

УДК 546.811.57: 546.86.22
DOI: 10.17223/24135542/15/3

Ш.Г. Мамедов

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

Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$

Известно, что тройные тимо- и селеностаннаты меди и серебра типа $A_2\text{SnX}_3$ ($A\text{--Cu, Ag; } X = \text{S, Se}$), относящиеся к классу алмазоподобных полупроводников, привлекают внимание как перспективные функциональные материалы для применения в оптических приборах и фотодиодах, как преобразователи солнечной энергии в электрическую. Целью настоящей работы было изучение фазового равновесия и построение диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$. Для исследований были синтезированы исходные сульфиды (Cu_3SbS_3 и Cu_2SnS_3) из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы систем $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ синтезировали из лигатур при температуре 900–1150 К в зависимости от состава. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50–60 К ниже солидуса в течение 200 ч. Комплексными методами физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгено-фазовый, микроструктурный, измерение микротвердости и определение плотности) изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ по сечениям $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$. Установлено, что система $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ является квазибинарным разрезом эвтектического типа и построена ее диаграмма состояния. Координаты эвтектики соответствуют 75 мол. % Cu_3SbS_3 и температуре 780 К. На основе исходных компонентов в разрезе были определены области твердых растворов. При комнатной температуре выявлены области твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 (9 мол. % Cu_3SbS_3) и Cu_3SbS_3 (7 мол. % Cu_2SnS_3). При эвтектической температуре растворимость достигает 17 и 19 мол. % соответственно. Твердые растворы на основе тройного сульфида Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии. С увеличением содержания Cu_3SbS_3 параметры моноклинной решетки увеличиваются от $a = 6,653$, $b = 11,537$, $c = 6,665$ Å до $a = 6,783$, $b = 11,727$, $c = 6,798$ Å. Эти твердые растворы относятся к типу замещения. Для структурных и оптических измерений были разработаны технологические условия роста кристаллов твердых растворов и выращены их монокристаллы. Монокристаллы твердых растворов $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_x$ были получены методом Бриджмена-Стокбаргера. Границы $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ и $\beta(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)$ твердых растворов уточнили с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса, вычисленной по модифицированному варианту асимметричной модели регулярных растворов немалекулярных соединений.

Ключевые слова: эвтектика, Cu_2SnS_3 , квазибинар, Cu_3SbS_3 , тройная система, твердый раствор, $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Введение

Создание надежной технологической основы для получения известных или новых функциональных материалов с воспроизводимыми свойствами в значительной степени определяется состоянием исследованных фазовых равновесий в различных системах и построением соответствующих диаграмм состояния.

Соединение Cu_2SnS_3 , относящееся к классу тройных алмазоподобных полупроводников, привлекает внимание как перспективный материал для применения в оптоакустике, в нелинейных оптических приборах и фотоэлектрических элементах [1–3].

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. Так, система $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ исследована в ряде работ [4, 5], где установлено образование в системе двух промежуточных соединений – CuSbS_2 и Cu_3SbS_3 , плавящихся конгруэнтно при 825 и 885 К соответственно. По данным [6] квазибинарный разрез $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ характеризуется образованием одного конгруэнтно плавящегося при 825 К тройного соединения CuSbS_2 . В работе [7] уточнена диаграмма состояния $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ вблизи состава CuSbS_2 и установлено, что CuSbS_2 обладает полиморфизмом и является фазой переменного состава. Соединение CuSbS_2 имеет ромбическую структуру (пр. гр. Pbmn) с параметрами элементарной ячейки $a = 14,465$, $b = 6,008$, $c = 3,784$ Å, $Z = 4$ или $a = 6,00$, $b = 3,78$, $c = 14,14$ Å [8].

Система $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ впервые изучена в работе [9] и установлено, что Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 854°C. Это согласуется с данными [10]. По данным [11], соединение Cu_2SnS_3 имеет моноклинную структуру с параметрами решетки $a = 6,653$, $b = 11,537$, $c = 6,665$ Å, пр. гр. C_2 , $z = 4$, $\beta = 109,39^\circ$, а по данным [12] Cu_2SnS_3 имеет моноклинную структуру с искаженной кубической решеткой структурного типа цинковой обманки ($a = 5,445$ Å). По данным [13], соединение Cu_2SnS_3 триморфно, кроме вышеуказанной кубической модификации получены его тетрагональная ($a = 5,426$, $c = 10,88$ Å) и триклинная модификации ($a = 6,64$, $b = 11,51$, $c = 19,93$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109,45^\circ$, $\gamma = 90^\circ$).

При изучении системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ в работе [14] установлено образование трех фаз: Cu_2SnS_3 , Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Из них Cu_2SnS_3 плавится с открытым максимумом при 1123 К, а Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ образуются по перитектическим реакциям при 1083 и 1098 К соответственно.

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

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были синтезированы исходные сульфиды (Cu_3SbS_3 и Cu_2SnS_3) из элементов высокой степени чистоты в вакумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы систем

$\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ синтезировали из лигатур при температуре 900–1 150 К в зависимости от состава. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50–60 К ниже солидуса в течение 200 ч.

Взаимодействие в системах $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели 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 мас. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,02–0,5 мас. %) + конц. H_2SO_4 , время травления – 20 с. Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3. МСА сплавов систем исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой.

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ построена экспериментальными методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости и плотности) с привлечением термодинамических расчетов.

Результаты эксперимента

Для изучения фазового равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ синтезировали 11 образцов различных составов (табл. 1). Сплавы системы устойчивы к воздействию воздуха и воды, растворяются в минеральных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), не растворяются в органических растворителях.

Таблица 1
Состав, результаты ДТА, плотность и микроструктура сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$

Состав, мол. % Cu_3SbS_3	Термические эффекты, К	Плотность, г/см^3	Микротвердость, МПа	Количество фаз
100	885	5,102	1 480	β
90	780, 885	5,091	1 550	$\alpha + \beta$
80	540, 780, 825	5,088	1 480	$\alpha + \beta$
70	580, 780	5,085	1 480	$\alpha + \beta$
60	580, 780, 875	5,081	1 480	$\alpha + \beta$
50	580, 780, 925	5,079	2 800	$\alpha + \beta$
40	580, 780, 1 000	5,041	2 800	$\alpha + \beta$
30	580, 780, 1 030	5,043	2 800	$\alpha + \beta$
20	580, 780, 1 070	5,035	2 800	$\alpha + \beta$
10	880, 1 100	5,027	2 600	$\alpha + \beta$
0,0	1 125	5,020	2 800	α

Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$, построенная по результатам физико-химического анализа, приведена на рис. 1. Как видно, диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Растворимость при 300 К на основе Cu_2SnS_3 составляет 9 мол. % Cu_3SbS_3 , на основе Cu_3SbS_3 – 7 мол. % Cu_2SnS_3 . При эвтектической температуре растворимость достигает 17 и 19 мол. % соответственно.

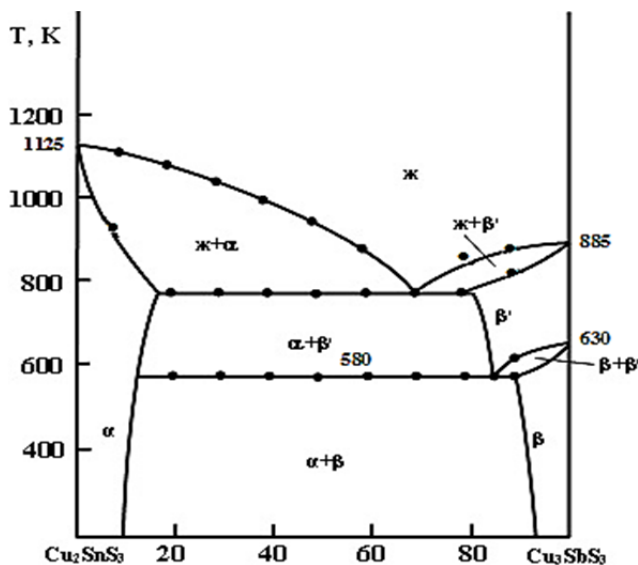


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$

Ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ состоит из двух ветвей. Ветви первичной кристаллизации соединения Cu_2SnS_3 (α-твердые растворы) и Cu_3SbS_3 (β-твердые растворы) пересекаются в эвтектической точке, отвечающей 75 мол. % Cu_3SbS_3 и температуре 780 К. Состав эвтектики определен построением треугольника Таммана.

В результате изучения микроструктуры сплавов показано, что вблизи Cu_2SnS_3 и Cu_3SbS_3 имеются ограниченные области растворимости. Для определения границы областей твердых растворов дополнительно синтезировали сплавы с 98, 97, 95, 93, 91 и 90 мол. % исходных компонентов. Полученные сплавы отжигались при 600 и 450 К в течение 180 ч и затем закалялись (табл. 2).

Состав области гомогенности на основе Cu_2SnS_3 при эвтектической температуре – 17 мол. %, при комнатной температуре граница растворимости – 9 мол. % Cu_3SbS_3 . Твердые растворы на основе Cu_3SbS_3 при эвтектической температуре (780 К) доходят до 19 мол. %. С уменьшением температуры граница растворимости сужается: при комнатной температуре она составляет 7 мол. %. Твердые растворы на основе тройного сульфида Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии. С увеличением содер-

жания Cu_3SbS_3 параметры моноклинной решетки увеличиваются от $a = 6,653$, $b = 11,537$, $c = 6,665 \text{ \AA}$ до $a = 6,783$, $b = 11,727$, $c = 6,798 \text{ \AA}$. Эти твердые растворы относятся к типу замещения.

Т а б л и ц а 2

Отжиг сплавов системы $\text{Cu}_3\text{SbS}_3\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$ при 450 и 600 К

Состав, мол. %		450 К, количество фаз	600 К, количество фаз
Cu_3SbS_3	Cu_2SnS_3		
0,0	100	Одна	Одна
2,0	98	Одна	Одна
4,0	96	Одна	Одна
6,0	94	Одна	Одна
8,0	92	Две	Одна
9,0	91	Две	Одна
10	90	Две	Две
100	0,0	Одна	Одна
98	2,0	Одна	Одна
97	3,0	Одна	Одна
95	5,0	Две	Одна
93	7,0	Две	Одна
92	8,0	Две	Две

По данным РФА, в области концентрации 0÷7 мол. % Cu_2SnS_3 наблюдаются только дифракционные линии Cu_3SbS_3 , в области 9÷93 мол. % – Cu_3SbS_3 линии α -твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и β -твердых растворов на основе Cu_3SbS_3 , а в области концентрации 91÷100 мол% Cu_2SnS_3 на дифрактограммах присутствуют только дифракционные линии Cu_2SnS_3 , подтверждающие образование α -твердых растворов на его основе.

Измерение микротвердости сплавов в зависимости от состава показало, что в разрезе наблюдаются два ряда значений: 1 480÷1 550 и 2 800÷2 600 МПа, относящиеся к микротвердости α - и β -твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и Cu_3SbS_3 соответственно. С увеличением содержания второго компонента микротвердость сплавов увеличивается, а в гетерогенной области остается практически постоянной (рис. 2).

Для структурных и оптических измерений были разработаны технологические условия роста кристаллов твердых растворов и выращены их монокристаллы.

Монокристаллы твердых растворов $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_x$ были получены методом Бриджмена-Стокбаргера (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Cu_3SbS_3

Состав	Т, К	Масса монокристаллов, г	Размер монокристал- лов, мм
$(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,999}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_{0,001}$	850–1 100	7,3	7×14
$(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,997}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_{0,003}$	850–1 100	7,5	7×14
$(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,995}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_{0,005}$	850–1 100	7,6	7×14
$(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,993}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_{0,007}$	850–1 100	7,8	7×14

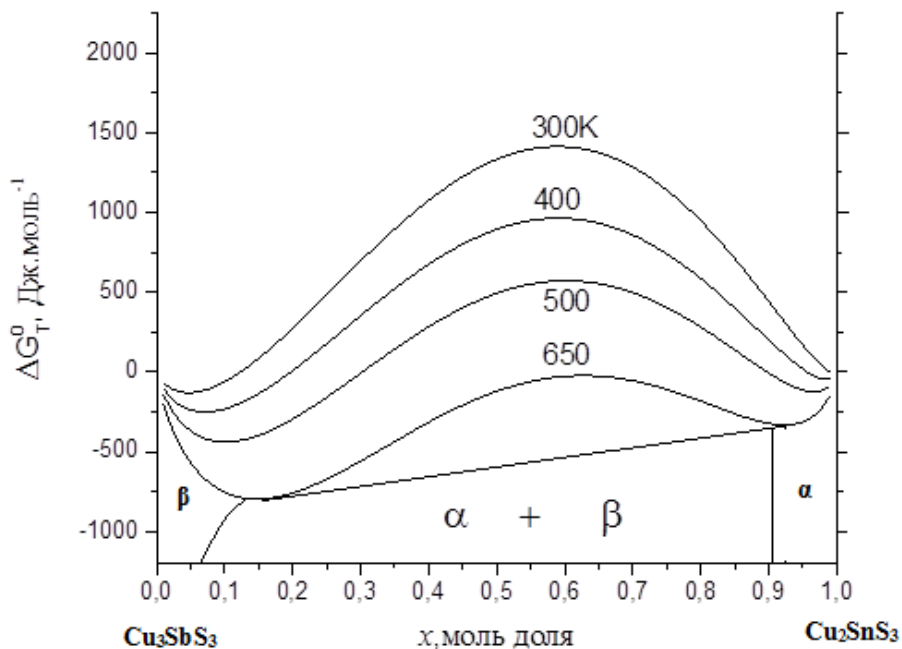


Рис. 2. Зависимости свободной энергии смешения Гиббса (в Дж·моль⁻¹) сплавов $(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_{1-x}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_x$ от состава при температурах 300 (1), 400 (2), 500 (3), 650 (4) К:

- 1 – $[14000 - 7000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \cdot 300[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$;
- 2 – $[15500 - 6000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \cdot 400[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$;
- 3 – $[18000 - 6000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \cdot 500[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$;
- 4 – $[18000 - 6000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \cdot 650[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$

Для выращивания монокристалла $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_x$ предварительно синтезировали поликристаллические сплавы массой 5 г, затем измельчали и переносили в ампулу. Скорость перемещения фронта кристаллизации составила 3–5 мм/ч, в зоне кристаллизации градиент температуры 0,1–0,4 мм/ч. Таким образом, были получены однородные монокристаллические образцы длиной 20–30 мм и диаметром 15–20 мм $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_x$, пригодные для дальнейших исследований.

Термодинамические расчеты

Границы $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$, $\beta(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)$ твердых растворов в квазибинарных разрезах $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ уточнили с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса. Соединения Cu_2SnS_3 и Cu_3SbS_3 существенно отличаются по составу и кристаллографическим данным. Поэтому для термодинамических расчетов использовали модифицированный вариант модели регулярных растворов, учитывающий зависимость параметра смешения от состава и температуры по уравнению, которое успешно апробировано в работах [15–18]:

$$\Delta G_T^0 = [a + b(1-x)^2](1-x)x + RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое представляет энтальпию смешения твердых растворов в рамках асимметричного варианта модели регулярных растворов, второе слагаемое – конфигурационную энтропию смешения твердых растворов в рамках модели немоллекулярных соединений. Результаты расчета по уравнению (1) применительно к системам $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ приведены на рис. 2. Как видно, термодинамическая модель точно отражает границы твердых растворов в зависимости от температуры в фазовых диаграммах (рис. 1). Расчеты выполнены и визуализированы с помощью программы OriginLab2017. Аналитические зависимости свободной энергии смешения Гиббса от состава для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ в подписях к рис. 2 приведены в видах, в которых используются в компьютерной программе.

Для выбора состава твердых растворов и определения условий выращивания монокристаллов использовано уравнение, связывающее координаты фазовой диаграммы и кинетические параметры кристаллизации [18]:

$$\lambda = x_i^s / x_i^l = k_i^l / k_i^s, \quad (2)$$

где x_i^l и x_i^s – мольные доли второго компонента в равновесных жидком и твердом растворах (1) Cu_2SnS_3 –(2) Cu_3SbS_3 соответственно; χ – коэффициент распределения этого компонента в равновесных жидкой и твердой фазах; k_i^l – константа скорости перехода вещества i из жидкой фазы в твердую; k_i^s – константа скорости перехода вещества i из твердой фазы в жидкую. Расчеты на основе координат фазовой диаграммы показали, что значения коэффициента распределения вещества i в равновесных жидких и твердых растворах изменялись в пределах $\chi = 1,05\text{--}1,15$. Следовательно, константы скоростей перехода вещества из жидкой фазы в твердую фазу и из твердой фазы в жидкую соизмеримы, что обосновывает использование метода выращивания монокристаллов твердых растворов $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_x$.

Выводы

1. Впервые построены диаграммы состояния в широком интервале концентраций разреза системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ 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 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$ эвтектического типа, координаты эвтектической точки соответствуют 75 мол. % Cu_3SbS_3 и 780 К. Определены области твердых растворов в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_3\text{SbS}_3$. Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 при температуре 300 К образуются до 9 мол. %, а на основе Cu_3SbS_3 – до 7 мол. %.

2. Монокристаллы твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера.

3. Границы $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ и $\beta(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)$ твердых растворов уточнили с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии

Гиббса, вычисленной по модифицированному варианту асимметричной модели регулярных растворов немолекулярных соединений.

Литература

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишов В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку : Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
2. Avellaneda D., Nair M.T.S., Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // J. Thermochim. Soc. 2010. № 158 (6). P. 346–352.
3. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semi-conducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S // J. Phys. Chem. Solids. 2003. № 64. P. 1859–1862. DOI: 10.1016/S00223697(03)00172-0.
4. Абдуллаев Г.Б., Мальсагов А.У., Глазов В.М. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1968. № 4 (6). С. 1233–1235.
5. Ильяшева Н.А. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1973. № 9 (10). С. 1677–1679.
6. Кулиев Р.А., Крестовников А.Н., Глазов В.М. Синтез и термодинамические свойства сплавов системы $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ // Журнал физической химии. 1969. Т. 43, № 12. С. 3063–3066.
7. Головей М.Н., Ткаченко В.В., Риган В.Ю. и др. Система $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1990. № 26 (11). С. 4850–4854.
8. Skinner B.J., Luce F.D., Makovicki E. The crystal structure of the compound CuSbS_2 // J. Phys. Chem. Soc. 1970. Vol. 31, № 1. P. 19–24.
9. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. The phase equilibria the $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ systemes // Bull. Soc. Chim. France. 1974. № 12. P. 2670–2676.
10. Бергер Л.И., Прочухан В.Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. М. : Металлургия, 1968. 150 с.
11. Гусейнов Г.М. Получение соединения Ag_8SnS_6 в среде диметил формамида // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2016. № 1 (3). С. 29–34.
12. 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
13. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева М. : Наука, 1979. 339 с.
14. Olekseyuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S--ZnS--SnS}_2$ system // J. Alloys and Compounds. 2004. Vol. 368. P. 135–143. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.08.084
15. Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S., and Babanly M.B. Phase Boundaries of the $(\text{YbTe})_x(\text{PbTe})_{1-x}$ and $(\text{YbTe})_x(\text{SnTe})_{1-x}$ Solid Solution Series // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52, № 6. P. 543–545. DOI: 10.1134/S002016851606008X
16. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition-and Temperature-Dependent Thermodynamic Properties of the Cd, Ge||Se, Te System, Containing $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ Solid Solutions // Inorganic Materials. 2016. Т. 52, № 9. P. 876–885. DOI: 10.1134/S0020168516090016
17. Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Ibragimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M.B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Ge–Se System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62, № 9. P. 1223–1233.
18. Гурбанов Г.Р., Мамедов Ш.Г., Адыгезалова М.Б., Мамедов А.Н. Разрез $\text{PbSb}_2\text{Se}_4\text{--Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ квазитройной системы $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--Bi}_2\text{Se}_3$ // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62, № 12. С. 1655–1660.

Информация об авторе:

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

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 15, 26–35. DOI: 10.17223/24135542/15/3

Sh.H. Mammadov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry. Academician M.F. Nagiyev
National Academy of Sciences of Azerbaijan*

Phase equilibrium in Cu_2SnS_3 – Cu_3SbS_3 system

It is known that triple thio- and selenostannates of copper and silver of the $A_2\text{SnX}_3$ type (A–Cu, Ag; X = S, Se), belonging to the class of diamond-like semiconductors, attract attention as promising functional materials for use in optical devices and photodiodes, such as converters of solar energy to electric. Therefore, the aim of this work is to study phase equilibrium and build a state diagram of the Cu_2SnS_3 – Cu_3SbS_3 system. For research, the initial sulfides (Cu_3SbS_3 and Cu_2SnS_3) were synthesized from elements of high purity in quartz ampoules evacuated to 0.133 Pa. Quaternary alloys of the Cu_2SnS_3 – Cu_3SbS_3 systems were synthesized from ligatures at a temperature of 900–1150 K, depending on the composition. To homogenize the alloys, annealing was performed at 50–60 K below solidus for 200 hours

Using complex methods of physicochemical analysis (differential thermal, X-ray phase, microstructural, microhardness measurement and density determination), phase equilibria in the quasi-three-dimensional system Cu_2S – SnS_2 – Sb_2S_3 were studied from sections of Cu_2SnS_3 – Cu_3SbS_3 . It is established that the Cu_2SnS_3 – Cu_3SbS_3 system is a quasibinary section of the eutectic type and its state diagram is constructed. The coordinates of the eutectic correspond to 75 mol.% Cu_3SbS_3 and a temperature of 780 K. Based on the initial components in the section, the regions of solid solutions were determined. At room temperature, the regions of solid solutions based on Cu_2SnS_3 (9 mol % Cu_3SbS_3) and based on Cu_3SbS_3 (7 mol % Cu_2SnS_3) were revealed. At a eutectic temperature, solubility reaches 17 and 19 mol %, respectively. Solid solutions based on ternary sulfide Cu_2SnS_3 crystallize in monoclinic syngony. With an increase in the content of Cu_3SbS_3 , the monoclinic lattice parameters increase from $a = 6.653$, $b = 11.537$, $c = 6.665$ Å to $a = 6.783$, $b = 11.727$, $c = 6.798$ Å. These solid solutions are of the type of substitution. For structural and optical measurements, technological conditions for the growth of crystals of solid solutions were developed and their single crystals were grown. Single crystals of $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{SbS}_3)_x$ solid solutions were obtained by the Bridgman–Stockbarger method.

The boundaries of α (Cu_2SnS_3) and β (Cu_3SbS_3) solid solutions were refined using the temperature-concentration dependence of the Gibbs free energy calculated using a modified version of the asymmetric model of regular solutions of nonmolecular compounds.

Keywords: eutectic, Cu_2SnS_3 , quasibinary, Cu_3SbS_3 , ternary systems, solid solution, Cu_2S – SnS_2 – Sb_2S_3 .

References

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishov V.T. Three-component chalcogenides based on copper and silver. Baku. Publishing house of BSU. 1993, 342.
2. Avellaneda D., Nair M.T.S., Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Termochim. Soc.* 2010, 158, 6, 346–352.
3. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S. *J. Phys. Chem. Solids.* 2003, 64, 1859–1862.

4. Abdullaev G.B., Malsagov A.U., Glazov V.M. The state diagram of the $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ system. *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorgan. materials.* 1968, 4 (6), 1233–1235.
5. Kuliev R.A., Krestovnikov A.N., Glazov V.M. Synthesis and thermodynamic properties of alloys of the $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ system. *Journal of Physical Chemistry.* 1969, 43 (12), 3063–3066.
6. Ilyasheva N.A. The state diagram of the $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ system. *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorgan. materials.* 1973, 9 (10), 1677–1679.
7. Golovey M.N., Tkachenko V.V., Regan V.Yu. et al. $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ System. *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorgan. materials.* 1990, 26 (11), 4850–4854.
8. Skinner B.J., Luce F.D., Makovicki E. The crystal structure of the compound CuSbS_2 . *J. Phys. Chem. Soc.* 1970, 31 (1), 19–24.
9. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. The phase equilibria the $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ systems. *Bull. Soc. Chim. France.* 1974, 12, 2670–2676.
10. Berger L.I., Prochukhan V.D. Triple diamond-like semiconductors. M.: Metallurgy, 1968, 150.
11. Guseinov G.M. Preparation of Ag_8SnS_6 Compound in Dimethyl Formamide Medium *Vestn. Tomsk State University. Chemistry.* 2016, 1 (3), 29–34.
12. 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.
13. Physico-chemical properties of semiconductor substances. Handbook / Ed. Novoselova A.V. and Lazareva V.B. M.: Nauka, 1979, 339.
14. Oleksyuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S--ZnS--SnS}_2$ system. *J. Alloys and Compounds.* 2004, 368, 135–143.
15. Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S., and Babanly M.B. Phase Boundaries of the $(\text{YbTe})_x(\text{PbTe})_{1-x}$ and $(\text{YbTe})_x(\text{SnTe})_{1-x}$ Solid Solution Series. *Inorganic Materials.* 2016, 52 (6), 543–545.
16. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition-and Temperature-Dependent Thermodynamic Properties of the Cd, Ge||Se, Te System, Containing $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ Solid Solutions. *Inorganic Materials.* 2016, 52 (9), 876–885.
17. Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Ibragimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M.B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Ge–Se System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2017, 62 (9), 1223–1233.
18. Gurbanov G.R. Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B., Mamedov A.N. Section $\text{PbSb}_2\text{Se}_4\text{--Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ of the quasi-triple system $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--Bi}_2\text{Se}_3$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2017, 62 (12), 1655–1660.

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