

УДК 546.811.57: 546.86.22
DOI: 10.17223/24135542/16/5

Ш.Г. Мамедов

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной АН Азербайджана (Республика Азербайджан, Баку)*

Квазибинарный разрез $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$

В работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ и построена Т-х диаграмма состояния. Результаты термического анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–935 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые. Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ области твердых растворов на основе исходных компонентов. На дифрактограммах твердых растворов на основе Ag_2SnS_3 присутствуют рефлексы, характерные для моноклинной структуры. В твердых растворах на основе Sb_2S_3 присутствуют рефлексы, характерные для ромбической структуры. Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 однофазные, 10–97 мол. % Ag_2SnS_3 – двухфазные. С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол. % Ag_2SnS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 мол. и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 являются твердыми растворами. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2SnS_3 параметр ромбической решетки увеличивается для чистого Sb_2S_3 . На основании полученных результатов построена диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что система $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 60 мол. % Ag_2SnS_3 при 750 К. Состав эвтектической смеси определен построением треугольника Таммана.

Ключевые слова: $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$, фазовая диаграмма, система, эвтектика, твердый раствор, рентгенографический анализ.

Введение

Исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Тиостаннаты серебра относятся к числу таких материалов [1–8].

Полупроводники группы $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ привлекают пристальное внимание исследователей благодаря уникальным свойствам и перспективе прикладных применений [9–14]. В частности, пленки Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 вызывают интерес с точки зрения их применения в микроволновых, коммутационных и оптикоэлектронных устройствах. Показано, что Sb_2S_3 может быть перспективным при использовании в фотогальванических ячейках для видимой и

ближней инфракрасной области спектра, так как имеет высокий коэффициент поглощения ($\alpha > 103 \text{ см}^{-1}$) и оптимальную ширину запрещенной зоны 1,78–2,5 эВ. Эти материалы могут также найти применение в термоэлектрических устройствах охлаждения. Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$; $b = 11,28$; $c = 3,83 \text{ \AA}$ [15–20]. Боковые системы, составляющие квазитройную $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$, подробно изучены. Авторы [21–25] установили существование трех соединений серебра составов: Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 и $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$. Соединение Ag_2SnS_3 характеризуется конгруэнтным плавлением при 936 К и кристаллизуется в моноклинной сингонии: Пр. г., $\text{Pna}2_1$ $a = 6,27 \text{ \AA}$; $b = 5,793 \text{ \AA}$; $c = 13,719 \text{ \AA}$; $\beta = 93,27^\circ$ [21]. $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ образуется по перитектической реакции при 955 К [21]. Авторы [25] тоже изучали данную систему. Они определили, что в системе образуются соединения составов $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, Ag_8SnS_6 и Ag_2SnS_3 .

Одним из путей поиска и разработки методов направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов является изучение фазовых равновесий. Цель исследования – изучение фазовой диаграммы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов. В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и построена Т-х диаграмма состояния.

Методика эксперимента

Сплавы для исследования системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали из лигатур. Лигатуры Ag_2SnS_3 и Sb_2S_3 синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в однозонной печи при температуре 1 000 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1 000 К. После окончания синтеза образцы отжигали в течение 270 ч при температуре 500 К.

Сплавы исследовали методами физико-химического анализа. Дифрактограммы снимали на установке D2 Phaser (Bruker, Германия) (CuK_α излучении, Ni-фильтр), дифференциальный термический анализ (ДТА) выполняли на низкочастотном термографе НТР-70 в температурном интервале 25–900 °С. Скорость нагрева 10°/мин. Термопара хромель-алюмелевая, в качестве стандарта использовали оксид алюминия. Микроструктурный анализ проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвёрдость измеряли на микротвёрдомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвёрдости каждой фазы. Плотность сплавов измерялась стандартным пикнометрическим методом. В качестве пикнометрической жидкости применялся толуол.

Результаты эксперимента

Для исследования системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 12 сплавов. ДТА проводили на отожженных образцах сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$.

Результаты анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–935 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Результаты ДТА, измерения плотности и микроструктуры сплавов
разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$**

Состав, мол. %		Термические эффекты		Плотность, г/см ³	Фазовый состав
Ag_2SnS_3	Sb_2S_3	солидус	ликвидус		
100	0,0	–	935	4,580	$\tau (\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$
98	2,0	900	930	4,578	τ
95	5,0	870	920	4,575	$\tau+\varepsilon$
90	10	750	885	4,570	$\tau+\varepsilon$
80	20	750	845	4,565	$\tau+\varepsilon$
70	30	750	800	4,560	$\tau+\varepsilon$
60	40	750	(эвт.)	4,554	$\tau+\varepsilon$
50	50	750	770	4,553	$\tau+\varepsilon$
40	60	750	785	4,552	$\tau+\varepsilon$
30	70	750	800	4,681	$\tau+\varepsilon$
20	80	750	810	4,670	$\tau+\varepsilon$
10	90	775	790	4,660	ε
5,0	95	790	800	4,650	ε
0,0	100	–	820	4,640	$\varepsilon(\text{Sb}_2\text{S}_3)$

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ области твердых растворов на основе исходных компонентов. Гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Проведенные исследования показали, что на дифрактограммах твердых растворов на основе Ag_2SnS_3 присутствуют рефлексы, характерные для моноклинной структуры. В твердых растворах на основе Sb_2S_3 присутствуют рефлексы, характерные для ромбической структуры (рис. 1).

Для определения границ растворимости твердых растворов были синтезированы сплавы 99, 98, 97, 96, 94, 92, 90, 89, 88 мол. % исходных компонентов. Эти сплавы отжигались в течение 300 ч 600 и 450 К и затем закалялись. После тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости.

Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 , однофазные, 10–97 мол. % Ag_2SnS_3 – двухфазные. С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол. % Ag_2SnS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 мол. и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 являются твердыми растворами. Твердые растворы на основе сульфида-сурьмы (Sb_2S_3) кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2SnS_3 параметр ромбической решетки возрастает для чистого Sb_2S_3 (табл. 2).

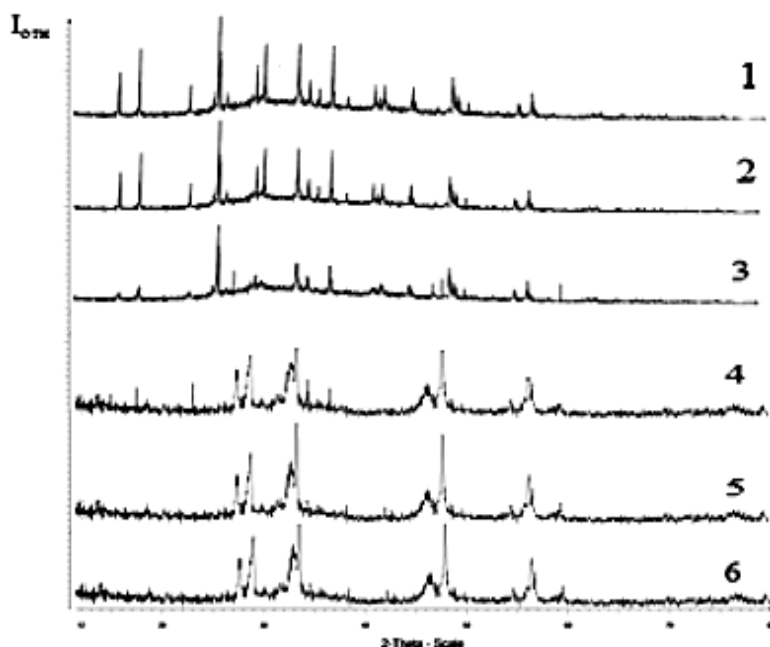


Рис. 1. Дифрактограмма сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$:
 1 – Sb_2S_3 ; 2 – 10 мол. % Ag_2SnS_3 ; 3 – 11 мол. % Ag_2SnS_3 ; 4 – 96 мол. % Ag_2SnS_3 ;
 5 – 97 мол. % Ag_2SnS_3 ; 6 – Ag_2SnS_3

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$

Состав, мол. % Ag_2SnS_3	Параметры решетки, Å			$V, \text{\AA}^3$	Сингония
	a	b	c		
0,0	11,20	11,28	3,83	483,87	Ромбическая
2,0	11,25	11,31	3,90	496,22	Ромбическая
4,0	11,29	11,33	3,92	501,48	Ромбическая
6,0	11,34	11,36	3,93	506,27	Ромбическая
8,0	11,41	11,40	3,95	513,79	Ромбическая
10	11,46	11,43	3,97	519,57	Ромбическая

На основе полученных результатов физико-химического анализа построена Т-х диаграмма разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, система $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 60 мол. % Ag_2SnS_3 при 750 К. Состав эвтектической смеси определен построением треугольника Таммана.

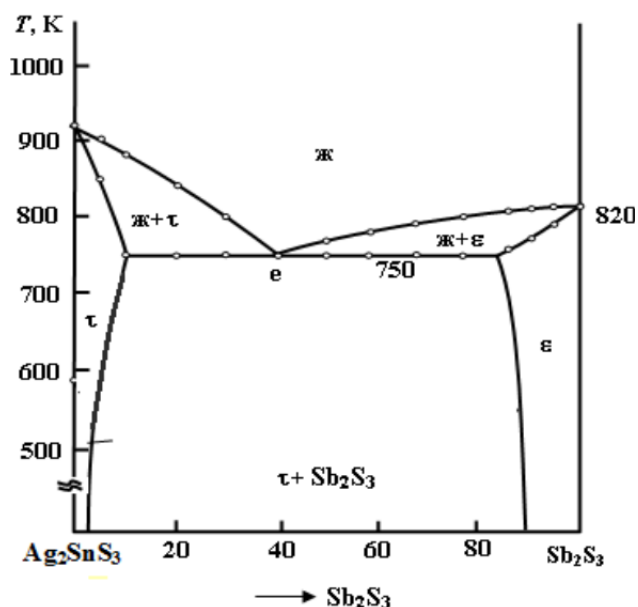


Рис. 2. Т-х диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации ϵ и τ . Ветви первичной кристаллизации ϵ и τ пересекаются в эвтектической точке.

Монокристаллы твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ были получены методом Бриджмена–Стокбаргера (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3

Состав	$T_1\text{--}T_2$, К	Скорость перемещения печи, мм/ч	Размер монокристаллов, мм	Масса монокристаллов, г
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}\text{--}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,003}$	700–800	3,0	7×16	6,2
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}\text{--}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,005}$	700–800	3,0	7×16	6,4
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,993}\text{--}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,007}$	700–800	3,0	7×18	6,5

Для выращивания монокристалла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ предварительно синтезировали поликристаллические сплавы 3–5 г, затем измельчали и переносили в ампулу. Скорость перемещения фронта кристаллизации составила 3–5 мм/ч, в зоне кристаллизации градиент температуры 0,1–0,4 мм/ч. Таким образом, были получены однородные монокристаллические образцы длиной 20–30 мм и диаметром 15–20 мм $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$, пригодные для дальнейших исследований.

Заключение

Методами физико-химического анализа (рентгенофазового, дифференциального, термического, микроструктурного) впервые изучена и построена Т-х фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу.

В системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ обнаружили образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиостанната серебра при комнатной температуре 3 мол. % Sb_2S_3 , а на основе Sb_2S_3 10 мол. % Ag_2SnS_3 .

Литература

1. Messina S., Nair M.T.S., Nair P.K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films // *Thin Solid Films*. 2008. № 517 (7). P. 2503–2507. DOI: [10.1016/j.tsf.2008.11.060](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060)
2. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Physica B: Condensed Matter*. 2010. № 405 (15). P. 3101–3105. DOI: [10.1016/j.physb.2010.04.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.020)
3. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Comptes Rendus Chimie*. 2011. № 14 (5). P. 471–475. DOI: [10.1016/j.crci.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.10.007)
4. Arun P., Vedeshwara A.G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording // *J. Appl. Phys.* 1996. № 79 (8). P. 4029–4036. DOI: [10.1063/1.361832](https://doi.org/10.1063/1.361832)
5. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. et al. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. № 41. P. 045403. DOI: [10.1088/0022-3727/41/4/045403](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/4/045403)
6. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. et al. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. № 40. P. 2440–2444. DOI: [10.1088/0022-3727/40/8/005](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/005)
7. Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // *J. Electrochem. Soc.* 2010. № 157 (6). P. 346–352.
8. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. № 64. P. 1859–1862. DOI: [10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
9. Gurieva G., Levchenko G., Levchenko S. et al. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellipsometry // *Thin Solid films*. 2013. Vol. 535, № 2. P. 384–386. DOI: [10.1016/j.tsf.2012.11.104](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.104)
10. Kim K.M., Tampo H., Shibata H. et al. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications // *Thin Solid Films*. 2013. № 536 (1). P. 111–114. DOI: [10.1016/j.tsf.2013.03.119](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.119)
11. Delgado G.E., Mora A.Y., Marcano G. et al. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data // *Mater. Res. Bull.* 2003. № 38. P. 1949–1955. DOI: [10.1016/j.materresbull.2003.09.017](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017)
12. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V. et al. The $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$ system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ compound // *J. Alloys and Compounds*. 2002. № 339. P. 140–143. DOI: [10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
13. Parasyuk O.V., Chykhrij S.I., Bozhko V.V. et al. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{S-HgS-SnS}_2$ system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ // *J. Alloys and Compounds*. 2005. № 399. P. 32–37. DOI: [10.1016/j.jallcom.2005.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008)

14. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Yu.M. et al. The $\text{Ag}_2\text{S-HgS-GeS}_2$ system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2010. № 500 (1). P. 26–29. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.03.198](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198)
15. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. С. 169–190.
16. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // Zeitschrift für Kristallographie. 1972 № 135 (2). P. 308–315.
17. Пополитов В.И. Гидротермальная кристаллизация Sb_2S_3 // Кристаллография. 1968. № 14 (2). С. 545–548.
18. Aliev O.M., Asadov M.M., Azhdarova D.S. et al. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4\text{-FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{S}_3$ System. Russ // J. Inorg. Chem. 2018. № 63. P. 833–836. DOI: [10.1134/S0036023618060037](https://doi.org/10.1134/S0036023618060037)
19. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M. et al. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{-PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions // Inorg Mater. 2018. № 54. P. 1199–1204. DOI: [10.1134/S0020168518120014](https://doi.org/10.1134/S0020168518120014)
20. Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. Pb-Sb-S ternary system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. № 58 (6). P. 728–733.
21. Кохан О.П. Взаимодействия в $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}}\text{-Si, Ge, Sn; X-S, Se}$) системах и свойства соединений : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ужгород, 1996. 49 с.
22. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ pseudobinary join // Neues Jahrb. mineral, Abh. 1989. № 160. P. 33–36.
23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). Neues Jahrb. Mineral. Monatsh, 1978. P. 269–272.
24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te}$) // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. № 6. P. 2263–2275.
25. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag-Sn-S system // Collect-ed Abstract Mineral. Soc. Japan. 1985. № 19.

Информация об авторе:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azzim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 16, 47–55. DOI: [10.17223/24135542/16/5](https://doi.org/10.17223/24135542/16/5)

Sh.H. Mammadov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry. Academician M.F. Nagiyev
National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)*

Quasibinary section $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

The results of a study of the interaction in the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system are presented and a T-x state diagram is constructed. The results of thermal analysis indicate the presence of stops on the heating curves at 820–935 K. The thermal effects on the heating curves are endothermic and reversible. The results of X-ray phase analysis are in good agreement with the data of microstructural analysis and confirm the formation in the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system of solid solutions based on the initial components. The diffractograms of solid solutions based on Ag_2SnS_3 contain reflects of a monoclinic structure. The reflects of rhombic structure are presented in solid solutions based on Sb_2S_3 . The study of the microstructure showed that alloys containing 0–10 and 97–100 mol % Ag_2SnS_3 are single phase, 10–97 mol % Ag_2SnS_3 are two phase. The formation of solid solutions based on Sb_2S_3 reaches 12 mol % Ag_2SnS_3 at a eutectic tem-

perature during increasing temperature. It was found that alloys of 0–10 mol and 97–100 mol % of Ag_2SnS_3 compositions are solid solutions. Sb_2S_3 -based solid solutions crystallize in rhombic syngony. The rhombic lattice parameter increases for pure Sb_2S_3 by increasing Ag_2SnS_3 content. The phase diagram of the Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 system is constructed based on the obtained research results. It was found that the Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 system is a quasibinary section of the ternary Ag_2S - SnS_2 - Sb_2S_3 system and is of the eutectic type. Coordinates of the eutectic point: 60 mol% Ag_2SnS_3 at 750 K. The composition of the eutectic mixture is determined by constructing the Tamman triangle.

Keywords: Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 , phase diagram, system, eutectic, solid solution, X-ray analysis

References

1. Messina S.; Nair M.T.S.; Nair P.K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. 2008, 517 (7), 2503–2507. DOI: [10.1016/j.tsf.2008.11.060](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060)
2. Maghraoui-Meherzi H.; Ben Nasr T.; Kamoun N.; Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2010, 405 (15), 3101–3105. DOI: [10.1016/j.physb.2010.04.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.020)
3. Maghraoui-Meherzi H.; Ben Nasr T.; Kamoun N.; Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Comptes Rendus Chimie*. 2011, 14 (5), 471–475. DOI: [10.1016/j.crci.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.10.007)
4. Arun P.; Vedeshwara A.G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording. *J. Appl. Phys.* 1996, 79 (8), 4029–4036. DOI: [10.1063/1.361832](https://doi.org/10.1063/1.361832)
5. Perales F.; Agullo-Rueda F.; Lamela J.; Heras C. et al. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 045403. DOI: [10.1088/0022-3727/41/4/045403](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/4/045403)
6. Perales F.; Lifante G.; Agullo-Rueda F.; Heras C. et al. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 2440–2444. DOI: [10.1088/0022-3727/40/8/005](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/005)
7. Avellaneda D.; Nair M.T.; Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157 (6), 346–352.
8. Fiechter S.; Martinez M.; Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S. *J. Phys. Chem. Solids*. 2003, 64, 1859–1862. DOI: [10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
9. Gurieva G.; Levchenko G.; Levchenko S. et al. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 2013, 535, 2, 384–386. DOI: [10.1016/j.tsf.2012.11.104](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.104)
10. Kim K.M.; Tampo H.; Shibata H. et al. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*. 2013, 536 (1), 111–114. DOI: [10.1016/j.tsf.2013.03.119](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.119)
11. Delgado G.E.; Mora A.Y.; Marcano G. et al. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 1949–1955. DOI: [10.1016/j.materresbull.2003.09.017](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017)
12. Parasyuk O.V.; Gulay L.D.; Piskach L.V. et al. The Ag_2Se - HgSe - SnSe_2 system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ compound. *J. Alloys and Compounds*. 2002, 339, 140–143. DOI: [10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
13. Parasyuk O.V.; Chykhrij S.I.; Bozhko V.V. et al. Phase diagram of the Ag_2S - HgS - SnS_2 system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$. *J. Alloys and Compounds*. 2005, 399, 32–37. DOI: [10.1016/j.jallcom.2005.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008)

14. Parasyuk O.V.; Fedorchuk A.O.; Kogut Yu.M. et al. The $\text{Ag}_2\text{S-HgS-GeS}_2$ system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$. J. Alloys and Compounds. 2010, 500 (1), 26–29. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.03.198](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198)
15. Samsonov G.V.; Drozdova S.V. Sulfidy (Sulfides), Moscow: Metallurgiya, 1972, 169–190.
16. Bayliss P.; Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 . Zeitschrift für Kristallographie. 1972, 135 (2), 308–315.
17. Popolitov V.I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 . Kristallografiya, 1968, 14 (2), 545–548.
18. Aliev O.M.; Asadov M.M.; Azhdarova D.S. et al. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4\text{-FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{S}_3$ System. Russ. J. Inorg. Chem. 2018, 63, 833–836. DOI: [10.1134/S0036023618060037](https://doi.org/10.1134/S0036023618060037)
19. Aliyev O.M.; Ajdarova D.S.; Agayeva R.M. et al. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_3\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{-PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions. Inorg Mater, 2018, 54, 1199–1204. DOI: [10.1134/S0020168518120014](https://doi.org/10.1134/S0020168518120014)
20. Bakhtiyarly I.B.; Azhdarova D.S.; Mamedov Sh.G. Pb-Sb-S ternary system. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013, 58 (6), 728–733.
21. Kokhan O.P. The Interactions in $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}}\text{-Si, Ge, Sn; X-S, Se}$) Systems and the Properties of Compounds, Doctoral Thesis. Uzhgorod: Uzhgorod State Univ., 1996.
22. Wang N.; Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ pseudobinary join. Neues Jahrb. mineral, Abh, 1989, 160, 33–36.
23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1978, 269–272.
24. Gorochoy O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te}$). Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 6, 2263–2275.
25. Kitazawa, H., Kitakaze, A. and Sugaki, A. Phase relation on the Ag-Sn-S system. Collected Abstract Mineral. Soc. Japan, 19, 1985.

Information about the author:

Mammadov Sharafat Gadzhiaga, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru