставлено наступним чином:

- нагрівання до 723 К (450 °С) зі швидкістю 30 °С на годину і витримка 48 год;
- нагрівання до 900 К (630 °С) зі швидкістю 24 °С на годину і витримка 24 год;
- нагрівання до максимуму 1270 К (1000 °С) зі швидкістю 12 °С на годину і витримка 2 год.

Охолодження до 600 К (330 °С) відбувалося зі швидкістю 18 °С на годину. Гомогенізуючий відпал при цій температурі тривав 240 год.

Завершальним етапом синтезу є загартовування ампули у сольовому розчині при кімнатній температурі без розгерметизації. Після загартовування ампули розбили і досліджували візуально. Отримані сплави були монолітними злитками, які при розтиранні на порошок мають червоний колір.

2.4. Методи дослідження

2.4.1. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз – це метод діагностики фазового стану матеріалу, який базується на аналізі параметрів рентгенівської дифракції. Одна із головних задач рентгенівського фазового аналізу (РФА) є реєстрація дифракційної картини речовини та визначення параметрів її кристалічної структури [29]. Фазовий аналіз поділяють на кількісний та якісний методи.

Кількісний РФА. В основі методів кількісного аналізу лежить залежність інтенсивності дифракційних максимумів $I_{i\ hkl}$ i -фази від її об'ємної долі в зразку. Кількісні методи РФА діляться на дві великі групи: методи, які використовують лише значення інтенсивності відбитків добре розділених фазових складових нетекстурованої речовини (в деяких випадках такі методи є напівкількісними); та методи, які враховують можливість співпадиння відбитків фазових складових і їх особливий стан. Метод дозволяє точно ідентифікувати структуру порошків навіть за умови сильного перекриття піків декількох фаз на одній дифрактограмі. Недоліком даного методу є обов'язкова наявність трьох ліній кожної фази та застосування програмного забезпечення [30].

Якісний РФА. Для проведення якісного РФА потрібно щонайменше по три відбитка від кожної фази. Використовуючи формулу Вульфа-Брегга та маючи дані кутів відбиття по положенню максимуму або центра тяжіння визначають d_{hkl} . У випадку, якщо є невелика кількість відбитків на рентгенографі, тоді використовують математичне обчислення міжплощинних відстаней d_{hkl} речовини та порівнюють їх із табличними даними d_{hkl} для фаз, які по хімічному складу є можливими в даній речовині. Для більш точного РФА такого матеріалу із нього роблять порошок, рентгенограму знімають із обертанням при більшому часі експозиції, що призводить до збільшення кількості відбитків і дає можливість встановити параметри кристалічної ґратки [29].

Дифрактограми для проведення рентгенофазового аналізу знімали на дифрактометрі ДРОН 4-13, випромінювання $\text{Cu K}\alpha$, в інтервалі кутів 2θ від 10° до 80° , час витримки 5 с у кожній точці.

2.4.2. Диференційно-термічний аналіз

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) – це метод, який базується на реєстрації теплових ефектів (поглинання або виділення тепла), що виникають у зразку під час його нагрівання або охолодження.

На рис. 2.1. зображено блок-схему ДТА [31]. Досліджуваний зразок та еталон є розміщені у печі. Коли починається нагрівання печі, еталон і зразок починають нагріватися з невеликою затримкою залежно від їхньої відповідної теплоємності, і зрештою нагріваються відповідно до температури печі.

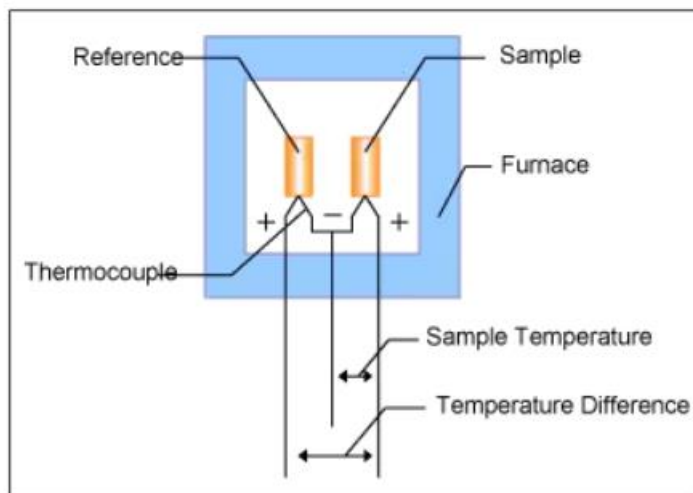


Рис. 2.1. Блок-схема ДТА

Хід температур у печі, на еталоні та на зразкові, а також результуюча крива (у загальному випадку) представлені на рис. 2.2. Різниця температур ΔT змінюється, доки не буде досягнуто статичного стану після початку нагрівання, а після досягнення стабільності досягає встановленого значення, що відповідає різниці теплоємності між зразком та еталоном [31].

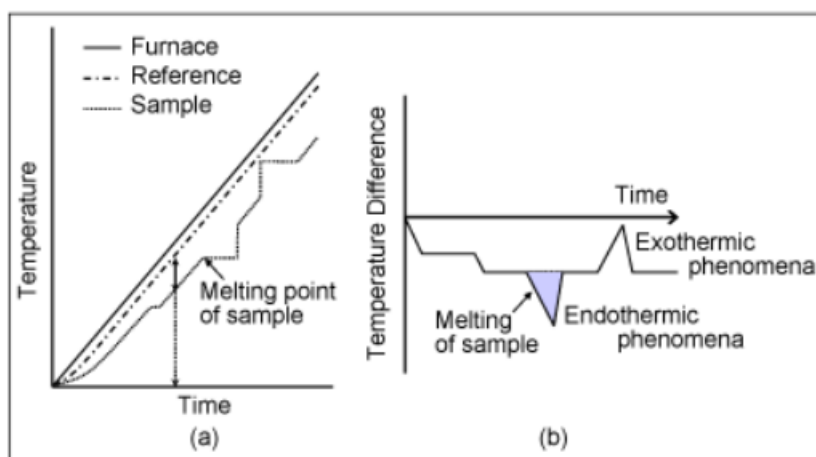


Рис. 2.2. а) графік зміни температури печі, еталону та зразка з часом;
б) зміна різниці температур з часом

Коли температура підвищується і у зразку відбувається плавлення, наприклад, підвищення температури припиняється, як показано на графіку на рис. 2.2(а), а ΔT збільшується. Коли плавлення закінчується, крива температури швидко повертається до базової лінії [31].

Термограми записували на комп'ютерно-контрольованій установці, яка складається із печі Термодент МР-70, Pt/Pt-Rh термопари і блоку підсилення сигналу термопари.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Переріз $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$

Для дослідження фазових рівноваг на перерізі $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$ було синтезовано 8 сплавів. У зв'язку з високою температурою плавлення Pr_2S_3 для сплавів із його високим та помірним вмістом не було досягнуто термодинамічної рівноваги. У таких випадках застосовується повторний синтез із попереднім пресуванням матеріалу у таблетки та їх спікання при максимальній температурі синтезу, проте з технічних причин мені не вдалося використати цей метод. Тому для таких сплавів результати РФА та ДТА не є надійними.

РФА сплавів перерізу $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$ показав присутність відбиттів тільки цих двох сполук. Зсуву положення піків AgSbS_2 не спостерігається. За результатами ДТА було побудовано діаграму стану системи $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$, яка представлена на рис. 3.1.

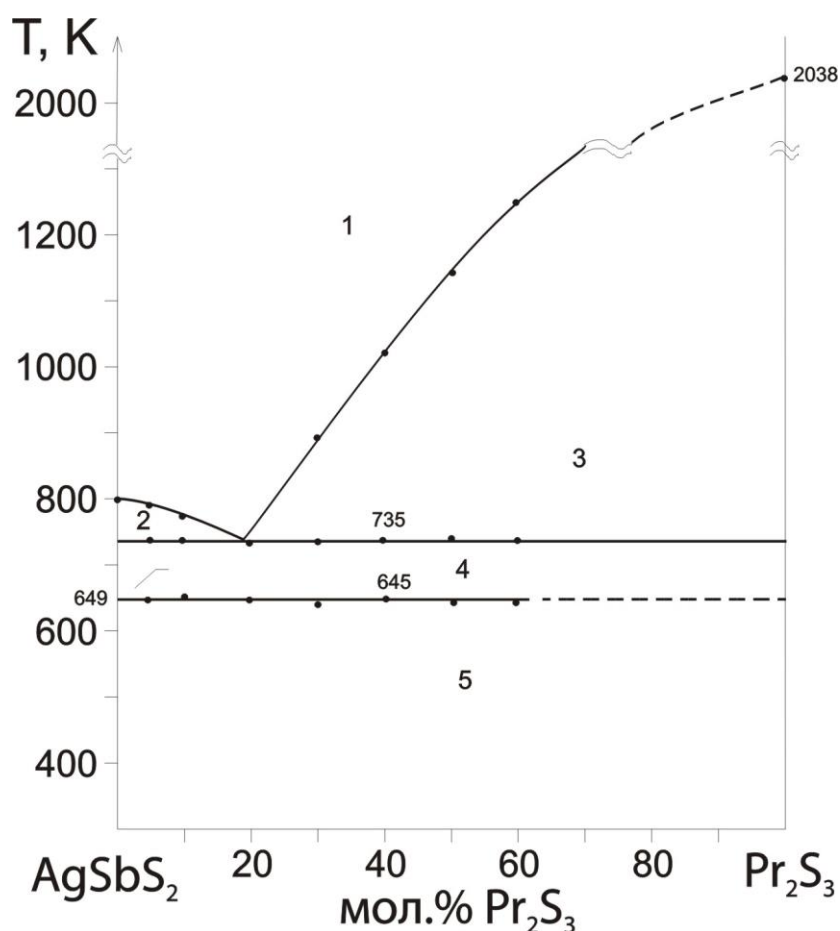


Рис. 3.1. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$ (1 – L, 2 – L + $\beta\text{-AgSbS}_2$, 3 – L + Pr_2S_3 , 4 – $\beta\text{-AgSbS}_2$ + Pr_2S_3 , 5 – $\alpha\text{-AgSbS}_2$ + Pr_2S_3)

Ліквідус системи складається із двох кривих первинної кристалізації компонентів системи, AgSbS_2 та Pr_2S_3 . Евтектика $L \leftrightarrow \beta\text{-AgSbS}_2 + \text{Pr}_2\text{S}_3$ має температуру 735 К та склад 18 мол.% Pr_2S_3 . Нам не вдалося встановити існування твердого розчину на основі VT-AgSbS_2 , а також характер поліморфного перетворення (евтектоїдний чи перитектоїдний) AgSbS_2 у сплавах перерізу. Температура поліморфного перетворення складає 645 К, що практично відповідає чистій сполуці. Це є ймовірним додатковим аргументом на користь відсутності значного твердого розчину на основі AgSbS_2 .

3.2. Переріз $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$

За результатами ДТА сплавів $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ було побудовано діаграму стану системи, яка представлена на рис. 3.2.

