

УДК 546.811.57:546.86.22
DOI: 10.17223/24135542/18/2

Ш.Г. Мамедов

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана (г. Баку, Республика Азербайджан)*

Фазообразование в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$

Сульфиды сурьмы вызывают интерес с точки зрения их применения в микро-волновых, коммутационных и оптоэлектронных устройствах. Соединение Cu_2SnS_3 , относящееся к классу тройных алмазоподобных полупроводников, привлекает внимание как перспективный материал для применения в оптоакустике, нелинейных оптических приборах и фотоэлектрических элементах. Поэтому наше исследование посвящено изучению химического взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ и построению фазовой диаграммы.

Для проведения исследований были синтезированы исходные сульфиды (Sb_2S_3 и Cu_2SnS_3) из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали из лигатур при температуре 850–1150 К в зависимости от состава. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50–60 К ниже солидуса в течение 240 ч.

С помощью методов дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного анализов (МСА), а также измерения микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ по сечению $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ в широком интервале концентраций и установлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что разрез $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ – эвтектического типа, координаты эвтектической точки соответствуют 30 мол. % Cu_2SnS_3 и 750 К. Определены области твердых растворов на основе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 при комнатной температуре (300 К) образуются 4 мол. %, а на основе Sb_2S_3 – 12 мол. %. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии.

Ключевые слова: эвтектика, Cu_2SnS_3 , квазибинарная, Sb_2S_3 , тройная система, твердый раствор, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Введение

Особый интерес представляют полупроводники со слоистой структурой, к которым относятся Cu_2S , SnS_2 и Sb_2S_3 , являющиеся компонентами исследуемой системы. Интерес к фазам со слоистой структурой обусловлен использованием слоистых полупроводников в оптоэлектронике и наличием у них специфических физико-химических свойств.

Полупроводники группы A_2B_3 привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам в перспективе прикладных при-

менений [1–7]. В частности, фазы на основе Sb_2S_3 вызывают интерес с точки зрения их использования в микроволновых, коммутационных и оптоэлектронных устройствах. Соединение Cu_2SnS_3 , относящееся к классу тройных алмазоподобных полупроводников, привлекает внимание как перспективный материал для применения в оптоакустике, нелинейных оптических приборах и фотоэлектрических элементах [8–10].

Соединения Cu_2S , SnS_2 , Sb_2S_3 и граничные квазибинарные системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$, $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ исследуемой тройной системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ подробно изучены в литературе [11–18].

По данным [11], в системе $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ образуются три соединения: Cu_4SnS_4 кристаллизуется в ромбической сингонии, параметрами решетки являются $a = 13,558$, $b = 7,681$, $c = 6,412$ Å пр.гр. Pnma [12]. Соединение Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1 127 К [9, 10] и кристаллизуется в моноклинной структуре пр.гр. C_2 ; $a = 6,653$, $b = 15,87$, $c = 6,665$ Å, $\beta = 109^\circ$, $Z = 4$ [13]. Соединение $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ кристаллизуется в кубической структуре, $a = 10,40$ Å [14]. Система $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ также исследовалась в работах [15, 16], и обнаружено только одно из вышеуказанных соединений – Cu_2SnS_3 . В [17] для соединения Cu_2SnS_3 приводятся различные значения температуры плавления. Авторы [14] определили, что в системе $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ образуются четыре тройных соединения. Соединение Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1 123 К [14]. Остальные три соединения имеют составы $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_6$, Cu_4SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, плавятся инконгруэнтно при 1 063, 1 083 и 938 К соответственно.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$, $b = 11,28$, $c = 3,83$ Å [19–23].

Тройная система Sn--Sb--S изучена по разрезу $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ в работе [24]. В системе обнаружено соединение состава SnSb_2S_5 , которое плавится инконгруэнтно при 735 К.

В связи с практической ценностью материалов на основе халькогенидов меди и сурьмы возникает необходимость более глубокого изучения их взаимодействия.

Целью нашего исследования является построение фазовой диаграммы разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были синтезированы исходные сульфиды (Sb_2S_3 и Cu_2SnS_3) из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали из лигатур при температуре 850–1 150 К в зависимости от состава [25]. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50–60 К ниже солидуса в течение 240 ч.

Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурно-

го (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели Д 2 PHASER с использованием CuK_α -излучения и никелевого фильтра.

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 систем исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой ГОИ.

На основании результатов исследования экспериментальными методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости и плотности) построена фазовая диаграмма системы Cu_2SnS_3 – Sb_2S_3 .

Результаты и обсуждение

Для изучения фазового равновесия в разрезе Cu_2SnS_3 – Sb_2S_3 синтезировали 11 образцов различных составов. По данным ДТА, РФА и МСА построили фазовую диаграмму системы Cu_2SnS_3 – Sb_2S_3 (рис. 1.)

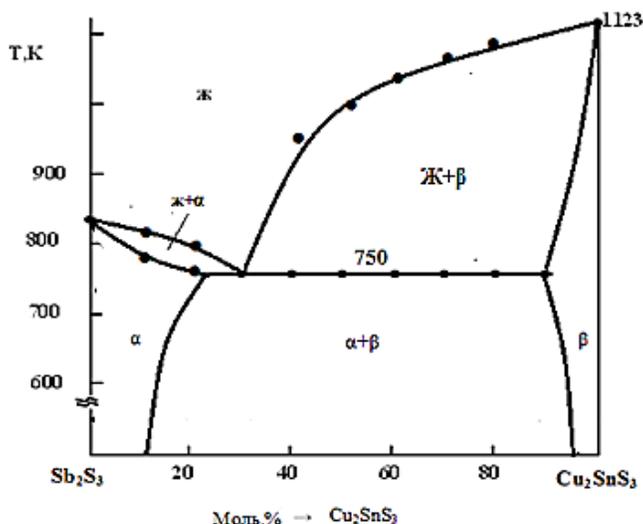


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Sb_2S_3 – Cu_2SnS_3

Как видно из рисунка, система Cu_2SnS_3 – Sb_2S_3 является квазибинарной и относится к эвтектическому типу с образованием твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 . Координатами эвтектической точки являются 30 мол. % Cu_2SnS_3 и 750 К. Из данных ДТА видно, что взаимодействие между соединениями Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 носит несложный характер (табл. 1).

Таблица 1

Состав, результаты ДТА, плотность и микроструктура сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$

Состав моль% Sb_2S_3	Термические аффекты, К	Плотность, г/см^3	Количество фаз
100	820	4,640	α (однофазный)
90	790, 815	4,672	α
80	755, 805	4,721	$\alpha + \beta$
70	750	4,753	$\alpha + \beta$
60	750, 930	4,731	$\alpha + \beta$
50	750, 990	4,811	$\alpha + \beta$
40	750, 1 020	4,881	$\alpha + \beta$
30	750, 1 050	4,922	$\alpha + \beta$
20	750, 1 100	4,951	$\alpha + \beta$
10	750, 1 110	4,980	$\alpha + \beta$
0,0	1 123	5,020	β (однофазный)

Результаты РФА и МСА сплавов исследуемой системы согласуются с данными ДТА и подтверждают существование твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 . Установлено, что дифракционные линии сплавов, содержащих 0–4 мол. % Sb_2S_3 , идентичны с дифрактограммой Cu_2SnS_3 . Они являются твердыми растворами на основе Cu_2SnS_3 . Дифракционные линии сплавов составов 4–88 мол. % Cu_2SnS_3 состоят из совокупности линий отражения $\alpha(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ и $\beta(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ фаз. Дифрактограммы сплавов из области твердых растворов 0–12 мол. % Cu_2SnS_3 идентичны с дифрактограммой Sb_2S_3 и являются твердыми растворами на основе Sb_2S_3 (рис. 2).

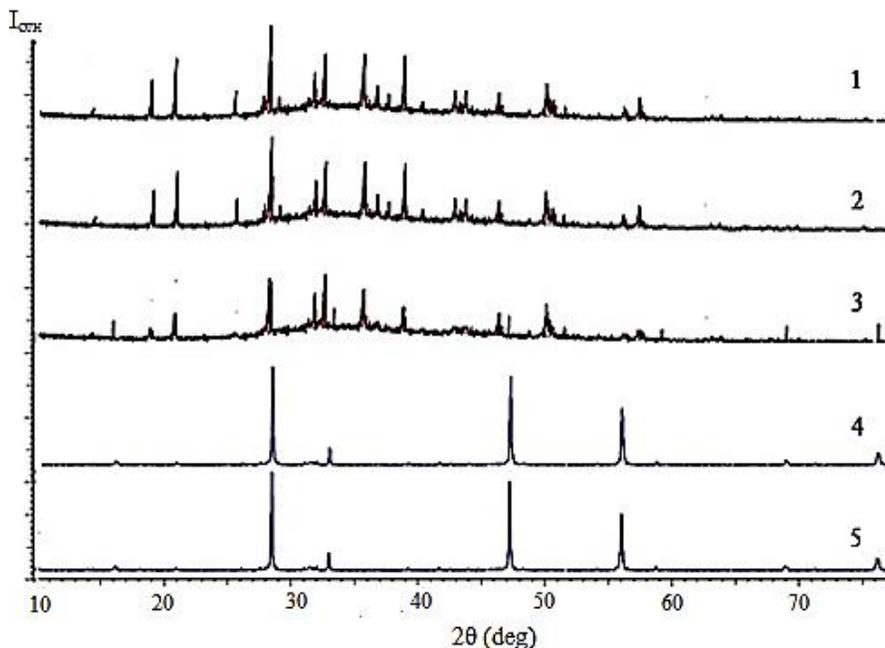


Рис. 2. Дифрактограмма сплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$:
 1 – Sb_2S_3 ; 2 – 12 мол. % Cu_2SnS_3 ; 3 – 20 мол. % Cu_2SnS_3 ;
 4 – 96 мол. % Cu_2SnS_3 ; 5 – Cu_2SnS_3

Для определения границ твердых растворов дополнительно синтезировали сплавы с 98, 96, 94, 92, 90, 88 мол. % с обеих сторон. Эти сплавы отжигались в течение 320 ч при 600, 450 К и затем закалялись. После такой термообработки и тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости.

Изучение микроструктуры показало, что сплавы с составов 0–4 мол. % и 88–100 мол. % Sb_2S_3 однофазные. Сплавы составов 4–88 мол. % Cu_2SnS_3 двухфазные. Вышеуказанные сплавы имеют структуру твердых растворов. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии. С увеличением, содержания Cu_2SnS_3 параметр ромбической решетки увеличивается для чистого Sb_2S_3 (табл. 2).

Таблица 2

**Параметры кристаллической решетки твердых растворов
в системе $Cu_2SnS_3-Sb_2S_3$**

Состав моль % Cu_2SnS_3	Сингония	Пр.гр	Параметры решетки, Å ⁰
0,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,20; b = 11,28; c = 3,83$
2,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,23; b = 11,30; c = 3,84$
4,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,25; b = 11,33; c = 3,86$
6,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,27; b = 11,35; c = 3,88$
8,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,30; b = 11,38; c = 3,89$
10	Ромбический	Pnma	$a = 11,32; b = 11,40; c = 3,92$
12	Ромбический	Pnma	$a = 11,34; b = 11,42; c = 3,95$

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3 методом Бриджмена–Стокбаргера.

Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7 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. 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.

Таблица 3

**Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов
на основе Sb_2S_3**

Состав	T_1-T_2 , К	Скорость перемещения печи, мм/ч	Размер монокристаллов, мм	Масса монокристаллов, г
$(Sb_2S_3)_{0,999}(Cu_2SnS_3)_{0,001}$	750–800	3,0	7 × 18	7,3
$(Sb_2S_3)_{0,998}(Cu_2SnS_3)_{0,002}$	750–800	3,0	7 × 18	7,5
$(Sb_2S_3)_{0,997}(Cu_2SnS_3)_{0,003}$	750–800	3,0	7 × 18	7,6
$(Sb_2S_3)_{0,995}(Cu_2SnS_3)_{0,005}$	750–800	3,0	7 × 18	7,8

В табл. 3 дается режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

Выводы

1. Впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ в широком интервале концентраций и установлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Установлено, что разрез $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ эвтектического типа, координаты эвтектики точки соответствуют 30 мол. % Cu_2SnS_3 и 750 К.

2. Определены области твердых растворов на основе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 при комнатной температуре (300 К) образуются 4 мол. %, а на основе Sb_2S_3 – 12 мол. %.

3. Монокристаллы были выращены на основе твердых растворов Sb_2S_3 методом Бриджмена–Стокбаргера.

Установлено, что твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии.

Литература

1. Messina S., Nair M.T.S., Nair P.K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 2503–2507. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.11.060
2. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Physica B*. 2010. Vol. 405. P. 3101–3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
3. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Comptes Rendus Chimie*. 2011. Vol. 14. P. 471–475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
4. Arun P., Vedeshwara A.G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 4029. DOI: 10.1063/1.361832
5. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. 045403. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/41/4/045403/meta>
6. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous topolycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 2440–2444. DOI: 10.1088/0022-3727/40/8/005
7. Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. Pb–Sb–S ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 58 (6). P. 728–733. DOI: 10.1134/S0036023613060041
8. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishov V.T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku : Publishing house of BSU, 1993. 342 p.
9. Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // *J. Thermochem. Soc.* 2010. Vol. 158 (6). P. 346–352. DOI: 10.1149/1.3384660
10. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tommet Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. Vol. 64. P. 1859–1862. DOI: 10.1016/S0022-3697(03)00172-0
11. Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S--CdS--SnS}_2$ system // *J. Alloys Comp.* 1998. Vol. 279. P. 142–152. DOI: 10.1002/chin.199852018

12. Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre-etain-soufre Cu_4SnS_4 // Acta Crystallogr. 1977. Vol. 33. P. 540–542.
13. Onoda M., Chen X.A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 // Mater. Res. Bull. 2000. Vol. 35 (8). P. 1563–1570. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00347-0
14. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. The phase equilibria the Cu_2S – SnS_2 systems // Bull. Soc. Chim. France. 1974. Vol. 12. P. 2670–2676.
15. Karagodin Yu.A. The study of phase equilibria and some physicochemicals properties of melts in $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{VI}}\text{--A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ systems ($\text{A}^{\text{IV}}\text{--Ge, Sn; B}^{\text{VI}}\text{--S, Se, Te}$) : abstract of Cand. Diss. M., 1977. 23 p.
16. Бергер Л.И., Прочухан В.Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. М. : Металлургия, 1968. 150 с.
17. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ : справочник / под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. : М. : Наука, 1979. 339 с.
18. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М. : Металлургия, 1972. 304 с.
19. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // Z. Kristallogr. 1972. Vol. 135 (2). P. 308–315.
20. Popolitov V.I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 // Kristallografiya. 1968. Vol. 14 (2). P. 545–548.
21. Aliev O.M., Asadov M.M., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., Ragimova V.M. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4\text{--FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS--Sb}_2\text{S}_3\text{--Sm}_2\text{S}_3$ System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63 (6). P. 833–836. DOI: 10.1134/S0036023618060037
22. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M., Maksudova T.F., Mamedov Sh.H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{--PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S--PbS--Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions // Inorganic Materials. 2018. Vol. 54 (12). P. 1199–1204. DOI: 10.1134/S0020168518120014
23. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А. Исследование тройной системы Sn--Sb--S по разрезу $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ // Доклады АН АзССР. 1987. № 1. С. 27–32.
24. Рзагулуев В.А., Керимли О.Ш., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Алиев О.М. Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. № 21 (4). С. 544–551. DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/2365

Информация об авторе:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azxim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 18, 18–26. DOI: 10.17223/24135542/18/2

Sh.H. Mammadov

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry M. Nagiyev National Academy of Sciences (Baku, Azerbaijan)

Phase formation in the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system

Antimony sulfides are of interest because of their application in microwave, switching, and optics devices. The Cu_2SnS_3 compound, which belongs to the class of triple diamond-like semiconductors, is a promising material for use in optoacoustics, nonlinear optical devices, and photoelectric elements. Our study is devoted to the

study of chemical interaction in the $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system and the construction of a phase diagram.

Differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), and microstructural analysis (MSA), as well as measuring microhardness and density, were used to study phase equilibria in a quasi-three-dimensional $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system over a $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ cross section. This established that the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system was a quasibinary section of the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ and was of the eutectic type. The eutectic coordinates corresponded to 30 mol.% Cu_2SnS_3 and a temperature of 750 K. Based on the starting components in the section, the regions of solid solutions were determined. At room temperature (300 K), regions of solid solutions based on Cu_2SnS_3 (4 mol.% Sb_2S_3) and based on Sb_2S_3 (12 mol.% Cu_2SnS_3) were identified.

For the first time, a state diagram of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ section was constructed in a wide range of concentrations, and it was shown that it was a quasibinary section of the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$. It was shown that the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ section was of the eutectic type, and the coordinates of the eutectic point corresponded to 30 mol.% Cu_2SnS_3 and 750 K. The regions of solid solutions based on $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ were determined. Solid solutions based on Cu_2SnS_3 at room temperature formed 4 mol. % Sb_2S_3 , and based on Sb_2S_3 formed 12 mol.% Cu_2SnS_3 . Solid solutions based on Sb_2S_3 crystallized in rhombic syngony, and solid solutions based on Cu_2SnS_3 crystallized in monoclinic syngony.

Keywords: eutectic, Cu_2SnS_3 , quasibinary, Sb_2S_3 , ternary system, solid solution, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

References

1. Messina, S.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. 2009, 517, 2503–2507. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060>
2. Maghraoui-Meherzi, H.; Ben Nasr, T.; Kamoun, N.; Dachraoui, M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Physica B*. 2010, 405, 3101–3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
3. Maghraoui-Meherzi, H.; Ben Nasr, T.; Kamoun, N.; Dachraoui, M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Comptes Rendus Chimie*. 2011, 14, 471–475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
4. Arun, P.; Vedeshwara A. G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording. *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 4029. <https://doi.org/10.1063/1.361832>
5. Perales, F.; Agullo-Rueda, F.; Lamela, J.; Heras, C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 045403. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/41/4/045403/meta>
6. Perales, F.; Lifante, G.; Agullo-Rueda, F.; Heras, C. de las. Optical and structural properties in the amorphous topolycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 2440–2444. DOI: 10.1088/0022-3727/40/8/005
7. Bakhtiyarly, I. B.; Azhdarova, D. S.; Mamedov, Sh. G. Pb–Sb–S ternary system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013, 58(6), 728–733. DOI: 10.1134/S0036023613060041
8. Babanly, M. B.; Yusibov, Yu.A.; Abishov, V.T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku: Publishing house of BSU, 1993; 342 s.
9. Avellaneda, D.; Nair, M. T.; Nair, P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Thermochem. Soc.* 2010, 158(6), 346–352. DOI: 10.1149/1.3384660
10. Fiechter, S.; Martinez, M.; Schmidt, G.; Henrion, W.; Tommet, Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S. *J. Phys. Chem. Solids*. 2003, 64, 1859–1862. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)

11. Piskach, L.V.; Parasyuk, O.V.; Olekseyuk, I.D. The phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$ system. *J. Alloys Comp.* 1998, 279, 142–152. DOI: 10.1002/chin.199852018
12. Jaulmes, S.; Rivet, J.; Laruelle, P. Cuivre-etain-soufre Cu_4SnS_4 . *Acta Crystallogr.* 1977, 33, 540–542.
13. Onoda, M.; Chen, X. A.; Sato, A., Wada, H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 . *Mater. Res. Bull.* 2000, 35(8), 1563–1570. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00347-0
14. Khanafer, M.; Rivet, J.; Flahaut, J. The phase equilibria the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ systemes. *Bull. Soc. Chim. France.* 1974, 12, 2670–2676.
15. Karagodin, Yu. A. The study of phase equilibria and some physicochemicals. Properties of melts in $\text{Cu}_2\text{BVI}-\text{AIVBVI}$ systems (AIV-Ge, Sn; BVI-S, Se, Te) Abstract of Cand. Diss. M., 1977; 23 p.
16. Berger, L. I.; Prochukhan, V. D. Triple diamond-like semiconductors. M.: Metallurgy, 1968; 150 p.
17. Physico-chemical properties of semiconductor substances. Reference / ed. by A. V. Novoselova, V. B. Lazareva. M.: Science, 1979; 339 p.
18. Samsonov, G. V.; Drozdova, S. V. Sulfides. M.: Metallurgy, 1972; 304 p.
19. Bayliss, P.; Nowaski, W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 . *Z. Kristallogr.* 1972, 135(2), 308–315.
20. Popolitov, V. I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 . *Kristallografiya.* 1968, 14(2), 545–548.
21. Aliev, O. M.; Asadov, M. M.; Azhdarova, D. S.; Mamedov, Sh. G.; Ragimova, V. M. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4-\text{FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{S}_3$ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018, 63 (6), 833–836. DOI: 10.1134/S0036023618060037
22. Aliyev, O. M.; Ajdarova, D. S.; Agayeva, R. M.; Maksudova, T. F.; Mamedov, Sh. H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})-\text{PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions. *Inorganic Materials.* 2018, 54 (12), 1199–1204. DOI: 10.1134/S0020168518120014
23. Rustamov, P. G.; Kurbanova, R. D.; Movsymzade, A. A. Investigation of the Sn-Sb-S ternary system along the $\text{SnS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ section. *Doc. AN Az.SSR.* 1987, 1, 27–32.
24. Rzaguluev, V. A.; Kerimli, O. Sh.; Azhdarova, D. S.; Mammadov, Sh. H.; Aliev, O. M. Phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ systems. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases.* 2019, 21 (4), 544–551. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2365>

Information about the author:

Mammadov Sharafat Gadzhiaga, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru