

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>

Поступила в редакцию 28.01.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.72.68:546.57.22

Исследование квазитройной системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ по разрезу $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$

© 2020 Ш. Г. Мамедов

Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

Аннотация

Интерес к изучению систем, содержащих сульфиды формулой $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}C^{\text{VI}}_2$, обусловлен, прежде всего, открывающимися возможностями их практического использования в изготовлении нелинейных оптических приборов, детекторов, солнечных батарей, фотодиодов, люминофоров и др. Поэтому в связи с поиском новых перспективных материалов на основе тиогаллата серебра и железа целью этой работы является исследование квазибинарного разреза $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$ четырехкомпонентной системы Fe-Ag-Ga-S .

Синтез сплавов системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ проводили из лигатур с использованием высокой чистоты: железа – 99.995 %, галлия – 99.999 %, серебра – 99.99 % и серы – 99.99 %. Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

Методами физико-химического анализа впервые изучена и построена T - x фазовая диаграмма разреза $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$, который является внутренним сечением квазитройной системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$. Установлено, что система относится к простому эвтектическому типу. Состав эвтектической точки: 56 мол. % FeGa_2S_4 и $T = 1100$ К. На основе исходных компонентов были определены области твердых растворов. Растворимость на основе FeGa_2S_4 и AgGaS_2 при эвтектической температуре достигает до 10 и 16 мол. % соответственно. С уменьшением температуры твердые растворы сужаются и при комнатной температуре составляют на основе тиогаллата железа (FeGa_2S_4) 4 мол. % AgGaS_2 , а на основе тиогаллата серебра (AgGaS_2) 11 мол. % FeGa_2S_4 .

Ключевые слова: фазовая диаграмма, твердый раствор, FeGa_2S_4 , AgGaS_2 , квазитройная система, эвтектика, рентгенографический анализ, $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$.

Для цитирования: Мамедов Ш. Г. Исследование квазитройной системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ по разрезу $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 232–237. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>.

1. Введение

Интерес к изучению систем, содержащих сульфиды формулой $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}C^{\text{VI}}_2$, обусловлен, прежде всего, открывающимися возможностями их практического использования в изготовлении нелинейных оптических приборов, детекторов, солнечных батарей, фотодиодов, люминофоров и др. [1–17].

Из литературных данных известно, что многокомпонентные сульфидные соединения, особенно содержащие магнитные (FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, FeIn_2S_4 и

др.) ионы, являются функциональными материалами и используются в изготовлении магнито-оптических приборов, фотодетекторов, лазеров, модуляторов света и др. [18–25].

Исходные компоненты, составляющие четверную систему Ag-Fe-Ga-S , подробно изучены в [26–42]. Соединения AgGaS_2 , Ag_9GaS_6 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ установлены при исследовании двойной системы $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ [26, 30, 31]. 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 в структурном типе халькопирита

✉ Мамедов Шарафат Гаджиага, e-mail: azxim@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

($a = 5.7544, c = 10.299 \text{ \AA}$ пр.гр. I42d) [27] и является полупроводником p -типа проводимости с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 2.75 \text{ эВ}$ [32].

Фазовая диаграмма разреза $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-FeS}$ изучена в [33–42]. Авторы установили, что в системе $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-FeS}$ образуются тройные соединения FeGa_2S_4 и $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ [38, 42].

Микротвердость соединений FeGa_2S_4 и $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ составляет 4000 ± 5 и 3500 ± 5 МПа соответственно [42].

Соединение FeGa_2S_4 плавится конгруэнтно при 1418 К [38], однако согласно [39], FeGa_2S_4 образован по перитектической реакции при 1343 К и претерпевает полиморфное превращение при 1283 К. FeGa_2S_4 кристаллизуется в ромбической сингонии типа ZnAl_2S_4 с параметрами: $a = 1.289 \text{ нм}, b = 0.751, c = 0.609 \text{ нм}$ [40]. Согласно [41] это соединение имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную тригональную $R\bar{3}m1$: $a = 0.3654 \text{ нм}, c = 1.2056 \text{ нм}$; и высокотемпературную ромбическую: $a = 1.289, b = 0.751, c = 0.609 \text{ нм}$.

Целью этой работы является исследование квазибинарного разреза $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$ четырехкомпонентной системы Fe-Ag-Ga-S .

2. Экспериментальная часть

Синтез сплавов системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ проводили из лигатур. Лигатуры (AgGaS_2 и FeGa_2S_4) были синтезированы с использованием высокой чистоты: железа – 99.995 %, галлия – 99.999 %, серебра – 99.99 % и серы – 99.99 %. Стехиометрические смеси элементов были помещены в вакуумированные кварцевые ампулы (17 см в длину и 1.5 см в диаметре) с остаточным давлением $\sim 0.133 \text{ Па}$ [43]. Затем ампула помещалась в двухзонную печь. Печь медленно нагревали от комнатной температуры до температуры плавления соединения FeGa_2S_4 . В холодной зоне сера конденсируется и возвращается в зону взаимодействия. В жидком состоянии сплавы периодически перемешивали. Внешнюю часть ампулы охлаждали водой. После 1.5–2 часов в холодной зоне масса серы уменьшается. После этого ампулу полностью помещали в печь и выдерживали при температуре 1450 К 2.5 часа. Процесс синтеза продолжался не менее 4 часов. Затем полученные образцы гомогенизировали при температуре 800 К в течение 150 ч. Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе мо-

дели Д 2 PHASER с использованием CuK_α - излучения Ni-фильтр.

ДТА сплавов системы проводили на приборе НТР-73 со скоростью нагревания 10 град/мин. Использовали калибровочные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил Al_2O_3 . При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3–8 вес. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.02–0.5 вес. %) + конц. H_2SO_4 , время травления – 20 с. Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0.01 и 0.02 Н. МСА сплавов системы исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах полированных пастой.

3. Результаты и обсуждение

На основании результатов физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА и определение плотности) построена фазовая диаграмма системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$. Результаты ДТА показали, что на всех термограммах сплавов системы (90–10 мол. % AgGaS_2) имеется по три эндоеффекта, кроме сплава содержащего 56 мол. % FeGa_2S_4 , а в сплавах, содержащих 90 и 10 мол. % AgGaS_2 , наблюдается по два и четыре эндоеффекта соответственно (табл. 1). Эффекты при 905 К соответствуют фазовому переходу $\alpha\text{-FeGa}_2\text{S}_4 \leftrightarrow \beta\text{-FeGa}_2\text{S}_4$.

Как видно из рис. 1, диаграмма состояния системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Растворимость при 300 К на основе AgGaS_2 составляет 11 мол. % FeGa_2S_4 , на основе FeGa_2S_4 4 мол. % AgGaS_2 , при

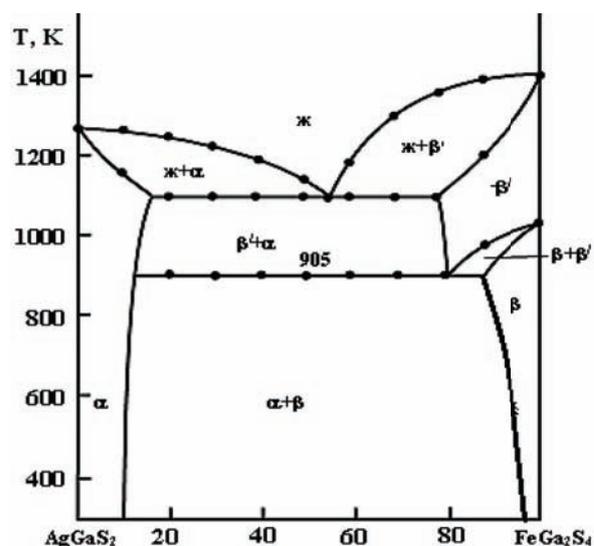


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$

Таблица 1. Состав, результаты ДТА сплавов системы AgGaS₂–FeGa₂S₄

Состав мол. % FeGa ₂ S ₄	Термические эффекты, К
100	1420
90	905, 980, 1235, 1405
80	905, 1100, 1375
70	905, 1100, 1310
60	905, 1100, 1175
56	1100 (эвтектика)
50	905, 1100, 1145
40	905, 1100, 1195
30	905, 1100, 1230
20	905, 1100, 1250
10	1175, 1260
0.0	1270

эвтектической температуре растворимость достигает 16 и 10 мол. % соответственно. Эвтектика имеет состав 56 мол. % FeGa₂S₄ и кристаллизуется при 1100 К.

Ликвидус системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ состоит из ветвей первичных кристаллизаций α- и β-твердых растворов, пересекающихся при 56 мол. % FeGa₂S₄ и T = 1100 К. Под влиянием второго компонента температура фазового перехода β(FeGa₂S₄)↔β'(FeGa₂S₄) уменьшается до 905 К. МСА отожженных сплавов показал, что сплавы системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ однофазны за исключением сплавов, содержащих 11–96 мол. % FeGa₂S₄.

Ниже солидуса совместно кристаллизуются α и β-твердые растворы. Область растворимости на основе исходных компонентов узкие: на основе AgGaS₂ 11 мол. % FeGa₂S₄, а на основе второго компонента – 4 мол. % AgGaS₂. Границы растворимости установлены методами РФА и МСА сплавов, отожженных и закаленных при температуре 700 К.

Для определения границ областей твердых растворов исходных компонентов (AgGaS₂ и FeGa₂S₄) дополнительно синтезировали 98, 96, 95, 93, 91, 90, 89, 88 мол. % с обеих сторон. Эти сплавы отжигали при 650 и 800 К, длительность отжига 1 месяц (табл. 2).

После отжига проведен микроструктурный анализ сплавов, который показал, что вблизи AgGaS₂ и FeGa₂S₄ имеются ограниченные области растворимости. Твердые растворы на основе AgGaS₂ относятся к структурному типу Ag₂GeS₃ и кристаллизуются в моноклинной сингонии. В пределах растворимости параметры кристаллической решетки увеличиваются: a = 0.627÷0.748, b = 0.580÷0.664,

Таблица 2. Отжиг сплавов системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ при температурах 650 К и 800 К

Состав мол. %		650 К, количество фаз	800 К, количество фаз
AgGaS ₂	FeGa ₂ S ₄		
0.0	100	α	α
2.0	98	α	α
4.0	96	α+β	α
5.0	95	α+β	α+β
7.0	93	α+β	α+β
9.0	91	α+β	α+β
10	90	α+β	α+β
11	89	α+β	α+β
12	88	α+β	α+β
100	0,0	β	β
98	2,0	β	β
96	4,0	β	β
95	5,0	β	β
93	7,0	β	β
91	9,0	β	β
90	10	α+β	β
89	11	α+β	β
88	12	α+β	α+β

c = 1.318÷1.386 нм, β = 93.27÷93°61.

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе AgGaS₂–FeGa₂S₄ твердых растворов на основе исходных компонентов

Данные порошковых рентгенограмм сплавов системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ показали что, образцы составов 0–11 и 95–100 мол. % FeGa₂S₄ однофазны. Их дифракционные линии идентичны с дифрактограммами исходных компонентов (тиогаллата серебра и тиогаллата железа). Дифракционная картина сплавов, содержащих 11–96 мол. % FeGa₂S₄, двухфазна (рис. 2).

4. Выводы

1. Методами физико-химического анализа (РФА, ДТА, МСА) впервые изучена и построена фазовая диаграмма системы AgGaS₂–FeGa₂S₄. Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы FeS–Ga₂S₃–Ag₂S и относится к эвтектическому типу.

2. В системе AgGaS₂–FeGa₂S₄ обнаружили образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиогаллата железа при комнатной температуре 4 мол. % AgGaS₂, а на основе тиогаллата серебра 11 мол. % FeGa₂S₄.

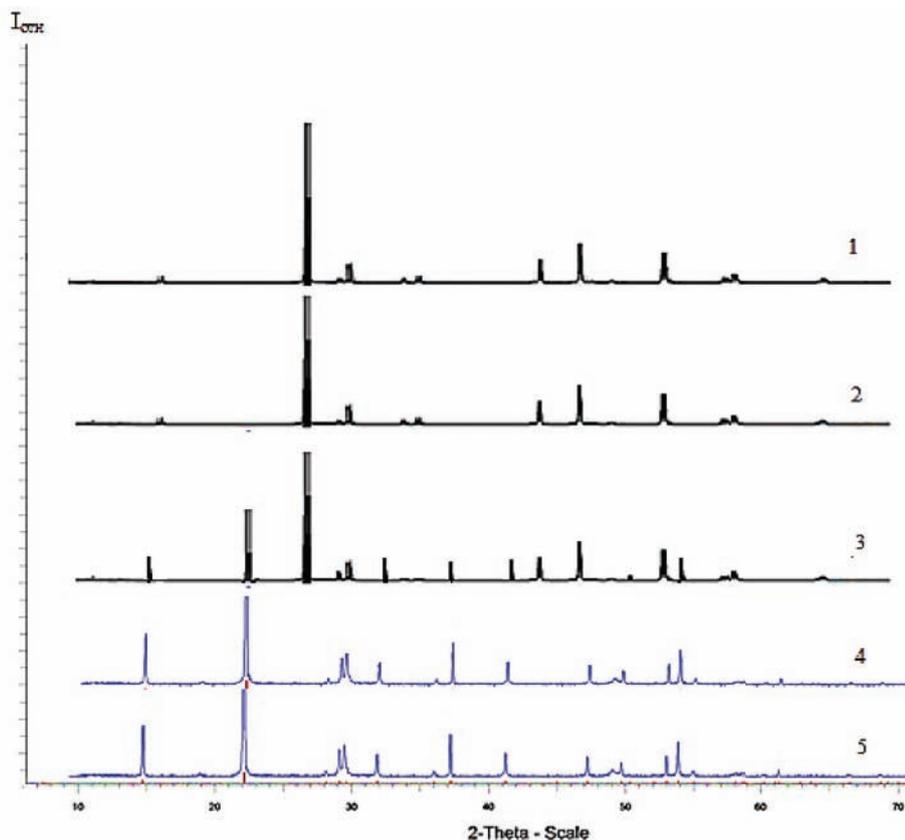


Рис. 2. Дифрактограмма сплавов системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$: 1 – AgGaS_2 ; 2 – 11 мол.% FeGa_2S_4 ; 3 – 40 мол.% FeGa_2S_4 ; 4 – 96 мол.% FeGa_2S_4 ; 5 – FeGa_2S_4

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Zhao B., Zhu S., Li Z., Yu F., Zhu X., Gao D. Growth of AgGaS_2 single crystal by descending crucible with rotation method and observation of properties. *Chinese Sci. Bull.* 2001; 46(23): 2009–2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02901918>
2. Горюнова Н. А. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. М.: Сов. радио; 1968. 215 с.
3. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . М.: Наука; 1975. 195 с.
4. Kushwaha A. K., Khenata R., Bouhemadou A., Bin-Omran S., Haddadi K. Lattice dynamical properties and elastic constants of the ternary chalcopyrite compounds CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , and AgGaS_2 . *Journal of Electronic Materials.* 2017;46(7): 4109–4118. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5290-6>
5. Uematsu T., Doi T., Torimoto T., Kuwabata S. Preparation of luminescent $\text{AgInS}_2\text{-AgGaS}_2$ solid solu-

tion nanoparticles and their optical properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2010;1(22): 3283–3287. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz101295w>

6. Karaagac H., Parlak M. The investigation of structural, electrical, and optical properties of thermal evaporated AgGaS_2 thin films. *J. Thin Solid Films.* 2011;519(7): 2055–2061. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.027>

7. Karunakaran N., Ramasamy P. Synthesis, growth and physical properties of silver gallium sulfide single crystals. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2016;41: 54–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.012>

8. Zhou H., Xiong L., Chen L., Wu L. Dislocations that decrease size mismatch within the lattice leading to ultrawide band gap, large second-order susceptibility, and high nonlinear optical performance of AgGaS_2 . *Angewandte Chemie International Edition.* 2019;58(29): 9979–9983. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201903976>

9. Li G., Chu Y., Zhou Z. From AgGaS_2 to $\text{Li}_2\text{ZnSiS}_4$: Realizing impressive high laser damage threshold together with large second-harmonic generation response. *Journal Chemistry of Materials.* 2018;30(3): 602–606. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05350>

10. Yang J., Fan Q., Yu Y., Zhang W. Pressure effect of the vibrational and thermodynamic properties of chalcopyrite-type compound AgGaS₂: A first-principles investigation. *Journal Materials*. 2018;11(12): 2370. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11122370>
11. Paderick S., Kessler M., Hurlburt T. J., Hughes S. M. Synthesis and characterization of AgGaS₂ nanoparticles: a study of growth and fluorescence. *Journal Chemical Communications*. 2018;54(1): 62–65. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC08070K>
12. Kato K., Okamoto T., Grechin S., Umemura N. New Sellmeier and thermo-optic dispersion formulas for AgGaS₂. *Journal Crystals*. 2019;9(3): 129–135. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst9030129>
13. Li W., Li Y., Xu Y., Lu J., Wang P., Du J., Leng Y. Measurements of nonlinear refraction in the mid-infrared materials ZnGeP₂ and AgGaS₂. *Journal Applied Physics B*. 2017;123(3). DOI: 10.1007/s00340-017-6643-9
14. Jahangirova S. K., Mammadov Sh. H., Ajdarova D. S., Aliyev O. M., Gurbanov G. R. Investigation of the AgGaS₂–PbS and some properties of phases of variable composition. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(9): 1169–1171. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023619090092>
15. Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Guseinov D. T. X-ray dosimetric characteristics of AgGaS₂ single crystals grown by chemical vapor transport. *Inorganic Materials*. 2017;53(5): 457–461. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168517050028>
16. Mys O., Adamenko D., Skab I., Vlokh R. Anisotropy of acousto-optic figure of merit for the collinear diffraction of circularly polarized optical waves at the wavelength of isotropic point in AgGaS₂ crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2019;20(2): 73–80. DOI: <https://doi.org/10.3116/16091833/20/2/73/201>
17. Karunagaran N., Ramasamy P. Investigation on synthesis, growth, structure and physical properties of AgGa_{0.5}In_{0.5}S₂ single crystals for Mid-IR application. *Journal of Crystal Growth*. 2018;483: 169–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.11.030>
18. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Lopez J., Page A., Haldolaarachchige N., Chi H., Sahoo P., Uher C., Young D., Poudeu P. F. P. Coexistence of high-Tc ferromagnetism and n-type electrical conductivity in FeBi₂Se₄. *J. of the American Chemical Society*. 2015;137(2): 691–698. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5084255>
19. Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. Thermoelectric properties of layered type FeIn₂Se₄ chalcogenide compound. *Materials Research Innovations*. 2018;22(5): 278–281. DOI: <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
20. Nakafsuji S., Tonomura H., Onuma K., Nambu Y., Sakai O., Maeno Y., Macaluso R. T., Chan J. Y. Spin disorder and order in quasi-2D triangular Heisenberg antiferromagnets: comparative study of FeGa₂S₄, Fe₂Ga₂S₅ and NiGa₂S₄. *Phys. Rev. Letters*. 2007;99(1–4): 157–203. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.157203>
21. Rushchanskii K. Z., Haeuseler H., Bercha D. M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa₂S₄ and NiGa₂S₄. *J. Phys. Chem. Solids*. 2002;63(11): 2019–2028. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00188-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00188-9)
22. Dalmas de Reotier P., Yaouanc A., MacLaughlin D. E., Songrui Zhao. Evidence for an exotic magnetic transition in the triangular spin system FeGa₂S₄. *J. Phys. Rev. B*. 2012;85(14): 140407.1–140407.5. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.140407>
23. Myoung B. R., Lim J. T., Kim C. S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa₂S₄ and FeIn₂S₄. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;438: 121–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>
24. Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Hasanova U. A., Mamedov F. M., Aliev O. M., Yanushkevich K. I., Nikitov S. A., Kuli-Zade E. S. Thermodynamics of FeS–PbS–In₂S₃ and properties of intermediate phases. *Journal Defect and Diffusion Forum*. 2018;385: 175–181. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.385.175>
25. Li K., Yuan D., Shen S., Guo J. Crystal structures and property characterization of two magnetic frustration compounds. *Journal Powder Diffraction*. 2018;33(3): 190–194. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715618000507>
26. Chen B., Zhu S., Zhao B., Lei Y., Wu X., Yuan Z., He Z. Differential thermal analysis and crystal growth of AgGaS₂. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310(3): 635–638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.067>
27. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I., Kokh K. A. Oriented crystallization of AgGaS₂ from the melt system Ag–Ga–S. *J. Inorganic Materials*. 2009;45(11): 1217–1221. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168509110041>
28. Chykhrij S. I., Parasyuk O. V., Halka V. O. Crystal structure of the new quaternary phase AgCd₂Ga₂S₄ and phase diagram of the quasibinary system AgGaS₂–CdS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;312(1–2): 189–195. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01145-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01145-2)
29. 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 Ag₂S–CdS–Ga₂S₃. *J. Alloys and compounds*. 2001;325(10): 167–179. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01361-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01361-5)
30. Brand G., Kramer V. Phase equilibrium in the quasi-binary system Ag₂S–Ga₂S₃. *Mater. Res. Bull.* 1976;11(11): 1381–1388. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90049-0)
31. Лазарев В. Б., Киш З. З., Переш Е. Ю., Семрад Е. Е. *Сложные халькогениды в системе A³⁺–B³⁺⁺–C^{VI}*. М.: Металлургия; 1993. 229 с.

32. Угай Я. А. *Введение в химию полупроводников*. М.: Высшая школа; 1975. 302 с.
33. Pardo M. E, Dogguy-Smiri L., Flahaut J., Nguyen H. D. System Ga_2S_3 -FeS Diagramme de phase – etude cristallographique. *Mater. Res. Bull.* 1981;16(11): 1375–1384. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90056-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90056-8)
34. Wintenberger M. About the unit cells and crystal structures of $\sim\text{MGa}_2\text{X}_4$ (M = Mn, Fe, Co; X = S, Se) and ZnAl_2S_4 Type. In: *Proc. VII Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, CNRS. Grenoble, France: IA 14/1-3, 1983.*
35. Rustamov P. G., Babaeva P. K., Azhdarova D. S., Askerova N. A., Ailazov M. R. Nature of interaction in Mn(Fe,Co,Ni)-Ga(In)-S(Se) ternary systems. *Azerb. Khim. Zh.* 1984;15: 101–103.
36. Raghavan V. Fe-Ga-S (Iron-Gallium-Sulfur). *J. Phase Equil.* 1998;19: 267–268. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497198770342319>
37. Ueno T., Scott S. D. Phase relations in the Ga-Fe-S system at 900 and 800 C. *The Canadian Mineralogist.* 2002;40(2): 568–570. DOI: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.2.563>
38. Allazov M. R. The system of FeS-GaS-S. *Bulletin of Baku State University.* 2009;(2): 42–47. Режим доступа: <http://static.bsu.az/w8/Xeberler%20Jurnali/Tebiet%202009%203/42-47.pdf>
39. Dogguy-Smiri L., Dung Nguyen Huy, Pardo M. P. Structure crystalline du polytype $\text{FeGa}_2\text{S}_4 \alpha$ 1T. *Mater. Res. Bull.* 1980;15(7): 861–866. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90208-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90208-1)
40. Hahn H., Klingler W. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. I. Über die Kristallstruktur einiger ternärer Sulfide, die sich vom In_2S_3 ableiten. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1950;263(4): 177–190. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19502630406>
41. Dogguy-Smiri L., Pardo M. P. Etude cristallographique du système FeS-Ga₂S₃. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1978;287: 415–418.
42. Аллазов М. Р., Мусаева С. С., Аббасова Р. Ф., Гусейнова А. Г. Области кристаллизации фаз по изотермическим сечениям систем Fe-Ga-S. *Известия Бакинского государственного университета.* 2013;(3): 11–14. Режим доступа: <http://static.bsu.az/w8/Xeberler%20Jurnali/Tebiet%202013%20203/11-15.pdf>
43. Рзагулуев В. А., Керимли О. Ш., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Алиев О. М. Фазовые равновесия в системах Ag_8SnS_6 - Cu_2SnS_3 и Ag_2SnS_3 - $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019;21(4): 544–551. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2365>

Информация об авторе

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, с. н. с., институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.