

УДК 546(571.289.863.22)
DOI: 10.17223/24135542/23/3

Ш.Г. Мамедов¹, Р.А. Исмаилова², Д.С. Аждарова¹

¹ *Институт катализа и неорганическая химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана (г. Баку, Азербайджан)*

² *Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
(г. Баку, Азербайджан)*

Исследование сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$

Сульфиды сурьмы и серебра с германием привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их применения в качестве функциональных материалов. В последние годы большое количество исследований было посвящено физическим свойствам халькогенидов $A^V B^{VI}$ благодаря их широкому использованию в оптоэлектронных устройствах. Поэтому наше исследование посвящено изучению химического взаимодействия в системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ и построению фазовой диаграммы.

Сплавы для исследования системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ синтезировали из лигатур Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 , которые, в свою очередь, были синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в однозонной печи при температурах 1 100 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1 100 К в течение 3 ч. С помощью методов дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также измерения микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$.

На основании полученных результатов построена диаграмма состояния системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$. Установлено, что система $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ и относится к эвтектическому типу. Растворимость на основе Sb_2S_3 при комнатной температуре достигает 10 мол. % Ag_2GeS_3 , а на основе титогерманата серебра $Ag_2GeS_3 - 3$ мол. % Sb_2S_3 . Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, и с увеличением концентрации титогерманата серебра параметры кристаллической решетки увеличиваются.

Ключевые слова: $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$, фазовая диаграмма, система, эвтектика, твердый раствор, рентгенофазовый анализ

Введение

Сульфиды сурьмы и серебра с германием привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их применения в качестве функциональных материалов [1–8]. В последние годы большое количество исследований было посвящено физическим свойствам халькогенидов $A^V B^{VI}$ благодаря их широкому применению в оптоэлектронных устройствах. Среди доступных халькогенидов чистые и легированные тонкие пленки Sb_2S_3 используются для преобразования солнечной энергии, в термоэлектриче-

ских технологиях охлаждения и в качестве фотопроводящей мишени для телевидения [9–19].

Для разработки физико-химических основ получения новых сложных халькогенидных фаз исследованы фазовые равновесия $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$, $b = 11,28$, $c = 2,83 \text{ \AA}$ [20–25].

Фазовая диаграмма системы Ag_2S-GeS_2 изучена в работах [4, 6, 7, 19, 24–31]. Методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа установлено, что в этой системе образуются три кристаллические фазы: Ag_8GeS_6 , Ag_4GeS_4 (ромбическая сингония Пр.г $Pna2_1$, $a = 5,137$, $b = 7,483$, $c = 5,90 \text{ \AA}$; триклинная сингония $a = 9,072$, $b = 4,12$, $c = 3,346 \text{ \AA}$, $\alpha = 95,90^\circ$, $\beta = 92,63^\circ$, $\gamma = 74,96^\circ$) и Ag_2GeS_3 (ромбическая сингония, Пр.г $Cmc2_1$, $a = 11,79$, $b = 7,064$, $c = 6,338 \text{ \AA}$) [19]. Ag_2GeS_3 и Ag_8GeS_6 , плавящиеся конгруэнтно при (921 ± 5) , $(1\ 223 \pm 5)$ К, являются диморфными с температурами фазовых превращений 579 и 500 К соответственно. Количество формульных единиц 4, а количество атомов в элементарной ячейке равно 12. Рассчитанная плотность $\rho = 4,82 \text{ г/см}^3$. Соединение Ag_4GeS_4 образуется по перитектической реакции $Ж + Ag_8GeS_6 \leftrightarrow Ag_4GeS_4$ при $(1\ 013 \pm 5)$ К. В работах [4, 30, 31] при изучении фазовой диаграммы квазибинарного разреза GeS_2-Ag_2S подтверждено существование в этой системе двух тройных соединений Ag_2GeS_3 , Ag_8GeS_6 .

