



ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ/CONDENSED MATTER PHYSICS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.165.44> EDN: DULBZWФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ AgGaS₂-AgSbS₂

Научная статья

Матиев А.Х.^{1,*}¹Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М. Д. Милионщикова, Грозный, Российская Федерация¹Ингушский государственный университет, Магас, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

Аннотация

Впервые детально изучены фазовые равновесия в системе AgGaS₂-AgSbS₂ во всем концентрационном интервале методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов, а также измерениями пикнометрической плотности и электропроводности. Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов находятся в полном соответствии с результатами дифференциального и термического анализов, а также не противоречат результатам измерений удельной электропроводности и пикнометрической плотности и позволяют уточнить границы взаимной растворимости AgGaS₂ и AgSbS₂ при комнатной температуре. Установлены границы областей твердых растворов как на основе AgGaS₂ (10,0 мол. % AgSbS₂), так и на основе AgSbS₂ (15,0 мол. % AgGaS₂) при комнатной температуре.

Ключевые слова: синтез, соединения, ампула, вакуум, анализ, печь, отжиг, электропроводность, плотность.

PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF THE AgGaS₂-AgSbS₂ SYSTEM

Research article

Matiyev A.H.^{1,*}¹Grozny State Oil Technical University named after M. D. Millionshchikov, Grozny, Russian Federation¹Ingush State University, Magas, Russian Federation

* Corresponding author (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

Abstract

For the first time, phase equilibria in the AgGaS₂-AgSbS₂ system have been studied in detail across the entire concentration range using differential thermal analysis and X-ray phase analysis, as well as measurements of pycnometric density and electrical conductivity. The results of X-ray phase and X-ray structural analyses are in full agreement with the results of differential and thermal analyses, and do not contradict the results of measurements of specific electrical conductivity and pycnometric density, allowing the boundaries of mutual solubility between AgGaS₂ and AgSbS₂ at room temperature to be refined. The boundaries of solid solution regions based on both AgGaS₂ (10.0 mol.% AgSbS₂) and AgSbS₂ (15.0 mol.% AgGaS₂) at room temperature have been established.

Keywords: synthesis, compounds, ampoule, vacuum, analysis, furnace, annealing, electrical conductivity, density.

Введение

Полупроводниковые материалы, относящиеся к семейству A^{IV}B^{III}C^{IV}₂ (где элемент А представлен медью или серебром, В — индий или галлий, а С — сера или селен), проявляют совокупность физических характеристик, позволяющих эффективно использовать их в различных типах оптоэлектронной аппаратуры. Особенно значимым является их потенциал в приложениях нелинейной и электрооптики [1], [2], [3], [4]. Регулирование свойств таких соединений становится возможным за счёт формирования твердых растворов, создаваемых на базе исходных кристаллических структур.

Соединение AgGaS₂ было обнаружено при изучении бинарной системы Ag₂S - Ga₂S₃ [5]. Известно, что AgGaS₂ плавится конгруэнтно при температуре порядка 1270 К, а его структура относится к типу халькопирита ($a = 5,7544 \text{ \AA}$, $c = 10,299 \text{ \AA}$, пространственная группа I42d) [6]. Данный материал представляет собой полупроводник с доминирующим *p*-типом проводимости и шириной энергетической щели 2,75 эВ. Благодаря отрицательной одноосности и высоким значениям эффективного коэффициента нелинейности AgGaS₂ является одним из наиболее востребованных кристаллов в современной нелинейной оптике, используемым, в том числе, для генерации высших гармоник и параметрического преобразования излучения в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне, включая применение в CO₂-лазерах. Существенная прозрачность в ИК-области делает его особенно ценным для высокомоощных лазерных систем.

Соединения сурьмы с халькогенами, в свою очередь, представляют собой фоточувствительные полупроводниковые материалы, что определяет их использование в фотоэлектрических элементах, фоторезистивных устройствах и в оборудовании электронно-лучевого типа [7]. Минерал миаргирит является природной формой соединения AgSbS₂. Впервые в лаборатории это соединение было получено при изучении разреза Ag₂S - Sb₂S₃ [7], [8]. Согласно результатам работы [9], данный разрез относится к квазибинарным системам и включает два конгруэнтно плавящихся соединения: Ag₃SbS₃ и AgSbS₂. AgSbS₂ кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами $a = 12,861 \text{ \AA}$, $b = 4,409 \text{ \AA}$, $c = 13,282 \text{ \AA}$ и $\beta = 98,21^\circ$ [10]. Данные о температуре плавления, представленные в [11], хорошо согласуются с результатами исследований [12], [13], хотя значения температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ различаются

(653 К [11], 648 К [12] и 643 К [13]). Обратный процесс $\beta \rightarrow \alpha$ протекает затруднённо, о чём сообщается в [14], [11]. Полная структура α -модификации пока не уточнена, но известны параметры решётки AgSbS_2 [15].

Поскольку AgGaS_2 и AgSbS_2 обладают существенно различающимися кристаллическими структурами, отличными также и по параметрам элементарных ячеек, можно ожидать лишь ограниченную взаимную растворимость в системе $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$. В связи с этим одной из основных задач исследования стало изучение физико-химического поведения данной системы в широком диапазоне концентраций и построение T–X-сечения диаграммы состояния, позволяющего установить пределы формирования твердых растворов.

Методы и принципы исследования

Для выполнения поставленных задач были предварительно синтезированы соединения AgGaS_2 и AgSbS_2 . В качестве исходных реагентов использовали высокочистые элементы: серебро марки ОСЧ-4-11-4, сурьма марки 000, сера ОСЧ-16-5 и галлий 000. Чтобы исключить взаимодействие расплавов с кварцевой ампулой, внутреннюю поверхность ее покрывали тонким графитовым слоем. Синтез осуществляли методом прямого сплавления стехиометрически подобранных компонентов, помещённых в вакуумированные кварцевые ампулы (остаточное давление $1 \cdot 10^{-3}$ Па). Затем ампулы нагревали в двухсекционных печах: до 1300 К - для образования AgGaS_2 и до 800 К — для AgSbS_2 . При заданных температурах расплавы выдерживали около 4 часов, обеспечивая их интенсивное перемешивание. После выдержки охлаждение проводили медленно: до 800 К для AgGaS_2 и до 500 К для AgSbS_2 . Для достижения внутреннего равновесия сплавы подвергали длительному гомогенизирующему отжигу в течение 240 часов. Однофазность продуктов контролировали методами ДТА и рентгенофазового анализа.

Для исследования свойств системы $\text{AgGaS}_2 - \text{AgSbS}_2$ готовили сплавы массой по 8 г различного состава, соответствующего формуле $\text{AgGa}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_2$ (механизм замещения $\text{Ga} \rightarrow \text{Sb}$). Ампулы предварительно вакуумировали до давления $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и нагревали до 1300 К. Дифференциально-термический анализ выполняли на дериватографе «Термоскан-2», используя Al_2O_3 в качестве эталона. Электрическое сопротивление измеряли с помощью вольтметра В7-30 (погрешность измерений $\approx 3\%$). Образцы помещали в кварцевые капилляры диаметром 2,7 мм и длиной 10 мм, торцы которых покрывали слоем индия, обеспечивая контакт с медными электродами. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, рабочие параметры 40 кВ и 20 мА, скорость движения датчика — $1^\circ/\text{мин}$), причём образец вращали для улучшения статистики дифракционных пиков.

Основные результаты и обсуждение

По результатам ДТА установлено, что термограммы сплавов, содержащих до 25 мол.% AgGaS_2 , содержат три выраженных тепловых эффекта, тогда как в сплавах с концентрацией AgGaS_2 от 25 до 100 мол.% наблюдается четыре эндотермических эффекта. Пик, расположенный вблизи 635 К, соответствует фазовому превращению $\alpha\text{-AgSbS}_2 \rightarrow \beta\text{-AgSbS}_2$.

На основе совокупности экспериментальных данных построена фазовая диаграмма системы $\text{AgGaS}_2\text{-AgSbS}_2$ (рис. 1). Выявлено, что она представляет собой квазибинарное сечение квазитройной системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ и является эвтектической. Ликвидус диаграммы включает две ветви — AgGaS_2 и AgSbS_2 , которые пересекаются в эвтектической точке с координатами 65 мол.% AgSbS_2 и температурой 750 К. На основе исходных соединений формируются лишь ограниченные области твердых растворов, что объясняется различиями в ионных радиусах Ga^{3+} и Sb^{3+} , а также несовместимостью их структурных типов.

Зависимость удельной электропроводности сплавов от состава (рис. 2) демонстрирует характерные изменения, свидетельствующие о переходах между областями существования твердых растворов.

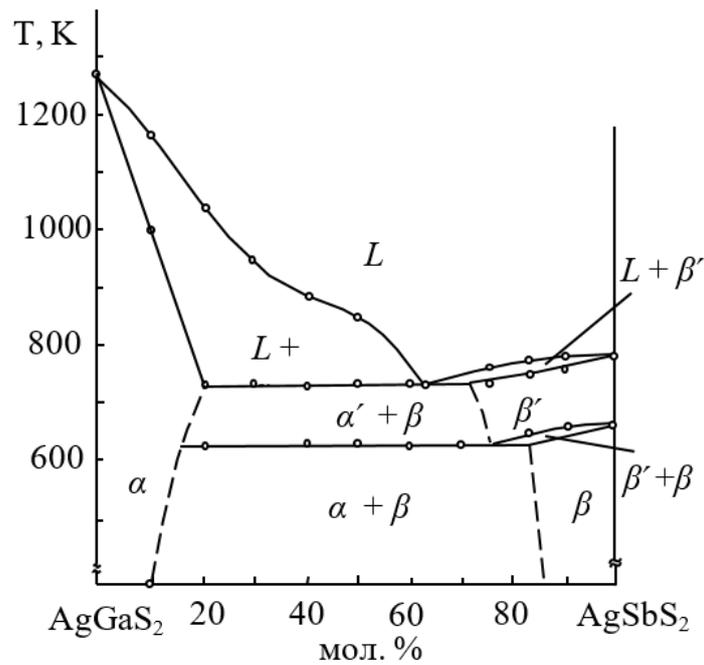


Рисунок 1 - Диаграмма состояния системы AgGaS₂ - AgSbS₂
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.165.44.1>

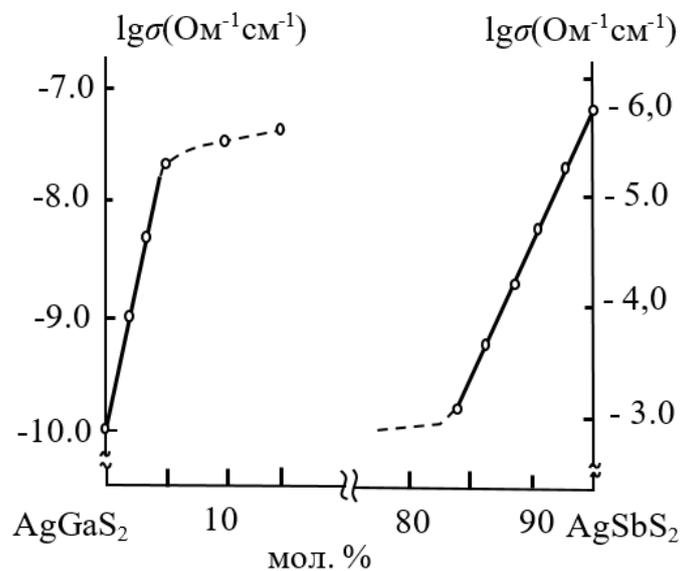


Рисунок 2 - Зависимость удельной электропроводности сплавов системы AgGaS₂ - AgSbS₂ от концентрации
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.165.44.2>

В таблице 1 приведены результаты определения плотности (рентгеновской и пикнометрической) как исходных соединений, так и твердых растворов. В качестве рабочей жидкости использовали толуол. Сравнение экспериментальных плотностей с вычисленными по данным рентгеноструктурного анализа подтверждает, что сплавы относятся к растворам замещения [16]. Анализом установлено, что на границах взаимной растворимости значения плотностей меняются скачкообразно, что согласуется с поведением параметров решётки.

Таблица 1 - Значения плотностей, вычисленные из рентгеновских данных и полученные пикнометрическим способом

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.165.44.3>

Состав	Плотность рентгеновская г/см ³	Плотность пикнометрическая г/см ³	Состав	Плотность рентгеновская г/см ³	Плотность пикнометрическая г/см ³
AgGaS ₂	4,58	4,56	AgSbS ₂	5,28	5,26
AgGa _{0,95} Sb _{0,02} S ₂	4,65	4,66	AgGa _{0,05} Sb _{0,95} S ₂	5,18	5,19
AgGa _{0,97} Sb _{0,05} S ₂	4,70	4,72	AgGa _{0,10} Sb _{0,90} S ₂	5,07	5,09
AgGa _{0,90} Sb _{0,02} S ₂	4,75	4,74	AgGa _{0,15} Sb _{0,85} S ₂	4,98	4,97
AgGa _{0,80} Sb _{0,02} S ₂	4,85	4,88	AgGa _{0,80} Sb _{0,02} S ₂	4,85	4,82

Данные рентгенофазового и рентгеноструктурного исследований полностью согласуются с результатами ДТА. На дифрактограммах всех образцов присутствуют только линии AgGaS₂ или только AgSbS₂, что позволяет однозначно определить границы твердых растворов при комнатной температуре: около 10 мол.% AgSbS₂ в AgGaS₂ и примерно 15 мол.% AgGaS₂ в AgSbS₂. Параметры кристаллических решёток увеличиваются по мере перехода в область твердых растворов ($a = 12,861\text{--}12,972 \text{ \AA}$; $b = 4,409\text{--}4,474 \text{ \AA}$; $c = 13,282\text{--}13,324 \text{ \AA}$; для AgGaS₂: $a = 5,7544\text{--}5,7112 \text{ \AA}$; $c = 10,299\text{--}10,313 \text{ \AA}$).

Заключение

1. Впервые в широком интервале концентраций построена диаграмма состояния системы AgGaS₂–AgSbS₂ с использованием комплекса физико-химических методов анализа.
2. Доказано, что система является квазибинарным сечением тройной системы Ga₂S₃–Ag₂S–Sb₂S₃ и относится к эвтектическим. Эвтектическая точка располагается при 65 мол.% AgSbS₂ и температуре 750 К.
3. Определены границы областей твердых растворов: при температуре 300 К они составляют до 10 мол.% AgSbS₂ в AgGaS₂ и до 15 мол.% AgGaS₂ в AgSbS₂.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Kushwaha A.K. Lattice dynamical properties and elastic constants of the ternary chalcopyrite compounds CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, and AgGaS₂ / A.K. Kushwaha, R. Khenata, A. Bouhemadou [et al.] // Journal of Electronic Materials. — 2017. — Vol. 46, № 7. — P. 4109–4118. — DOI: 10.1007/s11664-017-5290-6.
2. Uematsu Taro. Preparation of luminescent AgInS₂–AgGaS₂ solid solution nanoparticles and their optical properties / Taro Uematsu, Toshihiro Doi, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2010. — Vol. 1, № 22. — P. 3283–3287. — DOI: 10.1021/jz101295w.
3. Karaagac H. The investigation of structural, electrical, and optical properties of thermal evaporated AgGaS₂ thin films / H. Karaagac, M. Parlak // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519, № 7. — P. 2055–2061. — DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.027.
4. Wang Tie Jun. Wide tunable, high energy AgGaS₂ optical parametric oscillator / Tie Jun Wang, Zhi Hui Kang, Hong Zhi Zhang [et al.] // Optics Express. — 2006. — Vol. 14, № 26. — P. 13001–13006.
5. Brand G. Phase equilibrium in the quasi-binary system Ag₂S–Ga₂S₃ / G. Brand, V. Kramer // Materials Research Bulletin. — 1976. — Vol. 11. — P. 1381–1388.
6. Mammadov Sh.H. Quasi-binary section Ag₂SnS₃–AgSbS₂ / Sh.H. Mammadov, A.N. Mammadov, R.C. Kurbanova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2020. — Vol. 65, № 2. — P. 217–221. — DOI: 10.1134/S003602362001012X.
7. Ковалева И.С. Области существования прустита и пираргирита в тройных системах / И.С. Ковалева, Л.Д. Попова, Ф.М. Гендлер [и др.] // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1970. — Т. 6. — С. 1345–1346.
8. Keighin C.W. The system Ag–Sb–S from 600°C to 200°C / C.W. Keighin, R.M. Noneva // Mineralium Deposita. — 1969. — Vol. 4, № 3. — P. 153–171.
9. Miargyrite AgSbS₂ // Mineral Data Publishing. — Version 1. — 2001–2005. — URL: <https://handbookofmineralogy.org/pdfs/miargyrite.pdf> (accessed: 08.12.2025).
10. Bohac P. Phase transitions in AgSbS₂ crystals / P. Bohac, A. Orliukas, A. Gäumann // Helvetica Physica Acta. — 1977. — Vol. 50. — P. 853–856.
11. Koh J. Measurements of thermodynamic quantities for molten Ag₂S–Sb₂S₃ and Cu₂S–Ni₃S₂ systems by quantitative thermodynamic analysis / J. Koh, K. Itagaki // Transactions of the Japan Institute of Metals. — 1984. — Vol. 25, № 5. — P. 367–373.



12. Висков В.С. Фазовые переходы в α -AgSbS₂ / В.С. Висков, И.С. Ковалева, К. Токбаева [и др.] // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1975. — Т. 11, № 10. — С. 1879–1881.
13. Hall H.T. The systems Ag–Sb–S, Ag–As–S, and Ag–Bi–S: Phase relations and mineralogical significance: Ph. D. thesis / H.T. Hall. — Brown University, 1966. — 172 p.
14. Knowles C.R. A redetermination of the structure of miargyrite, AgSbS₂ / C.R. Knowles // Acta Crystallographica. — 1964. — Vol. 17. — P. 847–851.
15. Ненашева С.Н. Исследование искусственного миаргирита (AgSbS₂) методом ядерного квадрупольного резонанса / С.Н. Ненашева, И.Н. Пеньков, И.А. Сафин // Доклады АН СССР. — 1968. — Т. 183. — С. 90.
16. Бочвар А.А. *Металловедение* / А.А. Бочвар. — Москва: Metallurgizdat, 1956. — 495 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Kushwaha A.K. Lattice dynamical properties and elastic constants of the ternary chalcopyrite compounds CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, and AgGaS₂ / A.K. Kushwaha, R. Khenata, A. Bouhemadou [et al.] // Journal of Electronic Materials. — 2017. — Vol. 46, № 7. — P. 4109–4118. — DOI: 10.1007/s11664-017-5290-6.
2. Uematsu Taro. Preparation of luminescent AgInS₂–AgGaS₂ solid solution nanoparticles and their optical properties / Taro Uematsu, Toshihiro Doi, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2010. — Vol. 1, № 22. — P. 3283–3287. — DOI: 10.1021/jz101295w.
3. Karaagac H. The investigation of structural, electrical, and optical properties of thermal evaporated AgGaS₂ thin films / H. Karaagac, M. Parlak // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519, № 7. — P. 2055–2061. — DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.027.
4. Wang Tie Jun. Wide tunable, high energy AgGaS₂ optical parametric oscillator / Tie Jun Wang, Zhi Hui Kang, Hong Zhi Zhang [et al.] // Optics Express. — 2006. — Vol. 14, № 26. — P. 13001–13006.
5. Brand G. Phase equilibrium in the quasi-binary system Ag₂S–Ga₂S₃ / G. Brand, V. Kramer // Materials Research Bulletin. — 1976. — Vol. 11. — P. 1381–1388.
6. Mammadov Sh.H. Quasi-binary section Ag₂SnS₃–AgSbS₂ / Sh.H. Mammadov, A.N. Mammadov, R.C. Kurbanova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2020. — Vol. 65, № 2. — P. 217–221. — DOI: 10.1134/S003602362001012X.
7. Kovaleva I.S. Oblasti sushchestvovaniya prustita i pirargirita v trojnyh sistemah [Regions of Existence of Proustite and Pyrargyrite in Ternary Systems] / I.S. Kovaleva, L.D. Popova, F.M. Gendler [et al.] // Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy [Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic Materials]. — 1970. — Vol. 6. — P. 1345–1346. [in Russian]
8. Keighin C.W. The system Ag–Sb–S from 600°C to 200°C / C.W. Keighin, R.M. Noneva // Mineralium Deposita. — 1969. — Vol. 4, № 3. — P. 153–171.
9. Miargyrite AgSbS₂ // Mineral Data Publishing. — Version 1. — 2001–2005. — URL: <https://handbookofmineralogy.org/pdfs/miargyrite.pdf> (accessed: 08.12.2025).
10. Bohac P. Phase transitions in AgSbS₂ crystals / P. Bohac, A. Orliukas, A. Gäumann // Helvetica Physica Acta. — 1977. — Vol. 50. — P. 853–856.
11. Koh J. Measurements of thermodynamic quantities for molten Ag₂S–Sb₂S₃ and Cu₂S–Ni₃S₂ systems by quantitative thermodynamic analysis / J. Koh, K. Itagaki // Transactions of the Japan Institute of Metals. — 1984. — Vol. 25, № 5. — P. 367–373.
12. Viskov V.S. Fazovye perekhody v α -AgSbS₂ [Phase Transitions in α -AgSbS₂] / V.S. Viskov, I.S. Kovaleva, K. Tokbaeva [et al.] // Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy [Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic Materials]. — 1975. — Vol. 11, № 10. — P. 1879–1881. [in Russian]
13. Hall H.T. The systems Ag–Sb–S, Ag–As–S, and Ag–Bi–S: Phase relations and mineralogical significance: Ph. D. thesis / H.T. Hall. — Brown University, 1966. — 172 p.
14. Knowles C.R. A redetermination of the structure of miargyrite, AgSbS₂ / C.R. Knowles // Acta Crystallographica. — 1964. — Vol. 17. — P. 847–851.
15. Nenasheva S.N. Issledovanie iskusstvennogo miargirita (AgSbS₂) metodom yadernogo kvadrupol'nogo rezonansa [Investigation of Synthetic Miargyrite (AgSbS₂) by Nuclear Quadrupole Resonance Method] / S.N. Nenasheva, I.N. Pen'kov, I.A. Safin // Doklady AN SSSR [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR]. — 1968. — Vol. 183. — P. 90. [in Russian]
16. Bochvar A.A. *Metallovedenie* [Metal Science] / A.A. Bochvar. — Moscow: Metallurgizdat, 1956. — 495 p. [in Russian]