

УДК 544.[344+228]:546.[56+57+85+81]'22

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>**Орися БЕРЕЗНЮК***аспірант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025, e-mail: bereznuk.orysia@vnu.edu.ua***Мохамед АЛРІКІК***аспірант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025, e-mail: alrikik.mokhamed@vnu.edu.ua***Юрій КОГУТ***кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025, e-mail: kogut.yuri@vnu.edu.ua***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Людмила ПІСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025, e-mail: piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua***ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**Бібліографічний опис статті:** Березнюк, О., Алрікік, М., Когут, Ю., Піскач, Л. (2022). Фазові рівноваги в системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 4, 17–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$** 

Встановлено фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ . Отримані зразки досліджували рентгенофазовим, мікроструктурним та диференційно-термічним методами аналізу. За результатами дослідження побудовано ізотермічні за температури 500 К та ключові політермічні перерізи цих систем.

Встановлено, що в купрумівмісній системі при температурі відпау є шість двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками обмежуючих перерізів з твердими розчинами до 5-10 мол. %. Три політермічні перерізи є квазібінарними системами евтектичного типу:  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  з координатами: 20, 7 та 13 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  при 866 К, 796 К, 765 К відповідно та три – неквазібінарні:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ ,  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  оскільки  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  та  $\text{Cu}_4\text{Sn}_4$  утворюються твердофазно, а  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$  – інконгруентно.

В системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  при 500 К на перетині  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  та  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$  вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки складу  $\text{Ag}_{11}\text{SnS}_3\text{S}_{12}$ ; присутні дев'ять двофазних рівноваг між десятьма сполуками; розчинність по перерізах складає 5-15 мол. %. Квазібінарними системами є п'ять ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$ ) із семи перерізів ( $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  і  $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$  є неквазібінарними через перитектичне утворення  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  та  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$ ). Представлені діаграми стану артемувмісної системи  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$  та  $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$  евтектичного типу з координатами: 10 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  при 738 К, 12 і 30 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  при 747 і 742 К, 30 мол. %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  при 750 К і 25 мол. %  $\text{SnS}_2$  при 741 К.

Тетрарна сполука  $\text{Ag}_{11}\text{SnS}_3\text{S}_{12}$  плавиться конгруентно при 920 К та володіє поліморфізмом при 649 К і є фазою змінного складу, її область гомогенності простягається по перетину  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  від 16 до 27 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в межах нонваріантних евтектичних процесів і від 20 до 22 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  при 500 К.

Нонваріантні процеси, що пов'язані з фазовими переходами на основі  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2$  та  $\text{Ag}_{11}\text{SnS}_3\text{S}_{12}$ , мають евтектоїдний характер.

**Ключові слова:** ізотермічні перерізи; фазові діаграми; тетрарна сполука; евтектична взаємодія.

**Orysia BEREZNYUK***graduate Student at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025, e-mail: bereznuk.orysia@vnu.edu.ua*

**Mohammed ALRIQIQ**

graduate Student at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025, e-mail: Mohammed.Alriqiq@vnu.edu.ua

**Yuri KOGUT**

PhD (Chemistry), Head of Laboratory at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025, e-mail: kogut.yuri@vnu.edu.ua

**ORCID:** 0000-0003-1632-5849

**Lyudmyla PISKACH**

PhD (Chemistry), Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025, e-mail: piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua

**ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Bereznyuk, O., Alriqiq, M., Kogut, Y., Piskach, L. (2022). Fazovi rivnovagi v sistemakh  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  [Phase equilibria in the systems  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ ]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 4, 17–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>

## PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Phase equilibria in the quasi-ternary systems  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  were investigated by X-ray diffraction, differential thermal and microstructure analysis methods. Isothermal sections at 500 K and key vertical sections of these systems were plotted from obtained results.

It was established that the copper-containing system at the annealing temperature features six two-phase equilibria between binary and ternary compounds of the boundary side systems, with solid solutions upto 5-10 mol. %. Three vertical sections,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , are quasi-binary systems of the eutectic type, with the coordinates 20, 7, and 13 mol. %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  at 866 K, 796 K, 765 K, respectively. Two other sections,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ , are non-quasibinary since  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  are formed in the solid phase, and  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$  melts incongruently.

The existence of a new quaternary compound of the  $\text{Ag}_{11}\text{SnSb}_3\text{S}_{12}$  composition was established for the first time in the  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  system at 500 K at the crossing of  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  and  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$  sections. Nine two-phase equilibria between ten compounds were found in the system, with the solid solubility of 5-15 mol. % along the sections. Five of seven vertical sections are quasi-binary systems ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$ ); the  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  and  $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$  sections are non-quasibinary due to peritectic formation of  $\text{Ag}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  and  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$ . The presented phase diagrams of the silver-containing sections  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ , and  $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$  are of the eutectic type with coordinates 10 mol. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  at 738 K, 12 and 30 mol. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  at 747 K and 742 K, 30 mol. %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  at 750 K, and 25 mol. %  $\text{SnS}_2$  at 741 K, respectively.

The quaternary compound  $\text{Ag}_{11}\text{SnSb}_3\text{S}_{12}$  melts congruently at 920 K and has a polymorphous transition at 649 K. The phase has variable composition, its homogeneity range extends from 16 to 27 mol. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  at the temperatures of invariant eutectic processes, and from 20 to 25 mol. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  at 500 K.

The invariant processes associated with phase transitions of  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2$  and  $\text{Ag}_{11}\text{SnSb}_3\text{S}_{12}$  have eutectoid character.

**Keywords:** isothermal sections; phase diagrams; quaternary compound; eutectic interaction.

### 1. Вступ

Халькогеніди перехідних металів систем  $\{\text{Cu}, \text{Ag}\} - \text{Sn} - \text{S}$  є перспективними напівпровідниковими сполуками, володіють цінними властивостями і вже знайшли практичне застосування. Зокрема,  $\text{Cu}_2\text{S}$  використовують в конденсаторах великої ємності, у пристроях пам'яті – мембраторах, в сонячних елементах, в якості холодних катодів та нанорозмірних перемикачів [1], аргентум (I) сульфід є матеріалом для розробки фотоелектричних пристроїв, термоелектричних матеріалів і датчиків [2, 3], станум (IV) сульфід –

потенційний фотокаталізатор видимого світла [4]. Тернарні сполуки, що утворюються в цих системах є матеріалами для практичного використання:  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  – в оптоакустиці, нелінійній оптиці та фотоелектричних елементах [5-7];  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  як фотокаталітичний матеріал [8].

Науковою основою пошуку нових або вдосконалення властивостей вже відомих матеріалів є дослідження фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах, встановлення фазового складу, виявлення проміжних сполук та меж існування твердих розчинів на їх основі.

Вихідними компонентами квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  виступають бінарні сполуки  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , які володіють конгруентним характером плавлення. Кристалографічні характеристики всіх модифікацій бінарних сполук та їх температури плавлення наведено в табл. 1.

У чотирьох обмежуючих системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  та  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{SnS}_2$  утворюються тернарні сполуки  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  з конгруентним характером плавлення,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  за твердофазними та  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  за перитектичною реакціями. Ці сполуки характеризуються змішаним іонно-ковалентним зв'язком з різним ступенем іонності. Кристалографічні характеристики та температури плавлення тернарних фаз наведено в табл. 2. В літературі [18, 19] наведено відомості про існування в системі  $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  сполуки еквімолярного складу  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$ . Відомо, що тернарна фаза володіє інконгруентним характером плавлення при 733 К, проте, її кристалографічні характеристики відсутні.

В літературі наведені відомості про взаємодію у системах  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$  [20],  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  [19],  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  [21],  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$  [22]. Автори вказують, що дані перерізи є квазібінарними та мають евтектичний тип взаємодії з наступними координатами евтектичних точок: 25 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  при 780 К, 30 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  при 750 К, 60 мол. %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  при 750 К, 30 мол. %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  при 700 К відповідно.

Зважаючи на вищенаведене, детальне дослідження систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  актуально.

## 2. Експериментальна частина

Синтез зразків проводили ампульним методом із простих речовин високої чистоти (99,99 мас. %), які сплавляли в запаяних, попередньо вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) кварцових контейнерах. Нагрів здійснювали із швидкістю 40 К/год. Максимальна температура синтезу становила 1170 К, гомогенізуючий відпал проводили при 500 К протягом 500 год. Ідентифікацію відомих сполук та дослідження отриманих сплавів здійснювали методами рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН 4-13,  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання, мікроструктурного (МСА) (металографічний мікроскоп Leica VMHT Auto) та диференціального термічного (ДТА) (Pt/Pt-Rh термопара) аналізів.

Співставлення результатів теоретично розрахованих та експериментальних дифрактограм проводили з допомогою програми Powder Cell [45]. Для проведення фазового аналізу використовували пакети програм Full Prof [46].

## 3. Результати та їх обговорення

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  було синтезовано близько 70 сплавів.

При даних умовах досліджень підтверджено існування бінарних  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$  та тернарних сполук  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  (ПГ  $I\bar{4}3m$ ),  $\text{CuSbS}_2$  (ПГ  $Pnma$ ),  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  (ПГ  $Pnma$ ),  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (ПГ  $I-42m$ ),  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  (ПГ  $R-3m$ ),  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (ПГ  $R3c$ ),  $\text{AgSbS}_2$  (ПГ  $Cc$ ),  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (ПГ  $F\bar{4}3m$ ), яка доволі швидко переходить в ПГ  $Pna2_1$ ),  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  (ПГ  $Cc$ ),  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  (ПГ  $P4_132$ ). Результати ідентифікації цих сполук добре узгоджуються з літературними даними. Сполука складу  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$ , про яку повідомляють в [18, 19], утворюється при 765 К.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук

Сполука	$T_m, \text{K}$	ПГ*	Параметри ґратки, нм	Л-ра
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	1403 [9]	$P2_1/c$	$a=1,5246; b=1,1884; c=1,3494; \beta=116,35^\circ$	[9]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$		$P6_3/mmc$	$a=0,634$	
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$		$Fm\bar{3}m$	$a=0,5582$	
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	1115 [10]	$P2_1/c$	$a=0,4231; b=0,6930; c=0,8293; \beta=110,71^\circ$	[11, 12]
$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$		$Im\bar{3}m$	$a=0,4890$	
$\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$		$F\bar{4}3m$	$a=0,6340$	
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	823 [13]	$Pnma$	$a=1,1311; b=0,3836; c=1,1229$	[14]
$\alpha\text{-SnS}_2$	1143 [15]	$P\bar{3}m1$	$a=0,3646; c=0,5869$	[16, 17]
$\beta\text{-SnS}_2$		$P6_3mc$	$a=0,3645; c=1,1802$	

\* ПГ – просторова група

Таблиця 2

**Кристалографічні характеристики тернарних сполук**

Сполука	$T_m, K$	ПГ*	Параметри ґратки, нм	Л-ра
$Cu_3SbS_3$	885 [23]	$P2_1/c$	$a=0,7814; b=1,0242; c=1,3273;$ $\beta=90,3^\circ$	[24]
		$I-43m$	$a=1,0300$	[25]
		$Pnma$	$a=0,7808; b=1,0252; c=0,6587;$	[25]
$CuSbS_2$	825 [23]	$Pnma$	$a=0,6008; b=0,3784; c=1,4456$	[26]
		$Pbmn$	$a=1,4465; b=0,6008; c=0,3784$	[27]
$Cu_2SnS_3$	1123 [28]	$Cc$	$a=0,6653; b=1,1537; c=0,6665; \beta=109,39^\circ$	[29]
		$I-42m$	$a=0,5413; c=1,0824$	[30]
		$P1$	$a=0,6640; b=1,1510; c=1,9930;$ $\alpha=90^\circ; \beta=109,45^\circ; \gamma=90^\circ$	[31]
$Cu_4SnS_4$	1083 [28]	$Pnma$	$a=1,3558; b=0,7681; c=0,6412$	[32]
$Cu_4Sn_7S_{16}$	...	$R-3mH$	$a=0,7372; c=3,6010$	[30]
HTM- $Ag_3SbS_3$	780 [33];	$P2_1/c$	$a=0,6840; b=1,5840; c=0,624;$ $\beta=117,25^\circ$	[35]
BTM- $Ag_3SbS_3$	465 [34]**			
HTM- $AgSbS_2$	800 [33]; 648 [37]**	$Cc$	$a=1,2862; b=0,4410; c=1,3220;$ $\beta=98,6^\circ$	[38]
BTM- $AgSbS_2$		$Fm\bar{3}m$	$a=0,5609$	
HTM- $Ag_8SnS_6$	1121 [39];	$Pna2_1$	$a=1,5298; b=0,7548; c=1,0699;$	[41]
BTM- $Ag_8SnS_6$	445**[40]; 455**[39]	$F\bar{4}3m$	$a=1,085$	[40]
$Ag_2SnS_3$	936 [39]	$Cc$	$a=0,627; b=0,5796; c=1,3179;$ $\beta=93,27^\circ$	[39]
		$B2/b$	$a=0,803; b=1,0815; c=0,5085;$ $\beta=108,27^\circ$	[42]
		$C2/c$	$a=0,6632; b=1,1463; c=1,3238;$ $\beta=98,008^\circ$	[43]
$Ag_4Sn_3S_8$	...	$P4_132$	$a=1,08089$	[44]

\* ПГ – просторова група  
 \*\* $T_{фн}$  – температура фазового переходу

Квазіпотрійну систему  $Cu_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$  вивчено по перерізах  $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_3SbS_3 - Cu_2SnS_3$ ,  $CuSbS_2 - Cu_2SnS_3$ ,  $Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3$  та  $Sb_2S_3 - Cu_4Sn_7S_{16}$  та по значній кількості складів по усій системі. Встановлено, що при температурі відпалу (500 K) є шість двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками обмежувочих перерізів (рис. 1), а основний пік від  $SnS_2$  проявляється в усіх зразках трифазної області, дотичної до станум (IV) сульфиду і навіть у сусідніх сполуках.

Три політермічні перерізи, де вихідні конгруентні сполуки, є квазібінарними системами.

Переріз  $Cu_3SbS_3 - Cu_2SnS_3$  квазібінарний, його діаграма стану відноситься до евтектичного типу, координати евтектичної точки: 20 мол. %  $Cu_2SnS_3$  та 866 K (рис. 2). Фазовий перехід на основі  $Cu_3SbS_3$  є евтектоїдним і протікає зі зниженням від 633 до 592 K. Розчинність на основі  $Cu_3SbS_3$  доходить до 10 мол. %

$Cu_2SnS_3$  при 500 K, а на основі  $Cu_2SnS_3$  складає 7-8 мол. %  $Cu_3SbS_3$  (рис. 2-3).

Переріз  $CuSbS_2 - Cu_2SnS_3$  квазібінарний, евтектичного типу (рис. 4). Евтектика має склад ~7 мол. %  $Cu_2SnS_3$  та 796 K. Розчинність на основі  $Cu_2SnS_3$  при евтектичній температурі становить 35 мол. %, зі зниженням температури область твердого розчину звужується і при 500 K складає ~12 мол. %; розчинність на основі  $CuSbS_2$  при температурі відпалу не виявлена (рис. 4-5).

Переріз  $Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3$  квазібінарний, евтектичного типу (рис. 6). Евтектичній точці відповідає склад 13 мол. %  $Cu_2SnS_3$  та температура 765 K. Концентраційна межа розчинності при температурі відпалу на основі  $Sb_2S_3$  складає 5 мол. %  $Cu_2SnS_3$ , а на основі  $Cu_2SnS_3 - 8$  мол. %  $Sb_2S_3$ ; в рівновазі знаходяться  $Sb_2S_3$  (ПГ  $Pnma$ ) та  $Cu_2SnS_3$  (ПГ  $I-42m$ ) (рис. 7).

Перерізи  $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$ ,  $Sb_2S_3 - Cu_4Sn_7S_{16}$  та  $Sb_2SnS_5 - Cu_4Sn_7S_{16}$  неквазібінарні, оскільки

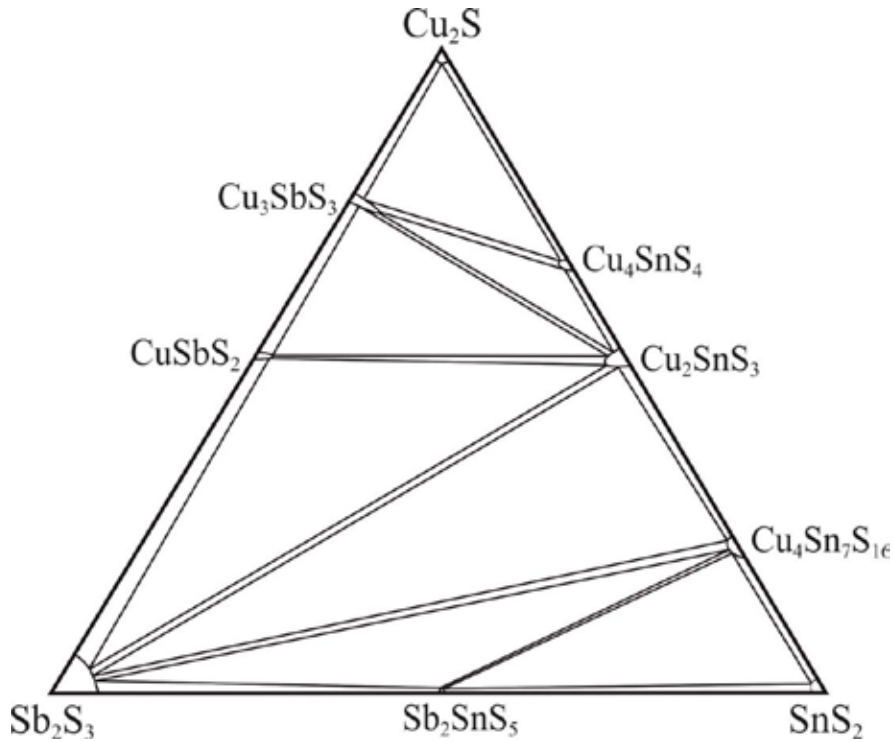


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  за 500 К

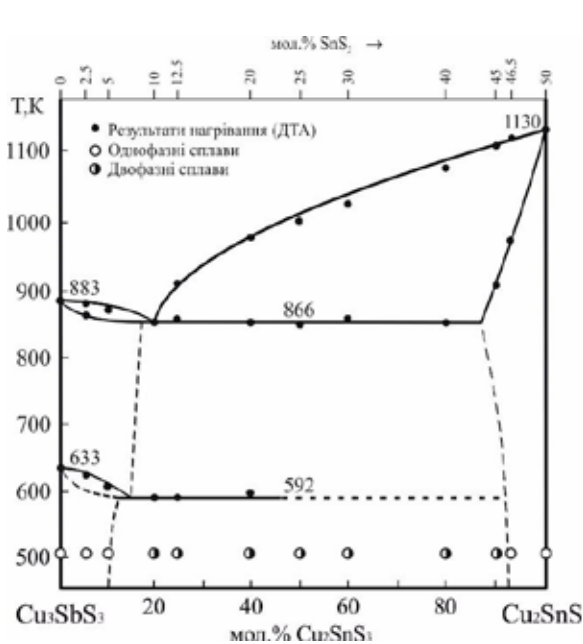


Рис. 2. Діаграма стану перерізу  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

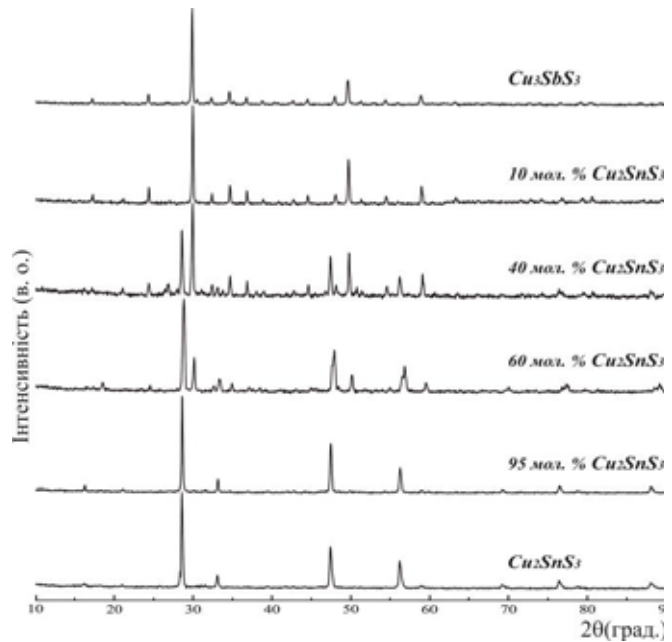


Рис. 3. Дифрактограми типових зразків перерізу  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

станумовмісні сульфідні  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  та  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  утворюються твердофазно, а  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$  інконгруентно. Однак в підсолідусній області вони показують двофазну рівновагу між  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  (ПГ  $I\bar{4}3m$ ) і  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  (ПГ  $Pnma$ ) (рис. 8) та між  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ПГ  $Pnma$ ) і  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  (ПГ  $R-3m$ ) (рис. 9) та між

$\text{Sb}_2\text{SnS}_5$  і  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  (ПГ  $R-3m$ ). Розчинність на основі цих сполук є незначною.

Отже, за результатами дослідження шести перерізів (трьох квазібінарних та трьох неквазібінарних) ця купрумівмісна квазіпотрійна система при 500 К поділяється на сім підсистем.

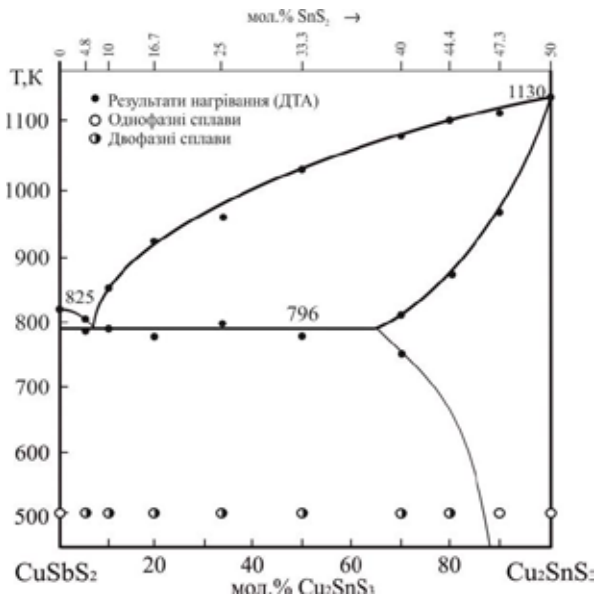


Рис. 4. Діаграма стану перерізу  $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

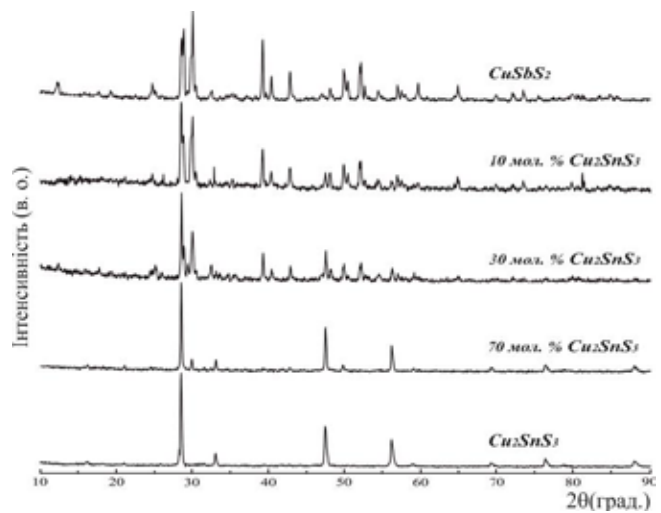


Рис. 5. Дифрактограми типових зразків перерізу  $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

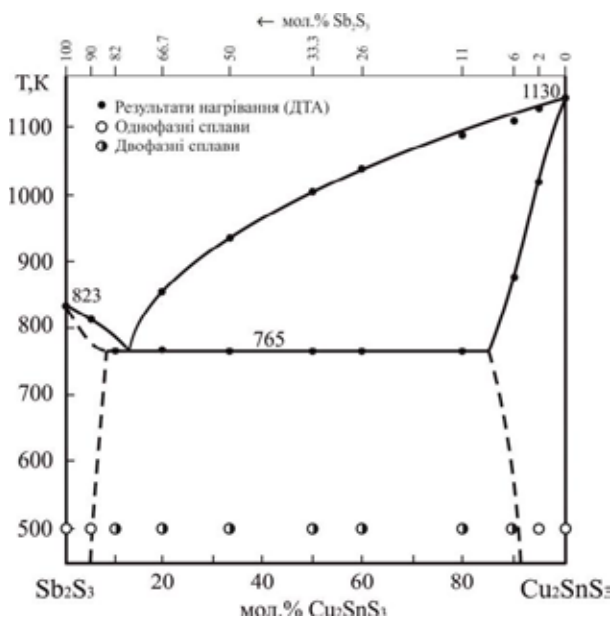


Рис. 6. Діаграма стану перерізу  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

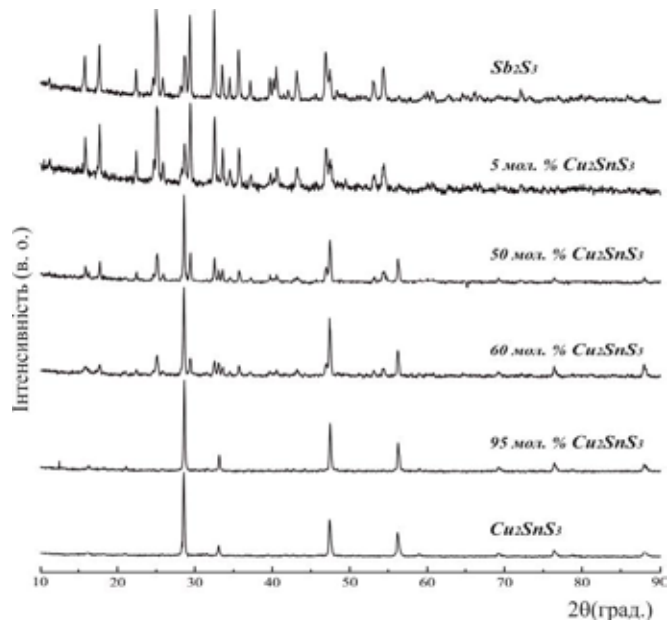


Рис. 7. Дифрактограми типових зразків перерізу  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Фазові рівноваги в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  за температури 500 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 10). Сплави усіх зразків, що знаходяться в рівновазі із станум (IV) сульфідом містять відбиття основного піка від  $\text{SnS}_2$ . Не підтверджена квазібінарність перерізу  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$  про що вказують в роботі [43]. Цей переріз пересікають три рівноваги  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  ( $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{SnS}_5$ ).

В цій системі на перетині  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{Sn}_6$  та  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$  вперше встановлено існування нової тетраарної сполуки складу  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{Sn}_{12}$ ; присутні дев'ять двофазних рівноваг між десятьма сполуками системи. На основі більшості сполук існує твердофазна розчинність.

Квазібінарними системами у всьому концентраційному та температурному інтервалах є п'ять із семи перерізів.

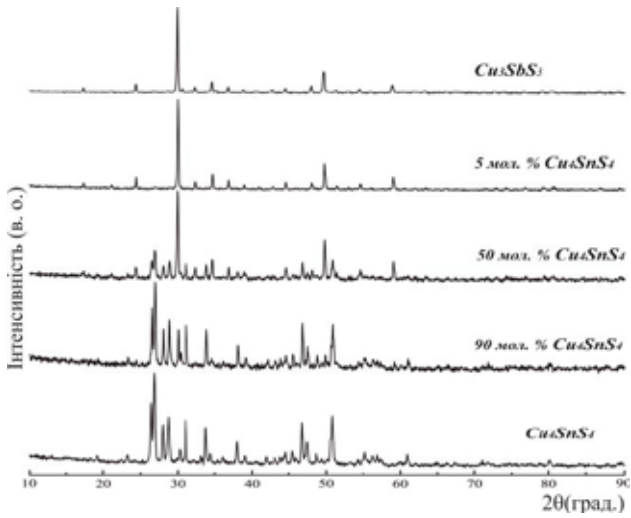


Рис. 8. Дифрактограми типових зразків перерізу  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

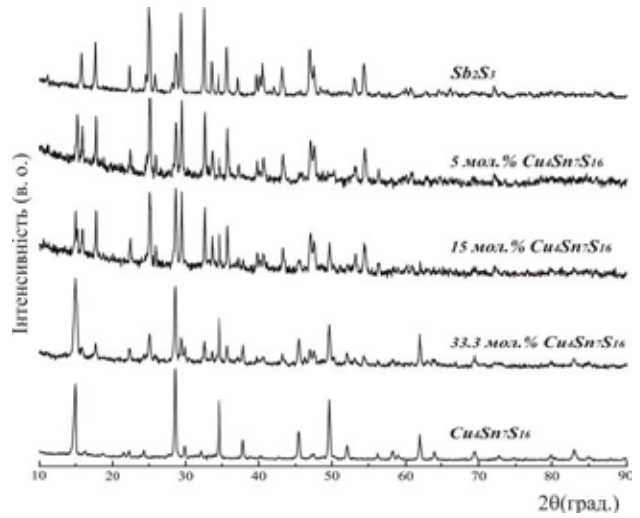


Рис. 9. Дифрактограми типових зразків перерізу  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$

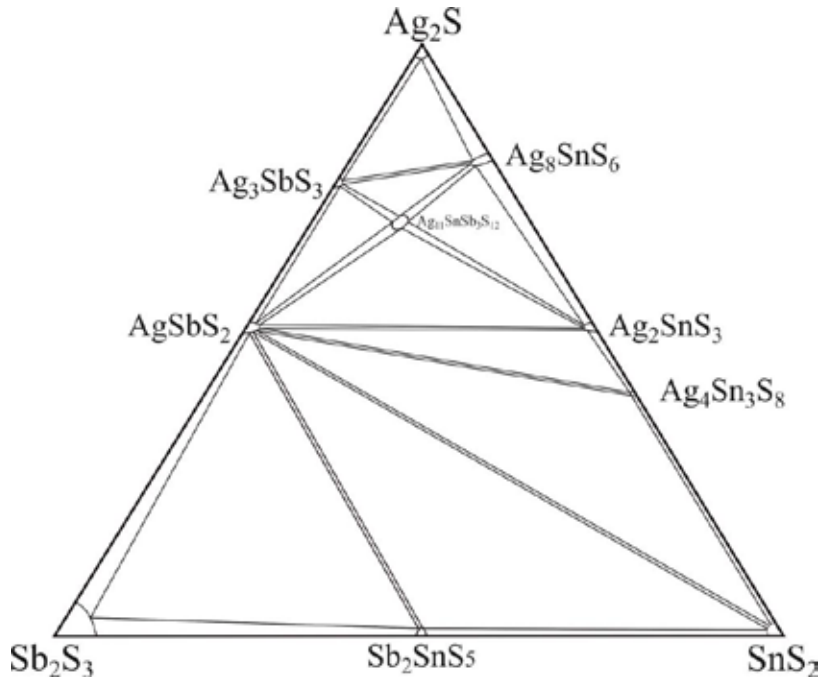


Рис. 10. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  за 500 К

Переріз  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  квазібінарний, евтектичного типу з координатами евтектичної точки: 10 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , 738 К (рис. 11). Розчинність на основі піраргіриту при 500 К складає 5 мол. %, а на основі аргіродитного сульфіді – близько 15 мол. % і є найбільшою в системі. При евтектичній температурі розчинність складає 8 і 22 мол. % відповідно. В рівновазі при 500 К за даними РФА перебувають тверді розчини на основі ВТМ обох вихід-

них сполук  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  тригональної (ПГ  $R3c$ ) та  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  кубічної сингоній (ПГ  $F43m$ ) (рис. 12), твердофазні переходи яких знаходяться при нижчих температурах. ВТМ важко зафіксувати, так як незалежно від умов відпалу та гарту ВТМ з часом переходять у НТМ і фіксуються ендо- та екзотермічними ефектами при проведенні ДТА.

Переріз  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  квазібінарний (рис. 13). При співвідношенні компонен-



тів 3:1 утворюється тетрарна тіосіль складу  $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$ , що плавиться конгруентно при 920 К та володіє поліморфізмом з переходом при 649 К і є фазою змінного складу, її область гомогенності простягається від 16 до 27 мол. %  $Ag_8SnS_6$  в межах нонваріантних

евтектичних процесів і від 20 до 25 мол. %  $Ag_8SnS_6$  при 500 К. Тверді розчини на основі тернарних сполук кристалізуються в ПГ  $Cc$  ( $AgSbS_2$ ) та ПГ  $F\bar{4}3m$  ( $Ag_8SnS_6$ ) (рис. 13-14), структура тетрарної фази не встановлена.  $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$  утворює евтектики з вихідними

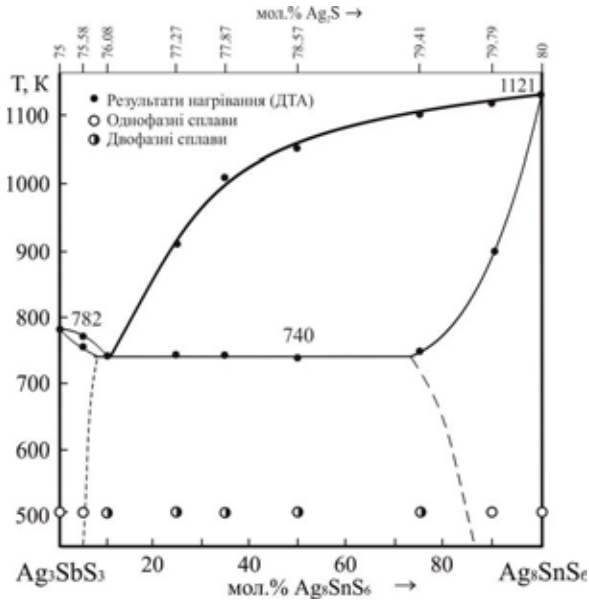


Рис. 11. Діаграма стану перерізу  $Ag_3SbS_3 - Ag_8SnS_6$

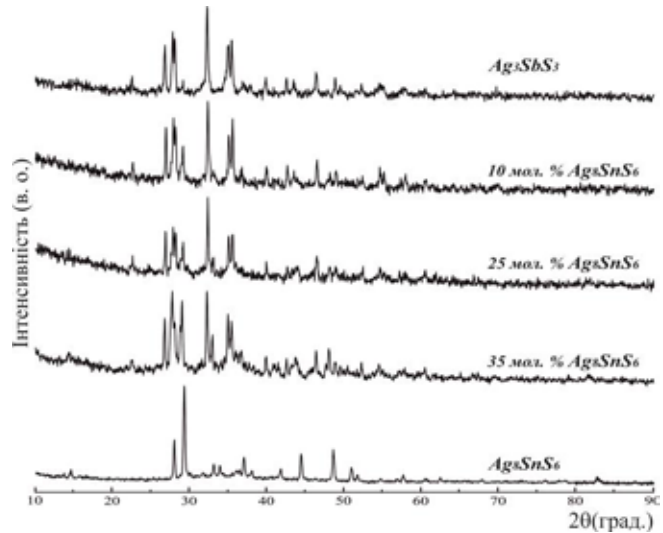


Рис. 12. Дифрактограми типових зразків перерізу  $Ag_3SbS_3 - Ag_8SnS_6$

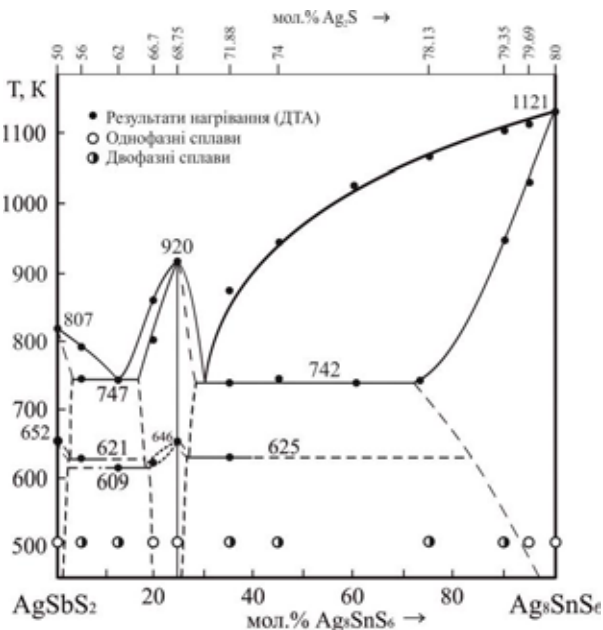


Рис. 13. Діаграма стану перерізу  $AgSbS_2 - Ag_8SnS_6$

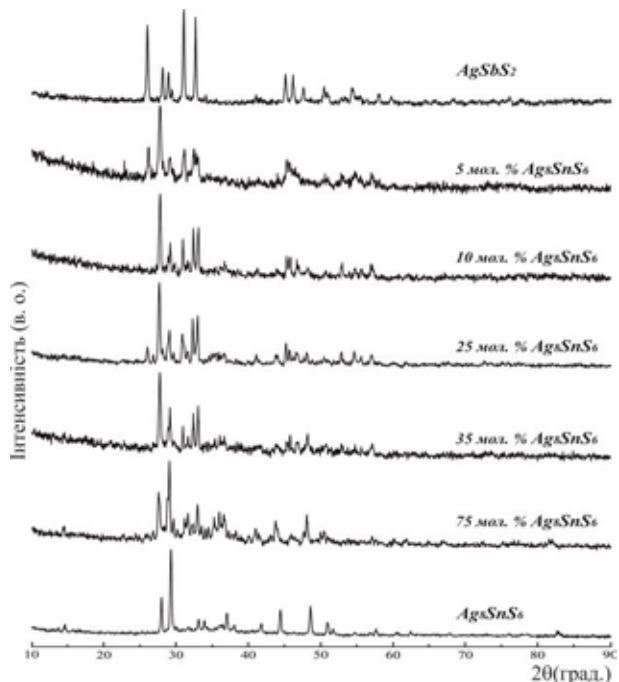


Рис. 14. Дифрактограми типових зразків перерізу  $AgSbS_2 - Ag_8SnS_6$



сульфідами. Координати евтектичних точок: 12 мол. %  $Ag_8SnS_6$  747 К, 30 мол. %  $Ag_8SnS_6$  742 К. На основі  $AgSbS_2$  область гомогенності незначна, розчинність на основі  $Ag_8SnS_6$  складає більше 25 мол. % при 742 К, більше 5 мол. % при 500 К.

Так як сполука  $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$  плавиться конгруентно, вона бере участь в триангуляції квазіпотрійної системи  $Ag_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ , тому буде вивчено взаємодію і по перерізу  $Ag_3SbS_3 - Ag_2SnS_3$ , що перетинає цей переріз при складі тетравної фази, в повному температурному інтервалі.

На даний момент відомо, що переріз  $Ag_3SbS_3 - Ag_2SnS_3$  при 500 К є триангулюючим з утворенням тетравної сполуки  $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$  при співвідношенні компонентів 3:1. Розчинність на основі сполук сягає не більше 5 мол. % (рис. 15).

На відміну від представлених перерізів  $AgSbS_2 - Ag_4Sn_3S_8$  є неквазібінарним перерізом через перитектичне утворення  $Ag_4Sn_3S_8$  з первинною кристалізацією при цьому складі  $SnS_2$ , однак при температурі відпалу рівновага є двофазною з розчинністю до 5 мол. % на основі вихідних сполук  $AgSbS_2$  та  $Ag_4Sn_3S_8$ , які кри-

сталізуються в моноклінній (ПГ  $Cc$ ) та кубічній (ПГ  $P4_132$ ) структурах відповідно (рис. 16).

Переріз  $AgSbS_2 - Ag_2SnS_3$ , як і попередні, є квазібінарним і відноситься до евтектичного типу, координати евтектичної точки: 30 мол. %  $Ag_2SnS_3$  і 750 К (рис. 17). Области розчинності на основі  $AgSbS_2$  та  $Ag_2SnS_3$  знаходяться в межах 5 мол. % при температурі відпалу (рис. 18), а при евтектичній температурі є значно більшими до 15 та 11 мол. % відповідного компонента. Із збільшенням вмісту  $Ag_2SnS_3$  проходить евтектоїдний процес і температура твердофазного переходу  $VTM \leftrightarrow HTM$   $AgSbS_2$  знижується на 25 К.

Переріз  $AgSbS_2 - SnS_2$  також є квазібінарним, евтектичного типу з координатами евтектичної точки: 25 мол. %  $SnS_2$  при 741 К (рис. 19). Области розчинності на основі  $AgSbS_2$  та  $SnS_2$  складають 3 та 5 мол. % відповідно (рис. 20). В той час розчинність на основі станум (IV) сульфідів при евтектичній температурі є значно більшою і становить близько 30 мол. % (рис. 19-20).

Аргентумовмісна квазіпотрійна система при 500 К триангулюється двофазними на дев'ять підсистем.

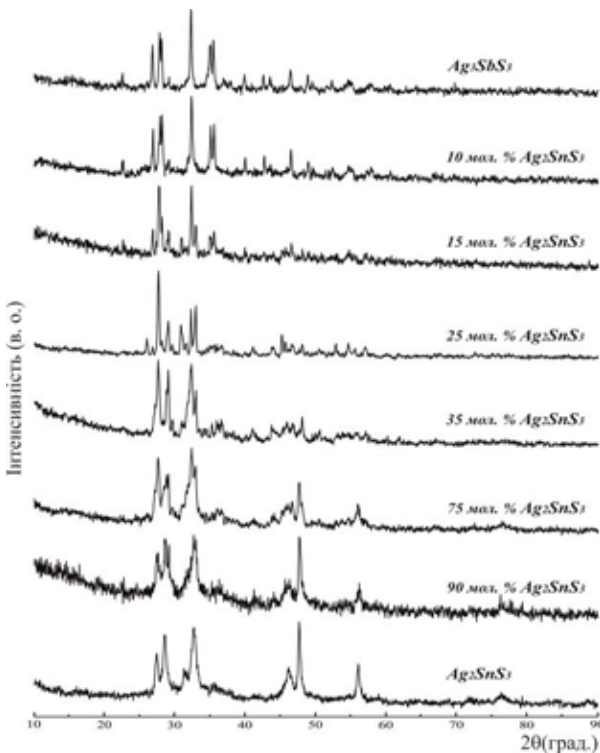


Рис. 15. Дифрактограми типових зразків перерізу  $Ag_3SbS_3 - Ag_2SnS_3$

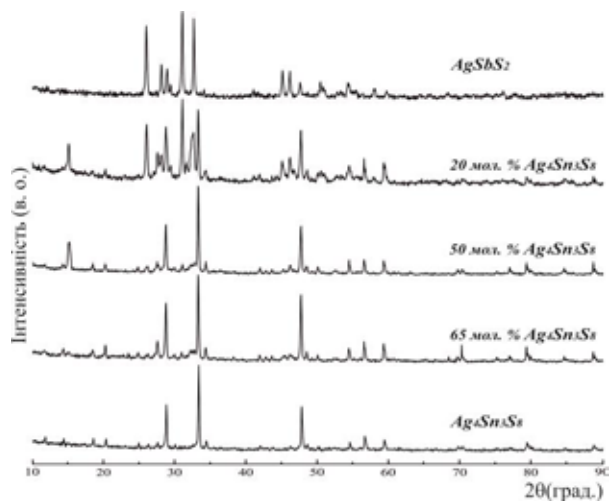


Рис. 16. Дифрактограми типових зразків перерізу  $AgSbS_2 - Ag_4Sn_3S_8$

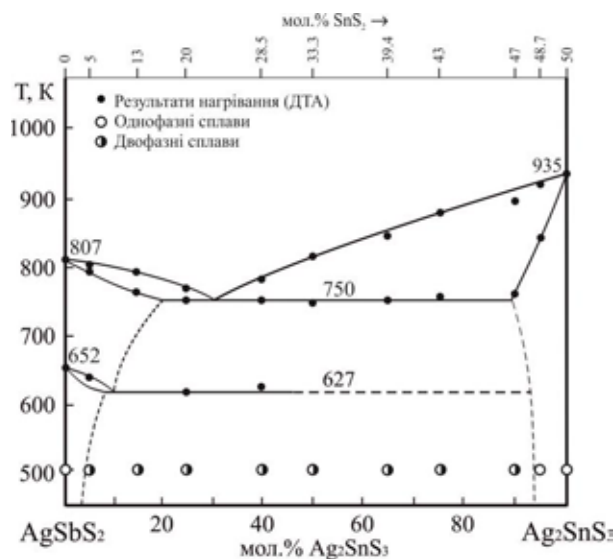


Рис. 17. Діаграма стану перерізу  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

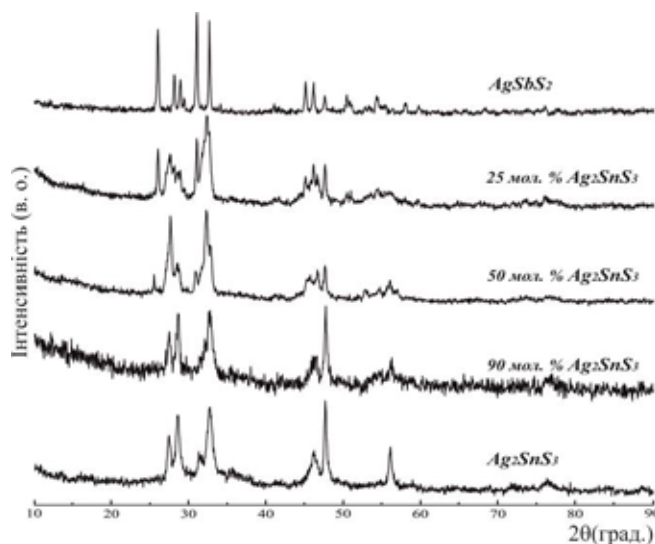


Рис. 18. Дифрактограми типових зразків перерізу  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

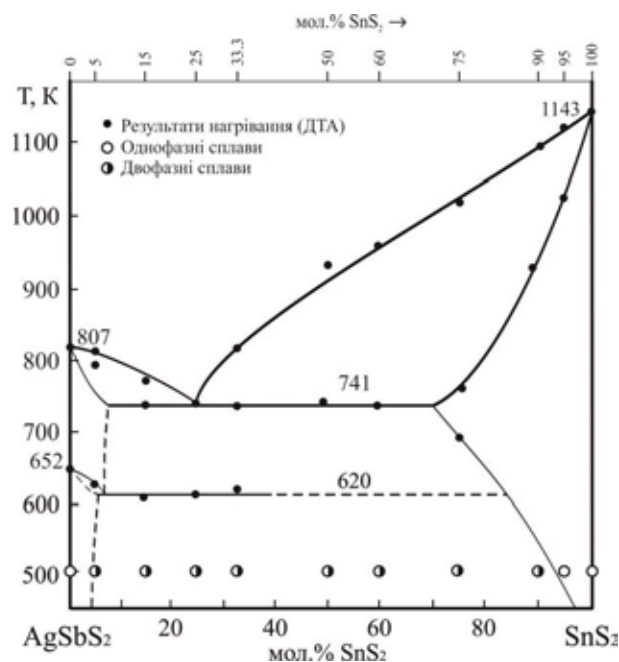


Рис. 19. Діаграма стану перерізу  $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$

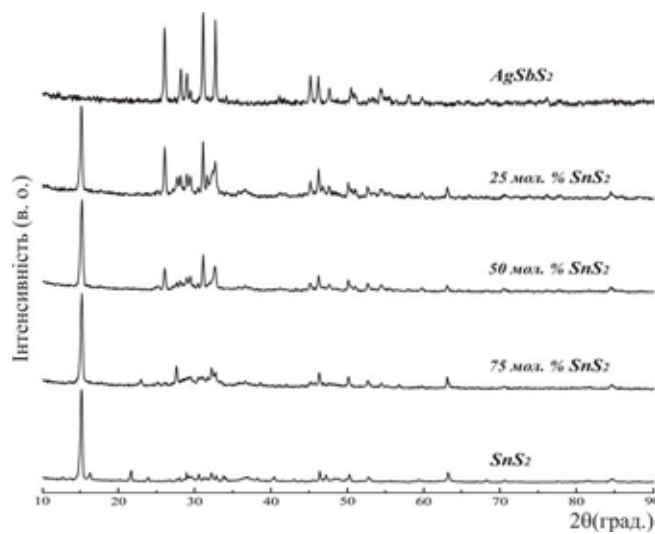


Рис. 20. Дифрактограми типових зразків перерізу  $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$

#### 4. Висновок

Таким чином, на основі результатів фізико-хімічних аналізів вивчено при 500 К фазові рівноваги у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  та побудовано три полі-

термічних перерізи в системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  та чотири політермічні перерізи в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ , які є евтектичного типу. В аргентумовмісній системі утворюється конгруентна сполука складу  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ .

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Chen L., Xia Y.D., Liang X.F., Yin K.B., Yin J., Liu Z.G., Chen Y. Nonvolatile Memory Devices with  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Cu-Pc}$  Bilayered Films. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. P. 073511-073513. doi: 10.1063/1.2771064

2. Pal'yanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V. Thermodynamic properties of solid solutions in the system  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ . *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 575. P. 90–96.
3. Miyatani S. Ionic conductivity in silver chalcogenides. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1981. Vol. 50. № 10. P. 3415–3418.
4. Burton L.A., Whittles T.J., David Hesp, Linhart W.M., Skelton J.M., Bo Hou, Webster R.F., O'Dowd G., Reece C., Cherns D., Fermin D.J., Veal T.D., Dhanak V.R., Walsh A. Electronic and optical properties of single crystal  $\text{SnS}_2$ : an earth-abundant disulfide photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4. P. 1312–1318. doi: 10.1039/C5TA08214E
5. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишов В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ. 1993. 342 с.
6. Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K.  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films via chemical deposition for photo-voltaic application. *Journal Thermochem. Soc.* 2010. Vol. 158. № 6. P. 346–352.
7. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tomm Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{S}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003. № 64. P. 1859–1862. doi: 10.1016/S00223697(03)00172-0
8. 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. Vol. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
9. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. [и др.] Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва, 1975. 219 с.
10. Sharma R.C., Chang Y.A. The  $\text{Ag}-\text{S}$  (silver-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7. № 3. P. 263–269.
11. Binary alloy phase diagrams / Т.В. Massalski and other. Ohio: American Society for Metals, 1986. 1110 p.
12. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Москва: Машиностроение, 1996. 992 с.
13. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Москва: Машиностроение, 2000. 872 с.
14. Bayliss P., Nowacki W. Refinement of the crystal structure of stibnite,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. V. 135. P. 308–315. doi: 10.1524/ZKRI.1972.135.3-4.308
15. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости олово – сера. *Неорганические материалы*. 1966. Вып. 2. № 6. 991–996.
16. Arora S.K., Patel D.H., Agarwal M.K. Microtopographical Characterization of Vapour-grown  $\text{SnS}_2$  Single Crystals. *Crystal Research and Technology*. 1993. Vol. 28. № 5. P. 623–627. doi: 10.1002/crat.2170280509
17. Guenter J.R., Oswald H.R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Journal of Applied Crystallography*. 1989. V. 22. P. 622–623.
18. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А. Исследование тройной системы  $\text{Sn}-\text{Sb}-\text{S}$  по разрезу  $\text{SnS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *ДАН АЗССР*. 1987. Вып. 43. № 1. С. 27–31.
19. Мамедов Ш.Г. Фазообразование в системе  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Вестник Томского государственного университета. Серия «Химия»*. 2020. № 18. С. 18–26.
20. Мамедов Ш.Г. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3-\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . *Вестник Томского государственного университета. Серия «Химия»*. 2019. № 15. С. 26–35.
21. Мамедов Ш.Г. Квазибинарный разрез  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Известия Саратовского университета. Серия «Химия. Биология. Экология»*. 2020. Т. 20. Вып. 1. С. 49–54. doi: 10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54
22. Mammadov Sh.H., Mammadov A.N., Kurbanova R.C. Quasi-Binary Section  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{AgSbS}_2$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65. P. 217–221.
23. Ильяшева Н.А. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1973. Вып. 9. № 10. С. 1677–1679.
24. Balic Zunic T., Makovicky E. The crystal structure of skinnerite,  $\text{P2}_1/c-\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ , from powder data. *Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. P. 655–663.
25. Pfitzner A. Disorder of  $\text{Cu}^+$  in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ : structural investigations of the high- and low-temperature modification. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1998. Vol. 213. P. 228–236.
26. Hofmann W. Strukturelle und morphologische Zusammenhaenge bei Erzen vom Formeltyp  $\text{ABC}_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1932. Vol. 84. P. 177–203.
27. Skinner B.J., Luce F.D., Makovicky E. The crystal structure of the compound  $\text{CuSbS}_2$ . *Journal of the American Chemical Society*. 1970. Vol. 31. № 1. P. 19–24.

28. Olekseyuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{ZnS}$ – $\text{SnS}_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 368. P. 135–143. doi: 10.1016/j.jallcom.2003.08.084
29. Alias M.F.A., Naji I.S., Taher B.Y., Al-Douri A.A.J. Synthesis  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  nanopowder and studing the composition, structural and morphological properties. *Journal of Non-oxide Glasses*. 2016. Vol. 8. № 4. P. 93–97
30. Chen X., Sato A., Wada H., Mieno M. Nozakin. Synthesis, Electrical conductivity and Crystal Structure of  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  and Stucture refinement of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1998. Vol. 139. P. 144–151.
31. Yusuke M., Atsushi M., Naoya L. Preparation of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , single crystal by chemical vapor transport with Iodine. *Materials Letters*. 2016. Vol. 170. № 1. P. 154–160.
32. Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre–étain–soufre  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . *Acta Crystallographica B*. 1977. Vol. 33. P. 540–542.
33. Bryndzia L.T., Kleppa O.J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system  $\text{Ag}_2\text{S}$  –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. V.52. P. 167–176.
34. Chang L.L.Y. Dimorphic Relation in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *American Mineralogist*. 1963. Vol. 48. P. 429–432.
35. Kutoglu A. Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende)  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1968. Vol. 10. P. 145–160.
36. 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 Pyrargyrite Single Crystals. *Krist. Tech.* 1973. Vol. 8. P. 453–456.
37. Koh J., Itagaki K. Measurements of thermodynamic quantities for molten  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{Ni}_3\text{S}_2$  systems by quantitative thermodynamic analysis. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1984. V. 25. № 5. P. 367–373.
38. Smith J.V., Pluth J.J., Han S. Crystal structure refinement of miargyrite,  $\text{AgSbS}_2$ . *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675.
39. Кохан О. П. Взаємодія в системах  $\text{Ag}_2\text{X}$ – $\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук. 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
40. Gorochov O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.
41. Wang N. New data for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfeldite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (argyrodite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 1978. P. 269–272.
42. Belandria E., Avila R., Fernández B. J. Sunthesis and characterization of the eernary compound  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ . *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 132–133. doi: 10.7567/jjaps.39s1.132.
43. Fedorchuk A.O., Zhbakov O.Ye., Lakshminarayana G. Synthesis and spectral features of  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 135. № 2–3. P. 249–253.
44. Amiel O., Frankel D.C., Wada H. Crystal structure of a new silver thioostannate  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 116. P. 409–421.
45. 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. *Journal of Applied Crystallography*. 1996. Vol. 29. P. 301–303.
46. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program Full Prof. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19.

#### REFERENCES:

1. Chen, L., Xia, Y.D., Liang, X.F., Yin, K.B., Yin, J., Liu, Z.G., Chen, Y. Nonvolatile Memory Devices with  $\text{Cu}_2\text{S}$  and Cu-Pc Bilayered Films. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. P. 073511-073513 [in English].
2. Pal'yanova, G.A., Chudnenko, K.V., Zhuravkova, T.V. Thermodynamic properties of solid solutions in the system  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Ag}_2\text{Se}$ . *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 575. P. 90–96 [in English].
3. Miyatani, S. Ionic conductivity in silver chalcogenides. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1981. Vol. 50. № 10. P. 3415–3418 [in English].
4. Burton, L.A., Whittles, T.J., David Hesp, Linhart, W.M., Skelton, J.M., Bo Hou, Webster, R.F., O'Dowd, G., Reece, C., Cherns, D., Fermin, D.J., Veal, T.D., Dhanak, V.R., Walsh, A. Electronic and optical properties of single crystal  $\text{SnS}_2$ : an earth-abundant disulfide photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4. P. 1312–1318. doi: 10.1039/C5TA08214E [in English].
5. Babanlyi, M.B., Yusibov, Yu.A., & Abishev, V.T. (1993). *Trehkomponentnyie halkogenidyi na osnove medi i serebra [Ternary chalcogenides based on copper and silver]*. Baku: BGU [in Russia].
6. Avellaneda, D., Nair, M.T., Nair, P.K.  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films via chemical deposition for photo-voltaic application. *Journal Termochem. Soc*. 2010. Vol. 158. № 6. P. 346–352 [in English].
7. Fiechter, S., Martinez, M., Schmidt, G., Henrion, W., Tomm, Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003. № 64. P. 1859–1862. doi: 10.1016/S00223697(03)00172-0 [in English].

8. 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. Vol. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112 [in English].
9. Abrikosov, N.Kh., Bankina, V.F., Poretskaya, L.V. [i dr.] *Poluprovodnikovye khalkogenidi i splavi na ikh osnove [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]*. Moskva [in Russia].
10. Sharma, R.C., Chang, Y.A. The Ag – S (silver-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7. № 3. P. 263–269 [in English].
11. Binary alloy phase diagrams / T.B. Massalski and other. Ohio: American Society for Metals, 1986. 1110 p [in English].
12. Lyakisheva, N.P. (1996). *Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskih sistem [State Diagrams of Binary Metal Systems]*. Moskva: Mashinostroenie [in Russia].
13. Lyakisheva, N.P. (2000). *Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskih sistem [State Diagrams of Binary Metal Systems]*. Moskva: Mashinostroenie [in Russia].
14. Bayliss, P., Nowacki, W. Refinement of the crystal structure of stibnite,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. V. 135. P. 308–315. doi: 10.1524/ZKRI.1972. 135.3-4.308 [in Germany].
15. Karakhanova, M.I., Pashinkin, A.S., Novoselova, A.V. (1966). O diagramme plavkosti olovo – sera [About the tin-sulfur fusibility diagram]. *Neorganicheskie materialy – Inorganic materials*, 2 (6), 991–996 [in Russia].
16. Arora, S.K., Patel, D.H., Agarwal, M.K. Microtopographical Characterization of Vapour-grown  $\text{SnS}_2$  Single Crystals. *Crystal Research and Technology*. 1993. Vol. 28. № 5. P. 623–627. doi: 10.1002/crat.2170280509 [in English].
17. Guenter, J.R., Oswald, H.R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Journal of Applied Crystallography*. 1989. V. 22. P. 622–623 [in English].
18. Rustamov, P.G., Kurbanova, R.D., Movsumzade, A.A. (1987). Issledovanie troinoi sistemi Sn – Sb – S po razrezu  $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  [Study of the Sn – Sb – S ternary system along the  $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  section]. *DAN AzSSR*, 43(1), 27–31 [in Russia].
19. Mamedov Sh.G. (2020). Fazoobrazovanie v sisteme  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  [Phase formation in the  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  system] *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Tomsk State University. Series «Chemistry»*, 18, 18–26 [in Russia].
20. Mammadov, Sh.H. (2019). Fazovie ravnovesiya v sisteme  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$  [Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$  system]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Tomsk State University. Series "Chemistry"*, 15, 26–35 [in Russia].
21. Mammadov, Sh.H. (2020). Kvazibinarnii razrez  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  [Quasi-binary section  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ ]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Seriya «Khimiya. Biologiya. Ekologiya» – News of the Saratov University. Series "Chemistry. Biology. Ecology"*, 20(1), 49–54 [in Russia].
22. Mammadov, Sh.H., Mammadov, A.N., Kurbanova, R.C. Quasi-Binary Section  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65. P. 217–221 [in English].
23. Ilyasheva N.A. (1973). Diagramma sostoyaniya sistemi  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  [State diagram of the  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  system]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy – Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic materials*, 9 (10), 1677–1679 [in Russia].
24. Balic Zunic, T., Makovicky, E. The crystal structure of skinnerite,  $\text{P2}_1/c - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ , from powder data. *Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. P. 655–663 [in English].
25. Pfitzner, A. Disorder of  $\text{Cu}^+$  in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ : structural investigations of the high- and low-temperature modification. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1998. Vol. 213. P. 228–236 [in Germany].
26. Hofmann, W. Strukturelle und morphologische Zusammenhaenge bei Erzen vom Formeltyp  $\text{ABC}_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1932. Vol. 84. P. 177–203 [in Germany].
27. Skinner, B.J., Luce, F.D., Makovicky, E. The crystal structure of the compound  $\text{CuSbS}_2$ . *Journal of the American Chemical Society*. 1970. Vol. 31. № 1. P. 19–24 [in English].
28. Olekseyuk, I.D., Dudchak, I.V., Piskach, L.V. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 368. P. 135–143. doi: 10.1016/j.jallcom.2003.08.084 [in English].
29. Alias, M.F.A., Naji, I.S., Taher, B.Y., Al-Douri, A.A.J. Synthesis  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  nanopowder and studing the composition, structural and morphological properties. *Journal of Non-oxide Glasses*. 2016. Vol. 8. № 4. P. 93–97 [in English].
30. Chen, X., Sato, A., Wada, H., Mieno, M. Nozakin. Synthesis, Electrical conductivity and Crystal Structure of  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  and Stucture refinement of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1998. Vol. 139. P. 144–151 [in English].
31. Yusuke, M., Atsushi, M., Naoya, L. Preparation of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , single crystal by chemical vapor transport with Iodine. *Materials Letters*. 2016. Vol. 170. № 1. P. 154–160 [in English].
32. Jaulmes, S., Rivet, J., Laruelle, P. Cuivre–étain–soufre  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . *Acta Crystallographica B*. 1977. Vol. 33. P. 540–542 [in English].

33. Bryndzia, L.T., Kleppa, O.J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. V.52. P. 167–176 [in English].
34. Chang, L.L.Y. Dimorphic Relation in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *American Mineralogist*. 1963. Vol. 48. P. 429–432 [in English].
35. Kutoglu, A. Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende)  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1968. Vol. 10. P. 145–160 [in Germany].
36. 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 Pyrargyrite Single Crystals. *Krist. Tech.* 1973. Vol. 8. P. 453–456 [in English].
37. Koh, J., Itagaki, K. Measurements of thermodynamic quantities for molten  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$  systems by quantitative thermodynamic analysis. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1984. V. 25. № 5. P. 367–373 [in English].
38. Smith, J.V., Pluth, J.J., Han, S. Crystal structure refinement of miargyrite,  $\text{AgSbS}_2$ . *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675 [in English].
39. Kohan, O.P. (1996). Vzaemodiya v sistemah  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$ ) i vlastivosti spolk [Interaction in  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  systems ( $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$ ) and properties of compounds]. *Candidate's thesis*. Uzhgorod: UNU [in Ukrainian].
40. Gorochov, O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn et X} = \text{S, Se, Te}$ ). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263–2275 [in France].
41. Wang, N. New data for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfeildite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (argyrodite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 1978. P. 269–272 [in Germany].
42. Belandria, E., Avila, R., Fernández, B.J. Synthesis and characterization of the ternary compound  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ . *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 132–133. doi: 10.7567/jjaps.39s1.132 [in English].
43. Fedorchuk, A.O., Zhibankov, O.Ye., Lakshminarayana, G. Synthesis and spectral features of  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 135. № 2–3. P. 249–253 [in English].
44. Amiel, O., Frankel, D.C., Wada, H. Crystal structure of a new silver thioantimonate  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 116. P. 409–421 [in English].
45. 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. *Journal of Applied Crystallography*. 1996. Vol. 29. P. 301–303 [in English].
46. Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of the program Full Prof. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19 [in English].