

КВАЗИБИНАРНЫЙ РАЗРЕЗ $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ **Р.А. Исмаилова, С.Г. Алиев, Г.Н. Абдуллаева, А.Г. Гурбанова, М.Ю. Садыгова, Ш.Г. Мамедов**

Рана Авазага Исмаилова, Солтан Гашам Алиев, Гульнара Наил Абдуллаева, Алмаз Гурбан Гурбанова, Мехпара Юнис Садыгова

Кафедра химии и технологии неорганических веществ, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ1010

E-mail: renaismailova-10@mail.ru, soltan.aliyev@asoi.edu.az, gulnare-abdullayeva@rambler.ru

Шарафат Гаджиага Мамедов*

Отдел неорганических функциональных материалов, Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, Азербайджан, AZ1143

E-mail: azzim@mail.ru*

Цель настоящей работы – изучение фазового равновесия и построение диаграммы состояния системы $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$. Для исследования были синтезированы исходные сульфиды (AgGaS_2 и AgSbS_2) из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы системы $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ синтезировали из лигатур при температуре 800-1300 К в зависимости от состава. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50-60 К ниже солидуса в течение 300 ч. Отожженные образцы закаляли в холодной воде. Комплексными методами физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгенофазовый, микроструктурный, измерение микротвердости и определение плотности) изучены фазовые равновесия в системе $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$. Установлено, что система $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ является квазибинарным разрезом эвтектического типа, и построена ее диаграмма состояния. Координаты эвтектики соответствуют 65 мол% AgSbS_2 и температуре 750 К. На основе исходных компонентов в разрезе были определены области твердых растворов. При комнатной температуре выявлены области твердых растворов на основе AgGaS_2 (8 мол% AgSbS_2) и на основе AgSbS_2 (14 мол% AgGaS_2). При эвтектической температуре растворимость достигает 20 и 25 мол% соответственно. а-Твердые растворы по данным РФА относятся к моноклинной сингонии, и с увеличением концентрации AgGaS_2 параметр решетки увеличивается ($a=12,861\text{-}12,972$; $b=4,409\text{-}4,474$; $c=13,282\text{-}13,324\text{Å}$). Твердые растворы на основе тройного сульфида AgSbS_2 кристаллизуются в моноклинной сингонии, и относятся к типу замещения. Для структурных и оптических измерений были разработаны технологические условия роста кристаллов твердых растворов и выращены их монокристаллы. Монокристаллы твердых растворов $(\text{AgSbS}_2)_{1-x}(\text{AgGaS}_2)_x$ были получены методом Бриджман-Стокбаргера.

Ключевые слова: $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, эвтектика, квазибинар, AgSbS_2 , твердые растворы, AgGaS_2 , тройная система

QUASIBINAR SECTION OF $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ **R.A. Ismailova, S.G. Aliyev, G.N. Abdullaeva, A.G. Gurbanova, M.Yu. Sadigova, Sh.H. Mammadov**Rana A. Ismailova, Soltan G. Aliyev, Gulnara N. Abdullaeva, Almaz G. Gurbanova, Mehpara Yu. Sadigova
Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Azerbaijan State University of Oil and Industry, Azadlig ave., 20, Baku, AZ1010, Azerbaijan

Sharafat H. Mammadov *

Department of Inorganic Functional Materials, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M. Nagiyev, NAS of Azerbaijan, G. Javid ave., 113, Baku, Az1143, Azerbaijan

E-mail: azzim@mail.ru*

The aim of this work is to study phase equilibrium and build a state diagram of the $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ system. For research, the initial sulfides (AgGaS_2 and AgSbS_2) were synthesized from elements of high purity in quartz ampoules evacuated to 0.133 Pa. Quaternary alloys of the $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ systems were synthesized from ligatures at a temperature of 800–1300 K, depending on the composition. To homogenize the alloys, annealing was performed at 50–60 K below solidus for 300 h. Using complex methods of physicochemical analysis (differential thermal, X-ray phase, microstructural, microhardness measurement and density determination), phase equilibria in the $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ system were studied. It was established that the $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ system is a quasibinary section of the eutectic type and its state diagram is constructed. The coordinates of the eutectic correspond to 65 mol. % AgSbS_2 and a temperature of 750 K. Based on the starting components in the section, the regions of solid solutions were determined. At room temperature, the regions of solid solutions based on AgGaS_2 (8 mol. % AgSbS_2) and based on AgSbS_2 (14 mol. % AgGaS_2) were revealed. At a eutectic temperature, solubility reaches 20 and 25 mol. %, respectively. According to the XRD data, α -solid solutions belong to monoclinic syngony, and with an increase in the concentration of AgGaS_2 , the lattice parameter increases ($a = 12.861\text{-}12.972$; $b = 4.409\text{-}4.474$; $c = 13.282\text{-}13.324\text{Å}$). AgSbS_2 triple sulfide solid solutions crystallize in monoclinic syngony. These solid solutions are of the type of substitution. For structural and optical measurements, technological conditions for the growth of crystals of solid solutions were developed and their single crystals were grown. Single crystals of $(\text{AgSbS}_2)_{1-x}(\text{AgGaS}_2)_x$ solid solutions were obtained by the Bridgman-Stockbarger method.

Key words: $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, eutectic, quasi-binar, AgSbS_2 , solid solution, AgGaS_2 , ternary systems

Для цитирования:

Исмаилова Р.А., Алиев С.Г., Абдуллаева Г.Н., Гурбанова А.Г., Садыгова М.Ю., Мамедов Ш.Г. Квазибинарный разрез $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 11–16

For citation:

Ismailova R.A., Aliyev S.G., Abdullaeva G.N., Gurbanova A.G., Sadigova M.Yu., Mammadov Sh.H. Quasibinary section of $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 10. P. 11–16

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные халькогениды серебра и меди известны, как перспективные материалы для научных и прикладных целей, обладают разнообразными физическими свойствами – оптическими, электрическими, сегнетоэлектрическими, ионной проводимостью и т.д. [1-4]. Поиск новых материалов для микроэлектроники в малоисследованных четырехкомпонентных халькогенидах серебра и меди является интересной и актуальной задачей для физики полупроводников и физики твердого тела.

Соединение AgGaS_2 со структурой халькопирита используется в оптических устройствах, работающих в ИК диапазоне. Спектральная область, в частности благодаря их большим нелинейно-оптическим коэффициентам, и соответствует двойному лучепреломлению [5-8]. Халькогениды сурьмы являются полупроводниковыми материалами, обладающими фоточувствительными свойствами, и поэтому эти соединения широко используются в фоторезисторах, фотоэлементах и электронно-лучевых устройствах [9]. Целью настоящего исследования является изучение фазовой

диаграммы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов. В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ и построена Т-х диаграмма состояния.

Соединение AgSbS_2 встречается в природе в виде минерала миаргирит. Это соединение получено в лабораторных условиях при исследовании разреза $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ авторами [10, 11]. По данным [11], этот разрез квазибинарный и образует два конгруэнтно плавящихся соединения Ag_3SbS_3 и AgSbS_2 . AgSbS_2 кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами $a = 12,861$, $b = 4,409$, $c = 13,282 \text{Å}$, $\beta = 98,21^\circ$ [12]. Система $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$ довольно подробно изучена в [13-15]. AgGaS_2 , наряду с Ag_9GaS_6 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ установлены при исследовании двойной системы [16-18].

Из них $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ образуется по перитектической реакции при 1268 К, а AgGaS_2 и Ag_9GaS_6 плавятся конгруэнтно при 1270 и 1063 К соответственно. AgGaS_2 кристаллизуется структурным типом халькопирита ($a = 5,7544$, $c = 10,299 \text{Å}$. пр. гр. $I4_2d$) [16] и является полупроводником р-типа проводимости, с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 2,75 \text{эВ}$ [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ проводили из лигатур. Лигатуры (AgGaS_2 и AgSbS_2) были синтезированы с использованием веществ высокой чистоты: серебро – 99,999%, галлий – 99,999%, сурьма – 99,9999% и сера – 99,99999%. Для исследования системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ синтезировали 12 сплавов. Сплавы системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ синтезировались из лигатур ампульным методом. Максимальная температура синтеза сплавов 1300 К. Синтез продолжался 3 ч с применением механического перемешивания, а затем проводили медленное охлаждение. Отжиг сплавов системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ проводили в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах 500 и 700 К 300 ч. Отожженные образцы закаляли в холодной воде [20, 22].

Исследование сплавов системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ проводили методами рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели Д 2 PHASER с использованием CuK_α -излучении Ni-фильтр [20-22].

ДТА сплавов системы проводили на приборе НТР-73 со скоростью нагревания 10 град/мин. Использовали калибровочные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил Al_2O_3 . Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0,01 и 0,02Н. МСА сплавов системы исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3-8 масс. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,02-0,5 масс.%) + конц. H_2SO_4 , время травления – 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

С целью изучения характера взаимодействия в системе $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ было синтезировано 12 сплавов (табл. 1). Результаты ДТА показали, что на термограммах сплавов, содержащих до 30 мол.% AgGaS_2 , имеется по три эффекта, а на термограммах сплавов, содержащих 30-0 мол.% AgGaS_2 наблюдается по четыре эндоэффекта (табл. 1). Эффекты при 635 К соответствуют фазовому переходу $\alpha - \text{AgSbS}_2 \leftrightarrow \beta - \text{AgSbS}_2$.

Данные МСА показали, что сплавы, близкие по составу соединениям AgGaS_2 и AgSbS_2

(100-92 и 100-86 мол% соответственно), состоят из одной фазы, а с увеличением содержания второго компонента отмечены двухфазные области. В субсолидусе системы в интервале концентраций 8-86 мол% AgSbS_2 совместно кристаллизуются две фазы ($\alpha + \beta$).

Таблица 1
Состав, результаты ДТА сплавов системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$

Table 1. Composition, results of DTA alloys of the $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ system

Состав моль % AgGaS_2	Термические эффекты, К
100	1270
90	1150,1210
80	635,750,1120
70	635,750,1030
60	635,750,975
50	635,750,940
40	635,750,860
35	635,750
30	635,750,770
20	635,650,760,770
10	650,670,765,780
0,0	785

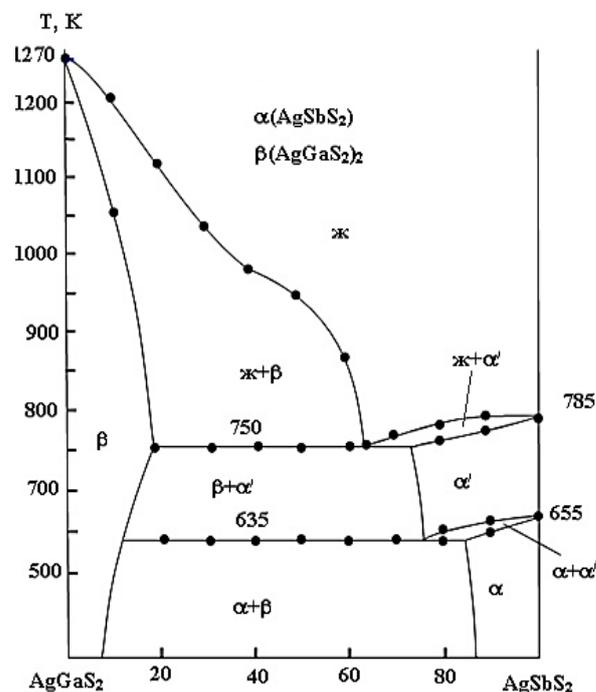


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$
Fig. 1. Phase diagram of the $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ system

По результатам исследований построена Т-х фазовая диаграмма системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ (рис. 1). Как видно, система является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной

кристаллизации фаз AgGaS_2 и AgSbS_2 , пересекающихся в двойной эвтектической точке. Координаты эвтектической точки: 65 мол% AgSbS_2 и $T = 750 \text{ K}$. На основе исходных компонентов образуются ограниченные области твердых растворов. Причина образования ограниченной области твердых растворов в системе $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$, по-видимому, связана различием атомных и ионных радиусов трехвалентных атомов галлия и сурьмы, а также не соответствием кристаллической структуры тиогаллата серебра и сульфида 3-сурьмы.

Измерение плотности сплавов системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ показало, что плотность изменяется в пределах плотности исходных сульфидов (рис. 2).

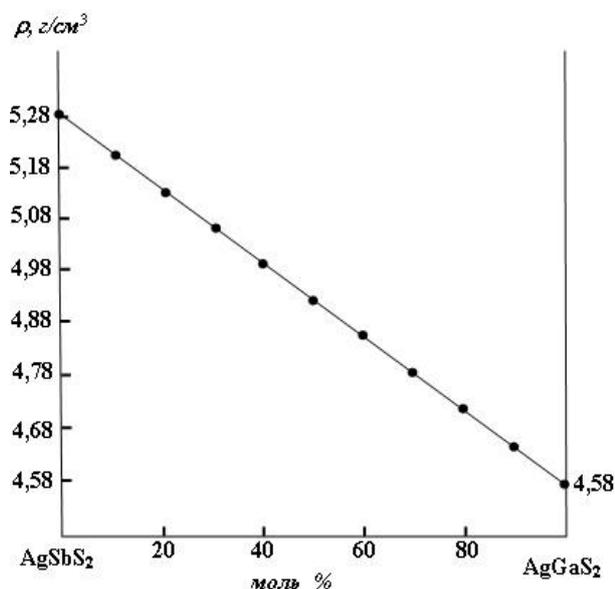


Рис. 2. ρ -x Диаграммы системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$
 Fig. 2. ρ -x Diagrams of the $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ system

На основании полученных данных измерения микротвердости построена диаграмма состав-микротвердости (H_{μ} -x) (рис. 3). Как видно из рисунка, значения микротвердости сплавов, богатых AgGaS_2 и AgSbS_2 , значительно повышаются от 3700 до 3850 МПа (β) и от 1400 до 1650 МПа (α) при образовании твердых растворов.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что дифракционная картина сплавов, содержащих 0-14 мол% AgGaS_2 , идентична с дифрактограммой исходного тройного соединения AgSbS_2 , они являются твердыми растворами замещения на основе AgSbS_2 (α -фаза). α -Твердые растворы, по данным РФА, относятся к моноклинной сингонии, и с увеличением концентрации AgGaS_2 параметр решетки увеличивается ($a = 12,861-12,972$; $b = 4,409-4,474$; $c = 13,282-13,324 \text{ \AA}$). РФА хорошо согласуется с данными микроструктурного анализа и подтверждает образование в системе $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ твердых растворов на основе исходных компонентов.

Для выращивания монокристаллов твердых растворов на основе AgSbS_2 был выбран метод Бриджмена – Стокбаргера [23]. Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 5 г, которые потом измельчали и переносили в ампулу с суженным концом, последняя эвакуировалась и помещалась в двухтемпературную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/ч, тогда как ампула оставалась неподвижной.

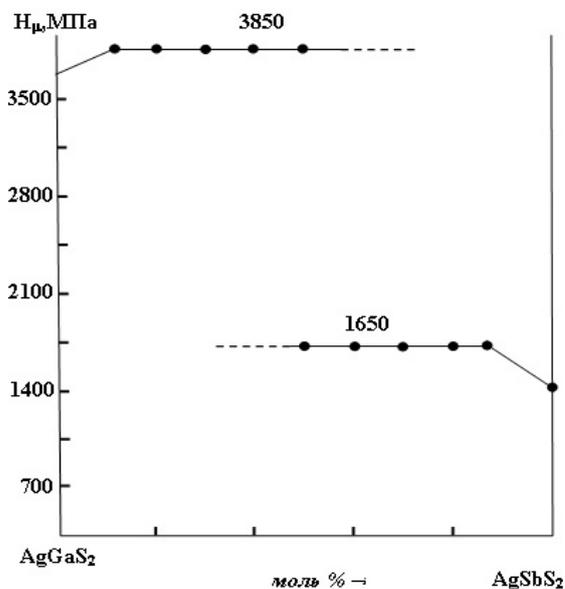


Рис. 3. H_{μ} -x диаграммы системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$
 Fig. 3. H_{μ} -x diagrams of the $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ system

Таблица 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе AgSbS_2
 Table.2. The optimal regime for growing single crystals of solid solutions based on AgSbS_2

Состав	$T_1 - T_2$, К	Скорость перемещения печи, мм/ч	Размер монокристаллов, мм	Масса монокристаллов, г
$(\text{AgSbS}_2)_{0,998}(\text{AgGaS}_2)_{0,002}$	700-820	3,0	7×18	7,3
$(\text{AgSbS}_2)_{0,996}(\text{AgGaS}_2)_{0,004}$	700-820	3,0	7×18	7,5
$(\text{AgSbS}_2)_{0,994}(\text{AgGaS}_2)_{0,006}$	700-820	3,0	7×18	7,6
$(\text{AgSbS}_2)_{0,992}(\text{AgGaS}_2)_{0,008}$	700-820	3,0	7×18	7,8

Такая конструкция позволяет устранить помехи, связанные с сотрясением ампулы. В результате неоднократных опытов уточняли температуры зон печей и скорость движения печи. С помощью разработанного режима выращены качественные монокристаллы. В табл. 2 дается режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

ВЫВОДЫ

Впервые методами физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ в широком интервале концен-

траций и установлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу, координаты эвтектики соответствуют 65 мол. % AgSbS_2 и 750 К.

Определены области твердых растворов в системе $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$. Твердые растворы на основе AgGaS_2 при комнатной температуре (300 К) составляют 8 мол. % AgSbS_2 , а на основе AgSbS_2 , 14 мол% AgGaS_2 .

Выращены монокристаллы твердых растворов на основе AgSbS_2 методом Бриджмена – Стокбаргера.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kushwaha A.K., Khenata R., Bouhemadou A., Binomran S., Haddadi K.** Lattice dynamical properties and elastic constants of the ternary chalcopyrite compounds CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , and AgGaS_2 . *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46. N 7. P. 4109-4118. DOI: 10.1007/s11664-017-5290-6.
2. **Uematsu Taro, Doi Toshihiro, Torimoto Tsukasa, Susumu Kuwabata.** Preparation of luminescent AgInS_2 - AgGaS_2 solid solution nanoparticles and their optical properties. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. N 22. P. 3283-3287. DOI: 10.1021/jz101295w.
3. **Karaagac H., Parlak M.** The investigation of structural, electrical, and optical properties of thermal evaporated AgGaS_2 thin films. *J. Thin Solid Films.* 2011. V. 519. N 7. P. 2055-2061. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.027.
4. **Karunakaran N., Ramasamy P.** Synthesis, growth and physical properties of silver gallium sulfide single crystals. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2016. V. 41. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.08.012.
5. **Willer U., Blanke T., Schade W.** Difference frequency generation in AgGaS_2 : Sellmeier and temperature dispersion equations. *Appl. Optics.* 2001. V. 40. N 30. P. 5439-5445.
6. **Haidar S., Niwa E., Masumoto K., Ito H.** Temperature tuning of 5–12 μ by difference frequency mixing of OPO outputs in a AgGaS_2 crystal. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 1071-1074.
7. **Wang Tie Jun., Kang Zhi Hui., Zhang Hong Zhi., He Qiong Yi., Qu Yi., Feng Zhi Shu., Jiang Yun., Gao Jin Yue., Andreev Y.M., Lanski G.V.** Wide tunable, high energy AgGaS_2 optical parametric of collator. *Opt. Express.* 2006. V. 14. N 26. P. 13001-13006.
8. **Sugita Akihiro., Yokoyama Keiichi., Yamada Hidetaka., Inoue Norihiro., Aoyama Makoto., Yamakawa Koichi.** Generation of broadband midinfrared pulses by no collinear difference frequency mi Xing. *Japan. J. Appl. Phys.* 2007. V. 46. N 1. P. 226-228.
9. **Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т.** Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ. 1993. 342 с.
10. **Ковалева И.С., Попова Л.Д., Гендлер Ф.М., Нужная Н.П.** Области существования прустита и пираргирита в тройных системах. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1970. Т. 6. С. 1345-1346.
11. **Keighin C.W., Noneva R.M.** The system Ag-Sb-S from 600°C to 200°C. *Mineralium Deposita.* 1969. V. 4. P. 153-171.

REFERENCES

1. **Kushwaha A.K., Khenata R., Bouhemadou A., Binomran S., Haddadi K.** Lattice Dynamical dynamical properties and elastic constants of the ternary chalcopyrite compounds CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , and AgGaS_2 . *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46. N 7. P. 4109-4118. DOI: 10.1007/s11664-017-5290-6.
2. **Uematsu Taro, Doi Toshihiro, Torimoto Tsukasa, Susumu Kuwabata.** Preparation of luminescent AgInS_2 - AgGaS_2 solid solution nanoparticles and their optical properties. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. N 22. P. 3283-3287. DOI: 10.1021/jz101295w.
3. **Karaagac H., Parlak M.** The investigation of structural, electrical, and optical properties of thermal evaporated AgGaS_2 thin films. *J. Thin Solid Films.* 2011. V. 519. N 7. P. 2055-2061. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.027.
4. **Karunakaran N., Ramasamy P.** Synthesis, growth and physical properties of silver gallium sulfide single crystals. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2016. V. 41. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.08.012.
5. **Willer U., Blanke T., Schade W.** Difference frequency generation in AgGaS_2 : Sellmeier and temperature dispersion equations. *Appl. Optics.* 2001. V. 40. N 30. P. 5439-5445.
6. **Haidar S., Niwa E., Masumoto K., Ito H.** Temperature tuning of 5–12 μ by difference frequency mixing of OPO outputs in a AgGaS_2 crystal. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 1071-1074.
7. **Wang Tie Jun., Kang Zhi Hui., Zhang Hong Zhi., He Qiong Yi., Qu Yi., Feng Zhi Shu., Jiang Yun., Gao Jin Yue., Andreev Y.M., Lanski G.V.** Wide tunable, high energy AgGaS_2 optical parametric of collator. *Opt. Express.* 2006. V. 14. N 26. P. 13001-13006.
8. **Sugita Akihiro., Yokoyama Keiichi., Yamada Hidetaka., Inoue Norihiro., Aoyama Makoto., Yamakawa Koichi.** Generation of broadband midinfrared pulses by no collinear difference frequency mi Xing. *Japan. J. Appl. Phys.* 2007. V. 46. N 1. P. 226-228.
9. **Babanly M.B., Yusirov Yu.A., Abishev V.T.** Three-component chalcogenides based on copper and silver. Baku: BSU. 1993. 342 p. (in Russian).
10. **Kovaleva I.S., Popova L.D., Gendler F.M., Nuzhnaya N.P.** Areas of existence of proustite and pyrargyrite in ternary systems. *Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater.* 1970. V. 6. P. 1345-1346 (in Russian).
11. **Keighin C.W., Noneva R.M.** The system Ag-Sb-S from 600°C to 200°C. *Mineralium Deposita.* 1969. V. 4. P. 153-171.

12. Miargyrite AgSbS_2 . P. 2001-2005 Mineral Data Publishing, version 1. handbookof-mineralogy.org/pdfs/miargyrite.pdf.
13. Baojun Chen., Shifu Zhu., Beijun Zhao., Yongbo Lei., Xiaojuan Wu., Zerui Yuan., Zhiyu He. Differential thermal analysis and crystal growth of AgGaS_2 . *J. Crystal Growth*. 2008. V. 310. N 3. P. 635-638. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.067.
14. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I., Kokh K.A. Oriented crystallization of AgGaS_2 from the melt system Ag-Ga-S. *J. Inorg. Mater.* 2009. V. 45. N 11. P. 1217-1221. DOI: 10.1134/S0020168509110041.
15. Chykhrij S.I., Parasyuk O.V., Halka, V.O. Crystal structure of the new quaternary phase $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ and phase diagram of the quasibinary system AgGaS_2 -CdS. *J. Alloys Comp.* 2000. V. 312. N 1-2. P. 189-195. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01145-2.
16. Olekseyuk I.D., Parasyuk O. V., Halka V.O., Piskach L.V.F., Pankevych V.Z. Romanyuk Ya.E. Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag_2S -CdS- Ga_2S_3 . *J. Alloys Comp.* 2001. V. 325. N 10. P. 167-179. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01361-5.
17. Brand G., Kramer V. Phase equilibrium in the quasi-binary system Ag_2S - Ga_2S_3 . *Mater. Res. Bull.* 1976. V. 11. P. 1381-1388.
18. Лазарев В.Б., Киш З.З., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е. Сложные халькогениды в системе А1-ВIII-CVI. М.: Металлургия. 1993. 229 с.
19. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: Высш. шк. 1975. 302 с.
20. Mammadov Sh.H., Mammadov A.N., Kurbanova R.C. Quasi-binary section Ag_2SnS_3 - AgSbS_2 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. 65. P. 217-221. DOI: 10.1134/S003602362001012X.
21. Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Вердиев Н.Н., Рабаданов Г.А., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г. Фазовые равновесия в системе $(\text{LiF})_2$ - Li_2CO_3 - Li_2SO_4 . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 20-25. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5727.
22. Abdullaeva S.S., Mammadov F.M., Bakhtiyarly I.B. Quasi-binary section CuInS_2 - FeIn_2S_4 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. 65. P. 100-105. DOI: 10.1134/S0036023619110020.
23. Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Курбанов Г.Р. Система $\text{SnPbSb}_4\text{S}_8$ -4SnS. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 121-123.
12. Miargyrite AgSbS_2 . P. 2001-2005 Mineral Data Publishing, version 1. handbookof-mineralogy.org/pdfs/miargyrite.pdf.
13. Baojun Chen., Shifu Zhu., Beijun Zhao., Yongbo Lei., Xiaojuan Wu., Zerui Yuan., Zhiyu He. Differential thermal analysis and crystal growth of AgGaS_2 . *J. Crystal Growth*. 2008. V. 310. N 3. P. 635-638. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.067.
14. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I., Kokh K.A. Oriented crystallization of AgGaS_2 from the melt system Ag-Ga-S. *J. Inorg. Mater.* 2009. V. 45. N 11. P. 1217-1221. DOI: 10.1134/S0020168509110041.
15. Chykhrij S.I., Parasyuk O.V., Halka, V.O. Crystal structure of the new quaternary phase $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ and phase diagram of the quasibinary system AgGaS_2 -CdS. *J. Alloys Comp.* 2000. V. 312. N 1-2. P. 189-195. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01145-2.
16. Olekseyuk I.D., Parasyuk O. V., Halka V.O., Piskach L.V.F., Pankevych V.Z. Romanyuk Ya.E. Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag_2S -CdS- Ga_2S_3 . *J. Alloys Comp.* 2001. V. 325. N 10. P. 167-179. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01361-5.
17. Brand G., Kramer V. Phase equilibrium in the quasi-binary system Ag_2S - Ga_2S_3 . *Mater. Res. Bull.* 1976. V. 11. P. 1381-1388.
18. Lazarev V.B., Kish Z.Z., Peresh E.Yu., Semrad E.E. Complex chalcogenides in the AI-BIII-CVI system. M.: Metallurgy. 1993. 229 p. (in Russian).
19. Ugay Ya.A. Introduction to the chemistry of semiconductors. M.: Vyssh. shk. 1975. 302 p. (in Russian).
20. Mammadov Sh.H., Mammadov A.N., Kurbanova R.C. Quasi-binary section Ag_2SnS_3 - AgSbS_2 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. 65. P. 217-221. DOI: 10.1134/S003602362001012X.
21. Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Verdiev N.N., Rabadanov G.A., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. Phase equilibrium in system $(\text{LiF})_2$ - Li_2CO_3 - Li_2SO_4 . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 20-25 (in Russian).
22. Abdullaeva S.S., Mammadov F.M., Bakhtiyarly I.B. Quasi-binary section CuInS_2 - FeIn_2S_4 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. 65. P. 100-105. DOI: 10.1134/S0036023619110020.
23. Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., Kurbanov G.R. $\text{SnPbSb}_4\text{S}_8$ -4SnS system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N. 4. P. 121-123.

Поступила в редакцию 06.02.2020
Принята к опубликованию 13.05.2020

Received 06.02.2020
Accepted 13.05.2020