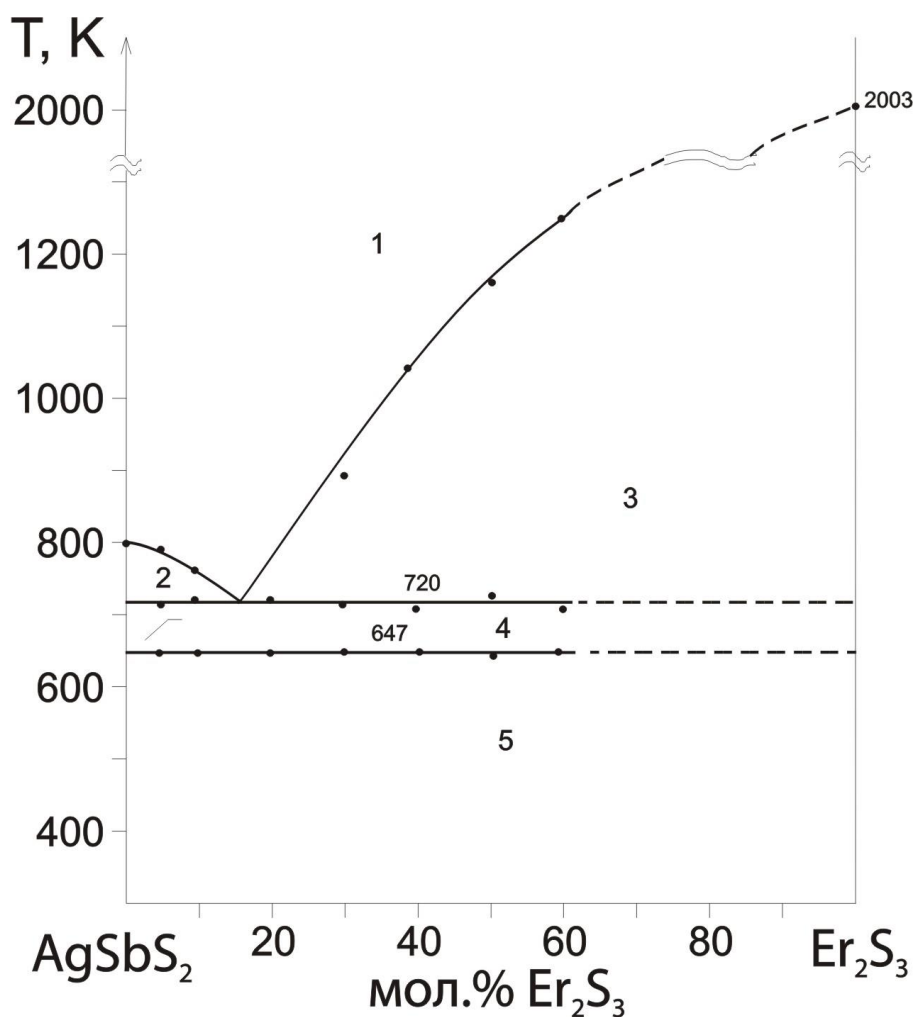


Рис. 3.2. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ (1 – L, 2 – L + $\beta\text{-AgSbS}_2$, 3 – L + Er_2S_3 , 4 – $\beta\text{-AgSbS}_2$ + Er_2S_3 , 5 – $\alpha\text{-AgSbS}_2$ + Er_2S_3)

Для дослідження фазових рівноваг на перерізі $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ було синтезовано 8 сплавів. Аналогічно до попереднього випадку, температура плавлення Er_2S_3 відрізняється від Pr_2S_3 лише на 35 К, тому не для всіх сплавів було досягнуто термодинамічної рівноваги. РФА сплавів перерізу показав присутність відбиттів тільки крайніх сполук.

Ліквідус системи $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ складається із двох кривих первинної кристалізації компонентів системи, AgSbS_2 та Er_2S_3 . Евтектика $L \leftrightarrow \beta\text{-AgSbS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$ має температуру 720 К та склад 16 мол.% Er_2S_3 , що близько до результатів для празеодимовмісної системи. Температура поліморфного перетворення складає 647 К, що характерно для чистої сполуки.

3.3. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$

За результатами ДТА було побудовано діаграму стану системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$, яка представлена на рис. 3.3.

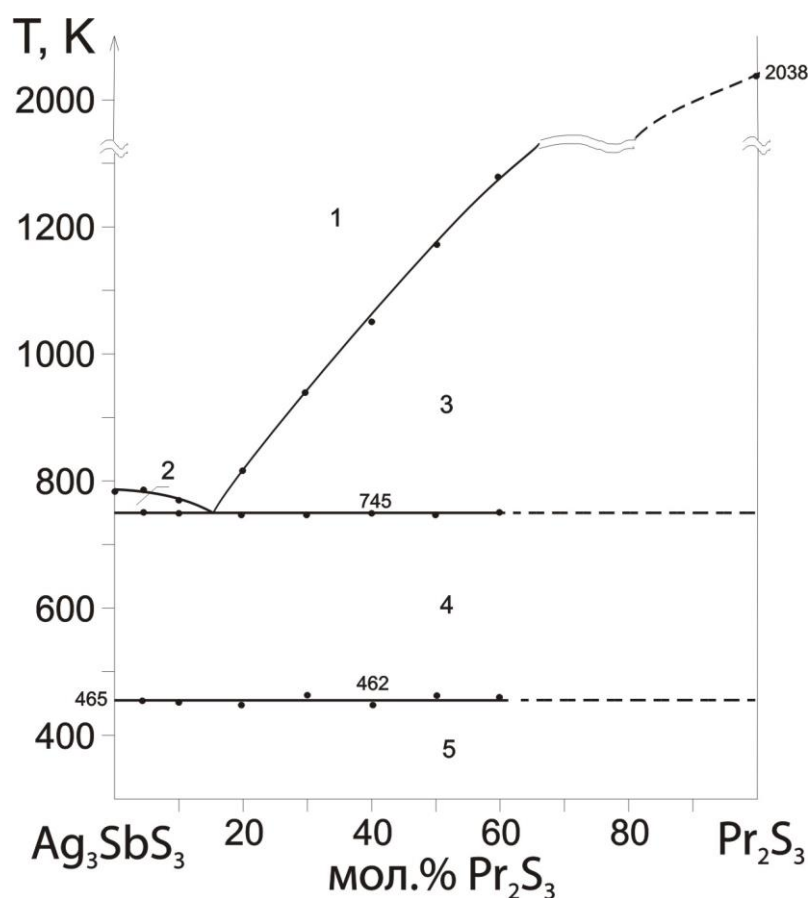


Рис. 3.3. Діаграма стану системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$ (1 – L, 2 – L + $\beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$, 3 – L + Pr_2S_3 , 4 – $\beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$, 5 – $\alpha\text{-Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$)

Для дослідження фазових рівноваг на перерізі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$ було синтезовано 8 сплавів. З урахуванням складнощів досягнення термодинамічної рівноваги для сплавів цієї системи, встановлено, що РФА сплавів перерізу $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$ показав присутність відбиттів тільки цих сполук.

Ліквідус системи складається із двох кривих первинної кристалізації Ag_3SbS_3 та Pr_2S_3 . Евтектика $L \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$ має температуру 745 К та склад ~ 15 мол.% Pr_2S_3 . Температура поліморфного перетворення складає 462 К проти 465 К для чистої сполуки. Наявність імовірного твердого розчину на основі Ag_3SbS_3 встановити не вдалося.

3.4. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$

За результатами ДТА сплавів системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ було побудовано діаграму стану, яка зображена на рис. 3.4.

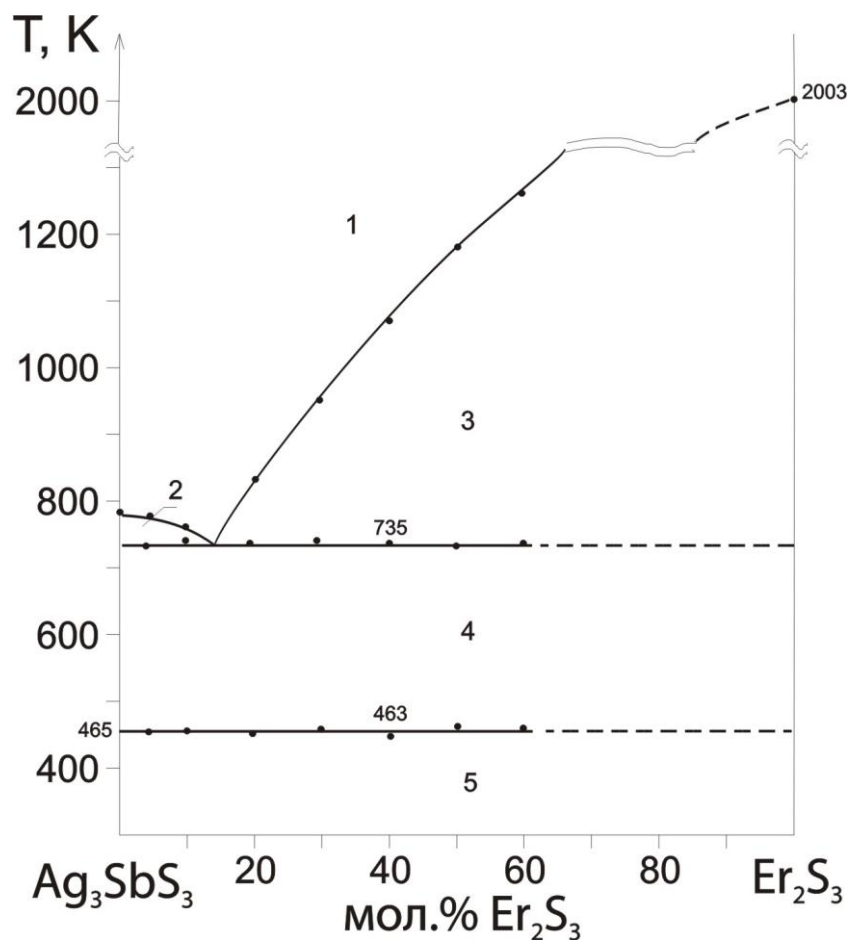


Рис. 3.4. Фазова діаграма перерізу $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ (1 – L, 2 – L + $\beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$, 3 – L + Er_2S_3 , 4 – $\beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ + Er_2S_3 , 5 – $\alpha\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ + Er_2S_3)

Фазові рівноваги на перерізі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ досліджували на основі синтезованих 8 сплавів. РФА сплавів перерізу показав присутність піків тільки тернарної сполуки Ag_3SbS_3 та бінарного компонента Er_2S_3 . Зсуву положення піків Ag_3SbS_3 не спостерігається.

Ліквідус системи складається із двох кривих первинної кристалізації Ag_3SbS_3 та Er_2S_3 . Евтектика $L \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Er}_2\text{S}_3$ має температуру 735 К та склад 13 мол.% Er_2S_3 . Температура поліморфного перетворення Ag_3SbS_3 на перерізі складає 463 К, що практично збігається з чистою сполукою. Наявність імовірного твердого розчину на основі Ag_3SbS_3 виявити не вдалося.

Навіть зважаючи на обмеженість застосовності отриманих даних, ми вважаємо, що всі досліджені перерізи є триангулюючими у відповідних квазі-потрійних системах. Отже, система $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$ поділяється перерізами $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$ на три незалежні підсистеми $\text{Ag}_2\text{S--Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$. Система $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ поділяється перерізами $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ на три підсистеми $\text{Ag}_2\text{S--Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$.

Відсутність у досліджених аргентум-умісних системах тетрарних сполук зі Стибієм та РЗМ, які були синтезовані з Купрумом (напр. $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ та $\text{Cu}_2\text{ErSb}_3\text{S}_7$ [28]), вказує на недієвість у розглянутих системах вторинної періодичності, тобто типової для Ag більшої кількості нормальновалентних сполук, ніж для Cu (у ступені окиснення +1, який відповідає номеру групи).

ВИСНОВКИ

1. Проведено огляд літератури щодо простих речовин та бінарних систем Ag-S , Sb-S , Pr-S , Er-S . Празеодим та Ербій вибрали як представників різних підгруп РЗМ, церієвої та ітрієвої відповідно. Бінарні сполуки Ag_2S , Sb_2S_3 , Pr_2S_3 , Er_2S_3 утворюються конгруентно і мають вузькі області гомогенності, а тому можуть виступати компонентами квазі-потрійних систем.
2. Проведено синтез сплавів за перерізами $\text{AgSbS}_2\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ (по 8 сплавів у кожній). Деякі сплави зі значним вмістом сульфідів РЗМ не вдалося отримати у стані термодинамічної рівноваги.
3. За результатами ДТА отриманих сплавів побудовано діаграми стану перерізів $\text{AgSbS}_2\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$. Усі вони евтектичного типу, із невисоким вмістом сульфідів РЗМ 13–18 мол.% із-за значної різниці температур плавлення тернарних та бінарних сполук. Із-за нерівноважності сплавів не вдалося дослідити існування та межі твердих розчинів на основі AgSbS_2 та Ag_3SbS_3 , а також характер поліморфного перетворення цих тернарних сполук (евтектоїдний чи перитектоїдний).
4. Вважаємо, що досліджені перерізи є триангулюючими у відповідних квазі-потрійних системах. Система $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-Pr}_2\text{S}_3$ поділяється перерізами $\text{AgSbS}_2\text{-Pr}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Pr}_2\text{S}_3$ на три незалежні підсистеми $\text{Ag}_2\text{S-Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-AgSbS}_2\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Pr}_2\text{S}_3$. Система $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ поділяється перерізами $\text{AgSbS}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ на три підсистеми $\text{Ag}_2\text{S-Ag}_3\text{SbS}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{-AgSbS}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. <https://vue.gov.ua/Аргентум> (дата звернення: 09.11.2025)
2. <https://techemy.com/> (дата звернення: 09.11.2025)
3. В. В. Григор'єва, Л. Л. Касавіна, В. В. Трунова, Загальна хімія : підручник, за ред. В. В. Григор'євої. – Київ : Вища школа, 2009. – 471 с.
4. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Стибій> (дата звернення: 10.11.2025)
5. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Празеодим> (дата звернення: 10.11.2025)
6. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Ербій> (дата звернення: 09.11.2025)
7. Haynes, W. M., Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th ed.). Boca Raton, FL: CRC Press. 2014. pp. 4–48.
8. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Сірка> (дата звернення: 09.11.2025)
9. https://en.wikipedia.org/wiki/Silver_sulfide (дата звернення: 09.11.2025)
10. Rahlfs P. Über die Kristallstrukturen von Ag_2S (Akanthit) und Ag_2Se . *Z. Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie*, 1936. Vol. 31. P. 157–194.
11. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 2003. No 158. C. 167–175.
12. Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdziszynski S. In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag_2S . *Mater. Sci.* 2011. Vol. 26, No 2. P. 114–116.
13. https://en.wikipedia.org/wiki/Antimony_trisulfide (дата звернення: 15.11.2025)
14. Semiconductor Chalcogenides and Alloys Based on Them. Abrikosov N. Kh. et al. M.: Nauka, 1975. 219 p.
15. Lyakisheva N. P. Phase Diagrams of Binary Metallic Systems: Handbook. Vol. 3. M.: Mashinostroenie, 2000. 872 p.
16. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb_2S_3 . *Z. Kristallographie*. 1972. Vol. 135, № 2. P. 308–315.

17. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 32 / ed. by K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. H. Lander. Amsterdam : North-Holland, 2002. 750 p.
18. Huanhuan Xiang, Yueming Li, Kai Li, Fusheng Song, Yi Sun, Zhumei Wang, Preparation and properties of γ -Pr₂S₃ pigment by Li⁺ ion doping, *Ceramics International*, 2025. Vol. 51 Part A. P. 48274-48280.
19. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0556568 (дата звернення: 19.11.2025)
20. T. Schleid, F. Lissner. Einkristalle von A-Nd₂S₃, U-Ho₂S₃, D-Er₂S₃ und E-Lu₂S₃ durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. Vol. 615. P. 19–26.
21. Keighin C. W., Honea R. M. The System Ag – Sb – S from 600°C to 200°C. *Mineralium Deposita*. 1969. Vol. 4. P. 153–171.
22. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag₂S–Sb₂S₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 52. P. 67–176.
23. Smith J. V., Pluth J. J., Han S. Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS₂. *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675.
24. Tokbaeva K. A., Kovaleva I. S., Antonova L. I., Luzhnaya N. P. Reaction between AgAsS₂ and AgSbS₂. *Inorg. Mater.* 1975. Vol. 11. P. 1119–1120.
25. Ribar B, Nowacki W. Die Kristallstruktur von Stephanit. *Acta Crystallographica B*. 1970. № 26. P. 201–207.
26. Kutoglu A. Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag₃SbS₃. *Neues Jahrb. Miner.* 1968. № 4. P. 145–160.
27. Wattenberg U., Hellner E. E. Proustit und Pyrargyrit. Parameterverfeinerung und Strukturbeschreibung. *Neues Jahrb. Miner.* 1966. P. 181–184.
28. Reyhan M. Agayeva, Synthesis and some properties of compounds Cu₂PrSb₃S₇ and Cu₂ErSb₃S₇, *Butlerov Comm.* 64 (2020) 13-17.
29. Мацюк В. П., Новицький В. Г. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів у дисперсному стані : навч. посіб. Кіровоград : КНТУ, 2015. 200 с.

30. The Rietveld Method. Ed. R.A. Young, Oxford University Press. – 1993. – 298 p.
31. <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/dta.html> (дата звернення: 20.11.2025)

ДОДАТКИ

**Додаток А. Розрахунок наважок вихідних компонентів для сплавів
перерізів $\text{AgSbS}_2\text{--Pr}_2\text{S}_3$, $\text{AgSbS}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$**

AgSbS_2 мол. %	Pr_2S_3 мол. %	Ag	Sb	S	Pr
25	75	0,090657	0,102333	0,296447	0,710563
40	60	0,150376	0,169742	0,290566	0,589317
50	50	0,192685	0,2175	0,286398	0,503416
60	40	0,237172	0,267716	0,282016	0,413096
70	30	0,284008	0,320584	0,277403	0,318004
80	20	0,333385	0,376321	0,27254	0,217754
90	10	0,385516	0,435165	0,267406	0,111913
95	5	0,412687	0,465836	0,264729	0,056747

AgSbS_2 мол. %	Er_2S_3 мол. %	Ag	Sb	S	Er
25	75	0,08162	0,092131	0,266894	0,759355
40	60	0,137728	0,155465	0,266126	0,640681
50	50	0,178669	0,201679	0,265565	0,554087
60	40	0,222827	0,251525	0,26496	0,460688
70	30	0,270598	0,305448	0,264306	0,359648
80	20	0,322444	0,36397	0,263596	0,24999
90	10	0,378908	0,427706	0,262822	0,130563
95	5	0,409069	0,461752	0,26241	0,066769

Ag₃SbS₃ мол. %	Pr₂S₃ мол. %	Ag	Sb	S	Er
25	75	0,23175	0,087199	0,275571	0,60548
40	60	0,350287	0,1318	0,260325	0,457587
50	50	0,422285	0,15889	0,251066	0,367759
60	40	0,489337	0,184119	0,242442	0,284102
70	30	0,551935	0,207672	0,234391	0,206001
80	20	0,61051	0,229712	0,226859	0,13292
90	10	0,665437	0,250379	0,219794	0,064391
95	5	0,691637	0,260237	0,216424	0,031702

Ag₃SbS₃ мол. %	Er₂S₃ мол. %	Ag	Sb	S	Er
25	75	0,211769	0,079681	0,251811	0,656739
40	60	0,326972	0,123027	0,242998	0,507003
50	50	0,399396	0,150278	0,237458	0,412869
60	40	0,468591	0,176313	0,232164	0,322932
70	30	0,534768	0,201213	0,227101	0,236917
80	20	0,598121	0,22505	0,222255	0,154574
90	10	0,658826	0,247891	0,217611	0,075672
95	5	0,688237	0,258958	0,215361	0,037445