

УДК 544.[228+344.3]:546.[57+81+18]’221

**О. П. Березнюк, І. Д. Олексюк, І. І. Петрусь, О. В. Смітюх**

Кафедра хімії та технологій

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна

E-mail: Petruska2409@gmail.com

**СИСТЕМА  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$** 

Квазіпотрійна система  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$  характеризується квазібінарними перерізами між вихідними та тернарними фазами. На квазібінарному перерізі  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  встановлено існування твердих розчинів  $\text{Ag}_{7+x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_6$  ( $x=0\div 0,31$ ) та  $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  ( $x=0\div 0,21$ ). Заміна атомів Р на суміш атомів  $[\text{Ag}+\text{Sn}]$  в  $\alpha$ -твердому розчині призводить до зростання параметрів ґратки, заміна атомів Sn атомами Р в  $\beta$ -твердому розчині супроводжується зменшенням параметрів ґратки. Зміна параметрів ґратки не є прямолінійною та характеризується позитивним відхиленням від правила Вегарда. У роботі описана кристалічна структура двох фаз  $\text{Ag}_{7,31}\text{P}_{0,69}\text{Sn}_{0,31}\text{S}_6$  ( $a = 10.526(1) \text{ \AA}$ , ПГ (No 198)  $P2_13$ ) та  $\text{Ag}_{7,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_{0,2}\text{S}_6$  ( $a = 15.205(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.527(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.663(2) \text{ \AA}$ ; ПГ (No 33)  $Pna2_1$ ), які представляють собою крайні склади твердих розчинів.

**Ключові слова:** діаграма стану, кристалічна структура, твердий розчин, квазібінарна система.

**ВСТУП**

Квазіпотрійна система за участю вихідних сполук  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  та  $\text{P}_2\text{S}_5$  є перспективною для дослідження. Насамперед тому, що вихідні компоненти мають досить широкий спектр властивостей. Зокрема, у халькогенідах Ag виявлено значну рухливість заряду, окрім того вони можуть виступати суперіонними речовинами. Сульфід Аргентуму – цінний матеріал для електрооптичних приладів.[1].

У квазібінарних ситемах –  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  та  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ , – що виступають бічними для вихідної квазіпотрійної, утворюється ряд тернарних сполук:  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  ( $a = 10.36 \text{ \AA}$  [2], Тп.п = 539 K);  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  ( $Pmn2_1$ ,  $a = 7.65$ ,  $b = 8.68$ ,  $c = 6.509 \text{ \AA}$ ) [3];  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  ( $B2/b$ ,  $a = 10.778(5)$ ,  $b = 16.211(8)$ ,  $c = 6.534(3) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 106.8(1)^\circ$  [4], Тп.п = 700 K);  $\text{AgPS}_3$  ( $C2/m$ ,  $a = 11.238$ ,  $b = 7.018(8)$ ,  $c = 6.742 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 126.96^\circ$ ) [5];  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  ( $Pna2_1$ ,  $a = 15.298(2)$ ,  $b = 7.548(2)$ ,  $c = 10.699(2)$  [6], Тп.п = 455 K);  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  ( $B2/b$ ,  $a = 8.03$ ,  $b = 10.815$ ,  $c = 5.085 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.28(1)^\circ$ [7,8]);  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  ( $P4_132$ ,  $a = 10.8013 \text{ \AA}$  [9]).

Завданням дослідження є отримання складних халькогенідів на основі Ag, P, Sn з метою пошуку перспективних матеріалів з наперед заданими властивостями.

**МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Наважки зразків для дослідження були підготовлені з високочистих простих речовин: срібло – 99,99 мас. %, олово – 99,999 мас. %, фосфор – 99,998 мас. %, сірка – 99,997 мас. % у вакуумованих до залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па кварцових ампулах. Синтез полікристалічних зразків здійснювався у печах шахтного типу СШОЛ. Сульфурмісні зразки спочатку нагрівали до температури 670 K зі швидкістю 20 K/год, за цієї температури проводився відпал протягом доби, а

потім нагрівали до максимальної температури 1170 К. Після 6 годин витримки, температуру поступово понижували (~10 К/год) до 420 К. При цій температурі проводили відпал зразків протягом 500 годин, після чого ампули охолоджували у режимі виключеної печі.

Рентгенівські порошкограми отримували на дифрактометрі DRON-4-13 (CuK $\alpha$  – випромінення,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , крок зйомки  $0.05^\circ$ , експозиція у кожній точці 5 с) і рахували їх за допомогою пакету програм WINCSD [10].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$  за температури 420 К. На перерізі існує 10 однофазних, 17 – двофазних та 8 трифазних полів (рис. 1).

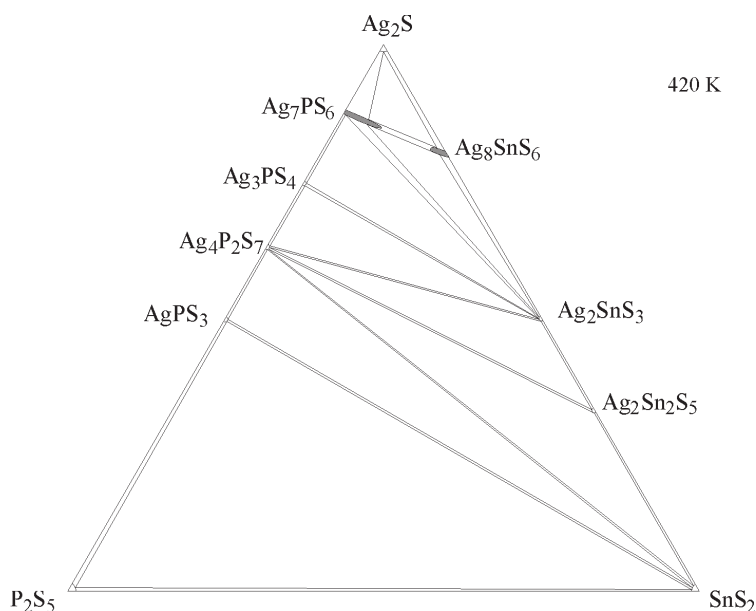


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи  $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$  за температури 420 К.

Fig. 1. The isothermal section of system  $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$  at 420 K.

Окремо досліджувався переріз  $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$  на предмет існування твердих розчинів на основі вихідних сполук. За результатами диференційно-термічного аналізу побудовано діаграму стану системи  $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$  (рис. 2). Обидві сполуки  $Ag_7PS_6$  і  $Ag_8SnS_6$  володіють поліморфізмом. Перехід між модифікаціями спостерігається за температур 539 К для  $Ag_7PS_6$  [3] і 455 К для  $Ag_8SnS_6$  [8]. Проте необхідно зазначити, що температури фазових перетворень на діаграмі не показані.

Система  $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$  належить до евтектичного типу з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів із координатами евтек-

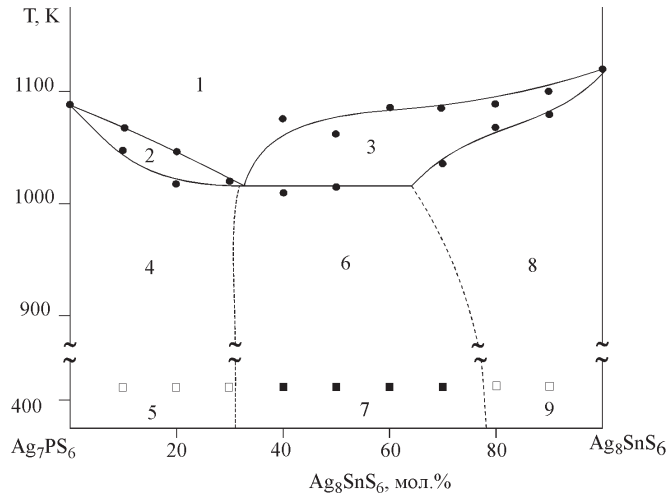


Рис. 2. Фазова діаграма стану системи  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$   
 1 – L, 2 – L +  $\alpha$ , 3 – L +  $\beta$ , 4 –  $\alpha$ , 5 –  $\alpha'$ , 6 –  $\alpha + \beta$ , 7 –  $\alpha' + \beta'$ , 8 –  $\beta$ , 9 –  $\beta'$

Fig. 2. The phase diagram of system  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$   
 1 – L, 2 – L +  $\alpha$ , 3 – L +  $\beta$ , 4 –  $\alpha$ , 5 –  $\alpha'$ , 6 –  $\alpha + \beta$ , 7 –  $\alpha' + \beta'$ , 8 –  $\beta$ , 9 –  $\beta'$

тичної точки 1010 K, 35 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Протяжність твердого розчину  $\text{Ag}_{7+x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_6$  ( $x = 0,31$ ) на основі  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  становить 31 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , а  $\beta$ -твердого розчину ( $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  ( $x = 0,21$ )) на основі  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  – 21 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Заміна атомів P на суміші атомів [Ag+Sn] в  $\alpha$ -твердому розчині призводить до зростання параметрів ґратки. Заміна ж атомів Sn атомами P в  $\beta$ -твердому розчині супроводжується зменшенням параметрів ґратки. Причому характер є не прямолінійним, а описується позитивним відхиленням від правила Вегарда (рис. 3).

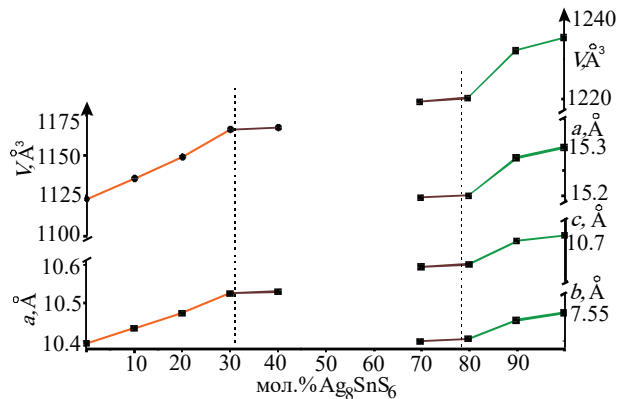


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної ґратки у твердих розчинах системи  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ .

Fig. 3. Variation of the cell parameters within the solid solution range in system  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ .

Також було проаналізовано структуру двох окремих складів з твердих розчинів. Кристалічна структура фази  $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$  вивчена методом порошку і є окремим складом твердого розчину на основі сполуки  $Ag_7PS_6$  ( $a = 10,3944 \text{ \AA}$ ), яка кристалізується в структурному типі  $Ag_7PSe_6$  (ПГ  $P2_13$ ).

