

## ХІМІЯ

УДК 544.[344+228]:546.[56+29+289]’22

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-3-1>**Орися БЕРЕЗНЮК***аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025***ORCID:** 0009-0004-9191-0516**Людмила ПИСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**Бібліографічний опис статті:** Березнюк, О., Піскач, Л. (2023). Взаємодія в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 3–12, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-3-1>

**ВЗАЄМОДІЯ В КВАЗИПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$** 

Встановлено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  між бінарними та тернарними сполуками, що утворюються на відповідних обмежуючих квазібінарних перерізах. Дослідження проводилося з використанням рентгенофазового, мікроструктурного та диференційно-термічного методів аналізу.

Фазові рівноваги в системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К представлені ізотермічним перерізом. Для системи характерна взаємодія фаз із утворенням твердих розчинів  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  в межах 5-10 мол. % при 570 К на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  відповідно. У системі існує вісім однофазних полів (твердих розчинів  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  відповідно та сполук  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{CuSbS}_2$ ), між якими знаходиться тринадцять двофазних рівноваг; з яких вісім – на обмежуючих сторонах:  $\alpha' - \gamma$ ,  $\gamma - \text{CuSbS}_2$ ,  $\text{CuSbS}_2 - \beta$ ,  $\alpha' - \delta$ ,  $\delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \epsilon$ ,  $\epsilon - \text{GeS}_2$  та  $\beta - \text{GeS}_2$  та п'ять – всередині квазіпотрійної системи:  $\gamma - \delta$ ,  $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\gamma - \epsilon$ ,  $\text{CuSbS}_2 - \epsilon$ ,  $\beta - \epsilon$ , які поділяють концентраційний трикутник на шість трифазних областей:  $\alpha' - \gamma - \delta$ ,  $\gamma - \delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \epsilon$ ,  $\text{CuSbS}_2 - \gamma - \epsilon$ ,  $\beta - \text{CuSbS}_2 - \epsilon$ ,  $\beta - \epsilon - \text{GeS}_2$ . Не підтверджено існування сполуки  $\text{CuSb}_3\text{S}_8$ . Побудовано діаграми стану систем  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$  та  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , які є евтектичного типу з кристалізацією твердих розчинів на основі  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . В системі  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  координати евтектичної точки складають 35 мол. %  $\text{GeS}_2$  при 747 К ( $L \leftrightarrow \beta + \text{GeS}_2$ ), зразки з вмістом 10-60 мол. %  $\text{GeS}_2$  за даних умов одержання є склою чи склокристалами; в системі  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - 7$  мол. %  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  при 820 К ( $L \leftrightarrow \gamma' + \epsilon$ ), при 760 К протікає перитектоїдний процес, пов'язаний із поліморфізмом  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  ( $\gamma' + \epsilon \leftrightarrow \gamma$ ); в системі  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - 18$  мол. %  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  при 710 К ( $L \leftrightarrow \beta + \epsilon$ ).

**Ключові слова:** рентгенофазовий аналіз; диференційно-термічний аналіз; мікроструктурний аналіз; ізотермічні перерізи; фазові діаграми; евтектична взаємодія.

**Orysia BEREZNYUK***Graduate Student, Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Ukraine, 43025***ORCID:** 0009-0004-9191-0516**Lyudmyla PISKACH***PhD in Chemistry, Professor, Department inorganic and physical chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Ukraine, 43025***ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Berезnyuk, O., Piskach, L. (2023). Vzayemodija v kvazipotriinij systemi  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  [Interaction of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 3–12, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-3-1>

INTERACTIONS IN THE QUASI-TERNARY SYSTEM  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ 

Phase equilibria between binary and ternary compounds that form at the respective boundary quasi-binary sections of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  were investigated. The study employed X-ray phase, microstructural and differential thermal analysis methods.

Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  system at 500 K are represented by the isothermal section. The system is characterized by the interaction of phases with the formation of solid solution ranges  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  of  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , respectively, extending 5-10 mol. % at 570 K. The section features eight single-phase fields (solid solution ranges:  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  of  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , respectively, and compounds  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  and  $\text{CuSbS}_2$ ) that are separated by thirteen two-phase equilibria of which eight are at the bounding side systems ( $\alpha'-\gamma$ ,  $\gamma-\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{CuSbS}_2-\beta$ ,  $\alpha'-\delta$ ,  $\delta-\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4-\varepsilon$ ,  $\varepsilon-\text{GeS}_2$ , and  $\beta-\text{GeS}_2$ ) and five inside the quasi-ternary system ( $\gamma-\delta$ ,  $\gamma-\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\gamma-\varepsilon$ ,  $\text{CuSbS}_2-\varepsilon$ ,  $\beta-\varepsilon$ ) that split the concentration triangle into 6 three-phase regions:  $\alpha'-\gamma-\delta$ ,  $\gamma-\delta-\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\gamma-\text{Cu}_4\text{GeS}_4-\varepsilon$ ,  $\text{CuSbS}_2-\gamma-\varepsilon$ ,  $\beta-\text{CuSbS}_2-\varepsilon$ ,  $\beta-\varepsilon-\text{GeS}_2$ . The existence of the  $\text{CuSb}_2\text{S}_5$  compound was not confirmed. Phase diagrams of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , and  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  systems were investigated; these are of the eutectic type with the crystallization of solid solution ranges of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ , and  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . The coordinates of the eutectic point in the  $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  system are 35 mol. %  $\text{GeS}_2$  at 747 K ( $L \leftrightarrow \beta + \text{GeS}_2$ ). The samples with 10-60 mol. %  $\text{GeS}_2$  content under these conditions are glass or ceramic-glass. The eutectic point in the  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  system lies at 7 mol. %  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  at 820 K ( $L \leftrightarrow \gamma' + \varepsilon$ ), with the peritectoid process at 760 K related to the polymorphous transition of  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  ( $\gamma' + \varepsilon \leftrightarrow \gamma$ ). The eutectic in the  $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  system is at 18 mol. %  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  at 710 K ( $L \leftrightarrow \beta + \varepsilon$ ).

**Key words:** X-ray phase analysis; differential thermal analysis; microstructural analysis; isothermal sections; phase diagrams; eutectic interaction.

## 1. Вступ

Вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах за участю складних речовин, встановлення меж існування твердих розчинів на їх основі, виявлення нових сполук є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії між халькогенідами. Важливе місце займають системи типу  $A^I_2S - B^{IV}S_2 - C^V_2S_3$ , де  $A^I - \text{Cu}, \text{Ag}; B^{IV} - \text{Ge}, \text{Sn}; C^V - \text{As}, \text{Sb}$ .

Особливий інтерес викликають фази, які мають шарувату структуру, оскільки, володіють специфічними фізико-хімічними властивостями. Частина таких сполук утворюється в бінарних системах  $\{\text{Cu}, \text{Ag}\} - \text{S}$ ,  $\{\text{Ge}, \text{Sn}\} - \text{S}$ ,  $\{\text{P}, \text{As}, \text{Sb}\} - \text{S}$  і є вихідними компонентами досліджуваних квазіпотрійних систем.

Купрум (I) халькогеніди – перспективні термоелектричні та суперіонні матеріали. Наявність вакансій в підгратці купруму призводить до появи акцепторних рівнів, що зумовлює р-тип провідності в сполуках  $\text{Cu}_2-x\text{Xal}$ . (Погодін, 2011). Купрум (I) сульфід  $\text{Cu}_2\text{S}$  є перспективним матеріалом для перетворення сонячної енергії завдяки своїм відповідним оптичним властивостям. Його можна використовувати як фотокатод для фотоелектрохімічного розщеплення води.  $\text{Cu}_2\text{S}$  також може утворювати гетеропереходи з іншими матеріалами, що призводить до нових фізичних властивостей (Zhang, 2023).

Сполуки  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і  $\text{GeS}_2$ , які є вихідними компонентами досліджуваної системи, утворюються у відповідних бінарних системах і воло-

діють конгруентним характером плавлення при 1403 (Марчук, 2019), 823 (Aliev, 2015) і 1113 K (Bletska, 2005).

Бінарна фаза  $\text{Cu}_2\text{S}$  має три поліморфні модифікації: орторомбічна ( $\alpha-\text{Cu}_2\text{S}$  стійка до температури 376,5 K), гексагональна ( $\beta-\text{Cu}_2\text{S}$  стійка в інтервалі температур 376,5-708 K) і кубічна ( $\gamma-\text{Cu}_2\text{S}$ , яка існує в температурному інтервалі 708-1403 K) (Марчук, 2019). В  $\text{Cu}_2\text{S}$  відбувається зміна механізму провідності при переході від однієї модифікації до іншої. Так,  $\alpha$ - та  $\gamma-\text{Cu}_2\text{S}$  поведуть себе як напівпровідники р-типу, в яких провідність зростає з температурою. У  $\beta-\text{Cu}_2\text{S}$  частково проявляється іонна провідність. Кристалографічні параметри всіх модифікацій  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  та двох модифікацій  $\text{GeS}_2$  наведені в табл. 1.

Особливістю систем  $A^I - B^{IV} - S$  ( $A^I - \text{Cu}, \text{Ag}; B^{IV} - \text{Ge}, \text{Sn}$ ) є утворення ізоформульних потрійних сполук  $A^I_8B^{IV}S_6$  та  $A^I_2B^{IV}S_3$ . Ці сполуки привернули увагу завдяки своїм оптичним та електричним властивостям з урахуванням можливості їх використання в якості напівпровідників, нелінійних оптичних матеріалів, функціональних матеріалів електронної техніки та фотоелектричних елементів (Бабанлы, 1993; Hasaka, 1997; Reshak, 2012; Kim, 2013; Ahluwalia, 2017).

Складні халькогеніди Купруму (I) володіють цінними термо- та фотоелектричними властивостями, завдяки яким знайшли застосування як екологічно чисті термоелектричні матеріали

Таблиця 1

**Кристалографічні характеристики бінарних сполук**

Сполука		$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$
ПГ		$P2_1/c$	$P6_3/mmc$	$Fm-3m$
Сингонія		моноклінна	гексагональна	кубічна
СП		mP144	hP16	cF44
Параметри гратки	Лінійні, нм	$a$	1,5246	0,349
		$b$	1,1884	...
		$c$	1,3494	0,668
	Кутові		$\beta=116,35^\circ$	...
Література		(Evans, 1979)	(Марчук, 2019)	
Сполука		$BTM\text{-GeS}_2$	$HTM\text{-GeS}_2$	$Sb_2S_3$
ПГ		$P2_1/c$	$Pc$	$Pnma$
Сингонія		моноклінна		тригональна
СП		mP36	mP36	oP20
Параметри гратки	Лінійні, нм	$a$	1,1311	0,6875
		$b$	0,3836	2,255
		$c$	1,1229	0,6809
	Кутові		$\beta=90,88^\circ$	...
Література		(Dittmar, 1975)	(Dittmar, 1976)	(Bayliss, 1972)

(Abbasova, 2017). Крім того, мають іонно-електронну провідність, що дає можливість використання їх в якості фотоелектродних матеріалів, електрохімічних перетворювачів сонячної енергії, іонізаторів тощо (Onoda, 1999; Ishii, 2000; Ahluwalia, 2017).

Квазібінарний переріз  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  досліджували ряд авторів (Bagheri, 2014; Fiorentini, 1962; Khanafer, 1873; Кохан, 1996; Alverdiyev, 2019). Проте, існують протиріччя в отриманих результатах. В усіх роботах підтверджується існування двох сполук  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  (аналог мінералу купродіту) та  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , однак спосіб їх утворення різний. Останні дослідження фазових рівноваг (Alverdiyev, 2019) (рис. 1.4, а) підтверджують наявність сполук  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  (плавиться інконгруентно при 1253 К) та  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (плавиться конгруентно при 1215 К), а існування сполук  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ , що зазначені в (Ishii, 2000; Chen, 1999) – заперечують. Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  подано в табл. 2.

Дослідженню фазових рівноваг і властивостей проміжних фаз, що утворюються в системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  присвячено значна кількість досліджень, огляд по яких проведено в (Pescerillo, 2019), де за результатами в (Bryndzia, 1988) представлена діаграма стану цієї системи. Ідентифіковано дві сполуки з конгруентним харак-

тером плавлення:  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  при 883 К та  $\text{CuSbS}_2$  при 825 К. Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  подано в табл. 2. В роботі (Du, 2019)] вказується, що включення іонів тривалентних металів замість  $\text{Sb}^{3+}$  стабілізує кубічну структуру  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  (ПГ  $I-43m$ ).

Взаємодія компонентів в системі  $\text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  згідно (Tomashuk, 2022) досліджена в неповному концентраційному інтервалі (0-68,28 мол. %  $\text{GeS}_2$ ), діаграма стану системи не побудована. Відомо, що зразки з вмістом менше 42 мол. %  $\text{GeS}_2$ , дають криві охолодження з чіткими та відтворюваними тепловими ефектами. Відомо, що зразки до 32 мол. %  $\text{GeS}_2$  є кристалічними, в межах 32-42 мол. % германій (IV) сульфід утворюють склокристали, при вмісті більше 42 мол. %  $\text{GeS}_2$  – стекла.

В роботах (Остап'юк, 2009; Березнюк, 2022) представлено результати дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів в аналогічних до досліджуваної системах з заміною  $\text{Se} \rightarrow \text{Sb}$  ( $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ ) та  $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$  ( $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ ), зокрема, побудовано їх ізотермічні перерізи фазових рівноваг (система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$  при 620 К), (система  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  при 500 К) та деякі політермічні перерізи. Селеновмісна система характеризується наявністю чотирьох подвійних

Таблиця 2

**Кристалографічні характеристики тернарних сполук**

Сполука		<i>HTM-Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub></i>	<i>BTM-Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub></i>	<i>Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub></i>	<i>Cu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub></i>	
ПГ		<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	<i>F-43m</i>	Cc	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
Сингонія		<i>орторомб.</i>	<i>кубічна</i>	моноклінна	моноклінна	
СП		oP42	...	mC24	...	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,9907	0,99567	0,6449	0,9790(2)
		<i>b</i>	0,9907	...	1,1319	1,3205(2)
		<i>c</i>	0,9870	...	0,6428	0,9942(3)
	Кутові	...	...	$\beta=108,22^\circ$	$\beta=100,90^\circ$	
Література		(Onoda, 1999)	(Gulay, 2002)	(Chalbaud, 1997)	(Chen, 1999; Ishii, 2000)	
Сполука		<i>Cu<sub>2</sub>SbS<sub>3</sub></i>			<i>CuSbS<sub>2</sub></i>	
ПГ		<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>I-43m</i>	<i>Pnma</i>	
Сингонія		<i>моноклінна</i>	<i>орторомбічна</i>	<i>кубічна</i>	<i>орторомбічна</i>	
СП		mP56	oP28	cI56	oP16	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,7814	0,7802	1,024	0,6008
		<i>b</i>	1,0242	1,0238	...	0,3784
		<i>c</i>	1,3273	0,6595	...	1,4456
	Кутові	$\beta=90,3^\circ$	...	...	...	
Література		(Peccerillo, 2019)	(Pfitzner, 2002)	(Avilov, 1970)	(Peccerillo, 2019)	

рівноваг  $Cu_2GeSe_3 - Sb_2Se_3(CuSbSe_2)$ ,  $Cu_8GeSe_6 - CuSbSe_2(Cu_3SbSe_3)$ , які розділяють систему на п'ять полів трифазних рівноваг. У станомовмісній системі є шість двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками обмежувочих систем:  $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4(Cu_2SnS_3)$ ,  $CuSbS_2 - Cu_2SnS_3$ ,  $Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3(Cu_4Sn_7S_{16})$  та  $Sb_2SnS_5 - Cu_4Sn_7S_{16}$ ; три досліджені політермічні перерізи за участю  $Cu_2SnS_3$  ( $Cu_3SbS_3(CuSbS_2, Sb_2S_3) - Cu_2SnS_3$ ), де вихідними є конгруентні сполуки, квазібінарні евтектичного типу.

**2. Експериментальна частина**

Для синтезу зразків використовували прості речовини та сполуки високого ступеня чистоти: Cu (99,99 мас. %); Ge (ГМО-1); Sb (99,998 мас. %) та S (99,997 мас. %).

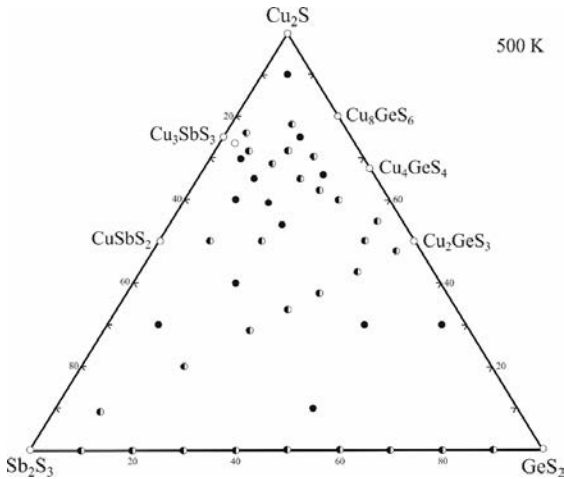
Зважування розрахованих кількостей вихідних речовин проводили на терезах ВЛА-200 з точністю до  $\pm 0,00005$  г. Загальна маса шихти становила 0,8-2,0 г. Для синтезу використовували контейнери, які були виготовлені з кварцових трубок діаметром 8-10 мм і товщиною стінки 1,5-2 мм. Шихту поміщали у кварцові ампули за допомогою калькової лійки для запобігання запилення верхньої частини контейнера. Контейнери вакуумували до залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па та запаювали на киснево-газовому пальнику.

Синтез полікристалічних зразків проводили прямим однотемпературним методом у печах шахтного типу СШОЛ із системою регулювання і підтримки температури. Сплави отримано синтезом з розплаву наступним режимом: нагрів до температури 670 К зі швидкістю 20 К/год, витримка впродовж доби; наступний нагрів до 1170 К зі швидкістю 20 К/год. Після 6 год витримки, температуру поступово понижували (~10 К/год) до 500 К. При цій температурі проводили відпал зразків протягом 500 год, далі сплави охолоджували в режимі виключеної печі. Ідентифікацію відомих сполук та дослідження отриманих сплавів здійснювали методами рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН 4-13,  $CuK\alpha$  випромінювання, мікроструктурного (МСА) (метало-графічний мікроскоп Leica VMHT Auto) та диференціального термічного (ДТА) (Pt/Pt-Rh термопара) аналізів. Співставлення результатів теоретично розрахованих та експериментальних дифрактограм проводили за допомогою програми Powder Cell (Kraus, 1996).

**3. Результати та їх обговорення**

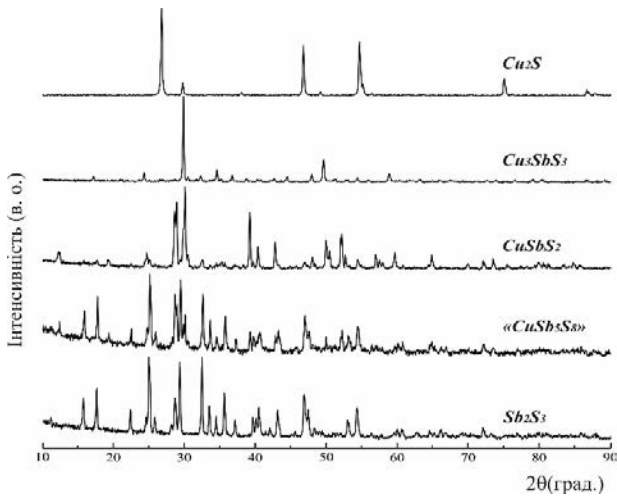
Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі  $Cu_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$  було синтезовано близько 35 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 1.





**Рис. 1.** Хімічний та фазовий склад сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

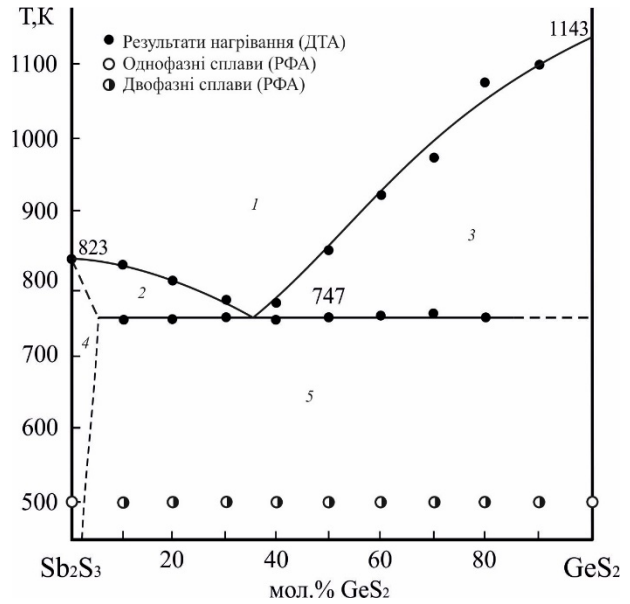
За умов експерименту (500 К) в системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  підтверджено існування 5 тернарних сполук:  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (табл. 3), а існування сполуки  $\text{CuSb}_5\text{S}_8$  про яку повідомляють в (Bagheri, 2014), не підтверджено. Дифрактограма фази « $\text{CuSb}_5\text{S}_8$ » містить відбиття, що належать  $\text{CuSbS}_2$  (ПГ  $Pnma$ ) та  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ПГ  $Pnma$ ) (рис. 2).



**Рис. 2.** Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

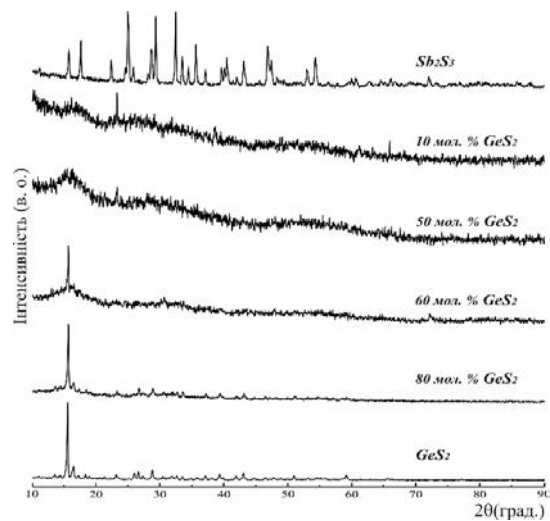
Фазові рівноваги у системі  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ , яка є квазібінарним перерізом потрійної системи  $\text{Sb} - \text{Ge} - \text{S}$ , було досліджено на 9 сплавах через кожні 10 мол. % (рис. 3). Діаграма стану  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  евтектичного типу ( $L \leftrightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ). Ліквідус складається з двох ділянок, які відповідають кристалізації  $\beta$ -твердого розчину на основі  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  та кристалізації  $\text{GeS}_2$ . Евтектика

плавиться при 747 К при складі 35 мол. %  $\text{GeS}_2$ . При температурі відпалу на дифрактограмах усіх зразків спостерігались лише системи рефлексів, що відповідали бінарній фазі – германій (IV) сульфід. Нових тернарних сполук нами не ідентифіковано.



**Рис. 3.** Діаграма стану системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  (1 – L; 2 – L+ $\beta$ ; 3 – L+ $\text{GeS}_2$ ; 4 –  $\beta$ ; 5 –  $\beta$ + $\text{GeS}_2$ )

Результати рентгенофазового аналізу зразків квазібінарної системи представлено на рис. 4. Зразки з вмістом 10-60 мол. %  $\text{GeS}_2$  за даних умов є склом чи склокристалами, про що також повідомляють в літературі (Yanying, 2012). Це також підтверджують результати робіт (Zmrhalová, 2011), де вказується на двофазність скла.



**Рис. 4.** Дифрактограми зразків системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

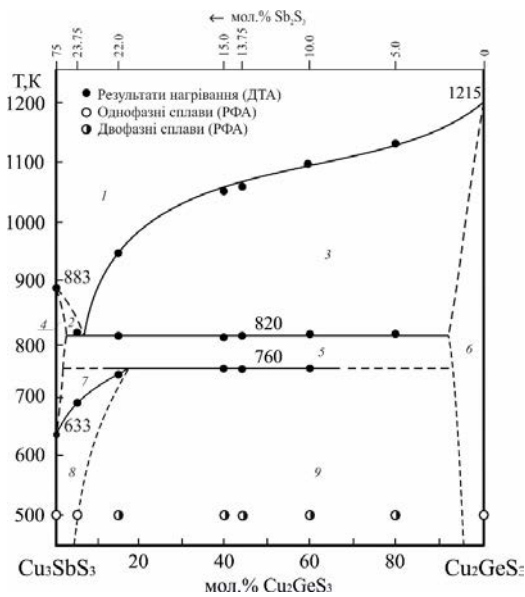
Таблиця 3

**Кристалографічні характеристики тернарних сполук за температури 500 К**

Сполука	Сингонія	ПГ	Параметри ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Cu_8GeS_6$	орторомбічна	$Pmn2_1$	0,70409	0,6858	0,9861
$Cu_4GeS_4$	моноклінна	$P2_1/c$	0,9685	1,3159	0,99411
$Cu_2GeS_2$	ромбічна	$Imm2$	1,1319	0,3759	0,5211
$Cu_4SbS_3$	кубічна	$I-43m$	1,0310(4)	...	...
$CuSbS_2$	орторомбічна	$Pnma$	0,6025(3)	0,3799(1)	1,45063(9)

Результати рентгенофазового аналізу зразків квазібінарної системи представлено на рис. 4. Зразки з вмістом 10–60 мол. %  $GeS_2$  за даних умов є склом чи склокристалами, про що також повідомляють в літературі (Yanying, 2012). Це також підтверджують результати робіт (Zmrhalová, 2011), де вказується на двофазність скла.

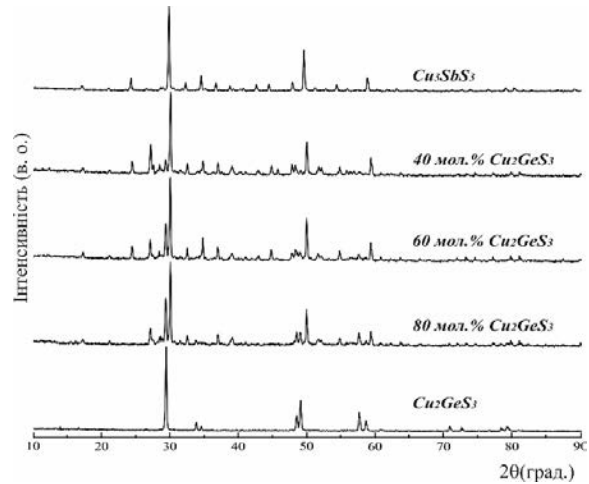
За результатами РФА і ДТА сплавів побудовано діаграму стану системи  $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$  (рис. 5), яка є евтектичного типу.



**Рис. 5. Діаграма стану системи  $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$  (1 – L; 2 – L+ $\gamma'$ ; 3 – L+ $\epsilon$ ; 4 –  $\gamma'$ ; 5 –  $\gamma'+\epsilon$ ; 6 –  $\epsilon$ ; 7 –  $\gamma'+\gamma$ ; 8 –  $\gamma$ ; 9 –  $\gamma+\epsilon$ )**

Солідусу системи відповідає процес:  $L \leftrightarrow \gamma' + \epsilon$  ( $\gamma'$ ,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі ВТМ- $Cu_3SbS_3$  та  $Cu_2GeS_3$  відповідно) з координатами евтектичної точки: 7 мол. %  $Cu_2GeS_3$  при 820 К. Горизонталь при 760 К відповідає перитектоїдному перетворенню  $\gamma' + \epsilon \leftrightarrow \gamma$ , що пов'язане з поліморфізмом на основі  $Cu_3SbS_3$ .

Дифрактограми окремих зразків системи представлено на рис. 6, переріз є двофазною рівновагою.



**Рис. 6. Дифрактограми зразків перерізу  $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$**

За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи  $Sb_2S_3 - Cu_2GeS_3$  (рис. 7), яка є евтектичного типу  $L \leftrightarrow \beta + \epsilon$ .

Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації компонентів  $\epsilon$ - та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $Cu_2GeS_3$  та  $Sb_2S_3$  відповідно. Координати евтектичної точки 18 мол.%  $Cu_2GeS_3$  – 82 мол.%  $Sb_2S_3$ , 710 К. Розчинність на основі стибій (III) сульфідів та купрум (I) тіогерманату становить не більше 5 мол. %. Результати РФА наведені на рис. 8.

Ізотермічний переріз системи  $Cu_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$  при 500 К

Фазові рівноваги в системі  $Cu_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$  за температури 500 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 9). За цих умов на основі  $Cu_2S$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Cu_3SbS_3$ ,  $Cu_8GeS_6$ ,  $Cu_2GeS_3$  існують тверді розчини:  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  в межах 5–10 мол. % по перерізах. У системі існує вісім однофазних:  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $GeS_2$ ,  $\gamma$ ,  $CuSbS_2$ ,  $\delta$ ,  $Cu_4GeS_4$ ,  $\epsilon$ ; тринадцять двофазних:  $\alpha' - \gamma$ ,  $\gamma - CuSbS_2$ ,  $CuSbS_2 - \beta$ ,  $\alpha' - \delta$ ,  $\delta - Cu_4GeS_4$ ,  $Cu_4GeS_4 - \epsilon$ ,  $\epsilon - GeS_2$ ,  $\beta - GeS_2$  (на обмежувочних сторонах),  $\gamma - \delta$ ,  $\gamma - Cu_4GeS_4$ ,  $\gamma - \epsilon$ ,

$\text{CuSbS}_2$  –  $\epsilon$ ,  $\beta$  –  $\epsilon$  (всередині системи); шість трифазних областей:  $\alpha' - \gamma - \delta$ ,  $\gamma - \delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \epsilon$ ,  $\text{CuSbS}_2 - \gamma - \epsilon$ ,  $\beta - \text{CuSbS}_2 - \epsilon$ ,  $\beta - \epsilon - \text{GeS}_2$ . Сполука еквімолярного складу  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  на перерізі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  перебуває у рівновазі з  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{CuSbS}_2$  та  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

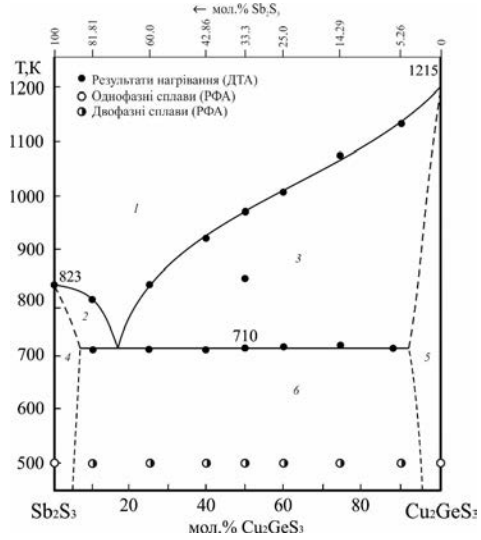


Рис. 7. Діаграма стану системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (1 – L; 2 – L+ $\beta$ ; 3 – L+ $\epsilon$ ; 4 –  $\beta$ ; 5 –  $\epsilon$ ; 6 –  $\beta$ + $\epsilon$ )

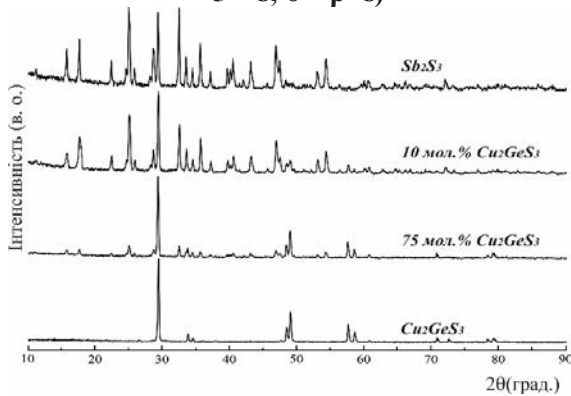


Рис. 8. Дифрактограми зразків перерізу  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

Рентгенограми проміжних зразків системи  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$  (рис. 10) містять два набори дифракційних відбиттів, що належать вихідним компонентам чи їх суміші та для дифрактограм з умістом 88-90 мол. %  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  характерний набір відбиттів, що належить до ромбічної структури аргіродиту (ПГ  $Pmn2_1$ ).

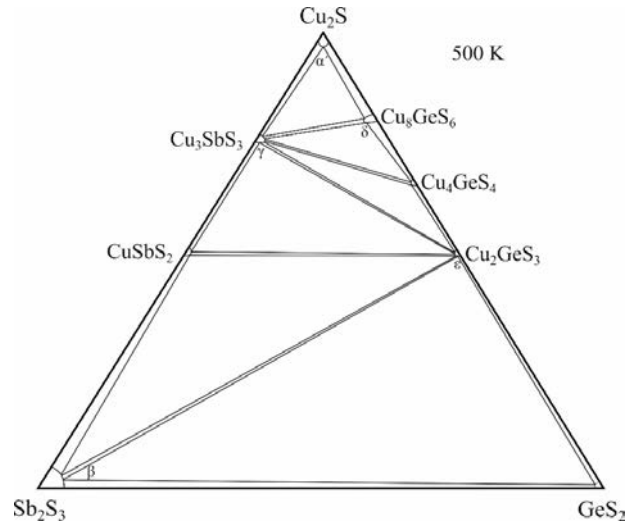


Рис. 9. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К

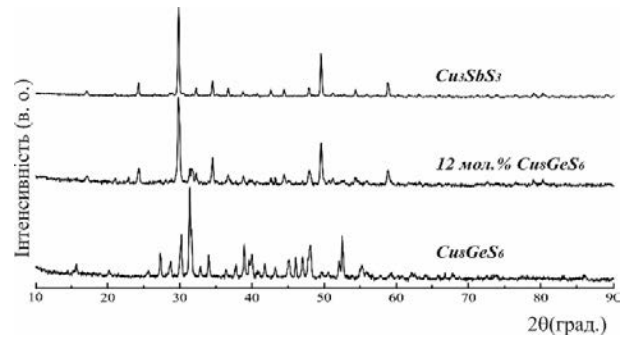


Рис. 10. Дифрактограми зразків перерізу  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$

Кубічну структуру сполуки  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  зафіксувати практично не можливо. Так як незалежно від умов гарту ВТМ- $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  (ПГ  $F-43m$ ) швидко переходить в НТМ- $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  (ПГ  $Pmn2_1$ ). Параметри ґратки в межах області гомогенності змінюється від  $a=0,70409$ ,  $b=0,6858$ ,  $c=0,9861$  нм для  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  до  $a=0,6925$ ,  $b=0,6632$ ,  $c=0,9739$  нм.

#### 4. Висновок

Таким чином, на основі результатів фізико-хімічного аналізу встановлено фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К та побудовано три політермічні перерізи, які є евтектичного типу. На основі  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  існують тверді розчини в межах 5-10 мол. % по перерізах.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Погодін А. І., Кохан О. П. Триангуляція квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI} - \text{P}_2\text{S}_5$ . Вісн. Ужгор. нац. у-ту. Сер. Хімія. 2011. 26. С. 23-25.

2. Zhang Xi, Pollitt Stephan, Jung Gihun et al. Solution-Processed Cu<sub>2</sub>S Nanostructures for Solar Hydrogen Production *Chem. Mater.* 2023. 35(6). P. 2371-2380. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03489>
3. Квазіпотрійні халькогенідні системи Cu<sub>2</sub>X – B<sup>II</sup>X – D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>II</sup> – Zn, Cd, Hg; D<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te) : монографія / Марчук О. В., Олексюк І. Д. Луцьк : Вежа-Друк. 2019. 136 с.
4. Aliev Z.S. Musayeva S.S., Jafarli F.Y., Babanly M.B. The phase equilibria in the Sb – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – SbI<sub>3</sub> ternary subsystem *Azerbaijan Chemical Journal.* 2015. 2. P. 57-61.
5. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the system A<sup>IV</sup> – B<sup>VI</sup> - Part II: Systems germanium-chalcogen *Journal of Ovonic Research.* 2005. 1(5). P. 53-60.
6. Evans H. T. The crystal structures of flow chalcocite and djurleite. *Zeitschrift für Kristallographie.* 1979. 150. P. 299-320.
7. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica. Section B.* 1975. 31(8). P. 2060-2064.
8. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica. Section B.* 1976. 32(4). P. 1188-1192.
9. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie.* 1972. 135(2). P. 308-315.
10. Ahluwalia G. K. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te : book. Switzerland: Springer. 2017. 474 p.
11. Bagheri S.M., Alverdiyev I.J., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B. The Phase Equilibria in the Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> – Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> System and Thermodynamic Properties of Solid Solutions. *Chemistry Journal* 2014. 4(2). 26-31.
12. Hasaka M., Aki T., Morimura T., Kondo S.I. Thermoelectric properties of Cu – Sn – S. *Energy Conversion and Management.* 1997. 38. P. 855-859.
13. Kim K. M., Tampo H., Shibata H., Niki S. Growth and characterization of coevaporated Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films.* 2013. 536. P. 111-114.
14. Reshak A. H., Auluck S., Piasecki M., Myronchuk G. L. et al. Absorption and photoconductivity spectra of Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> crystal: experiment and theory. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2012. 93. P. 274-279.
15. Abbasova V. A., Alverdiyev I. J., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> – Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> system. *Azərbaycan Kimya Jurnalı.* 2017. 1. S. 30-33.
16. Onoda M., Chen X. A., Kato K., Sato A., Wada H. Structure refinement of Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> using X-ray diffraction data from a multiple-twinned crystal. *Acta Crystallographica. Section B.* 1999. 55. P. 721-725.
17. Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H. Vibrational spectra and phase transitions of Cu<sub>8</sub>MX<sub>6</sub> (M – Si, Ge; X – S, Se) and Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>. *Solid State Ionics.* 2000. 136-137. P. 403-407. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00469-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00469-0)
18. Fiorentini Potenza M., Elli M., Cambi L. Solfogermanati cuprozi. *Atti Acad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat.* 1962. 32(2). P. 185-191.
19. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du système Cu<sub>2</sub>S – GeS<sub>2</sub>. Surstructure du composé Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>. Transition de phases du composé Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>. *Bulletin de la Société Chimique de France.* 1973. 3. P. 859-862.
20. Кохан О. П. Взаємодія в системах Ag<sub>2</sub>X – B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : автореф. дис.... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
21. Alverdiyev I. J. Refinement of phase diagram in the Cu<sub>2</sub>S – GeS<sub>2</sub> system chemical problems. *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. 3. P. 17.
22. Chen X., Onoda M., Wada H., Sato A., Nozaki H., Herbst-Irmer R. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure, and Electronic Structure of Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>. *Journal of Solid State Chemistry.* 1999. 145(1). P. 204-211. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8243>
23. Gulay L. D., Parasyuk O. V., Romanyuk Y. E. Preparation and crystal structure of the Cu<sub>9</sub>GeS<sub>6x</sub> (x=0.579) compound. *Journal of Alloys and Compounds.* 2002. 333(1-2). P. 109-112. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01726-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01726-1)
24. Chalbaud L. M., Diaz de Delgado G., Delgado J. M., Mora A. E., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin.* 1997. 32(10). P. 1371-1376. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00115-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00115-3)
25. Peccerillo, E., Durose, K. Copper–antimony and copper–bismuth chalcogenides – Research opportunities and review for solar photovoltaics *MRS Energy & Sustainability: A Review Journal.* 2019. P. 1-59. DOI: 10.1557/mre.2018.10
26. Bryndzia, L.T., Kleppa, O.J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in part of the quasi-binary system Cu<sub>2</sub>S – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Am. Mineral.* 1988. 73. P. 707-713.
27. Du, B., Zhang, R., Liu, M. et al. Crystal structure and improved thermoelectric performance of iron stabilized cubic Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> compound. *J. Mater. Chem. C,* 2019. 7. P. 394-404. <https://doi.org/10.1039/c8tc05301d>
28. Pfitzner A., Reiser S. Refinement of the crystal structures of Cu<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> and a comment on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie.* 2002. 217(2). P. 51-54. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.2.51.20632>



29. Avilov, A.S., Imamov, R.M., Muradyan, L.A. An electron diffraction study of some phases in the Cu – Sb – S system, *Sov. Phys.-crystallogr.* (1970). 15, P. 616-619.
30. Tomashyk V. Ternary Alloys Based on IV – VI and IV – VI<sub>2</sub> Semiconductors. United Kingdom, 2022. 382 p. <https://doi.org/10.1201/9781003123507>
31. Остап'юк Т. А., Змії О. Ф., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі Cu<sub>2</sub>Se – GeSe<sub>2</sub> – Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Науковий вісник ВНУ. Серія «Хімія»*. 2009. 24. P. 23-28.
32. Березнюк, О., Алрікік, М., Когут, Ю., Піскач, Л. Фазові рівноваги в системах Cu(Ag)<sub>2</sub>S – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – SnS<sub>2</sub>. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. 4. С. 17-30. <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>
33. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996. 29. P. 301-303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
34. Yanying L., Changgui L., Zhuobin L., Feili W. Large tailorable range in optical properties of GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses. *J. Optoelectron. Adv. M.* 2012. 14(9-10). P. 717-721.
35. Zmrhalová Z., Málek J., Švadlák D., Barták J. The crystallization kinetics of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in (GeS<sub>2</sub>)<sub>0.4</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> glass. *Physica Status Solidi (C)*. 2011. 8(11-12). P. 3127-3130. DOI: 10.1002/pssc.201000771

#### REFERENCES:

1. Pohodin, A.I., Kokhan, O.P. (2011). Trianhuliatsiia kvazipotriinoi cystemy Cu<sub>2</sub>S – CuI – P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> [Triangulation of the quasi-ternary system Cu<sub>2</sub>S – CuI – P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]. *Visn. Uzhhor. nats. u-tu. Ser. Khimiia.– Uzhgorod Nat. Univ. Bull. Chemistry Series*, 26, 23-25. [in Ukrainian].
2. Zhang Xi, Pollitt Stephan, Jung Gihun et al. Solution-Processed Cu<sub>2</sub>S Nanostructures for Solar Hydrogen Production *Chem. Mater.* 2023. 35(6). 2371-2380. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03489> [in English].
3. Kvazipotriyni khal'kohenidni systemy Cu<sub>2</sub>X – B<sup>II</sup>X – D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>II</sup> – Zn, Cd, Hg; D<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te) : monohrafiya / Marchuk O. V., Olekseyuk I. D. [Quasiternary chalcogenide sytems Cu<sub>2</sub>X – B<sup>II</sup>X – D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>II</sup> – Zn, Cd, Hg; D<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te) : monograph]. 2019. Luts'k : *Vezha-Druk* – Lutsk : *Vezha-Printing*. 136 p. [in Ukrainian].
4. Aliev Z.S. Musayeva S.S., Jafarli F.Y., Babanly M.B. The phase equilibria in the Sb – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – SbI<sub>3</sub> ternary subsystem *Azerbaijan Chemical Journal*. 2015. 2. 57-61. [in English].
5. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the system A<sup>IV</sup> – B<sup>VI</sup> - Part II: Systems germanium-chalcogen *Journal of Ovonic Research*. 2005. 1(5). 53-60. [in English].
6. Evans H.T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Z. Kristallogr.* 1979. 150. 299-320. [in English].
7. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr. B.* 1975. 31(8). 2060-2064. [in English].
8. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Crystallogra. B.* 1976. 32(4). 1188-1192. [in English].
9. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Z. Kristallogr.* 1972. 135(2). 308-315. [in English].
10. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te : book / Ed.: Ahluwalia G.K. *Springer. Cham*, (2017), 474 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3> [in English].
11. Bagheri S.M., Alverdiyev I.J., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B. The Phase Equilibria in the Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> – Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> System and Thermodynamic Properties of Solid Solutions. *Chemistry Journal* 2014. 4(2). 26-31. [in English].
12. Hasaka, M., Aki T., Morimura, T., Kondo, S. I. Thermoelectric properties of Cu – Sn – S. *Energy Conversion and Management*. 1997. 38. P. 855-859. [in English].
13. Kim, K. M., Tampo, H., Shibata, H., Niki, S. Growth and characterization of coevaporated Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*. 2013. 536. P. 111-114. [in English].
14. Reshak, A.H., Auluck, S., Piasecki, M. Absorption and photoconductivity spectra of Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> crystal: experiment and theory. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. 93. 274-279. [in English].
15. Abbasova, V.A., Alverdiyev, I. J., Mashadiyeva, L. F. et al. Phase equilibria in the Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> – Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> system. *Azərbaycan Kimya Jurnalı*. 2017. 1. 30-33. [in English].
16. Onoda, M., Chen, X. A., Kato, K. et al. Structure refinement of Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> using X-ray diffraction data from a multiple-twinned crystal. *Acta Crystallogr. B.* 1999. 55. 721-725. [in English].
17. Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, et al. Vibrational spectra and phase transitions of Cu<sub>8</sub>MX<sub>6</sub> (M – Si, Ge; X – S, Se) and Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>. *Solid State Ionics*. 2000. 136-137. 403-407. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00469-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00469-0) [in English].
18. Fiorentini Potenza, M., Elli, M., Cambi, L. (1962). Solfogermanati cuprozi. [Fiorentini Potenza M., Elli M., Cambi L. Cuprozial sulfogermanates] *Atti Acad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat. – Acts Acad. national Lincei-Rend. Phys. sc. mat. and nat.* 32(2). 185-191. [in Italian]
19. Khanafer, M., Rivet, J., Flahaut, J. Étude du système Cu<sub>2</sub>S – GeS<sub>2</sub>. Surstructure du composé Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>. Transition de phases du composé Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973. 3. 859-862. [in English].

20. Kokhan, O. P. Vzhajmodiya v sistemakh  $Ag_2X - B^{IV}X_2$  ( $B^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) i vlastivosti spoluk: dis. ... kand. khim. nauk : 02.00.01. [Interaction in  $Ag_2X - B^{IV}X_2$  systems ( $B^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) and properties of compounds: Ph.D. (Chemistry) Thesis]. Uzhhorod, 1996. 21 p. [in Ukrainian].
21. Alverdiyev, I. J. Refinement of phase diagram in the  $Cu_2S - GeS_2$  system. *Chemical problems*. 2019. 3(17). 423-428. DOI: 10.32737/2221-8688-2019-3-423-428 [in English].
22. Chen, X., Onoda, M., Wada, H. et al. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure, and Electronic Structure of  $Cu_4GeS_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. 145(1). 204-211. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8243> [in English].
23. Gulay, L. D., Parasyuk, O. V., Romanyuk, Y. E. Preparation and crystal structure of the  $Cu_9GeS_{6-x}$  ( $x=0.579$ ) compound. *J. Alloys Compds*. 2002. 333(1-2). 109-112. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01726-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01726-1) [in English].
24. Chalbaud, L. M., Diaz de Delgado, G., Delgado, J. M. et al. Synthesis and single-crystal structural study of  $Cu_2GeS_3$ . *Materials Research Bulletin*. 1997. 32(10). 1371-1376. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00115-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00115-3) [in English].
25. Peccerillo, E., Durose, K. Copper-antimony and copper-bismuth chalcogenides – Research opportunities and review for solar photovoltaics *MRS Energy & Sustainability: A Review Journal*. 2019. 1-59. DOI: 10.1557/mre.2018.10 [in English].
26. Bryndzia, L.T., Kleppa, O.J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in part of the quasi-binary system  $Cu_2S - Sb_2S_3$ . *Am. Mineral*. 1988. 73. 707-713. [in English].
27. Du, B., Zhang, R., Liu, M. et al. Crystal structure and improved thermoelectric performance of iron stabilized cubic  $Cu_3SbS_3$  compound. *J. Mater. Chem. C*, 2019. 7. 394-404. <https://doi.org/10.1039/c8tc05301d> [in English].
28. Pfitzner, A., Reiser, S. Refinement of the crystal structures of  $Cu_3PS_4$  and  $Cu_3SbS_4$  and a comment on normal tetrahedral structures. *Z Kristallogr*. 2002. 217(2). 51-54. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.2.51.20632> [in English].
29. Avilov, A.S., Imamov, R.M., Muradyan, L.A. An electron diffraction study of some phases in the  $Cu - Sb - S$  system, *Sov. Phys.-crystallogr*. (1970). 15. 616-619. [in English].
30. Tomashyk, V. Ternary Alloys Based on IV – VI and IV – VI<sub>2</sub> Semiconductors. United Kingdom, 2022. 382 p. <https://doi.org/10.1201/9781003123507> [in English].
31. Ostapyuk, T.A., Zmiy, O.F., Oleksyuk, I.D. (2009) Fazovi rivnovagi u kvazipotriyniy sistemi  $Cu_2Se - GeSe_2 - Sb_2Se_3$ . [Phase equilibria in the quasi-ternary system  $Cu_2Se - GeSe_2 - Sb_2Se_3$ ]. *Nauk. visn. VNU. Seriya «Khimiya»*. – *VNU. Sci. Bull. Chemistry series*. 24. 23-28. [in Ukrainian].
32. Bereznyuk, O., Alrikik, M., Kogut, Yu., Piskach, L. (2022) Fazovi rivnovagi v sistemakh  $Cu(Ag)_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ . [Phase equilibria in  $Cu(Ag)_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$  systems]. *Problemi khimii ta stalogo rozvitku*. – *Problems of chemistry and sustainable development*. 2022. 4. 17-30. <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2> [in Ukrainian].
33. Kraus, W., Nolze, G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst*. 1996. 29. 301-303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920> [in English].
34. Yanying, L., Changgui, L., Zhuobin, L., Feili, W. Large tailorable range in optical properties of  $GeS_2 - Sb_2S_3$  chalcogenide glasses. *J. Optoelectron. Adv. M*. 2012, 14(9-10), 717-721 [in English].
35. Zmrhalov, Z., Málek, J., Švadlák, D., Barták, J. The crystallization kinetics of  $Sb_2S_3$  in  $(GeS_2)_{0.4}(Sb_2S_3)_{0.6}$  glass. *Physica Status Solidi (C)*. 2011. 8(11-12). 3127-3130. <https://doi.org/10.1002/pssc.201000771> [in English].