

Научная статья

УДК 546(571.814.863.22)

doi: 10.17223/24135542/27/1

Квазибинарный разрез $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

Шарафат Гаджиага оглы Мамедов¹, Рена Авазага Исмаилова²,
Асиф Насиб оглы Мамедов³, Солтан Гашам Алиев⁴,
Гульнара Наил Абдуллаева⁵, Алмаз Гурбан Гурбанова⁶

^{1,3} Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

^{2,4,5,6} Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Азербайджан

³ Азербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан

¹ azzim@mail.ru

² renaismailova-10@mail.ru

³ asif.mammadov.47@mail.ru

⁴ saltan.aliyev@asoi.edu.az

⁵ gulnare-abdullayeva@rambler.ru

⁶ azzim@mail.ru

Аннотация. Тиостаннаты серебра являются перспективными неорганическими материалами, обладающими функциональными электрофизическими свойствами. Целью данной работы является исследование квазибинарного разреза $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ четырехкомпонентной системы Ag--Sn--Sb--S .

При синтезе использованы элементы по меньшей мере 99,99 мас. % чистоты. Синтез с участием легколетучего компонента, в данном случае серы, проводился визуально-комбинированным методом. Сплавы синтезировались из лигатур ампульным методом в вертикальной печи. Максимальная температура синтеза сплавов 1 140 К. Синтез продолжался 3 ч с применением механической мешалки при медленном охлаждении. Отжиг сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ происходил в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500–700 К в течение 300 ч. Отожженные образцы закаляли в холодной воде. Взаимодействие в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ изучали методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также определением плотности. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с использованием CuK_α -излучения (Ni-фильтр).

Комплексными методами физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгенофазовый, микроструктурный и определение плотности) изучены фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ и построена $T\text{--}x$ фазовая диаграмма. Показано, что система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ является квазибинарным сечением и относится к простому эвтектическому типу с ограниченными областями растворимости на основе исходных сульфидов. Координаты эвтектической точки: 25 мол. % Ag_8SnS_6 и $T = 650$ К.

Растворимость на основе Ag_8SnS_6 и Ag_3SbS_3 при эвтектической температуре простирается до 20 и 9 мол. % соответственно. С уменьшением температуры области твердых растворов сужаются и при 300 К составляют 17 и 7 мол. %. Твердые растворы на основе тиостаннатов (Ag_8SnS_6) кристаллизуются в ромбической

сингонии. С увеличением содержания Ag_3SbS_3 параметры ромбической решетки увеличиваются от $a = 15,298$, $b = 7,548$, $c = 10,699$ Å (для чистого Ag_8SnS_6) до $a = 15,315$, $b = 7,567$, $c = 10,716$ Å. Эти твердые растворы относятся к типу замещения.

Для расчета границы твердых растворов $(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{1-x}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_x$ использовали асимметричный вариант модели регулярных растворов, учитывающий температурно-концентрационную зависимость свободной энергии Гиббса растворов.

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

Для цитирования: Мамедов Ш.Г., Исмаилова Р.А., Мамедов А.Н., Алиев С.Г., Абдуллаева Г.Н., Гурбанова А.Г. Квазибинарный разрез $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 6–19. doi: 10.17223/24135542/27/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/27/1

Quasibinar section of $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

Sharafat H. Mammadov¹, Rena A. Ismailova², Asif N. Mammadov³,
Soltan G. Aliyev⁴, Soltan G. Abdullaeva⁵, Almaz G. Gurbanova⁶

^{1,3}*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M.F. Nagiyev
NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

^{2,4,5,6}*Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan*

³*Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan*

¹ *azxim@mail.ru*

² *renaismailova-10@mail.ru*

³ *asif.mammadov.47@mail.ru*

⁴ *soltan.aliyev@asoi.edu.az*

⁵ *gulnare-abdullaeva@rambler.ru*

⁶ *azxim@mail.ru*

Abstract. Silver thiostannates are promising inorganic materials with functional electrophysical properties. In connection with the search for promising new materials based on silver chalcogenides, the aim of this work is to study the quasibinary section $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ of the four-component Ag–Sn–Sb–S system.

Using complex methods of physicochemical analysis (differential thermal, X-ray phase, microstructural, microhardness measurement and density determination), phase equilibria in $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ systems were studied and their $T - x$ phase diagrams were constructed. It was shown that the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ system is a quasibinary section and belongs to a simple eutectic type with limited solubility regions based on the starting sulfides. The coordinates of the eutectic point: 25 mol.% Ag_8SnS_6 and $T = 650\text{K}$. The solubility based on Ag_8SnS_6 and Ag_3SbS_3 at eutectic temperature extends to 20 and 9 mol%, respectively. With decreasing temperature, solid solutions disintegrate and at 300K are 17 and 7 mol%. Solid solutions based on ternary sulfide Ag_8SnS_6 crystallize in rhombic synony. With an increase in the Ag_3SbS_3 content, the rhombic lattice parameters increase from $a = 15.298$, $b = 7.548$, $c = 10.699$ Å (for pure Ag_8SnS_6) to $a = 15.315$, $b = 7.567$, $c = 10.716$ Å. These solid solutions are of the type of substitution.

The boundaries of α (Ag_8SnS_6) and β (Ag_3SbS_3) solid solutions were refined using the temperature-concentration dependence of the Gibbs free energy in the framework of a modified version of the model of regularity.

Using the methods of physicochemical analysis (DTA, XRD, MSA) using thermodynamic calculations, a T-x phase diagram of the Ag_8SnS_6 - Ag_3SbS_3 system was constructed. It was found that the Ag_8SnS_6 - Ag_3SbS_3 section is of a simple eutectic type, with the coordinates of the eutectic point: 25 mol% Ag_8SnS_6 and 650 K. The formation of narrow regions of solid solutions based on the starting components has been established.

Keywords: phase diagram, system, eutectic, solid solution, X-ray analysis, Ag_2S - SnS_2 - Sb_2S_3

For citation: Mammadov, Sh.H., Ismailova, R.A., Mammadov, A.N., Aliyev, S.G., Abdullaeva, G.N., Gurbanova, A.G. Quasibinary section of Ag_8SnS_6 - Ag_3SbS_3 . *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 6–19. doi: 10.17223/24135542/27/1

Введение

Тиостаннаты серебра являются перспективными неорганическими материалами, обладающими функциональными электрофизическими свойствами [1–16]. В литературе имеются сведения об изученности боковых систем, составляющих квазитройную систему Ag_2S - SnS_2 - Sb_2S_3 . Авторы [17] установили существование трех соединений составов: Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 и $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$. Соединение Ag_8SnS_6 плавится конгруэнтно при 1 125 К и имеет две полиморфные формы. Переход высокотемпературной модификации в высокотемпературную осуществляется при температуре 444 К [18]. Низкотемпературная модификация Ag_8SnS_6 относится к ромбической структуре (пространственная группа $\text{Pmn}2_1$) с параметрами решетки: $a = 15,298$, $b = 7,548$, $c = 10,699 \text{ \AA}$ [19]. Высокотемпературная модификация Ag_8SnS_6 характеризуется кубической структурой (пространственная группа $F-43m$, $a = 10,850 \text{ \AA}$) [20].

Авторами [21] также были изучены системы Ag_2S - SnS_2 . Они определили, что в системах образуются соединения составов $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, Ag_8SnS_6 и Ag_2SnS_3 .

При исследовании системы Ag_2S - Sb_2S_3 в лабораторных условиях [22, 23] получено соединение Ag_3SbS_3 , встречающееся в природе в виде минерала пираргирит. По данным [23], этот разрез квазибинарный и образует два конгруэнтно-плавящихся соединения – AgSbS_2 и Ag_3SbS_3 . Последнее кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами $a = b = c = 7,092 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 101,077^\circ$ [24].

Соединение Ag_3SbS_3 имеет низкотемпературную-моноклинную (α , пиростильпнит) и высокотемпературную-тригональную модификации (β , пираргирит) [25]. Из обширного рентгеновского исследования [25] синтетического β и природного α образцов следует, что α и β полиморфны. Температура фазового превращения $(192 \pm 5)^\circ\text{C}$. Температура плавления синтетических образцов β – 486°C [26], 487°C [27] и 473°C [28]. Приведенные параметры решетки β - Ag_3SbS_3 ($a = 1,1058 \text{ нм}$, $b = 0,8698 \text{ нм}$) взяты из рентгеновского

исследования монокристаллов [28] и находятся в хорошем согласии с данными [29]. Структура $\alpha\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ с параметрами решетки ($a = 0,684$ нм, $b = 1,584$ нм, $c = 0,624$ нм, $\beta = 117.25^\circ$) была определена в работе [30] с помощью монокристалльной съемки природных образцов.

Авторы [31] определили, что разрез $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы Sn--Sb--S и при стехиометрическом отношении компонентов образуется соединение SnSb_2S_5 , плавящееся инконгруэнтно при 735 К.

В связи с поиском новых перспективных материалов на основе халькогенидов серебра целью данной работы является исследование квазибинарного разреза $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ четырехкомпонентной системы Ag--Sn--Sb--S .

Экспериментальная часть

При синтезе использованы элементы по меньшей мере 99,99 мас. % чистоты. Синтез с участием легколетучего компонента, в данном случае серы, проводился визуально-комбинированным методом [32]. Сплавы синтезировались из лигатур ампульным методом в вертикальной печи. Максимальная температура синтеза сплавов 1 140 К. Синтез продолжался 3 ч с применением механической мешалки при медленном охлаждении. Отжиг сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ проводили в вакуумированных и запаенных кварцевых ампулах при 500–700 К в течение 300 ч. Отожженные образцы закаляли в холодной воде [33–35]. Взаимодействие в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с использованием CuK_α -излучения (Ni-фильтр).

ДТА сплавов системы проводили на приборе НТР-73 со скоростью нагревания $10^\circ/\text{мин}$. Использовали калибровочные хромель-алюмелевые термпары, эталоном служил Al_2O_3 . При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3–8 вес. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,02–0,5 вес. %) + конц. H_2SO_4 , время травления – 20 с. МСА сплавов систем исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах.

Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ построена экспериментальными методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости и плотности) с привлечением термодинамических расчетов.

Результаты и обсуждение

Для изучения фазового равновесия в разрезе $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ синтезировали 12 образцов различных составов (табл. 1).

Из данных ДТА видно, что взаимодействие между соединениями Ag_8SnS_6 и Ag_3SbS_3 носит несложный характер. На кривых нагревания и охлаждения

имеется по два термических эффекта. Исследование микроструктуры сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ показало, что все они двухфазные, за исключением сплавов вблизи исходных компонентов (0–17 и 93–100 мол. % Ag_3SbS_3), которые являются твердыми растворами.

Таблица 1

Состав, результаты ДТА, плотности и микроструктуры сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

Состав, мол%		Термические эффекты, К	Плотность, г/см ³	Фазовый состав
Ag_8SnS_6	Ag_3SbS_3			
100	0,00	1 125	6,28	α (Ag_8SnS_6)
90	10	950; 1 100	6,23	α
80	20	720; 1 060	6,18	$\alpha + \beta$
70	30	650; 1 020	6,13	$\alpha + \beta$
60	40	650; 960	6,08	$\alpha + \beta$
50	50	650; 905	6,03	$\alpha + \beta$
40	60	650; 820	5,98	$\alpha + \beta$
30	70	650; 785	5,94	$\alpha + \beta$
25	75	650 (эвтектика)	5,92	$\alpha + \beta$
20	80	650; 680	5,89	$\alpha + \beta$
10	90	650; 720	5,84	$\alpha + \beta$
0,00	100	760	5,80	β (Ag_3SbS_3)

Результаты РФА сплавов исследуемой системы согласуются с данным МСА, ДТА и подтверждают существование твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 и Ag_3SbS_3 . Учитывая результаты МСА, ДТА, РФА и плотности, мы построили фазовую диаграмму системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ (рис. 1).

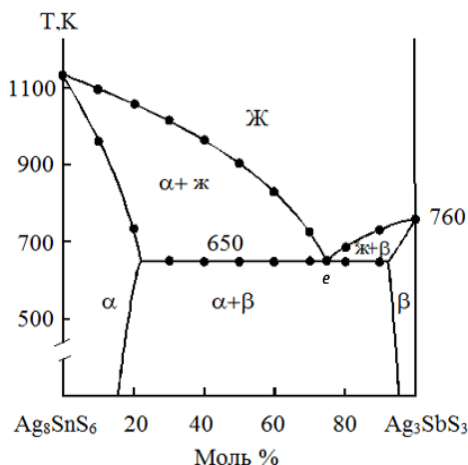
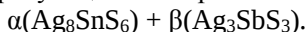


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

Установлено, что система является квазибинарной, ее диаграмма состояния относится к эвтектическому типу. Ликвидус системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз α и β , пересекающихся в точке e , характеризующей неинвариантное равновесие:



Координаты эвтектической точки e : состав 25 мол. % Ag_8SnS_6 , температура 650 К.

По данным МСА и рентгенофазового анализа, область твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 17 мол. % Ag_3SbS_3 при эвтектической температуре (650 К) до 20 мол. % Ag_3SbS_3 . Параметры кристаллической решетки твердых растворов изменяются в пределах: $a = 15,298\text{--}15,315$, $b = 7,548\text{--}7,567$, $c = 10,699\text{--}10,716$ Å (табл. 2). Область твердых растворов на основе Ag_3SbS_3 – 7 мол.% Ag_8SnS_6 . Как видно из табл. 2, с увеличением содержания Ag_3SbS_3 параметры ромбической решетки и область твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 увеличиваются.

Таблица 2

**Параметры кристаллической решетки твердых растворов
на основе Ag_8SnS_6 в системе $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$**

Состав, мол. % Ag_3SbS_3	Параметры решетки, Å	Пр. гр	Сингония
0	$a = 15,298; b = 7,548; c = 10,699$	Pmn2 ₁	Ромбическая
2	$a = 15,299; b = 7,549; c = 10,701$	Pmn2 ₁	Ромбическая
4	$a = 15,302; b = 7,552; c = 10,703$	Pmn2 ₁	Ромбическая
6	$a = 15,304; b = 7,555; c = 10,705$	Pmn2 ₁	Ромбическая
8	$a = 15,307; b = 7,557; c = 10,706$	Pmn2 ₁	Ромбическая
10	$a = 15,309; b = 7,560; c = 10,708$	Pmn2 ₁	Ромбическая
12	$a = 15,311; b = 7,563; c = 10,711$	Pmn2 ₁	Ромбическая
16	$a = 15,315; b = 7,567; c = 10,716$	Pmn2 ₁	Ромбическая

Современная электронная и космическая техника широко использует материалы со свойствами, которыми могут обладать только вещества, полученные из газовой фазы с участием химических транспортных реакций (ХТР). Поэтому после уточнения химического взаимодействия между компонентами в системе $(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{1-x}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_x$ мы приступили к получению монокристаллов из области твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 из газовой фазы методом ХТР. Для этого приготовили кварцевые ампулы длиной 18–20 см, диаметром 1,5 см. Поликристалл поместили в кварцевую ампулу, вакуумированную до 0,133 Па и запаляли. Затем ампулу в вакуумированном состоянии помещали в горизонтальную двухсекционную печь. Постоянство температуры поддерживали включением в электрическую схему лабораторных трансформаторов и стабилизаторов напряжения. Измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для выбора оптимального температурного режима было приготовлено двадцать ампул с веществами, которые погружали в печь для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 методом ХТР.

Установлено, что наилучший температурный режим для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 из газовой фазы – от 900 (T_1) до 1 000 К (T_2) –, концентрация $J_2 \sim 5$ мг/см³, продолжи-

тельность опыта 85 ч. Транспорт веществ в печи происходит в направлении к более холодной части ампулы.

Таблица 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Ag_8SnS_6

Состав монокристалла	T, K		Носитель $\sim 5 \text{ мг/см}^3$	Продолжительность, ч	Размер монокристаллов, мм^3
	T_1, K	T_2, K			
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,997}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,003}$	900	1 000	J_2	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,994}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,006}$	900	1 000	J_2	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,991}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,009}$	900	1 000	J_2	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,988}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,012}$	900	1 000	J_2	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,985}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,015}$	900	1 000	J_2	85	$2 \times 3 \times 0,5$

В табл. 3 приведен режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

Термодинамические расчеты

Границы твердых растворов на основе α (Ag_8SnS_6) и β (Ag_3SbS_3) уточняли с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса. Соединения Ag_8SnS_6 и Ag_3SbS_3 существенно отличаются по составу и кристаллографическим данным [19, 24]. Поэтому для термодинамических расчетов использовали модифицированный вариант модели регулярных растворов, учитывающий зависимость параметра смешения от состава и температуры по уравнению, которое успешно апробировано в [36–40]:

$$\Delta G_T^0 = [a + b(1-x)^2](1-x)x + RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое представляет энтальпию смешения твердых растворов в рамках асимметричного варианта модели регулярных растворов, второе – конфигурационную энтропию смешения твердых растворов в рамках модели немолькулярных соединений [41]. Результаты расчета по уравнению (1) применительно к системам $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ приведены на рис. 2.

Термодинамический анализ позволил уточнить границы твердых растворов в зависимости от температуры в фазовой диаграмме (см. рис. 1), исходя из того, что свободная энергия гетерогенной смеси $\alpha + \beta$ значительно меньше свободной энергии образования твердых растворов в рассматриваемой концентрационной области (см. рис. 2). Аналитические зависимости свободной энергии смешения Гиббса от состава для твердых растворов $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ в подписях к рис. 2 приведены в виде, в который используются в компьютерной программе. Расчеты выполнены с помощью программы OriginLab 2018.

Твердые растворы, подвергающиеся газотранспортному процессу, кристаллизуются из жидкой фазы. Поэтому мы проанализировали взаимосвязь между координатами равновесных фаз и кинетических параметров кристаллизации. Если молярная доля компонента в жидкой фазе на поверхности раздела жидкость–твердая фаза равна x_i^l , то скорость, с которой

вещество оставляет жидкость и переходит в твердую фазу, будет $v_i^l = k_i^l x_i^l$, а скорость процесса перехода из твердой фазы в жидкую составит $v_i^s = k_i^s x_i^s$ [28]. В условиях равенства $k_i^l x_i^l = k_i^s x_i^s$. Из этого соотношения следует

$$\eta = x_i^l / x_i^s = k_i^s / k_i^l \quad (2)$$

x_i^l и x_i^s – мольные доли Ag_3SbS_3 в равновесных жидком и твердом растворах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ соответственно; k_i^l – константа скорости перехода вещества i из жидкой фазы в твердую; k_i^s – константа скорости перехода вещества i из твердой фазы в жидкую; η – коэффициент распределения этого компонента в равновесных жидкой и твердой фазах.

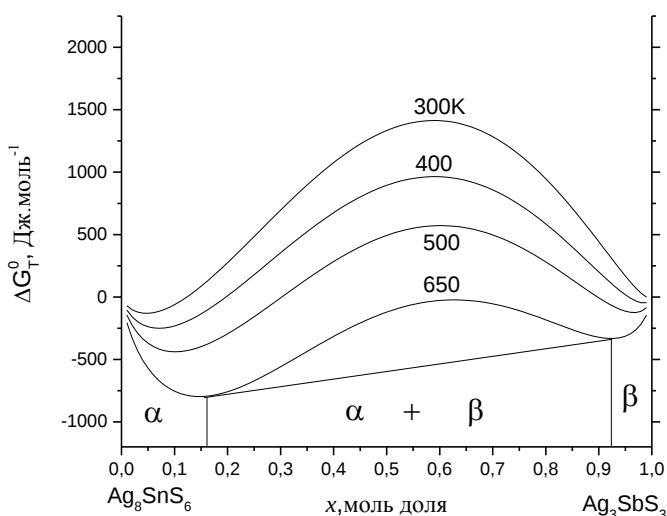


Рис. 2. Зависимости свободной энергии смешения Гиббса сплавов $(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{1-x}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_x$ от состава при температурах (K) 300 (1), 400 (2), 500 (3), 650(4):

- 1: $(14000-7000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*300*x*\ln(x)+8.314*300*(1-x)*\ln(1-x)$
- 2: $(14300-6000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*400*x*\ln(x)+8.314*400*(1-x)*\ln(1-x)$
- 3: $(15000-6000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*500*x*\ln(x)+8.314*500*(1-x)*\ln(1-x)$
- 4: $(16000-6000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*650*x*\ln(x)+8.314*650*(1-x)*\ln(1-x)$

Следует отметить, что по фазовой диаграмме можно определить не абсолютные значения констант скоростей, а их отношение, выраженное через коэффициент распределения. Расчеты на основе координат фазовой диаграммы показали, что значения коэффициента распределения вещества i в равновесных жидких и твердых растворах изменялись в пределах $\eta = 1,05\text{--}1,15$.

Следовательно, константы скоростей перехода вещества из жидкой фазы в твердую фазу и из твердой фазы в жидкую соизмеримы, что обосновывает использование метода выращивания монокристаллов твердых растворов $(1-x)\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}(x)\text{Ag}_3\text{SbS}_3$.

Выводы

1. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) с использованием термодинамических расчетов построена T - x фазовая диаграмма системы Ag_8SnS_6 - Ag_3SbS_3 . Установлено, что разрез Ag_8SnS_6 - Ag_3SbS_3 относится к простому эвтектическому типу с координатами эвтектической точки: 25 мол. % Ag_8SnS_6 и 650 К. Установлено образование узких областей твердых растворов на основе исходных компонентов.

2. Границы твердых растворов при 300 К соответствуют 17 мол. % Ag_3SbS_3 (со стороны Ag_8SnS_6) и 7 мол. % Ag_2SnS_3 (со стороны Ag_3SbS_3). Для определения границ твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 и Ag_3SbS_3 , различающихся по составу и кристаллографическим данным, использован асимметричный вариант модели регулярных растворов. Для выбора состава твердых растворов и определения условий выращивания монокристаллов использовано уравнение, связывающее координаты фазовой диаграммы и кинетические параметры кристаллизации. Выявлено, что константы скоростей перехода вещества из жидкой фазы в твердую фазу и из твердой фазы в жидкую соизмеримы, что обосновывает использование метода выращивания монокристаллов твердых растворов $(1-x)\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ -(x) Ag_3SbS_3 .

Список источников

1. Babanly M.B, Yusibov Y.A., Abishev V.T. Ternary chalcogenides based on copper and silver. BSU Publ., 1993. 342 p.
2. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of the Ag-Zn-Sn-S quaternary photoelectrodes using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications // Thin Solid Films. 2014. Vol. 558. P. 289–293. doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.046
3. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the Ag_2S - Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 system // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
4. Bin Li, Yi Xie, Jiaxing Huang, Huilan Su, Yitai Qian. Synthesis and Characterization of Ternary Chalcogenides Ag_8SnE_6 (E S, Se) // Journal of Solid State Chemistry. 2000. Vol. 149. P. 338–340. doi: 10.1006/jssc.1999.8537
5. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of chemical bath synthesized ternary Ag_8SnS_6 thin films as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell // Journal of Power Sources. 2015. Vol. 275. P. 750–759. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.045
6. Almessiere M.A., Al-Otaibi A.L., Ben Assaker I., Ghrib T., Chtourou R. Electrodeposited and characterization of Ag-Sn-S semiconductor thin films // Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. Vol. 40. P. 267–275. doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.003
7. Mykolaychuk O.G., Moroz N.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.E. Electrical Conductivity of Ag_8SnS_6 - Ag_2SnS_3 - AgBr Alloys // J. Inorganic Materials. 2010. Vol. 46, № 7. P. 707–710. doi: 10.1134/S0020168510070034
8. Parasyuk O.V., Chyuhrij S.I., Bozhko V.V., Piskach L.V. 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. Vol. 399. P. 32–37.
9. Belandria E., Fernandez B.J. Temperature dependence of the optical absorption of the ternary compound Ag_2SnS_3 // Jpn. J. App. Phys. 2000. Vol. 39. P. 293–295.
10. Ghrib T., Al-Otaibi A.L., Almessiere M.A., Ben Assaker I., Chtourou R. High Thermoelectric Figure of Merit of Ag_8SnS_6 Component Prepared by Electrodeposition Technique // Chin. Phys. Lett. 2015. Vol. 32, № 12. Art. 127402.

11. Liangzheng Zhu, Yafeng Xu, Haiying Zheng, Guozhen Liu, Xiaoxiao Xu, Xu Pan, Songyuan Dai. Application of facile solution-processed ternary sulfide Ag_8SnS_6 as light absorber in thin film solar cells // *Sci China Mater* 2018. Vol. 61, № 12. P. 1549–1556. doi: 10.1007/s40843-018-9272-3
12. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S--Ag}_8\text{GeS}_6\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$ system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
13. Huseynov G.M., Imanov H.A., Cafali M.M., Ibrahimova L.N. Investigation of synthesis and thermodynamic properties of silver thioannates in water and ethylen glycol condition // *European Journal of Natural History*. 2018. Vol. 4. P. 17–22.
14. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G. AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 absorber materials for photovoltaic applications // *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 181. P. 415–421. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077
15. Ruonan Yin, Cong Hu, Binghua Lei, Shilie Pan, Zhihua Yang. Lone Pair Effects on Ternary Infrared Nonlinear Optical Materials // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21 (9). P. 5142–5147. doi: 10.1039/C8CP07894G
16. Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic, Ming-Way Lee. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap // *RSC Adv*. 2018. № 8. P. 39470–39476. doi: 10.1039/c8ra08734b
17. Kokhan O.P. The Interactions in $\text{Ag}_2\text{X--BIVX}_2$ (BIV – Si, Ge, Sn; X – S, Se) Systems and the Properties of Compounds : Doctoral Thesis. Uzhgorod, 1996.
18. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2$ pseudo binaryjoin // *Neues Jahrb. Mineral, Abh.* 1989. Vol. 160. P. 33–36.
19. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite) // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1978. P. 269–272.
20. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. № 6. P. 2263–2275.
21. Kitazawa H., Kitakeze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag–Sn–S system // *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*. 1985. № 19.
22. Ковалева И.С., Попова Л.Д., Гендлер Ф.М., Лужная Н.П. Области существования прустита и пираргирита в тройных системах // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1970. № 6 (7). С. 1345–1346.
23. Keighin C.W., Honea R.M. The System Ag–Sb–S from 600°C to 200°C // *Mineralium Deposita*. 1969. № 4. P. 153–171.
24. Pyrostilpnite Ag_3SbS_3 // 2001–2005 Mineral Data Publishing, version 1. URL: materialsproject.org/materials/mp-4515
25. Chang L.L.Y. Chang Dimorphic relations in Ag_3SbS_3 // *Amer. Mineral.* 1963. Vol. 48. P. 429–432.
26. Hall H.T. The systems Ag–Sb–S, Ag–As–S, and Ag–Bi–S: Phase relations and mineralogical significance : Ph.D. thesis. Brown University, 1966. 172 p.
27. Попова Л.Д., Воинова Л.Г., Лужная Н.П., Ковалева И.С., Базакуца В.А. О некоторых свойствах синтетического пираргирита Ag_3SbS_3 // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1971. № 7. P. 317–318.
28. Golovey M.I., Gurzan M.I., Olexeyuk I.D., Rez I.S., Voroshilov Yu.V., Roman I.Yu. Preparation and Some Physical-Chemical Properties of Synthetic Pyrarгыrite Single Crystals // *Krist. Tech.* 1973. № 8. P. 453–456.
29. Буцко Н.И. Исследования некоторых свойств сурьмяного сульфида серебра // *Украинский физический журнал*. 1964. № 9. С. 686–688.
30. Kutoglu A. The Structure of Pyrostilpnite (Feuerblende), Ag_3SbS_3 // *N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatsh.* 1968. № 10. P. 145–160.
31. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А. Исследование тройной системы Sn–Sb–S по разрезу $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ // *ДАН АзССР*. 1987. № 1. С. 27–31.

32. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н., Сафаров М.Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера // Журнал неорганических материалов. 1967. Т. 3, № 3. С. 479–484.
33. Рзагулуев В.А., Керимли О.Ш., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Алиев О.М. Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21, № 4. С. 544–551. doi: 10.17308/kcmf.2019.21/2365
34. Мамедов Ш.Г. Исследование квазитройной системы $\text{FeS--Ga}_2\text{S}_3\text{--Ag}_2\text{S}$ по разрезу $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{--AgGaS}_2$ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22, № 2. Р. 232–237. doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2835
35. Исмаилова Р.А., Алиев С.Г., Абдуллаева Г.Н., Гурбанова А.Г., Садыгова М.Ю., Мамедов Ш.Г. Квазибинарный разрез $\text{AgGaS}_2\text{--AgSbS}_2$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, вып. 10. С. 11–16.
36. Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S., Babanly M.B. Phase Boundaries of the $(\text{YbTe})_x(\text{PbTe})_{1-x}$ and $(\text{YbTe})_x(\text{SnTe})_{1-x}$ Solid Solution Series // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52, № 6. P. 543–545. doi: 10.1134/S002016851606008X
37. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition- and Temperature-Dependent Thermodynamic Properties of the Cd, Ge||Se, Te System, Containing $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ Solid Solutions // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52, № 9. P. 876–885. DOI: 10.1134/S0020168516090016
38. Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Ibragimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M.B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag--Ge--Se System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Т. 62, № 9. P. 1223–1233. doi: 10.1134/S0036023617090182
39. Gurbanov G.R., Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B., Mamedov A. The $\text{PbSb}_2\text{Se}_4\text{--Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ Section of the $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--Bi}_2\text{Se}_3$ Quasi-Ternary System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62, № 12. P. 1659–1664. doi: 10.1134/S0036023617120099
40. Полупроводники / под ред. Н.Б. Хеннея; пер. с англ. под ред. Б.Ф. Ормонта. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 667 с.
41. Мамедов А.Н. Термодинамика систем с немолекулярными соединениями: расчет и аппроксимация термодинамических функций и фазовых диаграмм. LAP, 2015. 124 с.

References

1. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Abishev V.T. Ternary chalcogenides based on copper and silver. BSU Publ. 1993. 342 p.
2. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of the Ag--Zn--Sn--S quaternary photoelectrodes using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications. *Thin Solid Films*. 2014. V. 558. P. 289–293. doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.046
3. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S--Ag}_8\text{GeS}_6\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
4. Bin Li, Yi Xie, Jiaxing Huang, Huilan Su, Yitai Qian. Synthesis and Characterization of Ternary Chalcogenides Ag_8SnE_6 (E S, Se). *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. V. 149. P. 338–340. doi: 10.1006/jssc.1999.8537
5. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of chemical bath synthesized ternary $\text{Ag}_2\text{S--Sn--S}$ thin films as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell. *Journal of Power Sources*. 2015. V. 275. P. 750–759. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.045
6. Almessiere M.A., Al-Otaibi A.L., Ben Assaker I., Ghrib T., Chtourou R. Electrodeposited and characterization of Ag--Sn--S semiconductor thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. V. 40. P. 267–275. doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.003
7. Mykolaychuk O.G., Moroz N.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.E. Electrical Conductivity of $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgBr}$ Alloys. *J. Inorganic Materials*. 2010. V. 46. № 7. P. 707–710. doi: 10.1134/S0020168510070034

8. Parasyuk O.V., Chyhurij S.I., Bozhko V.V., Piskach L.V. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{S}\text{--HgS}\text{--SnS}_2$ system and single crystal preparation, crystal structure, and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$. *J. Alloys and Compounds*. 2005. V. 399. P. 32–37.
9. Belandria E., Fernandez B.J. Temperature dependence of the optical absorption of the ternary compound Ag_2SnS_3 . *Jpn. J. App. Phys.* 2000. V. 39. P. 293–295.
10. Ghrib T., Al-Otaibi A.L., Almessiere M.A., Ben Assaker I., Chtourou R. High Thermoelectric Figure of Merit of Ag_8SnS_6 Component Prepared by Electrodeposition Technique. *Chin. Phys. Lett.* 2015. V. 32. № 12. 127402.
11. Liangzheng Zhu, Yafeng Xu, Haiying Zheng, Guozhen Liu, Xiaoxiao Xu, Xu Pan, Songyuan Dai. Application of facile solution-processed ternary sulfide Ag_8SnS_6 as light absorber in thin film solar cells. *Sci China Mater.* 2018. V. 61. № 12. P. 1549–1556. doi: 10.1007/s40843-018-9272-3
12. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S}\text{--Ag}_8\text{GeS}_6\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$ system. *Journal of Alloys and Compounds* 2014. V. 611. P.395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
13. Huseynov G.M., Imanov H.A., Cafali M.M., Ibrahimova L.N. Investigation of synthesis and thermodynamic properties of silver thioannates in water and ethylen glycol condition. *European journal of natural history*. 2018. V. 4. P. 17–22.
14. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G. AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 absorber materials for photovoltaic applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. V. 181. P. 415–421. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077
15. Ruonan Yin, Cong Hu, Binghua Lei, Shilie Pan, Zhihua Yang. Lone Pair Effects on Ternary Infrared Nonlinear Optical Materials // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21(9). P. 5142–5147. doi: 10.1039/C8CP07894G
16. Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic, Ming-Way Lee. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap // *RSC Adv.* 2018. № 8. P. 39470–39476. doi: 10.1039/c8ra08734b
17. Kokhan O.P. The Interactions in $\text{Ag}_2\text{X}\text{--BIVX}_2$ (BIV – Si, Ge, Sn; X – S, Se) Systems and the Properties of Compounds, Doctoral Thesis. Uzhgorod: Uzhgorod State Univ. 1996.
18. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S}\text{--SnS}_2$ pseudo binaryjoin. *Neues Jahrb. mineral, Abh.* 1989. V. 160. P. 33–36.
19. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1978. P. 269–272.
20. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. № 6. P. 2263–2275.
21. Kitazawa H., Kitakeze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag–Sn–S system. *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*. 1985. № 19.
22. Kovaleva I.S., Popova L.D., Gendler F.M., Luzhnaya N.P. Areas of existence of proustite and pyrrargyrite in ternary systems. *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorganic materials*. 1970. V. 6. № 7. P. 1345–1346.
23. Keighin C.W., Honea R.M. The System Ag–Sb–S from 600°C to 200°C. *Mineralium Deposita*. 1969. № 4. P. 153–171.
24. Pyrostilpnite Ag_3SbS_3 . 2001–2005 Mineral Data Publishing, version 1. URL: materialsproject.org/materials/mp-4515
25. Chang L.L.Y. Chang Dimorphic relations in Ag_3SbS_3 . *Amer. Mineral.* 1963. V. 48. P. 429–432.
26. Hall H.T. The systems Ag–Sb–S, Ag–As–S, and Ag–Bi–S: Phase relations and mineralogical significance. Ph.D. thesis. Brown University. 1966. 172 p.
27. Popova L.D., Voinova L.G., Luzhnaya N.P., Kovaleva I.S., Bazakuts V.A. About some properties of synthetic pyrrargyrite Ag_3SbS_3 . *Izvestiya AN SSSR, Inorganic materials*. 1971. № 7. P. 317–318.
28. Golovey M.I., Gurzan M.I., Olexeyuk I.D., Rez I.S., Voroshilov Yu.V., Roman I.Yu. Preparation and Some Physical-Chemical Properties of Synthetic Pyrrargyrite Single Crystals. *Krist. Tech.* 1973. № 8. P. 453–456.

29. Butsko N.I. Research on some properties of antimony silver sulfide. *Ukraine. physical journal*. 1964. № 9. P. 686–688.
30. Kutoglu A. The Structure of Pyrostilpnite (Feuerblende), Ag_3SbS_3 . *N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatsh.* 1968. № 10. P. 145–160.
31. Rustamov P.G., Kurbanova R.D., Movsumzade A.A. Study of the Sn-Sb-S ternary system along the SnS_2 - Sb_2S_3 section. *DAN AzSSR*. 1987. № 1. P. 27–31.
32. Rustamov P.G., Mardahaev B.N., Safarov M.G. Study of the state diagram of the gallium-sulfur system. *J. Neorgan. Mat.* 1967. V. 3. № 3. P. 479–484.
33. Rzaguluev V.A., Kerimli O.Sh., Azhdarova D.S., Mammadov Sh.H., Aliev O.M. Phase equilibria in the Ag_8SnS_6 - Cu_2SnS_3 and Ag_2SnS_3 - $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ systems. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznyegranitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2019. V. 21. № 4. P. 544–551. doi: 10.17308/kcmf.2019.21/2365
34. Mamedov Sh.H. The study of the quasi-triple system FeS - Ga_2S_3 - Ag_2S by a FeGa_2S_4 - Ag-GaS_2 section. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020. V. 22. № 2. P. 232–237. doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2835
35. Ismailova R.A., Aliyev S.G., Abdullaeva G.N., Gurbanova A.G., Sadigova M.Yu., Mammadov Sh.H. Quasibinary section of AgGaS_2 - AgSbS_2 . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J.Chem. & Chem. Tech.]*. 2020. V. 63. № 10. P. 11–16.
36. Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S., Babanly M.B. Phase Boundaries of the $(\text{YbTe})_x(\text{PbTe})_{1-x}$ and $(\text{YbTe})_x(\text{SnTe})_{1-x}$ Solid Solution Series. *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. № 6. P. 543–545. doi: 10.1134/S002016851606008X
37. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition- and Temperature-Dependent Thermodynamic Properties of the Cd, Ge||Se, Te System, Containing $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ Solid Solutions. *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. № 9. P. 876–885. doi: 10.1134/S0020168516090016
38. Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Ibragimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M.B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag-Ge-Se System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. T. 62. № 9. P. 1223–1233. doi: 10.1134/S0036023617090182
39. Gurbanov G.R., Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B., Mamedov A. The PbSb_2Se_4 - $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ Section of the Sb_2Se_3 - PbSe - Bi_2Se_3 Quasi-Ternary System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. V. 62. № 12. P. 1659–1664. doi: 10.1134/S0036023617120099
40. *Semiconductors* / ed. by N.B. Henney. Translation from English E.F. Ormont. Ed. IL, Moscow. 1962. 667 p.
41. Mamedov A.N. Thermodynamics of systems with non-molecular compounds: calculation and approximation of thermodynamic functions and phase diagrams. LAP, 2015. 124 p.

Сведения об авторах:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы – д-р PhD по химии, доцент, ст. науч. сотр., Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан. E-mail: azxim@mail.ru. ORCIDiD: 0000-0002-1624-7345

Исмаилова Рена Авазага – канд. хим. наук, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: renaismailova-10@mail.ru

Мамедов Асиф Насиб оглы – д-р хим. наук, профессор, руководитель лаборатории, Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан. E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Алиев Солтан Гашам – канд. хим. наук, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: saltan.aliyev@asoi.edu.az

Абдуллаева Гульнара Наил – канд. хим. наук, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: gulnare-abdullayeva@rambler.ru

Гурбанова Алмаз Гурбан – Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: azzim@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Mammadov Sharafat H. – PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M.F. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan. E-mail: azzim@mail.ru. ORCIDiD: 0000-0002-1624-7345

Ismailova Rena A. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: renaismailova-10@mail.ru

Mammadov Asif N. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, hand. lab., Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M.F. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan. E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Aliyev Soltan G. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: saltan.aliyev@asoi.edu.az

Abdullayeva Gulnara N. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: gulnare-abdullayeva@rambler.ru

Gurbanova Almaz G. – Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: azzim@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 11.03.2022; принята к публикации 09.09.2022

The article was submitted 11.03.2022; accepted for publication 09.09.2022