Тетрарна фаза  $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$  утворюється шляхом заміщення атомів P атомами Sn. У результаті отримуємо дефектну, відносно позиції атомів P, позицію  $4a$ , яку заселяє суміш атомів [Ag+Sn]. У табл. 1 представлено результати розрахунку кристалічної структури фази  $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ . На рис. 4 представлена експериментальна, теоретична дифрактограми фази  $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$  та різницєва між ними.

Таблиця 1

**Результати розрахунку кристалічної структури  
окремого складу твердого розчину**

Table 1

**The results of the calculation of the crystal structure  
of the individual composition of the solid solution series**

| Параметри                                 | $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ |
|---|---------------------------------|
| Просторова група                          | (No 198) $P2_13$                |
| $a$ (Å)                                   | 10.526(1)                       |
| Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )           | 1166.4(4)                       |
| Кількість атомів в комірці                | 57.3                            |
| Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> ) | 4.1409(7)                       |
| Адсорбційний коефіцієнт (1/см)            | 1140.25                         |
| Випромінювання і довжина хвилі (нм)       | CuK $\alpha$ 0.154185           |
| Дифрактометр                              | ДРОН-4-13                       |
| Спосіб обчислення                         | Повнопрофільний                 |
| Програма для обчислення                   | CSD                             |
| Кількість атомних позицій                 | 10                              |
| Кількість вільних параметрів              | 9                               |
| $2\Theta$ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.) | 90; 0.459                       |
| $R_I$                                     | 0.1060                          |
| $R_P$                                     | 0.3121                          |
| Фактор шкали                              | 1.084(8)                        |

В табл. 2 подані уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі фази  $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$

Таблиця 2

**Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі**

Table 2

**Coordinates of atoms and isotropic thermal displacement parameters in the  $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$  structure**

| $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$ |       |            |            |            |   |
|---|-------|------------|------------|------------|---|
| Атоми   | ПСТ   | $x/a$      | $y/b$      | $z/c$      | $B_{\text{iso}} \cdot 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$ |
| Ag1   | 4(a)  | 0.3917(7)  | x          | x          | 0.9(5)  |
| Ag2   | 12(b) | 0.2437(7)  | 0.0302(4)  | 0.2520(7)  | 0.91(14)  |
| Ag3   | 12(b) | 0.3322(6)  | 0.8161(7)  | 0.9784(5)  | 0.8(2)  |
| P*  | 4(a)  | 1.007(2)   | x          | x          | 0.7(7)  |
| Sn*   | 4(a)  | 1.003(2)   | x          | x          | 0.6(5)  |
| Ag4*  | 4(a)  | 1.003(2)   | x          | x          | 0.8(5)  |
| S1  | 4(a)  | 0.529(3)   | x          | x          | 0.9(1)  |
| S2  | 4(a)  | 0.8883(14) | x          | x          | 0.6(5)  |
| S3  | 4(a)  | 0.2508(15) | x          | x          | 0.6(4)  |
| S4  | 12(b) | 0.1186(13) | 0.8742(12) | 0.1042(11) | 0.9(3)  |

\* Occupations P 1 0.690\* P; Sn 1 0.155( 1) Sn; Ag4 0.155( 1) Ag

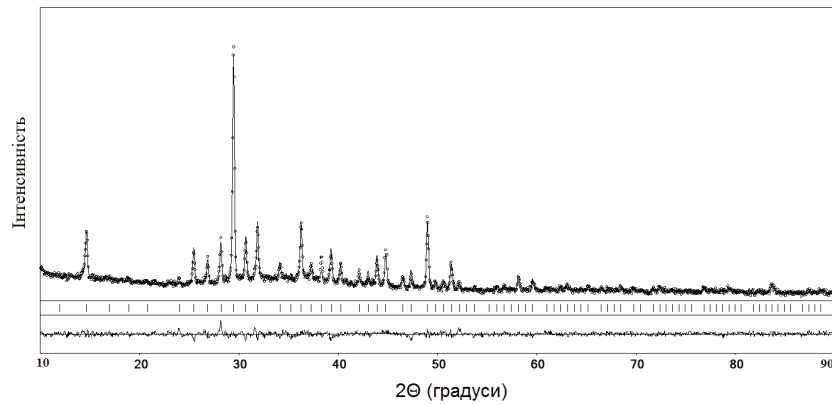


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка  $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$ .

Fig. 4. Experimental and calculated diffraction patterns of the  $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$  sample and their difference.

В структурі тетрарної фази  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$  атоми Ag займають ПСТ  $4a$  та  $12b$  відповідно. Позиція  $4a$  ( $x = 1.007$ ) заселена атомами P. Коефіцієнт заповнення цієї позиції становить 0,69 частки. Суміш атомів Ag (I) та Sn(IV) частково заміщають атоми P, причому локалізуються вони в деформованій позиції  $4a$ . Атоми S1, S2 і S3 локалізовані в ПСТ  $4a$ , атоми S4 – у  $12b$ . Координаційне оточення катіонів наступне: Ag1 має координаційне оточення з атомів Сульфуру у формі гантелі  $[S_3-Ag_1-S_1]$  (рис. 7а), Ag2 – центрований в моноедрі трикутника  $[2S_4-Ag_2-S_3]$  (рис. 7б); Ag3 координований в тетраедр  $[Ag_3S_1S_2S_3S_4]$  (рис. 7в), атоми  $[Ag/Sn+P]$  мають тетраедричне оточення із атомів Сульфуру:  $\{[Ag/Sn+P]S_2S_3S_4\}$  (рис. 7г). У відповідному положенні координат атоми катіонів утворюють умовну гексагональну площину, центровану атомами Ag1, що можна побачити на рис. 5. Елементарна комірка фази  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$  представлена на рис. 6. Атоми Сульфуру утворюють між собою ікосаедр в тетрарній фазі  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$ .

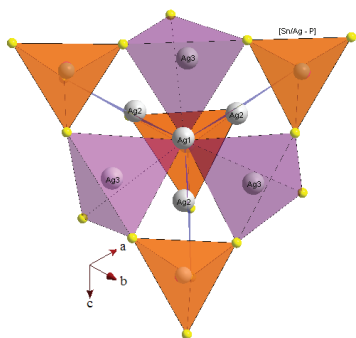


Рис. 5. Укладка багатогранників атомів Ag, P, Sn.

Fig. 5. Laying of coordination polyhedra of atoms Ag, P, Sn.

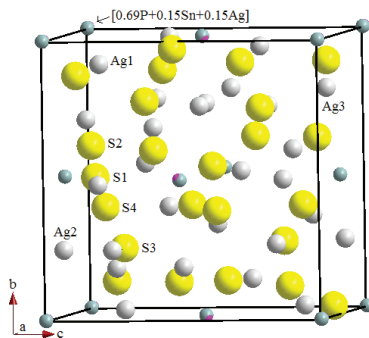


Рис. 6. Елементарна комірка кристалічної структури  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$ .

Fig. 6. Unit cell in the  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$  structure.

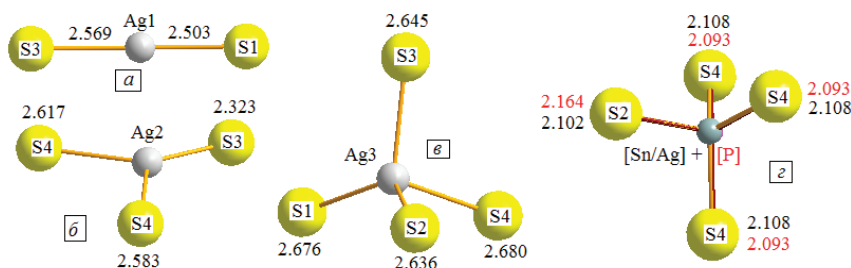


Рис. 7. Координаційне оточення атомів Ag1(a), Ag2(б), Ag3(в)  $[Ag/Sn+P]$ (г)

Fig. 7. Coordination of atoms Ag1(a), Ag2(b), Ag3(v)  $[Ag/Sn+P]$ (z)

Кристалічна структура фази  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$  вивчена методом порошку і є окремим складом твердого розчину на основі сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (ПГ  $Pna2_1$ ;  $a = 15,298(2)$  Å;  $b = 7,548(2)$  Å;  $c = 10,699(2)$  Å). Тетрарна фаза  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$  утворюється шляхом заміщення атомів Sn атомами P. У результаті отримуємо ПСТ 4a, в якій локалізована суміш атомів [0.8Sn+0.2P]. У табл. 3 представлено результати розрахунку кристалічної структури фази  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ .

Таблиця 3

Результати розрахунку кристалічної структури окремого складу твердого розчину

Table 3

The results of the calculation of the crystal structure of the individual composition of the solid solution series

| Параметри                                 | $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ |
|---|--|
| Просторова група                          | (No 33) $Pna2_1$   |
| $a$ (Å)                                   | 15.205(3)  |
| $b$ (Å)                                   | 7.527(1)   |
| $c$ (Å)                                   | 10.663(2)  |
| Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )           | 1220.3(6)  |
| Кількість атомів в комірі                 | 59.3   |
| Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> ) | 6.189(3)   |
| Адсорбційний коефіцієнт (1/см)            | 1229.51  |
| Випромінювання і довжина хвилі (нм)       | CuKα 0.154185  |
| Дифрактометр                              | ДРОН-4-13  |
| Спосіб обчислення                         | Повнопрофільний  |
| Програма для обчислення                   | CSD  |
| Кількість атомних позицій                 | 16   |
| Кількість вільних параметрів              | 9  |
| $2\theta$ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.) | 90; 0.459  |
| $R_I$                                     | 0.0692   |
| $R_P$                                     | 0.1964   |
| Фактор шкали                              | 1.234(8)   |

На рис. 9 представлено експериментальний, теоретичний профілі дифрактограм та різницевий між ними для фази  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ . В табл. 4 подані уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі фази  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ .

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі

Table 4

Coordinates of atoms and isotropic thermal displacement parameters in the  $Ag_{7.8}P_{0.8}Sn_{0.2}S_6$  structure

| $Ag_{7.8}P_{0.8}Sn_{0.2}S_6$ |      |           |            |            |   |
|------------------------------|------|-----------|------------|------------|---|
| Атоми                        | ПСТ  | $x/a$     | $y/b$      | $z/c$      | $B_{iso} \cdot 10^2$ (нм <sup>2</sup> ) |
| Ag1                          | 4(a) | 0.1229(5) | 0.2145(11) | 0.3832(11) | 1.2(2)                                  |
| Ag2                          | 4(a) | 0.0570(5) | 0.2270(11) | 0.8293(10) | 1.1(2)                                  |
| Ag3                          | 4(a) | 0.4328(7) | 0.0556(12) | 0.0228(9)  | 1.1(2)                                  |
| Ag4                          | 4(a) | 0.2779(6) | 0.5015(13) | 0.0819(9)  | 1.0(2)                                  |
| Ag5                          | 4(a) | 0.4166(6) | 0.0818(12) | 0.6982(10) | 1.1(2)                                  |
| Ag6                          | 4(a) | 0.2771(6) | 0.3788(12) | 0.6837(10) | 1.0(2)                                  |
| Ag7                          | 4(a) | 0.0181(6) | 0.0078(15) | 0.5954(10) | 1.1(2)                                  |
| Ag8                          | 4(a) | 0.2550(8) | 0.1445(15) | 0.9100(12) | 1.0(3)                                  |
| Sn                           | 4(a) | 0.3758(6) | 0.2368(13) | 0.3597(14) | 0.7(2)                                  |
| P                            | 4(a) | 0.375(6)  | 0.250(14)  | 0.371(15)  | 0.8(3)                                  |
| S1                           | 4(a) | 0.118(2)  | 0.483(4)   | 0.970(3)   | 0.1(8)                                  |
| S2                           | 4(a) | -0.000(3) | 0.233(5)   | 0.215(3)   | 0.7(7)                                  |
| S3                           | 4(a) | 0.371(2)  | 0.479(4)   | 0.479(3)   | 1.1(8)                                  |
| S4                           | 4(a) | 0.252(3)  | 0.236(3)   | 0.219(3)   | 0.7(7)                                  |
| S5                           | 4(a) | 0.388(2)  | 0.314(3)   | 0.873(4)   | 0.7(7)                                  |
| S6                           | 4(a) | 0.117(2)  | 0.277(4)   | 0.610(4)   | 0.6(6)                                  |

\* Occupations Ag8 0.81( 1) Ag; Sn1 0.81( 8) Sn; P1 0.19( 7) P

В структурі тетравної фази  $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$  всі атоми займають ПСТ  $4a$  відповідно. Позиція  $4a$  ( $x = 0.375$ ) заселена сумішню атомів  $[0.19P + 0.81Sn]$ . Коефіцієнт заповнення позиції  $4a$  ( $x = 2550$ ) становить 0,81 частки. Координаційне оточення катіонів наступне: Ag1 має координаційне оточення з чотирьох атомів Сульфуру  $[Ag_1S_2S_4S_5S_6]$  (рис. 12a), Ag2 – центрований в тетраедрі  $[Ag_2S_1S_3S_5S_6]$  (рис. 12b); Ag3 координований в тетраедр  $[Ag_3S_1S_2S_5S_6]$  (рис. 12в), Ag4 – в моноедрі  $[Ag_4S_1S_4S_6]$  (рис. 12г), Ag5 – в моноедрі  $[Ag_5S_1S_2S_5]$  (рис. 12д), Ag6 має тетраедричне оточення з атомів Сульфуру  $[Ag_6S_3S_4S_5S_6]$  (рис. 12ж), Ag7 скоординований в центрі моноедра  $[Ag_7S_3S_3S_6]$  (рис. 12з), Ag8 координується з атомами Сульфуру у формі гантелі  $[S_3-Ag_8-S_5]$  (рис. 12е). Атоми  $[Sn+P]$  мають тетраедричне оточення із атомів Сульфуру  $\{[Sn+P]S_1S_2S_3S_4\}$  (рис. 12і). У площині  $ac$  укладка



багатогранників атомів катіонів описується шарами, ще чергуються пустотами (рис. 10). Укладку катіонних багатогранників в 3D-моделі зображено на рис. 8. Елементарна комірка фази  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$  представлена на рис. 11.

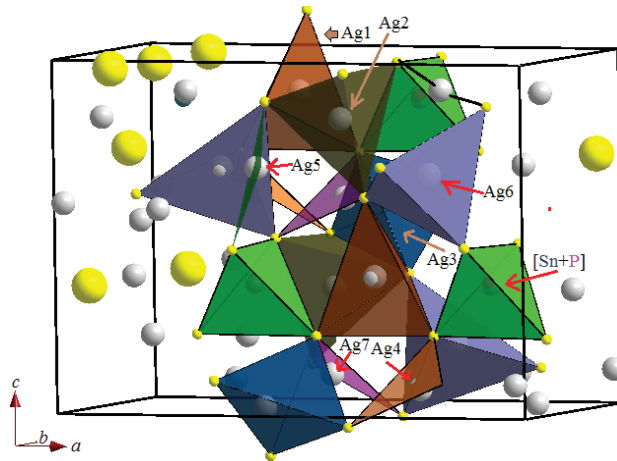


Рис. 8. Укладку катіонних багатогранників в 3D-моделі в елементарній комірці.

Fig. 8. Laying cationic polyhedrons in 3D models in the unit cell.

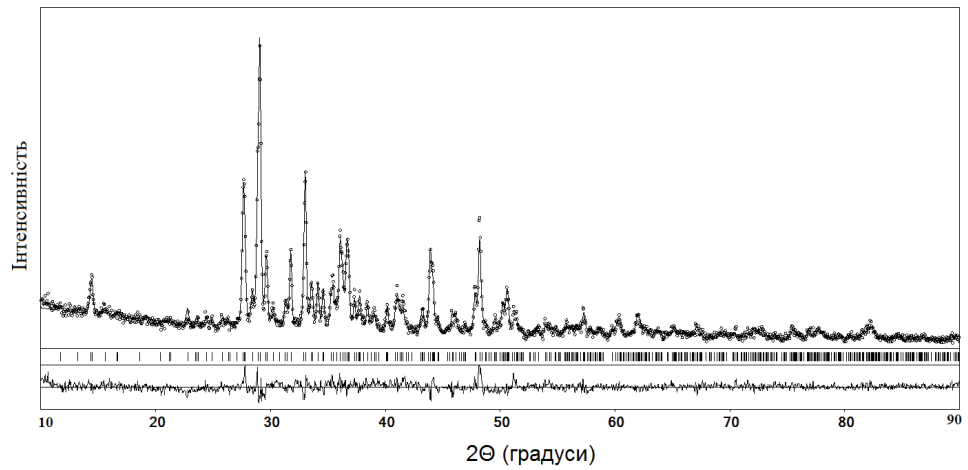


Рис. 9. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ .

Fig. 9. Experimental and calculated diffraction patterns of the  $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$  sample and their difference.

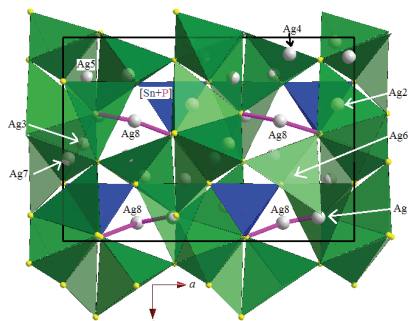


Рис. 10. Укладка катіонних багатогранників у площині  $ac$ .

Fig. 10. Laying cationic polyhedrons in the plane  $ac$ .

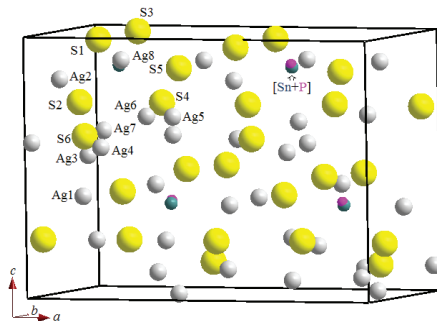


Рис. 11. Елементарна комірка кристалічної структури  $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$ .

Fig. 11. Unit cell in the  $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$  structure

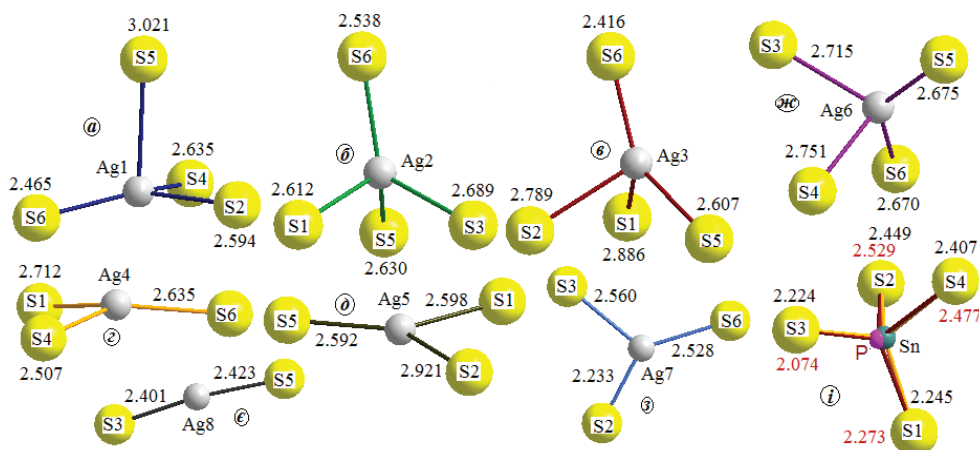


Рис. 12. Координаційне оточення атомів Ag1( $a$ ), Ag2( $b$ ), Ag3( $g$ ), Ag4( $e$ ), Ag5( $d$ ), Ag6( $ж$ ), Ag7( $з$ ), Ag8( $є$ ), [Sn+P]( $i$ )

Fig. 12. Coordination of atoms Ag1( $a$ ), Ag2( $b$ ), Ag3( $g$ ), Ag4( $e$ ), Ag5( $d$ ), Ag6( $ж$ ), Ag7( $з$ ), Ag8( $є$ ), [Sn+P]( $i$ )

## ВИСНОВКИ

Використовуючи метод РФА проведено фазовий аналіз та на основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$  при температурі 420 K. У системі встановлено існування твердих розчинів на перерізі  $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$ :  $Ag_{7+x}P_{1-x}Sn_xS_6$  ( $x = 0 \div 0,31$ ) та  $Ag_{8-x}Sn_{1-x}P_xS_6$  ( $x = 0 \div 0,21$ ). За результатами ДТА побудовано систему  $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$ , яка характеризується евтектичним типом

взаємодії із координатами нонваріантної евтектичної точки – 1010 К, 35 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Заміна атома з меншим радіусом на більший спричиняє збільшення параметрів ґратки. Окремо вивчено кристалічну структуру двох окремих складів твердих розчинів:  $\text{Ag}_{7,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_{0,2}\text{S}_6$  (ПГ  $Pna2_1$ ,  $a = 15,205(3)$   $b = 7,527(1)$ ,  $c = 10,663(2)$  Å) та  $\text{Ag}_{7,31}\text{P}_{0,69}\text{Sn}_{0,31}\text{S}_6$  (ПГ  $P2_13$ ,  $a = 10,526(1)$  Å). У подальшій роботі планується дослідження цих матеріалів на предмет фізичних властивостей.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шлана Ю.Ю., Мазурець І.І., Олексюк І.Д. Фазові рівноваги в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{P}_2\text{S}_5$  за 500 К // Актуальні питання сучасної науки. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції (м. Одеса, 25-26 квітня 2014 року). – Херсон : Видавничий дім «Гельветика». – 2014. – 128 с. ISBN 978-617-7041-63-0
2. Toffoli P., Khodadad P. Chimie Minerale.-Sur les composés  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  // C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C. – 1978. – P. 349-351.
3. Andrae H. Blachnik R. Metal sulphide – tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams // J. Alloys Comp. – 1992. – Vol. 189 – P. 209-215. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90709-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90709-1)
4. Par Patrick Toffoli, Parviz Khodadat et Noël Rodier. Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent,  $\text{Ag}_7\text{P}_2\text{S}_6$  // Acta Cryst. – 1977. – N B.33. – P. 1492-1494. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006360>
5. Toffoli P., Khodadad P., Rodies N. Structure Cristalline de l' Hexathioclimetaphosphate d' Argent,  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Acta Cryst. B. – 1978. – Vol. 34. – P. 3561-3564.
6. Huseynov G.M. Preparation of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  compound indimethylformamide medium // Bulletin of Tomsk St. Univ. – 2016. – P. 29-33.
7. Belandria E., Avila R., Fernández B.J. Synthesis and characterization of the eernary compound  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, N S1. – P. 132-133. <https://doi.org/10.7567/jjaps.39s1.132>
8. Кохан О.П. Взаємодія в системах  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$ ) і властивості сполук: автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01. // М-во освіти і науки України, Ужгородський національний університет. Ужгород. – 1996. – 21 с.
9. Amiel O., Frankel D.C., Wada H. Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors  $\text{Ag}_4\text{Zr}_3\text{S}_8$  and  $\text{Ag}_3\text{Sn}_3\text{S}_8$  // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 116. – P. 409-421. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1234>
10. Aksen'rud L., Grin' Yu.N. WINCSD: Software package for crystallographic cfcrelations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – N 47. – P. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

Стаття надійшла до редакції 04.09.2020

### О. П. Березнюк, І. Д. Олексюк, І. І. Петрусь, А. В. Смітюх

Кафедра хімії и технологій  
Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,  
пр. Воли 13, 43025 г. Луцк, Украина  
E-mail: Petruska2409@gmail.com

### СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

Квазитройная система  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$  характеризуется квазибинарными сечениями между исходными и тернарными фазами. На квазибинарном сечении  $\text{Ag}_7\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  установлено существование твердых растворов  $\text{Ag}_{7+x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_6$  ( $x = 0 \div 0,31$ ) и  $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  ( $x = 0 \div 0,21$ ). Замена атомов P атомами смеси  $[\text{Ag}+\text{Sn}]$  в  $\alpha$ -твердом растворе обозначается увеличением параметров кристаллической решетки. Замена атомов Sn атомами P в  $\beta$ -твердом растворе приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки. Причем характер не является прямым, а описывается положительным

отклонением от правила Вегарда. В работе описана кристаллическая структура двух фаз  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$  ( $a = 10.526(1) \text{ \AA}$ , ПГ (No 198)  $P2_13$ ) и  $Ag_{7,8}Sn_{0,8}P_{0,2}S_6$  ( $a = 15.205(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.527(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.663(2) \text{ \AA}$ ; ПГ (No 33)  $Pna2_1$ ), которые представляют собой крайние составы твердых растворов.

**Ключевые слова:** диаграмма состояния, кристаллическая структура, твердый раствор, квазибинарная система.

**O. P. Berezniuk, I. D. Olekseuk, I. I. Petrus', O. V. Smitiukh,**

Department of Chemistry and Technologies

Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine

E-mail: Petruska2409@gmail.com

## SYSTEM $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$

The quasiternary system  $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$  is characterized by quasi-binary sections between the binary and ternary phases. The existence of solid solutions  $Ag_xP_{1-x}Sn_xS_6$  ( $x = 0 \div 0,31$ ) and  $Ag_{7-x}Sn_{1-x}P_xS_6$  ( $x = 0 \div 0,21$ ) was established on the quasi-binary section  $Ag_7P_5S_6 - Ag_8SnS_6$ . Replacement of P atoms by a mixture of [Ag + Sn] atoms in  $\alpha$ -solid solution leads to an increase in the lattice parameters. The replacement of Sn atoms by P atoms in the  $\beta$ -solid solution is accompanied by a decrease in the lattice parameters. Moreover, the character is not linear, but is described by a positive deviation from Vegard's rule. The crystal structure of two phases  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$  ( $a = 10.526(1) \text{ \AA}$ , SG (No 198)  $P2_13$ ) and  $Ag_{7,8}Sn_{0,8}P_{0,2}S_6$  ( $a = 15.205(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.527(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.663(2) \text{ \AA}$ ; SG (No 33)  $Pna2_1$ ) which are the final compositions of solid solutions.

The tetra phase  $Ag_{7,31}P_{0,69}Sn_{0,31}S_6$  is formed by replacing P atoms with Sn atoms. As a result, we obtain a defective, relative to the position of the atoms P, position 4a, which is inhabited by a mixture of atoms [Ag + Sn]. The coordination environment of cations is represented by tetrahedra, monohedra and dumbbells: Ag1 has a coordinating environment of sulfur atoms in the form of a dumbbell [S<sub>3</sub>-Ag<sub>1</sub>-S<sub>1</sub>], Ag2 is centered in the monohedron of the triangle [2S<sub>4</sub>-Ag<sub>2</sub>-S<sub>1</sub>]; Ag3 is coordinated into a tetrahedron [Ag<sub>3</sub>S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>S<sub>3</sub>S<sub>4</sub>], the atoms [Ag / Sn + P] have a tetrahedral environment of sulfur atoms: {[Ag/Sn+P]S<sub>2</sub>3S<sub>4</sub>}. The tetra phase  $Ag_{7,8}Sn_{0,8}P_{0,2}S_6$  is formed by replacing Sn atoms with P atoms. As a result, we obtain position 4a, in which a mixture of atoms [0.8Sn + 0.2P] is localized. The coordination environment of cations is represented by tetrahedra, monohedra and dumbbells: Ag1 has a coordination environment of four sulfur atoms [Ag<sub>1</sub>S<sub>2</sub>S<sub>4</sub>S<sub>5</sub>S<sub>6</sub>], Ag2 is centered in a tetrahedron [Ag<sub>2</sub>S<sub>1</sub>S<sub>3</sub>S<sub>5</sub>S<sub>6</sub>]; Ag3 is coordinated in a tetrahedron [Ag<sub>3</sub>S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>S<sub>3</sub>S<sub>6</sub>], Ag4 – in a monohedron [Ag<sub>4</sub>S<sub>1</sub>S<sub>4</sub>S<sub>6</sub>], Ag5 – in a monohedron [Ag<sub>5</sub>S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>S<sub>5</sub>], Ag6 has a tetrahedral environment of sulfur atoms [Ag<sub>6</sub>S<sub>3</sub>S<sub>4</sub>S<sub>5</sub>S<sub>6</sub>], Ag7 is coordinated in the center of the monohedron [Ag<sub>7</sub>S<sub>3</sub>S<sub>3</sub>S<sub>6</sub>], Ag8 forms a dumbbell shape with Sulfur atoms [S<sub>3</sub>-Ag<sub>8</sub>-S<sub>5</sub>]. [Sn + P] atoms have a tetrahedral environment of Sulfur atoms {[Sn+P]S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>S<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}.

**Key words:** phase diagram, crystal structure, solid solution, quasi-binary system.

## REFERENCES

1. Shlapa Iu.Iu., Mazurets I.I., Olekseiuk I.D. *Fazovi rivnovahy v systemi  $Ag_2S - ZnS - P_2S_5$  za 500 K*. Aktualni pytannia suchasnoi nauky. Materialy mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (m. Odesa, 25-26 kvitnia 2014 roku). Kherson, Vydavnychiy dim «Helvetyka», 2014, p. 128. (in Ukrainian)
2. Toffoli P., Khodadat P. *Chimie Minerale.-Sur les composes  $Ag_7PSe_6$* . C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1978, pp. 349-351.
3. Andrae H. Blachnik R. *Metal sulphide – tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams* // J. Alloys Comp., 1992, vol. 189, pp. 209-215. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90709-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90709-1)
4. Par Patrick Toffoli, Parviz Khodadat et NoËl Rodier. *Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent,  $Ag_4P_2S_7$* . Acta Cryst. 1977, no B.33, pp. 1492-1494. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006360>
5. Toffoli P., Khodadat P., Rodies N. *Structure Cristalline de l' Hexathioclimetaphosphate d' Argent,  $Ag_2P_2S_6$* . Acta Cryst. B., 1978, vol. 34, pp. P. 3561-3564.
6. Huseynov G.M. *Preparation of  $Ag_8SnS_6$  compound indimethylformamide medium* // Bulletin of Tomsk St. Univ., 2016, pp. 29-33.
7. Belandria E., Avila R., Fernández B. J. *Synthesis and characterization of the eernary compound  $Ag_2SnS_3$* . Jpn. J. Appl. Phys., 2000, vol. 39, no S1, pp. 132-133. <https://doi.org/10.7567/jjaps.39s1.132>
8. Kokhan O.P. *Vzaiemodiia v systemakh  $Ag_2X-B''X_2$  ( $B'' - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) i vlastyvoli spoluk: avtoref. dys... kand. khim. nauk: 02.00.01. M-vo osvity i nauky Ukrainy, Uzhhorodskyy natsionalnyi universytet. Uzhhorod, 1996, p. 21. (in Ukrainian)*
9. Amiel O., Frankel D.C., Wada H.. *Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors  $Ag_4Zr_3S_8$  and  $Ag_{3.8}Sn_3S_8$* . J. Solid State Chem., 1995, vol. 116, pp. 409-421. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1234>
10. Grin Y., Akselrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst, 2014, no 47, pp. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>