

УДК 544.015.35

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.215>

*Віталія СЕМЕНЮК, Оrysia БЕРЕЗНЮК, Любомир ГУЛАЙ, Людмила ПІСКАЧ*

## **ПЕРЕРІЗИ $\text{AgC}^{\text{III}}\text{S}_2 - \text{Ag}_8\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_6$ СИСТЕМ $\text{Ag}_2\text{S} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{S}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ( $\text{C}^{\text{III}}$ – Sb, Bi; $\text{D}^{\text{IV}}$ – Ge, Sn)**

*Волинський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна  
e-mail: bereznuk.orysia@unu.edu.ua*

Подано результати комплексного дослідження фазових рівноваг у квазіподвійних системах  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , які є триангулюючими у квазіпотрійних системах  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ . Синтез зразків виконували зі стехіометричних сумішей простих речовин високого ступеня чистоти в вакуумованих до тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па кварцових ампулах із подальшим відпалюванням за  $500\text{ K}$  чи  $570\text{ K}$ . Фазовий склад і термічну поведінку сполук вивчали методами рентгенофазового, диференційно-термічного, мікроструктурного аналізів та скануючої електронної мікроскопії. Вперше підтверджено утворення нової тетрапарної фази  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  у співвідношенні компонентів 3:1 у системі  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , яка утворюється конгруентно за  $1047\text{ K}$ , володіє поліморфізмом за  $527\text{ K}$  і характеризується стабільною однорідною структурою. Системи  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  належать до евтектичного типу з незначною розчинністю на основі сполук  $\text{AgBiS}_2$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ; евтектичні точки зафіксовані за температур  $970\text{ K}$  і  $937\text{ K}$  та складах 25 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  і 33 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . У квазіподвійних системах виявлені поліморфні перетворення на основі тернарних сполук. Отримані дані розширяють уявлення про фазові рівноваги в багатокомпонентних халько-генідних системах і можуть бути використані для розробки функціональних матеріалів з іонною провідністю.

**Ключові слова:** квазіподвійна система, евтектика, перитектика, тверді розчини.

### **Вступ**

Фазові діаграми багатокомпонентних халькогенідних систем є важливою основою для розуміння процесів фазоутворення, термодинамічної стійкості сполук, а також для прогнозування властивостей функціональних матеріалів на їхній основі. Особливий інтерес становлять квазіпотрійні системи типу  $\text{Ag}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{C}^{\text{III}}$  – As, Sb, Bi;  $\text{D}^{\text{IV}}$  – Ge, Sn; X – S, Se), які містять низку тернарних сполук з перспективними властивостями.

У межах цих систем важливу роль відіграють перерізи  $\text{AgC}^{\text{III}}\text{X}_2 - \text{Ag}_8\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6$ , які поєднують сполуки з різною кристалічною структурою, термічною стабільністю та здатністю до утворення твердих розчинів. Сонячні елементи, створені на основі напівпровідників типу  $\text{AgC}^{\text{III}}\text{X}_2$ , привертають дедалі більшу увагу як екологічно безпечні та доступні альтернативи традиційним матеріалам для фотоелектричного

перетворення енергії [1]. Особливий інтерес становлять  $\text{AgSbS}_2$  (міаргірит) та  $\text{AgBiS}_2$  (матільдит) як одні з провідних кандидатів для застосування в тонкоплівкових сонячних елементах. Наприклад,  $\text{AgSbS}_2$  має ширину забороненої зони  $\sim 1,6\text{--}1,8$  еВ та добре фотоелектричні характеристики, враховуючи високий фотострум і стійкість до деградації під час опромінення [2, 3];  $\text{AgBiS}_2$  характеризується забороненою зоною шириною  $\sim 1,1\text{--}1,5$  еВ, високим коефіцієнтом поглинання в ділянці видимого світла ( $>10^5 \text{ см}^{-1}$ ) [4, 5]. Завдяки подібним параметрам ці сполуки можуть забезпечити високу ефективність перетворення сонячної енергії, що робить матеріали на їхній основі перспективними для розвитку нових поколінь фотоелектричних перетворювачів. Сполуки складу  $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{X}_6$ , що належать до родини аргіродитів, характеризуються спільною особливістю – наявністю фазових переходів від низькотемпературних модифікацій (НТМ) з впорядкованою структурою до високотемпературних модифікацій (ВТМ) з невпорядкованою кубічною структурою [6]. НТМ цих халькогенідних сполук можуть мати різні типи кристалічної структури, тоді як ВТМ зазвичай належать до одного ізоструктурного кубічного типу. Із таких тернарних ізоструктурних фаз можливо утворення більш складних систем, зокрема широких областей твердих розчинів, властивості яких змінюються відповідно до складу. Потрійні аргентумовмісні халькогеніди активно досліджують завдяки їхнім напівпровідниковим властивостям, зокрема нелінійно-оптичним, фотоелектричним, термоелектричним тощо [6, 7, 8]. окремі представники цих сполук виявляють суперіонну провідність і знаходять практичне застосування у складі іон-селективних електродів, твердих електролітів та інших електрохімічних пристройів [9]. Сполуки аргіродитного типу мають іонно-електронну провідність, що дає змогу використовувати їх як фотоелектродні матеріали, електрохімічні перетворювачі сонячної енергії, іонізатори тощо [10, 11].

У системах  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}(\text{Bi})\text{S}_3$  існують однотипні сполуки складу  $\text{AgSbS}_2$  та  $\text{AgBiS}_2$ , що володіють конгруентним характером плавлення [12, 13], та кожна з них існує у двох модифікаціях. Зокрема,  $\text{AgSbS}_2$  в кубічній, ПГ  $F-43m$  (кубаргірит) [14] та монокліній, ПГ  $Cc$  [15] (міаргірит),  $\text{AgBiS}_2$  в кубічній, ПГ  $F-43m$  (матільдит) та гексагональний, ПГ  $P6_3/mmc$  (шапбахіт) [13]. Потрійні сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , що утворюються в системах  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$  володіють конгруентним характером плавлення та кристалізуються: ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (аргіродит) в ПГ  $F-43m$  [16], НТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  в ПГ  $Pna2_1$  [17]; ВТМ- $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (канфілтид) в ПГ  $F-43m$  [16], НТМ- $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в ПГ  $Pna2_1$  [18].

Із перерізів  $\text{Ag}^{III}\text{S}_2-\text{Ag}_8\text{D}^{IV}\text{S}_6$  досліджено лише взаємодію компонентів у системі  $\text{AgSbS}_2-\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Ця система, згідно з [19, 20], є квазіподвійною, в якій у співвідношенні компонентів 3:1 утворюється тетрагональна сполука  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$  з конгруентним типом плавлення за 920 К, що володіє поліморфізмом з переходом при 646 К. Сполука  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$  є фазою змінного складу; діапазон її гомогенності простягається від 16 до 27 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в межах нонваріантних евтектических реакцій і від 20 до 25 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  за 500 К. Мікроструктура підтверджує, що зразок є однофазовим. Якісний і кількісний склад сполуки визначені методом енергодисперсійного рентгенівського аналізу, а морфологію поверхні зразка – методом скануючої електронної мікроскопії. Сполука  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$  утворює евтектику з вихідними сульфідами  $\text{AgSbS}_2$  та  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Солідус системи представлений двома евтектическими процесами:  $L \leftrightarrow \epsilon' + \sigma'$ ,  $L \leftrightarrow \sigma' + \eta$ , де  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\eta$  – тверді розчини на основі  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , відповідно. Координатами евтектических точок: 12 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  за 747 К та 30 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  при 742 К.

Тверді розчини на основі тернарних сполук  $\epsilon'$  та  $\eta$  кристалізуються у просторових групах  $Cc$  ( $\text{AgSbS}_2$ ) та  $F-43m$  ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ). Область гомогенності на основі  $\text{AgSbS}_2$  незначна, а розчинність на основі  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  перевищує 15 мол. %.

**Мета роботи** – дослідити фазові рівноваги по перерізах  $\text{AgC}^{\text{III}}\text{S}_2 - \text{Ag}_8\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_6$  квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_x\text{S} - \text{C}^{\text{III}}_x\text{S}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$  ( $\text{C}^{\text{III}} - \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$ ) у стабільному стані для встановлення температурних та концентраційних меж існування нових фаз і твердих розчинів на основі сполук із подальшим вивченням їхніх властивостей та прогнозуванням практичного застосування.

### Методика експерименту

Синтез зразків виконували з простих речовин високої чистоти (не менше 99,99 мас. %): срібла, сурми, вісмуту, германію, олова та сірки у печі типу МП-52 з програмованим регулятором температури ПР-03 (Pt/Pt-Rh термопара). Компоненти, взяті у стехіометричному співвідношенні, завантажували у кварцові ампули, які вакуумували до тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па та запаювали. Режим синтезу: ампули з шихтою нагрівали до температури 670 К зі швидкістю 20 К/год, після чого витримували протягом 24 годин. Далі температуру підвищували до 1170 К з тією ж швидкістю (20 К/год), витримували за цієї температури протягом 6 годин, після чого проводили поступове охолодження зі швидкістю близько 10 К/год до 500 К (зразки зі сурмою) чи 570 К (зразки з вісмутом). За цієї температури проводили відпалювання зразків тривалістю 500 годин.

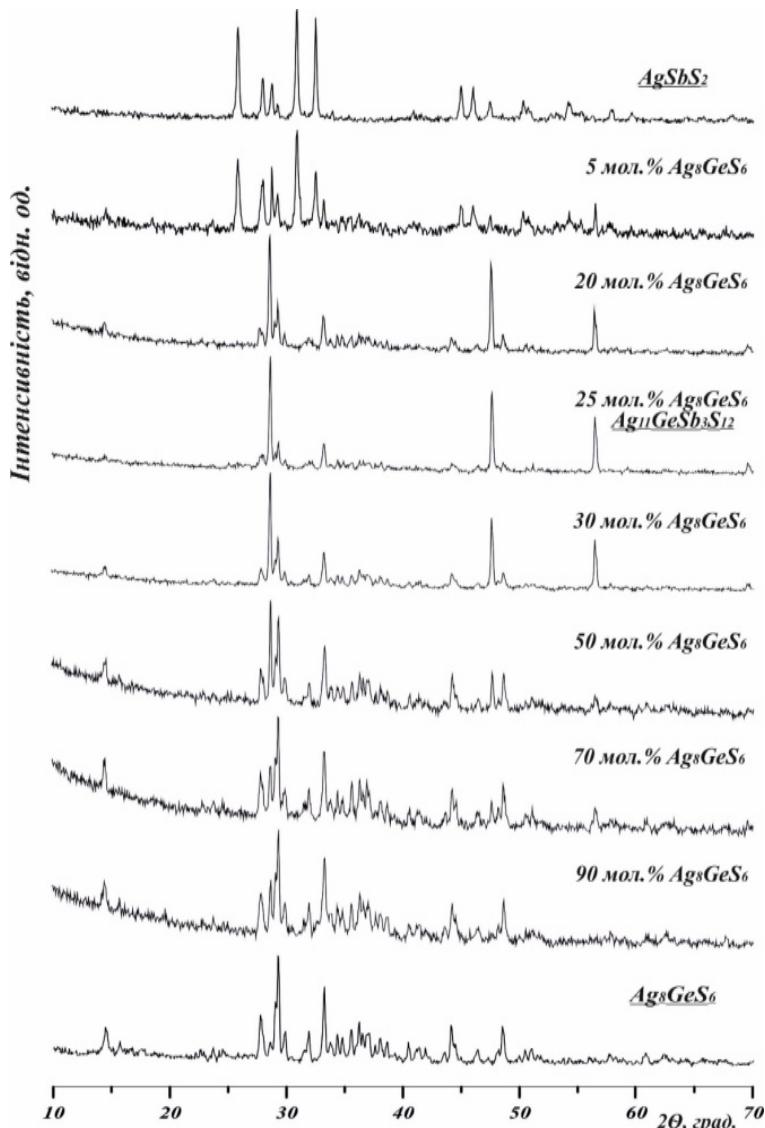
Ідентифікацію отриманих сплавів і контроль фазового складу виконували методами: диференційно-термічного аналізу (ДТА) із використанням установки «Термодент-03» (НТФ Прогрет), яка охоплює піч із регульованим нагрівом, Pt/Pt-Rh термопари та блок підсилення сигналу; рентгенівського фазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням  $\text{CuK}_{\alpha}$ -випромінювання; мікроструктурного аналізу (МСА) за допомогою мікротвердоміра Leica VMHT Auto. За допомогою скануючої електронної мікроскопії визначено морфологію деяких сплавів. СЕМ-зображення окремих зразків отримано за допомогою електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE, детектор X-MaxN20.

### Результати та обговорення

**Переріз  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .** Уперше підтверджено, що на перетині перерізів  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$  у співвідношенні компонентів 3:1 у кожній системі утворюється тетрагональна тіосполука складу  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ . Формування сполуки  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  підтверджено даними рентгеноструктурного аналізу. На дифрактограмах зразків перерізу  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (рис. 1) спостерігаються характерні піки, які відповідають однорідній кристалічній фазі (25 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ). Зразки між вихідними  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та тетрагональною сполукою  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  є двофазовими. ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , незважаючи на умови відпалювання, переходить в НТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  і демонструє ромбічну сингонію (ПГ  $Pna2_1$ ). Додатково досліджено морфологію поверхні зразка  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 2). Отримане зображення демонструє однофазовий стан зразка.

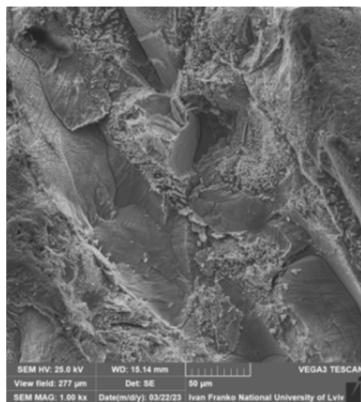
За результатами диференційно-термічного аналізу (рис. 3) визначено, що сполука  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  плавиться конгруентно за 1047 К, що свідчить про її термодинамічну стабільність. У системі відбуваються два евтектичні процеси, які обмежують область кристалізації  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ : при 7 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  і 780 К

( $L \leftrightarrow \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ ); при 33 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  і 997 K ( $L \leftrightarrow \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} + \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ).

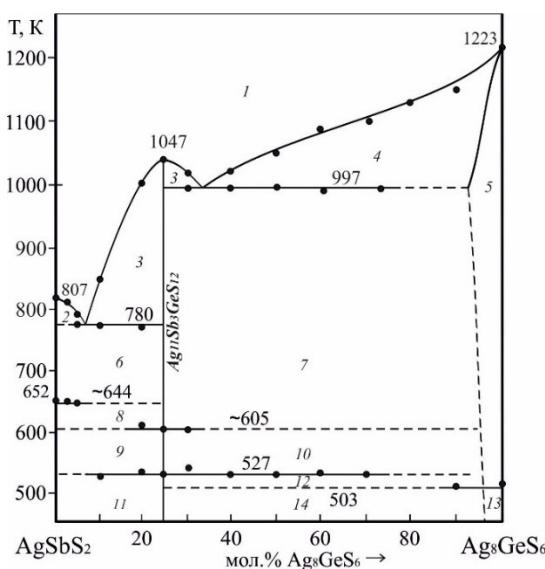


**Рис. 1.** Дифрактограми типових зразків системи  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

**Fig. 1.** The diffractograms of the typical samples of the  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system.



**Рис. 2.** СЕМ-зображення поверхні зразка  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  збільшенні 1.00 кх.  
**Fig. 2.** SEM image of the surface of  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  sample at  $\times 1.00$  kx magnification.



**Рис. 3.** Діаграма стану системи  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$   
 (1 – L, 2 – L + BTM- $\text{AgSbS}_2$ , 3 – L + BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , 4 – L +  $\alpha'$ , 5 –  $\alpha'$ ,  
 6 – BTM- $\text{AgSbS}_2$  + BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , 7 – BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha'$ ,  
 8 – HTM- $\text{AgSbS}_2$  + BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , 9 – HTM- $\text{AgSbS}_2$  + BT(1)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ ,  
 10 – BT(1)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha'$ , 11 – HTM- $\text{AgSbS}_2$  + HT- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ ,  
 12 – HT- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha'$ , 13 –  $\alpha$ , 14 – HT- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha$ ).

**Fig. 3.** The phase diagram of the  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system  
 (1 – L, 2 – L + BTM- $\text{AgSbS}_2$ , 3 – L + BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , 4 – L +  $\alpha'$ , 5 –  $\alpha'$ ,  
 6 – BTM- $\text{AgSbS}_2$  + BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , 7 – BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha'$ ,  
 8 – HTM- $\text{AgSbS}_2$  + BT(2)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , 9 – HTM- $\text{AgSbS}_2$  + BT(1)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ ,  
 10 – BT(1)- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha'$ , 11 – HTM- $\text{AgSbS}_2$  + HT- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ ,  
 12 – HT- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha'$ , 13 –  $\alpha$ , 14 – HT- $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  +  $\alpha$ ).

**Переріз  $\text{AgBiS}_2\text{--Ag}_8\text{GeS}_6$ .** За температури відпалювання (570 К) на рентговських дифрактограмах усіх досліджених зразків квазіподвійної системи  $\text{AgBiS}_2\text{--Ag}_8\text{GeS}_6$  зафіковано характерні набори дифракційних рефлексів, що чітко співвідносяться зі структурами тернарних фаз  $\text{AgBiS}_2$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Результати РФА окремих зразків цього перерізу зображені на рис. 4. Отримані дифрактограми не містять сторонніх рефлексів, які б свідчили про формування нових тетраарних сполук чи стабільних проміжних фаз, що свідчить про відсутність взаємодії з утворенням нових кристалічних фаз.

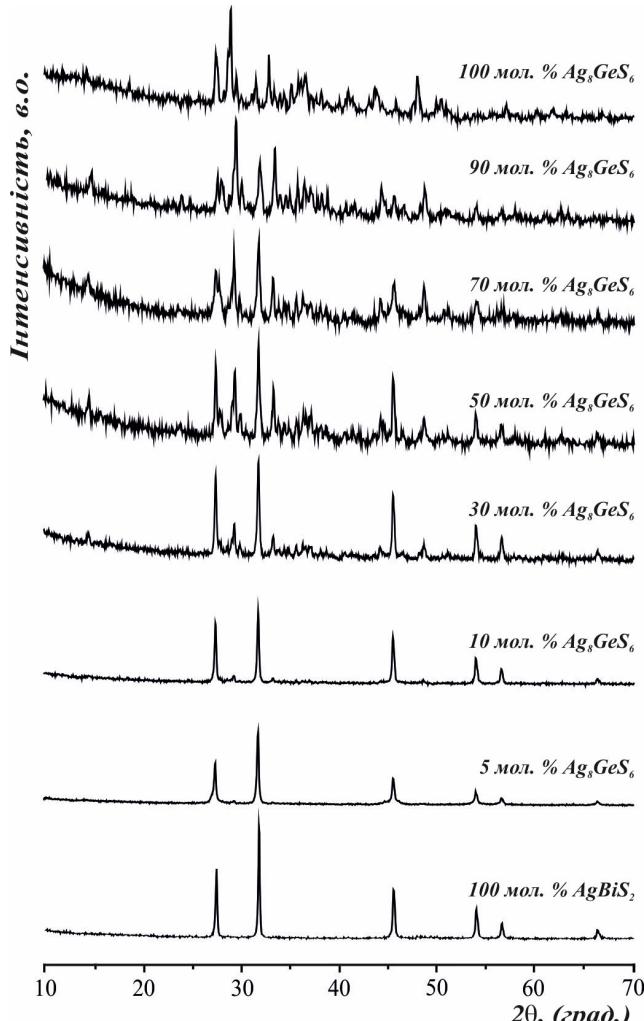
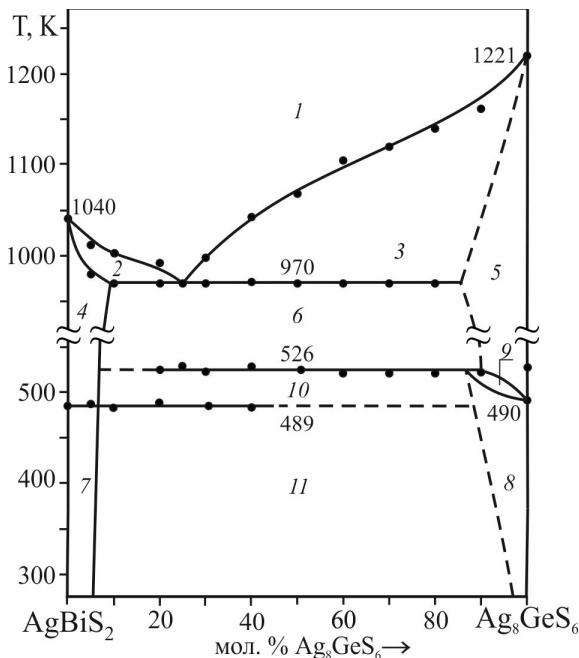


Рис. 4. Дифрактограми типових зразків системи  $\text{AgBiS}_2\text{--Ag}_8\text{GeS}_6$ .

Fig. 4. The diffractograms of the typical samples of the  $\text{AgBiS}_2\text{--Ag}_8\text{GeS}_6$  system.

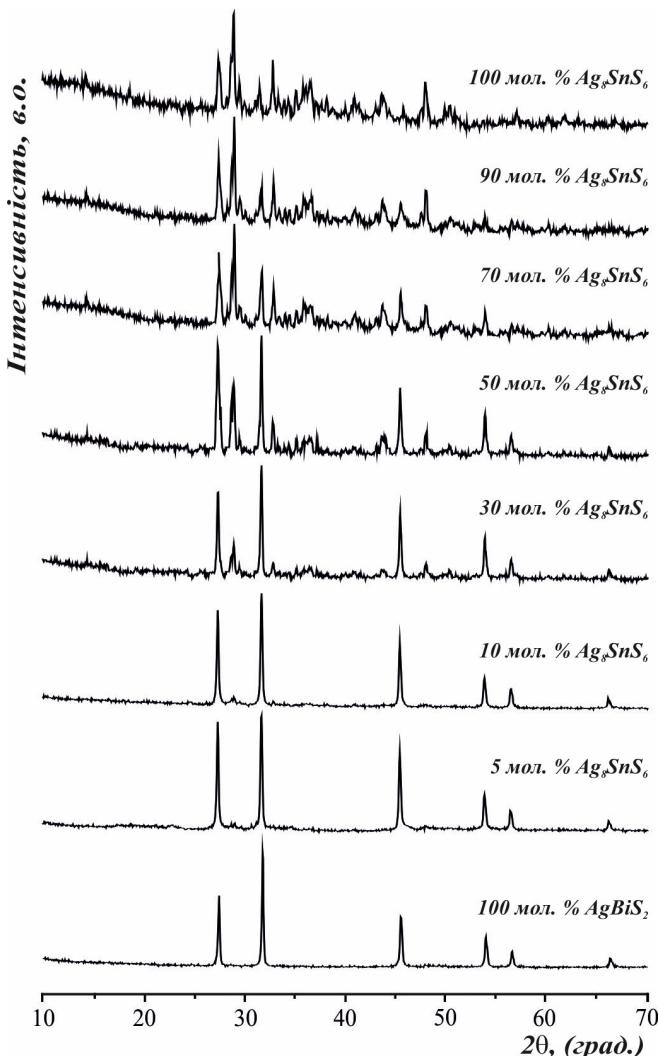
На підставі результатів РФА та ДТА сплавів різного складу побудовано політермічний переріз діаграми стану квазіподвійної системи AgBiS<sub>2</sub>–Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> (рис. 5). Підтверджено, що ця система належить до евтектичного типу з характерною реакцією твердення розплаву  $L \leftrightarrow \beta' + \gamma'$ , де  $\beta'$ ,  $\gamma'$  – тверді розчини, що кристалізуються на основі високотемпературних модифікацій AgBiS<sub>2</sub> та Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>, відповідно. Евтектична точка зафіксована за температури 970 К і складі 25 мол. % Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>. Крім евтектичної реакції, у системі виявлено перитектоїдне перетворення  $\beta' + \gamma' \leftrightarrow \gamma$ , що відбувається за температури 526 К. Ця горизонталь у діаграмі відповідає твердофазовому поліморфному переходу на основі Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>, що свідчить про складну термічну поведінку цього компонента з пониженням температури. За 489 К відбувається поліморфне перетворення на основі AgBiS<sub>2</sub>.



**Рис. 5.** Діаграма стану системи AgBiS<sub>2</sub> – Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>  
(1 – L, 2 – L + β', 3 – L + γ', 4 – β', 5 – γ', 6 – β' + γ',  
7 – β, 8 – γ, 9 – γ' + γ, 10 – β' + γ, 11 – β + γ).

**Fig. 5.** The phase diagram of the AgBiS<sub>2</sub> – Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> system  
(1 – L, 2 – L + β', 3 – L + γ', 4 – β', 5 – γ', 6 – β' + γ',  
7 – β, 8 – γ, 9 – γ' + γ, 10 – β' + γ, 11 – β + γ).

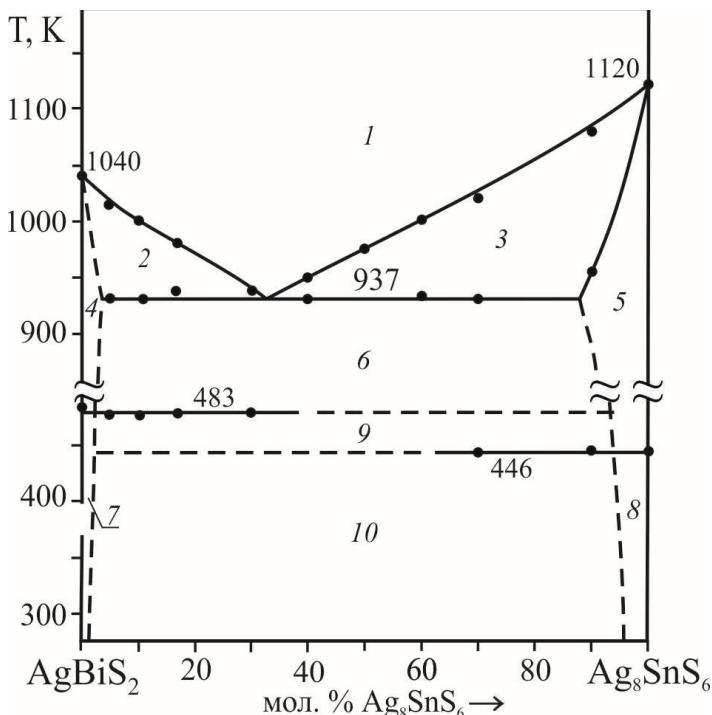
**Переріз AgBiS<sub>2</sub>–Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>.** За температури відпалювання (570 К) на дифрактограмах усіх дослідженіх зразків квазіподвійної системи AgBiS<sub>2</sub>–Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> спостерігалися характерні системи дифракційних рефлексів, які корелюють із тернарними фазами AgBiS<sub>2</sub> та Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>. Отримані результати РФА типових зразків перерізу продемонстровано на рис. 6. Спектри не містять додаткових рефлексів, що могли б свідчити про утворення нових тетрагональних або проміжних сполук.



**Рис. 6.** Дифрактограми типових зразків системи  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ .  
**Fig. 6.** The diffractograms of the typical samples of the  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  system.

На рис. 7 зображено політермічний переріз діаграми стану системи  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  побудований на основі експериментальних даних, отриманих методами РФА та ДТА. Ця діаграма характеризується евтектичним типом фазової взаємодії за реакцією  $L \leftrightarrow \beta' + \delta'$ , де  $\beta'$ ,  $\delta'$  – тверді розчини, що кристалізуються на основі високотемпературних модифікацій  $\text{AgBiS}_2$  та  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , відповідно. Евтектика плавиться за температури 937 К у складі, що відповідає 33 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . У дослідженному температурному інтервалі нових тетрагональних фаз у системі не

виявлено. Температури 489 К та 526 К пов'язані з поліморфізмом вихідних тернарних сульфідів.



**Рис. 7.** Діаграма стану системи  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (1 – L, 2 – L +  $\beta'$ , 3 – L +  $\delta'$ , 4 –  $\beta'$ , 5 –  $\delta'$ , 6 –  $\beta' + \delta'$ , 7 –  $\beta$ , 8 –  $\delta$ , 9 –  $\beta + \delta'$ , 10 –  $\beta + \delta$ ).

**Fig. 7.** The phase diagram of the  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  system (1 – L, 2 – L +  $\beta'$ , 3 – L +  $\delta'$ , 4 –  $\beta'$ , 5 –  $\delta'$ , 6 –  $\beta' + \delta'$ , 7 –  $\beta$ , 8 –  $\delta$ , 9 –  $\beta + \delta'$ , 10 –  $\beta + \delta$ ).

### Висновки

Вперше побудовано політермічні перерізи діаграм стану  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{AgBiS}_{21} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  на основі експериментальних даних ДТА, РФА та МСА. У системі  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  підтверджено утворення нової тетрагональної тіосполуки  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , яка кристалізується конгруентно за 1047 К і по складу збігається з відомою становимісною сполукою  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ . Вона взаємодіє евтектично з двома вихідними сполуками за 780 К та 997 К, відповідно. Діаграми стану систем  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{Ge(Sn)}\text{S}_6$  мають евтектичний характер з координатами евтектичних точок: 970 К і 25 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та 937 К і 33 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , відповідно. Отримані результати поглинюють уявлення про фазові рівноваги в багатокомпонентних халькогенідних системах і можуть бути використані для подальшого вивчення йонно-провідних та термоелектричних властивостей відповідних матеріалів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Todorov T. K., Reuter K. B., Mitzi D. B.* Next-generation solar absorbers: materials design for high-efficiency thin-film photovoltaics. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22(20). P. E156–E159. <https://doi.org/10.1002/adma.200904155>.
2. *Jesús Capistrán-Martínez, Nair P. C.* Photoconductive thin films of AgSbS<sub>2</sub> with cubic crystalline structure in solar cells. *Phys. Status Solidi A.* 2015. Vol. 212(12). P. 2869–2876. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532496>.
3. *Garza J. G., Shaji S., Rodriguez A. C., Roy T. K.* AgSbSe<sub>2</sub> and AgSb(S,Se)<sub>2</sub> thin films for photovoltaic applications. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257(24). P. 10834–10838. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.115>.
4. *Voronin M. V., Osadchii E. G.* Thermodynamic properties of silver and bismuth sulfosalts minerals, pavonite (AgBi<sub>3</sub>S<sub>5</sub>) and matildite (AgBiS<sub>2</sub>) and implications for ore deposits. *Econ. Geol.* 2013. Vol. 108(5). P. 1203–1210. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.5.1203>.
5. *Zhou Y., Wang L., Chen S., et al.* Thin-film solar cells based on AgBiS<sub>2</sub> nanocrystals. *Nat. Photon.* 2015. Vol. 9(7). P. 409–415. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.91>.
6. *Lin S., Li W., Pei Y.* Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today.* 2021. Vol. 48. P. 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>.
7. *Semkiv I. V., Ilchuk H., Pawłowski M., Kusnezh V.* Ag<sub>x</sub>SnSe<sub>6</sub> argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electron. Rev.* 2017. Vol. 25(1). P. 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>.
8. *Shen X., Xia Y., Yang C. C., Zhang Z., Li S., Tung Y. H., Benton A., Zhang X., Lu X., Wang G., He J., Zhou X.* High thermoelectric performance in sulfide-type argyrodites compound Ag<sub>8</sub>Sn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>6</sub> enabled by ultralow lattice thermal conductivity and extended cubic phase regime. *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30(21). 2000526 <https://doi.org/10.1002/adfm.202000526>.
9. *Chen H. M., Maohua C., Adams S.* Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 16494–16506. <https://doi.org/10.1039/C5CP01841B>.
10. *Filep M. Y., Pohodin A. I., Malakhovska T. O., Kokhan O. P., Chundak S. Yu., Kaila M. I., Skubenykh K. V.* Doslidzhennia elektrychnykh vlastivostei monokrystalichnoho Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>. Nauk. Visn. Uzhhord. Univ., Ser. Khim. 2023. Vyp. 1(49). S. 10–14. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2023.1.10-14>. (in Ukrainian).
11. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / ed. by G. K. Ahluwalia. Cham : Springer International Publishing, 2017. 474 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>.
12. *Bryndzia L. T., Kleppa O. J.* High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag<sub>2</sub>S–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. Vol. 52. P. 67–176. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90064-6).
13. *Tesfaye F., Lindberg D.* Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag–Bi–S. *J. Mater. Sci.* 2016. Vol. 51. P. 5750–5759. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9877-8>.
14. *Walenta K.* Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald. *Lapis.* 1998. Vol. 23(11). P. 21–23.
15. *Smith J. V., Pluth J. J., Han S.* Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS<sub>2</sub>. *Mineral. Mag.* 1997. Vol. 61. P. 671–675. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.408.05>.
16. *Gorochov O.* Les composés Ag<sub>x</sub>MX<sub>6</sub> (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.
17. *Eulenberger G.* Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>. *Monatsh. Chem.* 1977. Vol. 108. P. 901–913. <https://doi.org/10.1007/BF00898056>.

18. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. J. Alloys Compd. 2006. Vol. 421(1-2). P. 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.056>.
19. Bereznik O. P., Alrikik M., Kohut Yu. M., Piskach L. V. Phase equilibria in the  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$  systems. Probl. Chem. Sustain. Dev. 2022. No. 4. P. 17–30. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>.
20. Bereznik O. P., Kogut Y. M., Gulay L. D., Piskach L. V. Phase equilibria in the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{SnS}_2$  system and the novel quaternary chalcogenide  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ . J. Phase Equilib. Diffus. 2024. Vol. 45. P. 723–731. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01126-7>.

## SUMMARY

*Vitalia SEMENIUK, Orysia BEREZNIUK, Lyubomyr GULAY, Ludmyla PISKACH*

### THE $\text{AgC}^{\text{III}}\text{S}_2 - \text{Ag}_8\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_6$ SECTIONS OF THE $\text{Ag}_2\text{S} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{S}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ SYSTEMS ( $\text{C}^{\text{III}} - \text{Sb, Bi}$ ; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$ )

*Lesya Ukrainska Volyn National University,  
Voli Ave. 13, 43025 Lutsk, Ukraine  
e-mail: bereznuk.orysia@vnu.edu.ua*

Vertical sections of the phase diagrams of the quasi-binary systems  $\text{AgSbS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{AgBiS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , and  $\text{AgBiS}_2-\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  were investigated, which are triangulating in the quasi-ternary systems  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ . The samples were synthesized from high-purity elements (at least 99.99 wt.%) by co-melting in evacuated quartz ampoules at 1170 K and annealing for 500 hours at 500 K or 570 K. Analysis of the phase composition and thermal stability utilized a set of experimental methods such as X-ray diffraction, differential thermal analysis, microstructure analysis, and scanning electron microscopy (SEM).

It was first established that a new quaternary thiol-compound of the  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  composition which is analogous to the  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$  compound is formed in the  $\text{AgSbS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system at a component ratio of 3:1. It melts congruently at 1047 K and has a polymorphous transition at 527 K. Its formation was confirmed by the results of X-ray structure analysis, and the surface morphology was studied by SEM. It was established that this phase is stable in a wide temperature range limited by two eutectic reactions at 780 K and 997 K, respectively. The structural behavior of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  is characterized by its polymorphism, depending on the cooling regime, it crystallizes in either cubic modification with S.G.  $F-43m$  (HT) or orthorhombic structure with S.G.  $Pna_2_1$  (LT). Vertical section of the  $\text{AgBiS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system belongs to the eutectic type  $L \leftrightarrow \beta' + \gamma'$ , where  $\beta'$  and  $\gamma'$  are solid solution ranges of  $\text{AgBiS}_2$  and HT- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . The eutectic point was established at 970 K and a composition of 25 mol. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Additionally, effects associated with polymorphous transitions of  $\text{AgBiS}_2$  and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  were recorded. The tin-containing system  $\text{AgBiS}_2-\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  also belongs to the eutectic type of interaction, with the characteristic reaction  $L \leftrightarrow \text{AgBiS}_2 + \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . The eutectic point is 937 K and a composition of 33 mol. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Polymorphous transitions of the end compounds were also observed.

Obtained results complement the data on phase equilibria in multicomponent chalcogenide systems, in particular those that can potentially exhibit ionic conductivity or thermoelectric properties. This opens up prospects for further study of the physico-chemical characteristics of newly formed phases and optimization of the compositions of functional materials based on them.

*Keywords:* quasi-binary system, eutectic, peritectic, solid solutions.

Стаття надійшла: 16.05.2025.  
Після доопрацювання: 27.06.2025.  
Прийнята до друку: 26.09.2025.