При исследовании тройной системы $Ag-Ge-S$ обнаружено два соединения – Ag_8GeS_6 и $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ [25]. $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии Пр.г Cc или $C2/c$, аналогично по составу соединению с кремнием $Ag_{10}Si_3S_{11}$. Дальнейшее исследование монокристалла показало, что параметры решетки: Пр.г Cc , $a = 26,244$, $b = 6,5020$, $c = 25,083 \text{ \AA}$, $\beta = 109,91^\circ$ [29].

В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ и построена фазовая диаграмма состояния.

Методика эксперимента

Сплавы для исследования системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ синтезировали из лигатур. Лигатуры Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в односторонней печи при температурах 1 100 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1 100 К в течение 3 ч. 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 фирмы Bruker (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), ДТА выполняли на низкочастотном термографе НТП-70 в температурном интервале 25–900°C. Скорость нагрева 10 град./мин. Термопа-

ра хромель-алюмелевая, в качестве стандарта использовали оксид алюминия. Микроструктурный анализ (МСА) проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой фазы.

Результаты их обсуждения

Для исследования системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 12 сплавов. ДТА проводили на отожженных образцах сплавов системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Результаты термического анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–925 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Состав, результаты ДТА, плотности
и микроструктура сплавов разреза $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Состав, мол. %		Термические эффекты		Плотность, г/см ³	Фазовый состав
Ag_2GeS_3	Sb_2S_3	солидус	ликвидус		
100	0,0	–	325	4,820	τ
98	2,0	–	–	4,817	τ
95	8,0	550, 750	000	4,816	$\tau + \epsilon$
90	10	550, 750	885	4,80	$\tau + \epsilon$
80	20	550, 750	845	4,78	$\tau + \epsilon$
70	30	550, 750	800	4,76	$\tau + \epsilon$
60	40	550, 750	(евт)	4,74	$\tau + \epsilon$
50	50	550, 750	770	4,73	$\tau + \epsilon$
40	60	550, 750	785	4,75	$\tau + \epsilon$
30	70	550, 750	800	4,09	$\tau + \epsilon$
20	80	550, 750	810	4,67	$\tau + \epsilon$
10	90	–	775, 225	4,66	τ
5,0	95	–	800, 820	4,65	τ
0,0	100	–	820	4,64	τ

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ области твердых растворов на основе исходных компонентов. Дифракционные рефлексы сплавов, содержащие 100–97 и 0–10 мол. % Ag_2GeS_3 идентичны с дифрактограммами Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 . Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2GeS_3 однофазные, 10–97 мол. % Ag_2GeS_3 – двухфазные.

С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол. % Ag_2GeS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2GeS_3 являются твердыми растворами. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2GeS_3 параметр ромбической решетки увеличивается по сравнению с чистым Sb_2S_3 (табл. 2).

Металлографические и некоторые физико-химические свойства твердых растворов $(Sb_2S_3)_{1-x}(Ag_2GeS_3)_x$

Состав, Ag_2GeS_3 мол. %	Параметры решетки, Å			V, Å 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

Образование областей растворимости на основе Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 подтверждается данными измерения микротвердости (рис. 1). Для сплавов получено два ряда значения (425÷430; 720÷670 мПа).

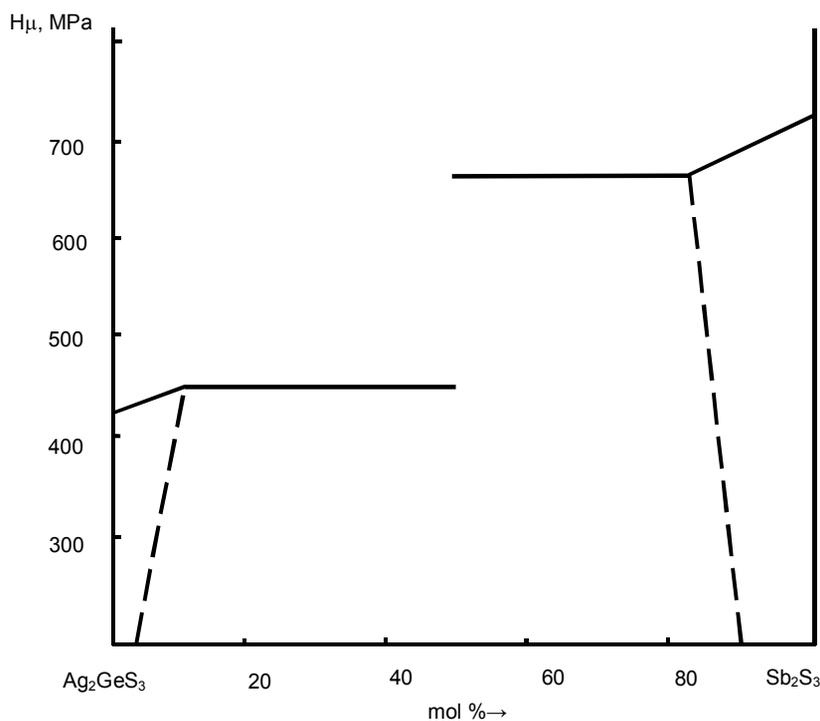


Рис. 1. Зависимость микротвердости от состава сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$

На основе полученных результатов физико-химического анализа построена фазовая диаграмма разреза $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ квазитройной системы $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ (рис. 2).

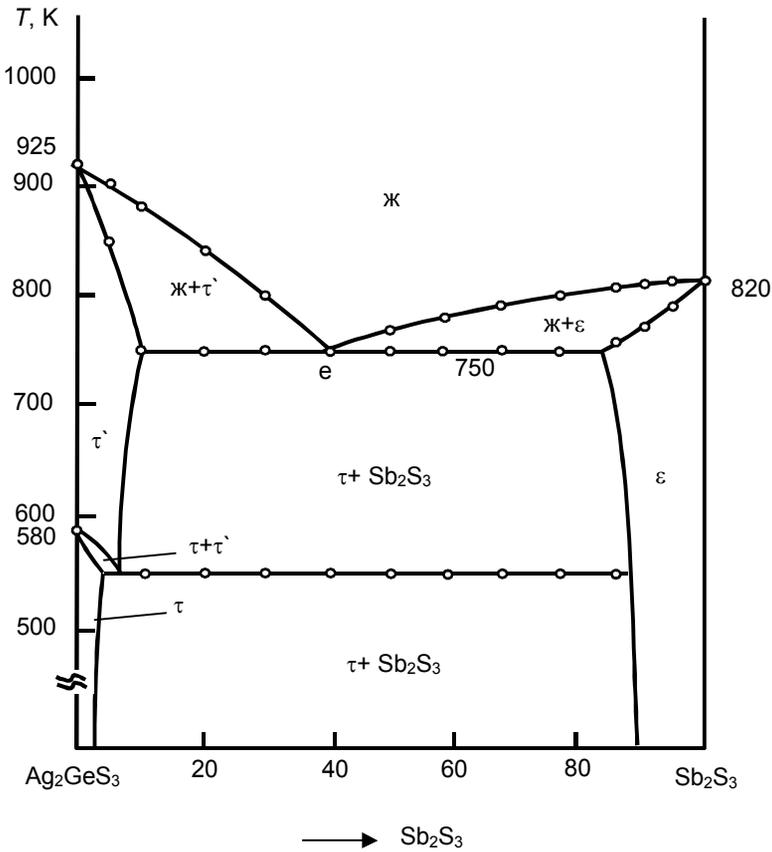


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Как видно из рис. 2, система $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 60 мол. % Ag_2GeS_3 при 750 К. Состав эвтектической смеси определен построением треугольника Таммана.

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

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

Таблица 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3

Состав	$T_1\text{-}T_2, \text{K}$	Масса монокристаллов, г
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}\text{-}(\text{Ag}_2\text{GeS}_3)_{0,003}$	700–800	6,5
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}\text{-}(\text{Ag}_2\text{GeS}_3)_{0,005}$	700–800	6,6
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,993}\text{-}(\text{Ag}_2\text{GeS}_3)_{0,007}$	700–800	6,7

Для выращивания монокристалла $(Sb_2S_3)_{1-x}(Ag_2GeS_3)_x$ 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 $(Sb_2S_3)_{1-x}(Ag_2GeS_3)_x$ длиной 20–30 мм и диаметром 15–20 мм, пригодные для дальнейших исследований.

Заключение

1. Методами физико-химического анализа (РФА, ДТА, МСА) впервые изучена и построена фазовая диаграмма системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$. Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ и относится к эвтектическому типу.

2. В системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ обнаружено образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиигерманата серебра при комнатной температуре достигает 3 мол. % Sb_2S_3 , а на основе Sb_2S_3 – 10 мол. % Ag_2GeS_3 .

Литература

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку : Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
2. Berger L.I. Semiconductor materials. CRC Press, 1996. 493 p.
3. Jin X., Zhang L., Jiang G., Liu W., Zhu C. High open-circuit voltage of ternary Cu_2GeS_3 thin film solar cells from combustion synthesized Cu-Ge alloy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. Vol. 160. P. 319–327
4. Nagel A., Range K.J. Verbindungsbildung im System Ag_2S-GeS_2-AgI // *Z. Naturforsch.* 1978. Bd. 33. P. 1461–1464.
5. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Zaremba V.I., Pekhnyo V.I. Phase Relations in the Quasi-Binary Cu_2GeS_3-ZnS and Quasi-Ternary $Cu_2S-Zn(Cd)S-GeS_2$ Systems and Crystal Structure of Cu_2ZnGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 397. P. 85–94.
6. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Galalovska O.P. The $Ag_2S-HgS-GeS_2$ System at 670 K and the Crystal Structure of the Ag_2HgGeS_4 Compound // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 336. P. 213–217.
7. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Y.M., Piskach L.V., Olekseyuk I.D. The $Ag_2S-ZnS-GeS_2$ System: Phase Diagram, Glass-Formation Region and Crystal Structure of Ag_2ZnGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 500. P. 26–29.
8. Kogut Y., Fedorchuk A., Zhbakov O., Romanyuk Y., Kityk I., Piskach L., Parasyuk O. Isothermal section of the $Ag_2S-PbS-GeS_2$ system at 300 K and the crystal structure of Ag_2PbGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 4264–4267.
9. Petkov K., Todorov R., Kozhuharova D., Tichy L., Cernoskova E., Ewen P.J.S. Changes in the physicochemical and optical properties of chalcogenide thin films from the system As-S and As-S-Te // *J. Mat. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 961–968.
10. Al-Ghamdi A.A. Optical band gap and optical constant in amorphous $Se_{96-x}Te_4Ag_x$ thin films // *Vacuum*. 2006. Vol. 80 (5). P. 400–405.
11. Bindu K., Campos J., Nair M.T.S., Sanchez A., Nair P.K. Semiconducting $AgSbSe_2$ thin film and its application in a photovoltaic structure // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. Vol. 20 (6). P. 496–504.

12. Caricato A.P., De Sario M., Fernandez M., Ferrari M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Montagna M., Prudeniano F., Jha A. Chalcogenide glass thin film waveguides deposited by excimer laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 632. P. 208–209.
13. Marquez E., Bernal-Oliva A.M., Gonzales-Leal J.M., Pietro-Alcon R., Wagner T. Optical properties and structure of amorphous (As_{0.33}S_{0.67})_{100-x}Tex and GexSb_{40-x}Sx₀ chalcogenide semiconducting alloy films deposited by vacuum thermal evaporation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. Vol. 39. P. 1793.
14. El Mandouh Z.S., Salama S.N. Some physical properties of evaporated thin films of antimony trisulfide // *J. Mat. Sci.* 1990. Vol. 25. P. 1715.
15. Lu Q., Zeng H., Wang Z., Cao X., Zhang L. Design of Sb₂S₃ nanorod-bundles: imperfect oriented attachment // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 2098.
16. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М. : Металлургия, 1972. 304 с.
17. Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. Pb–Sb–S ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2013. Vol. 58 (6). P. 728–733.
18. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М. : Высшая школа, 1975. 302 с.
19. Кохан О.П. Взаємодія в системах Ag₂X–B^{IV}X₂ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 1996. 21 с.
20. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb₂S₃ // *Z. Kristallogr.* 1972. Vol. 135 (2). P. 308–315.
21. Пополитов В.И. Кристаллизация Sb₂S₃ в гидротермальных условиях // *Кристаллография.* 1968. Т. 14, № 2. С. 545–548.
22. Aliev O.M., Asadov M.M., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., Ragimova V.M. Polythermal Section FeSb₂S₄–FeSm₂S₄ of the FeS–Sb₂S₃–Sm₂S₃ System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018. Vol. 63 (6). P. 833–836.
23. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M., Maksudova T.F., Mamedov Sh.H. Phase Relations along the Cu₂S (Sb₂S₃, PbSb₂S₄, Pb₃Sb₄S₁₁)–PbCuSbS₃ Joins in the Pseudoternary System Cu₂S–PbS–Sb₂S₃ and Physical Properties of (Sb₂S₃)_{1-x}(PbCuSbS₃)_x Solid Solution s// *Inorganic Materials.* 2018. Vol. 54 (12). P. 1199–1204.
24. Жбанков О., Парасюк О., Федорчук А., Парасюк О., Федорчук А. Кристалічні структури сполук Ag₂SiS₃, Ag₁₀Ge₃S₁₁ та Ag₂SnS₃ // *Львівські хімічні читання : тезис доп. Л., 2007.*
25. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Olekseyuk I.D., Pekhnyo V.I. The quasi-ternary system Ag₂S–CdS–GeS₂ and the crystal structure of Ag₂CdGeS₄ // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 397 (1-2). P. 95–98.
26. Kawaguchi T. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich Ag-Ge-S films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 161–163.
27. Олексеюк И.Д., Когут Ю.М., Федорчук А.О. Система Ag₂S–GeS₂ та кристалічна структура Ag₂GeS₃ // *Наук. вісник Волинського нац. ун-ту ім. Лесі Українки.* 2010. Т. 16. С. 25–33.
28. Moh G. Ore syntheses, phase equilibria studies and applications // *N. Jb. Miner. Abh.* 1980. Vol. 139. P. 113–154.
29. Салаева З.Ю., Мовсум-заде А.А., Багиров А.И., Скоропанов А.С. Тройная система Ag₂S–GeS₂–S // *Известия АН СССР. Неорганические материалы.* 1988. Т. 33, № 5. С. 1262–1267.
30. Мовсумзаде А.А., Салаева З.Ю., Аллазов М.Р. Тройная система Ag–Ge–S // *Журнал неорганической химии.* 1989. Т. 34, № 9. С. 2324–2330.
31. Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A. M., Guittard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent // *Mater. Res. Bul.* 1992. Vol. 27, № 11. P. 1355–1361.

Информация об авторах:

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

Исмаилова Рена Авазага, кандидат химических наук, Азербайджанская государственная нефтяная академия (Баку, Азербайджан).

Аждарова Дильбар Самед, доктор химических наук, Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной Академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azxim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 30–39. DOI: 10.17223/24135542/23/3

Sh.H. Mammadov¹, R.A. Ismailova², D.S. Azhdarova¹

¹ *Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)*

² *Azerbaijan State University of Oil and Industry (Baku, Azerbaijan)*

Study of alloys of the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system

Sulfides of copper and silver with the element germanium attract the attention of researchers in connection with the possibility of their use as functional materials. In recent years, a large number of studies have been devoted to the physical properties of $A^VI B^{VII}$ chalcogenides, due to their widespread use in optoelectronic devices. Therefore, our study is devoted to the study of the chemical interaction in the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system and the construction of the phase diagram.

Alloys for studying the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system were synthesized from master alloys. The Ag_2GeS_3 and Sb_2S_3 ligatures were synthesized from elementary components with a purity of at least 99.999% in evacuated quartz ampoules in a single-zone furnace at temperatures of 1100 and 825 K. 3 hours. Using the methods of differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as measurements of microhardness and density, phase equilibria in the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system were studied.

Based on the results of the study, a state diagram of the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system was constructed. It was found that the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system is a quasi-binary section of the $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ quasi-ternary system and belongs to the eutectic type. Solubility based on Sb_2S_3 at room temperature reaches 10 mol.% Ag_2GeS_3 (β -phase), and on the basis of silver thiogermanate Ag_2GeS_3 - 3 mol.%. Sb_2S_3 . Solid solutions based on Sb_2S_3 crystallize in the rhombic system and with an increase in the concentration of silver thiogermanate, the parameters of the crystal lattice increase.

Keywords: $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$, phase diagram, system, eutectic, solid solution, X-ray analysis

References

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishev V.T. Three-component chalcogenides based on copper and silver. Baku : Publishing House of BSU, 1993. 342 p.
2. Berger L.I. Semiconductor materials. CRC Press, 1996. 493 p.
3. Jin X., Zhang L., Jiang G., Liu W., Zhu C. High open-circuit voltage of ternary Cu_2GeS_3 thin film solar cells from combustion synthesized Cu-Ge alloy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V. 160. P. 319–327.

- Nagel A., Range K.J. Verbindungsbildung im System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$ // *Z. Naturforsch.* 1978. Bd. 33. P. 1461–1464.
- Parasyuk O.V., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Zaremba V.I., Pekhnyo V.I. Phase Relations in the Quasi-Binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{ZnS}$ and Quasi-Ternary $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}-\text{GeS}_2$ Systems and Crystal Structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 397. P. 85–94.
- Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Galgalovska O.P. The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{HgS}-\text{GeS}_2$ System at 670 K and the Crystal Structure of the $\text{Ag}_2\text{HgGeS}_4$ Compound // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 336. P. 213–217.
- Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Y.M., Piskach L.V., Olekseyuk I.D. The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{GeS}_2$ System: Phase Diagram, Glass-Formation Region and Crystal Structure of $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 500. P. 26–29.
- Kogut Y., Fedorchuk A., Zhibankov O., Romanyuk Y., Kityk I., Piskach L., Parasyuk O. Isothermal section of the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$ system at 300 K and the crystal structure of $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 4264–4267.
- Petkov K., Todorov R., Kozhuharova D., Tichy L., Cernoskova E., Ewen P.J.S. Changes in the physicochemical and optical properties of chalcogenide thin films from the system $\text{As}-\text{S}$ and $\text{As}-\text{S}-\text{Te}$ // *J. Mat. Sci.* 2004. V. 39. P. 961–968.
- Al-Ghamdi A.A. Optical band gap and optical constant in amorphous $\text{Se}_{96-x}\text{Te}_4\text{Ag}_x$ thin films // *Vacuum.* 2006. V. 80 (5). P. 400–405.
- Bindu K., Campos J., Nair M.T.S., Sanchez A., Nair P.K. Semiconducting AgSbSe_2 thin film and its application in a photovoltaic structure // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20 (6). P. 496–504.
- A.P. Caricato, M. De Sario, M. Fernandez, M. Ferrari, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, M. Montagna, F. Prudeniano, A. Jha. Chalcogenide glass thin film waveguides deposited by excimer laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* 2001. 632. P.208-209.
- E. Marquez., A.M. Bernal-Oliva., J.M. Gonzales-Leal., R. Pietro-Alcon., T. Wagner. Optical properties and structure of amorphous $(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})_{100-x}\text{Te}_x$ and $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{S}_x$ chalcogenide semiconducting alloy films deposited by vacuum thermal evaporation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. 39. P.1793.
- Z.S. El Mandouh, S.N. Salama. Some physical properties of evaporated thin films of antimony trisulfide // *J. Mat. Sci.* 1990. 25. P.1715.
- Q. Lu., H. Zeng., Z. Wang., X. Cao., L. Zhang. Design of Sb_2S_3 nanorod-bundles: imperfect oriented attachment // *Nanotechnology.* 2006. 17. P.2098
- Samsonov G.V., Drozdova S.V. Sulfides. M. : Metallurgy, 1972. 304 p.
- Bakhtiyar'y I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. $\text{Pb}-\text{Sb}-\text{S}$ ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2013. V. 58 (6). P. 728–733.
- Ugai Ya.A. Introduction to Semiconductor Chemistry. M. : Higher school, 1975. 302 p.
- Kohan O.P. Interaction in the systems $\text{Ag}_2\text{X}-\text{BiVX}_2$ ($\text{BiV} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$) and power spoluks : author. dis. ... cand. him. Sciences : 02.00.01. Uzhgorod, 1996. 21 p.
- Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // *Z. Kristallogr.* 1972. V. 135 (2). P. 308–315.
- Popolitov V.I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 // *Kristallografiya.* 1968. V. 14 (2). P. 545–548.
- Aliev O M., Asadov M M., Azhdarova D S., Mamedov Sh G., Ragimova V M. Polythermal Section $\text{FeSb}_3\text{S}_4-\text{FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{S}_3$ System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018. V. 63 (6). P. 833–836.
- Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M., Maksudova T.F., Mamedov Sh.H. 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 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solution // *Inorganic Materials.* 2018. V. 54 (12). P. 1199–1204.
- Zhibankov O., Parasyuk O., Fedorchuk A., Parasyuk O., Fedorchuk A. Crystalline structures with Ag_2SiS_3 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ and Ag_2SnS_3 // *Lviv Chemistry Reading.* 2007. Thesis add. L. 2007.H43.

25. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Olekseyuk I.D., Pekhnyo V.I. The quasi-ternary system $Ag_2S-CdS-GeS_2$ and the crystal structure of Ag_2CdGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 397 (1-2). P. 95–98.
26. Kawaguchi T. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich Ag-Ge-S films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 161–163.
27. Olekseyuk I.D., Kogut Yu.M., Fedorchuk A.O. Ag_2S-GeS_2 system and crystal structure Ag_2GeS_3 // *Nauk. visnik of Volinsky nat. un-tu im. Lesi Ukrainka.* 2010. V. 16. P. 25–33.
28. Moh G. Ore syntheses, phase equilibria studies and applications // *N. Jb. Miner. Abh.* 1980. V. 139. P. 113–154.
29. Salaeva Z.Yu., Movsum-zade A.A., Bagirov A.I., Skoroparov A.S. Ternary system Ag_2S-GeS_2-S // *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorgan. materials.* 1988. V. 33, № 5. P. 1262–1267.
30. Movsumzade A.A., Salaeva Z.Yu., Allazov M.R. Ternary system Ag–Ge–S // *Zh. inorgan. Chemistry.* 1989. V. 34, № 9. P. 2324–2330.
31. Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A.M., Guittard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent // *Mater. Res. Bul.* 1992. V. 27, № 11. P. 1355–1361.

Information about the authors:

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

Ismailova Rena Avazaga, PhD in Chemistry, Azerbaijan State Oil Academy (Baku, Azerbaijan).
Azhdarova Dilbar Samed, Doctor of Chemical Sciences, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru