



УДК 546.811.57:546.86.22

Квазибинарный разрез $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$

Ш. Г. Мамедов

Мамедов Шарафат Гаджага, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, Баку, azxim@mail.ru

Тиостаннаты и халькостаннаты серебра широко используются как перспективные функциональные материалы, обладающие полупроводниковыми, термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами. Цель настоящего исследования – изучение фазовой диаграммы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов. Сплавы исследовали методами физико-химического анализа. Построена диаграмма состояния системы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$. Установлено, что система $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $Ag_2S-SnS_2-Sb_2S_3$ и относится к эвтектическому типу. Растворимость на основе Sb_2S_3 при комнатной температуре 10 мол.% Ag_2SnS_3 , а на основе тиостанната серебра Ag_2SnS_3 – 3 мол.% Sb_2S_3 . Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, и с увеличением концентрации тиостанната серебра параметры кристаллической решетки увеличиваются.

Ключевые слова: $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$, фазовая диаграмма, система, эвтектика, твердый раствор, рентгенографический анализ.

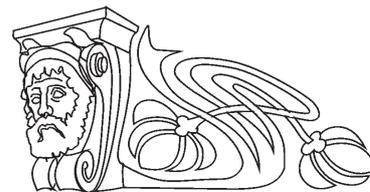
DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54>

Введение

Исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Тиостаннаты серебра относятся к числу таких материалов. Халькостаннаты серебра широко используются как перспективные функциональные материалы, обладающие полупроводниковыми, термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами [1–8].

Полупроводники группы V_2VI_3 привлекают пристальное внимание исследователей своими уникальными свойствами и перспективой прикладного применения [9–14]. В частности, пленки Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 вызывают интерес с точки зрения их применения в микроволновых, коммутационных и оптикоэлектронных устройствах. Показано, что Sb_2S_3 может быть перспективным при использовании в фотогальванических ячейках для видимой и ближней инфракрасной области спектра, так как имеет высокий коэффициент поглощения ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$) и оптимальную ширину запрещенной зоны 1.78–2.5 эВ. Эти материалы могут также найти применение в термоэлектрических устройствах охлаждения.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии



с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$, $b = 11,28$, $c = 3,83 \text{ \AA}$ [15–20].

Боковые системы, составляющие квазитройную $Ag_2S-SnS_2-Sb_2S_3$, подробно изучены. Авторы [21–25] установили существование трех соединений серебра составов Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 и $Ag_2Sn_2S_5$.

Соединение Ag_2SnS_3 характеризуется конгруэнтным плавлением при 936 К и кристаллизуется в моноклинной сингонии: Пр.г, $Pna2_1$, $a = 6.27 \text{ \AA}$, $b = 5.793 \text{ \AA}$, $c = 13.719 \text{ \AA}$, $\beta = 93.27^\circ$ [21]. $Ag_2Sn_2S_5$ образуется по перитектической реакции при 955 К [21]. Авторы [25] тоже изучали данную систему. Они определили, что в системе образуются соединения составов $Ag_4Sn_3S_8$, Ag_8SnS_6 и Ag_2SnS_3 .

Одним из путей поиска и разработки методом направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов является изучение фазового равновесия. Цель настоящего исследования – изучение фазовой диаграммы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов. В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ и построена $T-x$ диаграмма состояния.

Экспериментальная часть

Сплавы для исследования системы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ синтезировали из лигатур. Лигатуры Ag_2SnS_3 и Sb_2S_3 синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в однозонной печи при температуре 1000 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1000 К. После окончания синтеза образцы отжигали в течение 270 ч при температуре 500 К.

Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с $CuK\alpha$ -излучением, Ni-фильтром, ДТА выполняли на низкочастотном термографе НТР-70 в температурном интервале 25–900° С. Скорость нагрева



10°/мин. Термопара хромель-алюмелевая, в качестве стандарта использовали оксид алюминия. МСА проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой фазы. Плотность сплавов измерялась стандартным пикнометрическим методом. В качестве пикнометрической жидкости применялся толуол.

Результаты и их обсуждение

Для исследования системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 12 сплавов. ДТА проводили на отожженных образцах сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Результаты термического анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–935 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Состав, результаты ДТА, плотности и микроструктура сплавов разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$
Composition, DTA results, density and microstructure of alloys in the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ section

| Состав, мол.% / Composition, mol.% | | Термические эффекты, К / Thermal effects, K | | Плотность, г/см ³ / Density, g/cm ³ | Фазовый состав / Phase Composition |
|------------------------------------|-------------------------|---|---------------------|---|--|
| Ag_2SnS_3 | Sb_2S_3 | Солидус / Solidus | Ликвидус / Liquidus | | |
| 100 | 0,0 | – | 935 | 4,580 | τ (Ag_2SnS_3) |
| 98 | 2,0 | 900 | 930 | 4,578 | τ |
| 95 | 5,0 | 870 | 920 | 4,575 | $\tau+\epsilon$ |
| 90 | 10 | 750 | 885 | 4,570 | $\tau+\epsilon$ |
| 80 | 20 | 750 | 845 | 4,565 | $\tau+\epsilon$ |
| 70 | 30 | 750 | 800 | 4,560 | $\tau+\epsilon$ |
| 60 | 40 | 750 | (евт) | 4,554 | $\tau+\epsilon$ |
| 50 | 50 | 750 | 770 | 4,553 | $\tau+\epsilon$ |
| 40 | 60 | 750 | 785 | 4,552 | $\tau+\epsilon$ |
| 30 | 70 | 750 | 800 | 4,681 | $\tau+\epsilon$ |
| 20 | 80 | 750 | 810 | 4,670 | $\tau+\epsilon$ |
| 10 | 90 | 775 | 790 | 4,660 | ϵ |
| 5,0 | 95 | 790 | 800 | 4,650 | ϵ |
| 0,0 | 100 | – | 820 | 4,640 | ϵ (Sb_2S_3) |

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

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

Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол.% Ag_2SnS_3 , однофазные, 10–97 мол.% Ag_2SnS_3 – двухфаз-

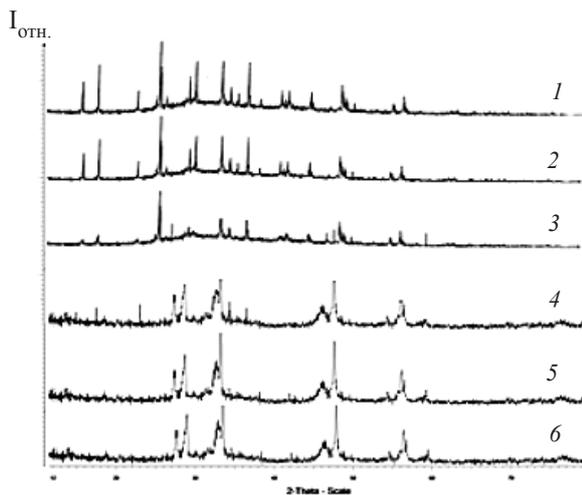


Рис. 1. Дифрактограмма сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$: 1 – Sb_2S_3 ; 2 – 10 мол.% Ag_2SnS_3 ; 3 – 11 мол.% Ag_2SnS_3 ; 4 – 96 мол.% Ag_2SnS_3 ; 5 – 97 мол.% Ag_2SnS_3 ; 6 – Ag_2SnS_3
Fig. 1. Diffraction pattern of alloys of the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$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



ные. С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол.% Ag_2SnS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 мол и 97–100 мол.% Ag_2SnS_3 являются твердыми рас-

творами. Твердые растворы на основе сульфида сурьмы (Sb_2S_3) кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2SnS_3 параметр ромбической решетки увеличивается для чистого Sb_2S_3 (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Параметры кристаллической решетки твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$
The crystal lattice parameters of solid solutions $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$

| Состав, мол.% Ag_2SnS_3 / Composition, mol.% Ag_2SnS_3 | Параметры решетки, Å / Lattice parameter, Å | | | V, Å ³ |
|--|---|-------|------|-------------------|
| | a | b | c | |
| 0,0 | 11,20 | 11,28 | 3,83 | 483,87 |
| 2,0 | 11,25 | 11,31 | 3,90 | 496,22 |
| 4,0 | 11,29 | 11,33 | 3,92 | 501,48 |
| 6,0 | 11,34 | 11,36 | 3,93 | 506,27 |
| 8,0 | 11,41 | 11,40 | 3,95 | 513,79 |
| 10 | 11,46 | 11,43 | 3,97 | 519,57 |

На основании полученных результатов физико-химического анализа построена T - x диаграм-

ма разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 2).

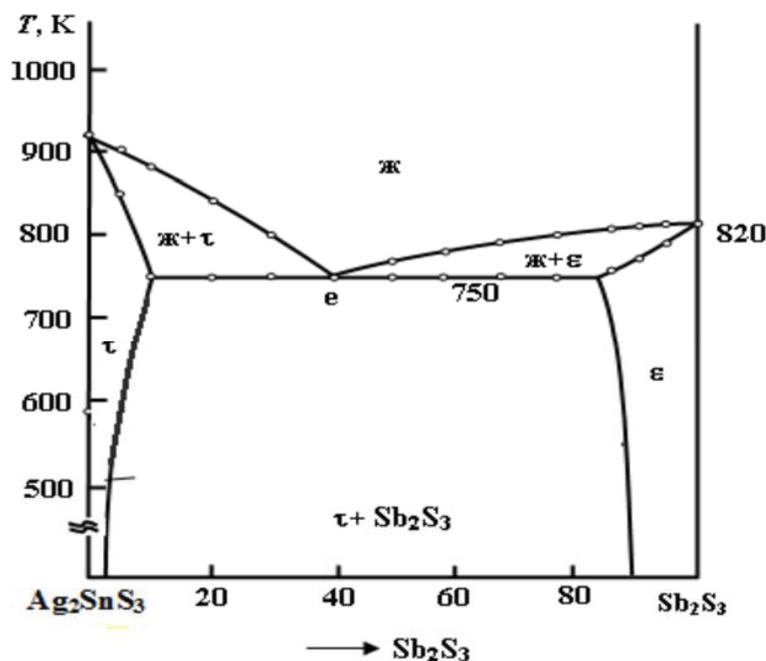


Рис. 2. T - x диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$
Fig. 2. T - x diagram of the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system

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

определен построением треугольника Таммана.

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



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

Для выращивания монокристаллов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ предварительно синтезировали поликристаллические сплавы 3–5 г, затем измельчали и переносили в ампулу. Скорость

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

Таблица 3 / Table 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3
The optimal mode of growing single crystals of solid solutions based on Sb_2S_3

| Состав / Composition | T_1-T_2 , К | Скорость перемещения в печи, мм/ч / Furnace transfer rate, mm / h | Размер монокристаллов, мм / Monocrystal size fishing, mm | Масса монокристаллов, г / Single crystal mass fishing, g |
|---|---------------|---|--|--|
| $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}-(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,003}$ | 700–800 | 3,0 | 7×16 | 6,2 |
| $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}-(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,005}$ | 700–800 | 3,0 | 7×16 | 6,4 |
| $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,993}-(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,007}$ | 700–800 | 3,0 | 7×18 | 6,5 |

Заключение

1. Методами физико-химического анализа (РФА, ДТА, МСА) впервые изучена и построена T - x фазовая диаграмма системы Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 . Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы Ag_2S - SnS_2 - Sb_2S_3 и относится к эвтектическому типу.

2. В системе Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 обнаружили образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиостаната серебра при комнатной температуре 3 мол.% Sb_2S_3 , а на основе Sb_2S_3 10 мол.% Ag_2SnS_3 .

Список литературы

1. Avellaneda D., Nair M. T., Nair P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // J. Thermochem. Soc. 2010. Vol. 158, № 6. P. 346–352.
2. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tommet Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S // J. Phys. Chem. Solids. 2003. Vol. 64. P. 1859–1862. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
3. Gurieva G., Levchenko S., Schorr S., León M., Serena R., Nateprov A., Arushanovet E. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellipsometry // Thin Solid Films. 2013. Vol. 535, № 2. P. 384–386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.104>
4. Kim K. M., Tampo H., Shibata H., Shigeru N. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications // Thin Solid Films. 2013. Vol. 536, № 1. P. 111–114. DOI: [10.1016/j.tsf.2013.03.119](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.119)
5. Delgado G. E., Mora A. Y., Marcano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data // Mater. Res. Bull. 2003. Vol. 38. P. 1949–1955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>
6. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kumanaska Yu. O. The Ag_2Se - HgSe - SnSe_2 system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2002. Vol. 339. P. 140–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
7. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bulatetska L. V., Pekhnyo V. I. Phase diagram of the Ag_2S - HgS - SnS_2 system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2005. Vol. 399. P. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008>
8. Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Kogut Yu. M., Piskacha L. V., Olekseyuk I. D. The Ag_2S - HgS - GeS_2 system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 500. P. 26–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198>
9. Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. P. 2503–2507.
10. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // Physica B. 2010. Vol. 405. P. 3101–3105. DOI: [10.1016/j.physb.2010.04.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.020)
11. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // Comptes Rendus Chimie. 2011. Vol. 14. P. 471–475. DOI: [10.1016/j.crci.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.10.007)
12. Arun P., Vedeshwara A. G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. P. 4029.
13. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser application // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 045–403.



14. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 2440–2444.
15. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
16. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // *Z. Kristallogr.* 1972. Vol. 135, № 2. P. 308–315.
17. Popolitov V. I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 // *Kristallografiya.* 1968. Vol. 14, № 2. P. 545–548.
18. Aliev O. M., Asadov M. M., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G., Ragimova V. M. Polythermal Section $FeSb_2S_4-FeSm_2S_4$ of the $FeS-Sb_2S_3-Sm_2S_3$ System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018. Vol. 63, iss. 6. P. 833–836.
19. Aliyev O. M., Ajdarova D. S., Agayeva R. M., Maksudova T. F., Mamedov Sh. H. Phase Relations along the $Cu_2S(Sb_2S_3, PbSb_2S_4, Pb_3Sb_4S_{11})-PbCuSbS_3$ Joins in the Pseudoternary System $Cu_2S-PbS-Sb_2S_3$ and Physical Properties of $(Sb_2S_3)_{1-x}(PbCuSbS_3)_x$ Solid Solutions // *Inorganic Materials.* 2018. Vol. 54, iss. 12. P. 1199–1204.
20. Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G. $Pb-Sb-S$ ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2013. Vol. 58, iss. 6. P. 728–733.
21. Кохан О. П. Взаємодія у системах $Ag_2X-B^{IV}X_2$ ($B^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$) і властивості сполук: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 1996. 21 с.
22. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the Ag_2S-SnS_2 pseudobinary join // *Neues Jahrb. Mineral, Abh.* 1989. Vol. 160. P. 33–36.
23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite) // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1978. P. 269–272.
24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($M=Si, Ge, Sn$ et $X=S, Se, Te$) // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. № 6. P. 2263–2275.
25. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the $Ag-Sn-S$ system // *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*, 1985. Vol. 19.

Образец для цитирования:

Мамедов Ш. Г. Квазибинарный разрез $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2020. Т. 20, вып. 1. С. 49–54. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54>

Quasi-binary Section $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$

Sh. H. Mammadov

Sharafat H. Mammadov, <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. F. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, 113 G. Javid Ave., Az1143 Baku, Republic of Azerbaijan, azxim@mail.ru

Silver thiostannates and chalcostannates are widely used as promising functional materials which have semiconductor, thermoelectric, and photoelectric properties. The goal of this research is to study the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ phase diagram and determine the boundaries of solid solutions based on both components. Alloys were investigated using methods of physicochemical analysis. Based on the results of the study, a condition diagram of the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ system was constructed. It was established that the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ system is a quasibinary section of the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ quasiternary system and is the one of the eutectic type. The solubility based on Sb_2S_3 at room temperature is 10 mol% Ag_2SnS_3 , and based on silver thiostannate Ag_2SnS_3 it is 3 mol% Sb_2S_3 . Solid solutions based on Sb_2S_3 crystallize in a rhombic system and, with an increase in silver thiostannate concentration, the lattice parameters increase.

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

References

1. Avellaneda D., Nair M. T., Nair P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Thermochem. Soc.*, 2010, vol. 158, no. 6, pp. 346–352.
2. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tommet Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system $Cu-Sn-S$. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, vol. 64, pp. 1859–1862. DOI: 10.1016/S0022-3697(03)00172-0
3. Gurieva G., Levchenko S., Schorr S., León M., Serna R., Nateprov A., Arushanovet E. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellip sometry. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 535, no. 2, pp. 384–386. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.11.104
4. Kim K. M., Tampo H., Shibata H., Shigeru N. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films.*, 2013, vol. 536, no. 1, pp. 111–114. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.119
5. Delgado G. E., Mora A. Y., Marciano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.*, 2003, vol. 38, pp. 1949–1955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>
6. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kuman'ska Yu. O. The $Ag_2Se-HgSe-SnSe_2$ system and the crystal structure of the $Ag_2HgSnSe_4$. *J. Alloys and Compounds*, 2002, vol. 339, pp. 140–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
7. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bulatetska L. V., Pekhnyo V. I. Phase diagram of the $Ag_2S-HgS-SnS_2$ system and single crystal preparation, crystal structure and properties of Ag_2HgSnS_4 . *J. Alloys and Compounds*, 2005, vol. 399, pp. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008>
8. Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Kogut Yu. M., Piskacha L. V., Olekseyuk I. D. The $Ag_2S-HgS-GeS_2$



- system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$. *J. Alloys and Compounds*, 2000, vol. 500, pp. 26–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198>
9. Messina S., Nair M.T. S, Nair P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 2503–2507.
 10. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Physica B*, 2010, vol. 405, pp. 3101–3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
 11. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, vol. 14, pp. 471–475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
 12. Arun P., Vedeshwara A. G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, pp. 4029.
 13. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, pp. 045–403.
 14. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, pp. 2440–2444.
 15. Samsonov G. V., Drozdova S. V. *Sulfidy* [Sulfides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 304 p. (in Russian).
 16. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 . *Z. Kristallogr.*, 1972, vol. 135, no. 2, pp. 308–315.
 17. Popolitov V. I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 . *Kristallografiya*, 1968, vol. 14, no. 2, pp. 545–548.
 18. Aliev O. M., Asadov M. M., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G., Ragimova V. M. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4\text{–FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS–Sb}_2\text{S}_3\text{–Sm}_2\text{S}_3$ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 63, iss. 6. pp. 833–836 (in Russian).
 19. Aliyev O. M., Ajdarova D. S., Agayeva R. M., Maksudova T. F., Mamedov Sh. H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{–PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S–PbS–Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, iss. 12, pp. 1199–1204.
 20. Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G. Pb–Sb–S ternary system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, iss. 6, pp. 728–733 (in Russian).
 21. Kokhan O. P. *The Interactions in $\text{Ag}_2\text{X–B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}}\text{–Si, Ge, Sn; X–S, Se}$) Systems and the Properties of Compounds*. Tesis Diss. Dr. Sci. (Chem.). Uzhgorod, 1996. 21 p. (in Ukrainian).
 22. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S–SnS}_2$ pseudobinary join. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1989, vol. 160, pp. 33–36.
 23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1978, pp. 269–272.
 24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, no. 6, pp. 2263–2275.
 25. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag–Sn–S system. *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*, 1985, vol. 19.

Cite this article as:

Mammadov Sh. H. Quasi-binary Section $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{–Sb}_2\text{S}_3$. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 49–54 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54>
