

УДК 54-162

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.045>

Орися БЕРЕЗНЮК, Олександр СМІТЮХ, Людмила ПІСКАЧ

СИСТЕМА $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

*Волинський національний університет імені Лесі Українки,
проспект Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна
e-mail: smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua*

За результатами рентгеноструктурного, мікроструктурного та диференційного аналізу побудовано сім політермічних перерізів, ізотермічний переріз і проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Взаємодії у системі досить складні через інконгруентний тип утворення сполук Sb_2SnS_5 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і Cu_4SnS_4 і утворення твердих розчинів α , β , γ , δ , ϵ , ζ , η на основі Cu_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, відповідно. Три політермічних перерізи цієї системи: $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ є квазібінарними та евтектичного типу. Перерізи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ – квазібінарні лише в підсолідусній області. Побудований ізотермічний переріз за 500 характеризується значними твердими розчинами на основі сполук Cu_3SbS_3 (>10 мол. %) та Cu_2SnS_3 (~7-8 мол. %). Між бінарними та тернарними сполуками обмежуючих перерізів виявлено п'ятнадцять двофазових рівноваг, які розділяють площину концентраційного трикутника на сім трифазових полів: $\alpha - \delta - \epsilon$, $\delta - \epsilon - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \delta - \zeta$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta - \gamma$. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник описується двадцятьма однією моноваріантною кривою, п'ятьма подвійними та дев'ятьма потрійними неваріантними процесами (три перитектичні та шість евтектичних).

Ключові слова: квазібінарна система, евтектика, перитектика, тверді розчини.

Вступ

Багатокомпонентні матеріали на основі сполук сульфуровмісних систем володіють різноманітними властивостями, зокрема такими як фотокаталітична та електрохімічна активності. Їхні характеристики визначаються в певній мірі властивостями вихідних обмежуючих фаз. Багатокомпонентна система $\text{Cu} - \text{S} - \text{Sn}$ є цікавим об'єктом, оскільки на обмежуючих сторонах її квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ утворюються ізоструктурні фази, що може свідчити про існування твердих розчинів на основі відповідних сполук. Автори [1] з'ясували те, що система $\text{Cu} - \text{S}$ містить ряд фаз, які відрізняються між собою S-атомним укладанням (гексагональна та кубічна комірка). Купрум(I) сульфід використовують у конденсаторах великої ємності, в пристроях пам'яті – мемрісторах, завдяки тому, що її β -модифікація володіє суперіонною електропровідністю [2]. Cu_2S є перспективним термоелектричним і суперіонним матеріалом [3]. У системі $\text{Sb} - \text{S}$ [4] утворюється одна фаза Sb_2S_3 . Тонкі плівки на основі цієї сполуки є прозорою напівпровідниковим матеріалом [5]. Також ці плівки є перспективним поглиначем світла для застосування в сонячних елементах завдяки відповідній ширині

забороненої зони, високому коефіцієнту поглинання та не токсичності [6]. В системі Sn – S, згідно з [7], виявлено чотири сполуки, SnS₂ кристалізується в структурному типі CdI₂ і становить інтерес як матеріал у тонкоплівкових сонячних елементах (наприклад, для заміни токсичного CdS) [8]. В системі Cu₂S – Sb₂S₃ відомо про утворення трьох сполук: Cu₃SbS₃, CuSbS₂ [9] та CuSb₅S₈ [10]. Фаза Cu₃SbS₃ – це термоелектричний сульфід (коефіцієнта Зеєбека становить 0.57 за температури 623 К [11]) з сильною вібраційною ангармонічністю, що характеризується неподіленою парою електронів на Sb-позиції і трикоординованими йонами Cu, що демонструють велику амплітуду коливань [12]; на основі сполуки CuSbS₂ отримано тонкі плівки, які володіють добротними оптичними та електричними властивостями [13]. В системі Cu₂S – SnS₂ [14] існує три сполуки Cu₄SnS₄, Cu₂SnS₃ та Cu₂Sn₄S₉; також повідомляється про наявність Cu₈SnS₆ [15], Cu₄Sn₃S₈ [16], Cu₄Sn₇S₁₆ [17]. Найбільш досліджена Cu₂SnS₃, одним із основних застосувань якої є сонячні елементи, завдяки високому коефіцієнту поглинання (105 см⁻¹); термоелектричні пристрої на її основі мають високі коефіцієнти потужності та низьку теплопровідність [18]; також вона демонструє сильне випромінювання світла у видимому діапазоні, що робить її потенційним кандидатом для світлодіодів та інших оптоелектронних пристроїв [19, 20]. Система Sb₂S₃ – SnS₂ [21, 22] характеризується утворенням однієї сполуки Sb₂SnS₅, яка майже не досліджена. Кристалохімічні характеристики наведені в літературі бінарних і тернарних сполук подано в табл.

Нещодавно в літературних джерелах [22, 33] подано взаємодії по перерізах Cu₂SnS₃ – Cu₃SbS₃ та Cu₂SnS₃ – Sb₂S₃, які є евтектичного типу. Ми в [34–36] також досліджували ці перерізи, CuSbS₂ – Cu₂SnS₃ та ізотермічний переріз за 500 К.

Отже, вивчення природи фізико-хімічних взаємодій у квазіпотрійній системі Cu₂S – Sb₂S₃ – SnS₂, де бінарні сульфідні плавляться конгруентно та можуть бути вихідними компонентами, є важливим завданням, оскільки сприятиме отриманню нових матеріалів для оптики й оптоелектроніки.

Методика експерименту

Для дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі Cu₂S – Sb₂S₃ – SnS₂ було синтезовано близько 70 сплавів. Синтез проводили з елементарних компонентів високого ступеня чистоти (Cu (99,99 мас. %); Sn (99,999 мас. %); Sb (99,998 мас. %); S (99,997 мас. %)) у вакуумованих до 0,13 Па та запаяних кварцових ампулах. Режим синтезу: нагрівання до температури 670 К, витримка впродовж доби; наступне нагрівання до максимальної – 1170 К. Після 6 год витримки температуру поступово понижували до 500 К, за якої проводили відпалювання зразків протягом 500 год, далі сплави охолоджували в режимі виключеної печі. Ідентифікацію відомих сполук і дослідження сплавів квазіпотрійної системи виконували методами диференційно-термічного (ДТА) (установка, яка складається з печі з регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопар (Pt/Pt-Rh термопара, нагрівання зі швидкістю 10°С/хв, процес охолодження інерційний)), рентгенівського фазового (РФА) (дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α-випромінювання) та мікроструктурного (МСА) окремих зразків (мікротвердометр Leica VMHT Auto з максимальним збільшенням ×3811) аналізів.

Таблиця

Кристалографічні характеристики бінарних і тернарних сполук

Table

Crystallographic characteristics of binary and ternary compounds

Сполука	$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	Sb_2S_3	$\alpha\text{-SnS}_2$	$\beta\text{-SnS}_2$
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	1403 [23]			823 [4]	1143 [7]	
Просторова група	$P2_1/c$	$P6_3/mmc$	$Fm-3m$	$Pnma$	$P-3m1$	$P6_3mc$
Параметри ґратки, Å	$a=15.246;$ $b=11.884;$ $c=13.494;$ $\beta=116.35^\circ$	$a=6.34$	$a=5.582$	$a=11.311;$ $b=3.836;$ $c=11.229$	$a=3.646;$ $c=5.869$	$a=3.645;$ $c=11.802$
Література	[23]			[24]	[25, 26]	
Сполука	Cu_3SbS_3	CuSbS_2	Cu_2SnS_3		Cu_4SnS_4	$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	885 [27], ($\alpha > 493 \text{ K};$ $\beta 264 \div 493 \text{ K};$ $\gamma < 263 \text{ K}$)	825 [27]	1123 [28]		1083 [28]	...
Просторова група	$I-43m$ ($Pnma$) [$P2_12_12_1$]	$Pnma$	$I-42m$	Cc	$Pnma$	$R-3mH$
Параметри ґратки, Å	$a=10.300$ ($a=7.808;$ $b=10.252;$ $c=6.587;$) [$a=7.884;$ $b=10.221;$ $c=6.624;$]	$a=6.008;$ $b=3.784;$ $c=14.456$	$a=5.413;$ $c=10.824$	$a=6.653;$ $b=11.537;$ $c=6.665;$ $\beta=109,39^\circ$	$a=13.558;$ $b=7.681;$ $c=6.412$	$a=7.372;$ $c=36.010$
Література	[29]	[30]	[17]	[31]	[32]	[17]

Результати та обговорення

Експериментально ідентифіковано в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ тернарні сполуки Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, а існування CuSb_5S_8 , Cu_8SnS_6 , $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$, про які повідомляють літературні джерела [10, 15, 16, 17], не підтверджено. На основі сполук Cu_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ виявлено тверді розчини α , β , γ , δ , ϵ , ζ , η , відповідно.

Літературні дані [21, 22] щодо фазової діаграми та наявності сполуки Sb_2SnS_5 в системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ здебільшого узгоджуються з експериментальними. Аналіз порошкограм синтезованих зразків ускладнювався тим, що рефлекс фази SnS_2 дуже інтенсивний. Тому для виявлення потрібної сполуки аналізували дифрактограми в межах $2\theta=18-90$ град. Крім того, результати ДТА дають незначну річищу температур (~ 30 град) по обидві сторони від складу 50 мол. % $\text{Sb}_2\text{S}_3 - 50$ мол. % SnS_2 , що відповідає потрібній сполуці Sb_2SnS_5 . Під час дослідження зразків у межах підсистеми $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{SnS}_2$ з'ясували, що температури, які відповідають потрібному перитектичному процесу за участю Sb_2SnS_5 також вищі від температури потрібного евтектичного процесу, що поєднує кристалізацію Sb_2S_3 , Sb_2SnS_5 та CuSbS_2 . Зіставлення дифрактограм сполук Sb_2S_3 , SnS_2 і синтезованих зразків вия-

вило, що система основних рефлексів складу Sb_2SnS_5 (50 мол. % Sb_2S_3 / 50 мол. % SnS_2) відрізняється від вихідних Sb_2S_3 та SnS_2 . Решта зразків досліджуваного квазібінарного перерізу є двофазовими. Отже, зазначений сплав Sb_2SnS_5 є індивідуальною сполукою, хоча її дифрактограма не дуже якісна. Побудована T–x діаграма фазових рівноваг перерізу Sb_2S_3 – SnS_2 за результатами досліджень 9 сплавів зображена на рис. 1.

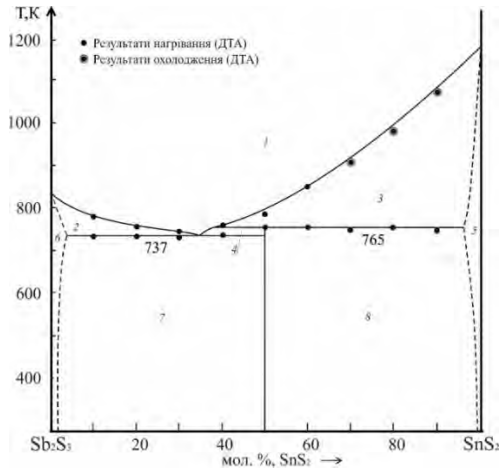


Рис. 1. Діаграма стану системи Sb_2S_3 – SnS_2
(1 – L; 2 – L+ β ; 3 – L+ γ ; 4 – L+Sb $_2$ SnS $_5$; 5 – γ ; 6 – β ; 7 – β +Sb $_2$ SnS $_5$; 8 – Sb $_2$ SnS $_5$ + γ).

Fig. 1. The phase diagram of the Sb_2S_3 – SnS_2 system
(1 – L; 2 – L+ β ; 3 – L+ γ ; 4 – L+Sb $_2$ SnS $_5$; 5 – γ ; 6 – β ; 7 – β +Sb $_2$ SnS $_5$; 8 – Sb $_2$ SnS $_5$ + γ).

Тернарна сполука складу Sb_2SnS_5 утворюється інконгруентно за 765 K ($\text{L}+\gamma\leftrightarrow\text{Sb}_2\text{SnS}_5$). Евтектика плавиться за 737 K, її склад відповідає 65 мол. % Sb_2S_3 ($\text{L}\leftrightarrow\beta+\text{Sb}_2\text{SnS}_5$), що незначно відрізняється від результатів [21, 22].

Система Cu_3SbS_3 – Cu_2SnS_3 (рис. 2) належить до евтектичного типу з граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів $\text{L}\leftrightarrow\delta'+\zeta$. Для сполуки Cu_3SbS_3 зафіксовано поліморфне перетворення: $\text{VTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ') \leftrightarrow $\text{HTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ) за 633 K. Евтектоїдний процес $\delta'\leftrightarrow\delta+\zeta$ відбувається за 592 K. Криві первинних кристалізацій твердих розчинів на основі $\text{VTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ') і Cu_2SnS_3 (ζ) перетинаються в евтектичній точці з координатами 866 K, 20 мол. % Cu_2SnS_3 , які значно відрізняються від координат, що наведені в праці [33] (780 K, 25 мол. % Cu_2SnS_3). За температури евтектичного процесу область гомогенності на основі Cu_3SbS_3 перебуває в межах 18 мол. % на основі Cu_2SnS_3 – 12 мол. %. За температури 500 K на основі $\text{HTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ виявлено існування твердого розчину протяжністю 0–10 мол. % Cu_2SnS_3 (δ -твердий розчин), який кристалізується в кубічній сингонії, що пов'язано з розмірним фактором. Розчинність на основі купрум(I) тіостанату Cu_2SnS_3 становить 7–8 мол. % (ζ -твердий розчин), що підтверджується даними РФА. Тверді розчини на основі Cu_2SnS_3 кристалізуються в тетрагональній сингонії

(ПГ I-42m). Зі збільшенням вмісту Cu_3SbS_3 параметри ґратки збільшуються (рис. 3, б).

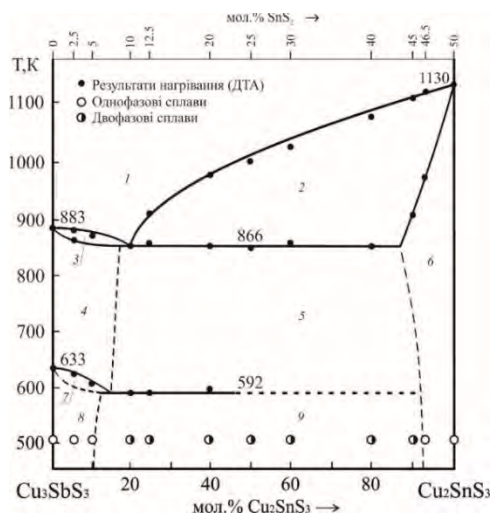


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
(1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ δ' ; 4 – δ' ; 5 – $\delta'+\zeta$; 6 – ζ ; 7 – $\delta'+\delta$; 8 – δ ; 9 – $\delta+\zeta$).

Fig. 2. The phase diagram of the $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ system
(1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ δ' ; 4 – δ' ; 5 – $\delta'+\zeta$; 6 – ζ ; 7 – $\delta'+\delta$; 8 – δ ; 9 – $\delta+\zeta$).

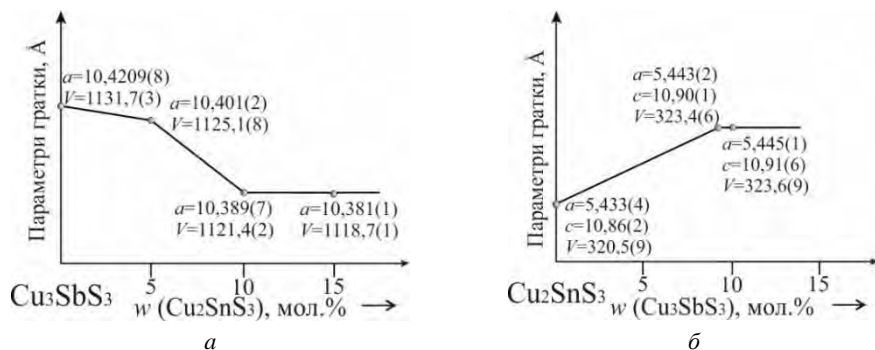


Рис. 3. Тверді розчини системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
(на схемах представлена зміна об'єму комірки).

Fig. 3. The solid solutions of the $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ system.

Система $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (рис. 4) характеризується евтектичною взаємодією $\text{L} \leftrightarrow \text{CuSbS}_2 + \zeta$ з координатами: 796 К та ~7 мол. % Cu_2SnS_3 . За евтектичної температури Cu_2SnS_3 розчиняє приблизно 35 мол. % CuSbS_2 (ζ -твердий розчин), зі зниженням температури концентраційна межа твердого розчину звужується і за 500 К становить ~12 мол. % (рис. 5, на схемі представлена зміна об'єму комірки). Розчинність на основі CuSbS_2 за температури відпалювання не виявлена.

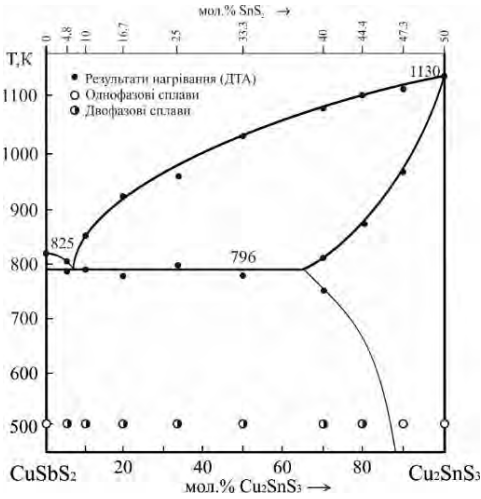


Рис. 4. Діаграма стану системи $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ CuSbS_2 ; 4 – ζ ; 5 – $\text{CuSbS}_2+\zeta$).

Fig. 4. The phase diagram of the $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ system.

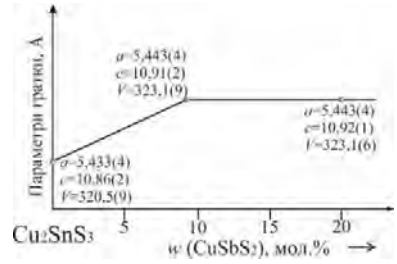


Рис. 5. Тверді розчини системи $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$.

Fig. 5. The solid solutions of the $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ system.

Діаграма фазових рівноваг **перерізу $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$** (рис. 6) аналогічна до двох попередніх та є евтектичного типу. Ліквідус системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ містить дві криві первинної кристалізації твердих розчинів β і ζ , які перетинаються в точці, яка характеризується нонваріантною рівновагою $L \leftrightarrow \beta + \zeta$ та координатами: 12 мол. % Cu_2SnS_3 , 765 К. За цієї температури розчинність на основі Sb_2S_3 та Cu_2SnS_3 становить 8 та 16 мол. %, відповідно, і зменшується зі зниженням температури. На основі Cu_2SnS_3 за температури 500 К виявлено існування твердого розчину в межах 0–9 мол. % Sb_2S_3 , а на основі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - 5$ мол. % Cu_2SnS_3 . Згідно з [22] твердий розчин на основі стибій (III) сульфідів має протяжність від 0 до 12 мол. % Cu_2SnS_3 . Проте ми з'ясували, що періоди елементарної комірки від складу 10 мол. % Cu_2SnS_3 не змінюються (рис. 7, на схемі представлена зміна об'єму комірки). За 500 К в рівновазі перебувають β - Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$) та ζ - Cu_2SnS_3 (ПГ $I-42m$). Координати евтектичного процесу незначно відрізняються від результатів праці [22] (30 мол. % Cu_2SnS_3 , 750 К).

Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ – неквазібінарний, оскільки Cu_4SnS_4 утворюються твердофазово, однак у підсолідусній області це двофазова рівновага. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ зображена на рис. 8. Ліквідус складається з трьох кривих кристалізації δ' -, ϵ -, ξ -твердих розчинів на основі сполук Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 та Cu_2SnS_3 , відповідно. Позаяк різниця температур ліквідусу, евтектичного ($L \leftrightarrow \alpha'' + \xi$) та твердофазового перитектоїдного ($\alpha'' + \xi \leftrightarrow \epsilon$ при 1083 К) процесів становить не більше 10 град між кожним, то після завершення перитектоїдного процесу, що починається на обмежувчій стороні $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, на цьому перетині у складі близько 80 мол. % Cu_4SnS_4 розпочинається первинна кристалізація Cu_4SnS_4 , яка завершується евтектичною взаємодією за 843 К ($L \leftrightarrow \delta' + \epsilon$). Евтектоїдний процес

$\delta' \leftrightarrow \delta + \varepsilon$ за 595 К пов'язаний із поліморфним перетворенням сполуки Cu_3SbS_3 ; в підсолідусній області існує двофазова рівновага між $\delta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ (ПГ *I-43m*) і $\varepsilon\text{-Cu}_4\text{SnS}_4$ (ПГ *Pnma*). Розчинність на основі Cu_3SbS_3 становить ~ 10 мол. %, а на основі Cu_4SnS_4 близько 5 мол. %.

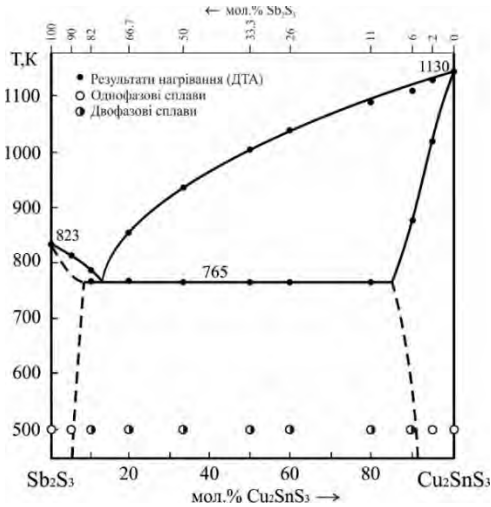


Рис. 6. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ β ; 4 – β ; 5 – ζ ; 6 – β + ζ).

Fig. 6. The phase diagram of the $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ system.

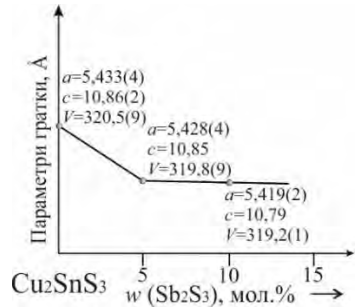


Рис. 7. Тверді розчини системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$.

Fig. 7. The solid solutions of the $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ system.

Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ – неквазібінарний; проте в підсолідусній області всі синтезовані сплави двофазові. Взаємодія між Sb_2S_3 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ аналогічна до попереднього перерізу (рис. 9).

Однак ліквідус зі сторони $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ розпочинається кристалізацією відразу двох фаз, позаяк виходить з бінарної евтектики між Cu_2SnS_3 та SnS_2 . Область первинної кристалізації тернарного сульфідів по перерізу значно менша через різницю у 181 град між евтектичним ($L \leftrightarrow \xi + \gamma$) та перитектоїдним ($\xi + \gamma \leftrightarrow \eta$ за 943 К) процесами та перебуває в межах 6-12 мол. % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і завершується евтектичним процесом $L \leftrightarrow \beta + \eta$ за 762 К. Тобто, переріз частково квазібінарний і поводить як подвійна система у всьому концентраційному інтервалі нижче евтектичної температури (підсолідусна частина).

Переріз $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ – неквазібінарний, проте в підсолідусній області між Sb_2SnS_5 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ існує двофазова рівновага (рис. 10). Він об'єднує перитектоїдний $\xi + \gamma \leftrightarrow \eta$ і перитектичний $L + \gamma \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ процеси з обмежуючих сторін $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, відповідно, які в цій квазіпотрійній системі призводять до перебігу чотирифазового перитектичного процесу $L + \gamma \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5 + \eta$ за 757 К та двофазовості усіх сплавів між Sb_2SnS_5 і $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (ПГ *R-3m*) за температури відпалювання (500 К), крім вихідних компонентів. Горизонтальна лінія за 943 К відповідає чотирифазовому перитектичному процесу $L + \xi + \gamma \leftrightarrow \eta$.

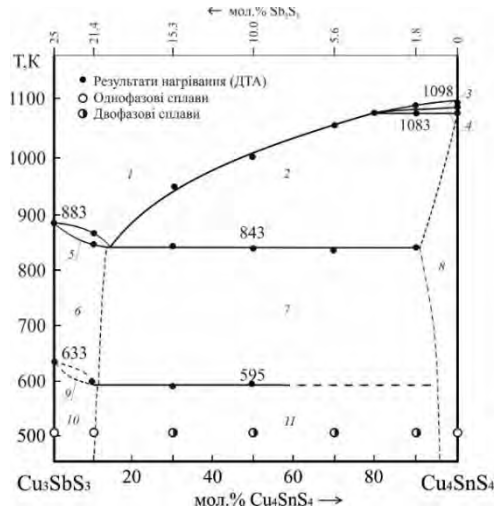


Рис. 8. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

(1 - L; 2 - L+ ϵ ; 3 - L+ α ; 4 - L+ ζ + α ; 5 - L+ δ' ; 6 - δ' ; 7 - δ' + ϵ ; 8 - ϵ ; 9 - δ ; 10 - δ' + δ ; 11 - δ + ϵ).

Fig. 8. The phase diagram of the $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ system

(1 - L; 2 - L+ ϵ ; 3 - L+ α ; 4 - L+ ζ + α ; 5 - L+ δ' ; 6 - δ' ; 7 - δ' + ϵ ; 8 - ϵ ; 9 - δ ; 10 - δ' + δ ; 11 - δ + ϵ).

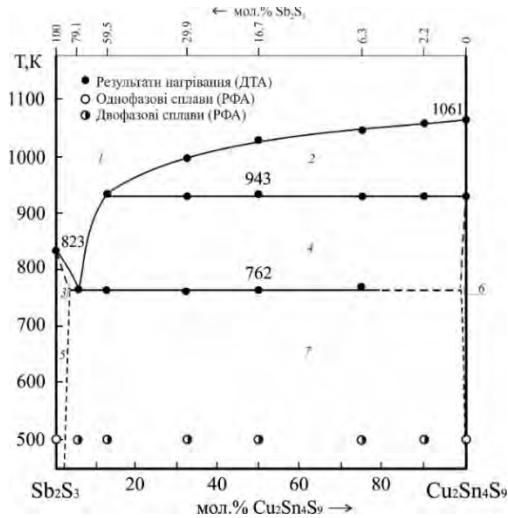


Рис. 9. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$

(1 - L; 2 - L+ ζ + γ ; 3 - L+ β ; 4 - L+ η ; 5 - β ; 6 - η ; 7 - β + η).

Fig. 9. The phase diagram of the $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ system

(1 - L; 2 - L+ ζ + γ ; 3 - L+ β ; 4 - L+ η ; 5 - β ; 6 - η ; 7 - β + η).

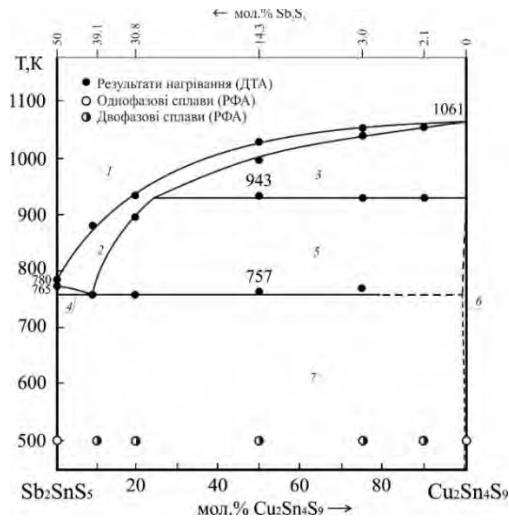


Рис. 10. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
(1 - L; 2 - L+ γ ; 3 - L+ ζ + γ ; 4 - L+Sb $_2$ SnS $_5$ + η ; 5 - L+ η ; 6 - η ; 7 - Sb $_2$ SnS $_5$ + η).

Fig. 10. The phase diagram of the $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ system
(1 - L; 2 - L+ γ ; 3 - L+ ζ + γ ; 4 - L+Sb $_2$ SnS $_5$ + η ; 5 - L+ η ; 6 - η ; 7 - Sb $_2$ SnS $_5$ + η).

Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 500 К зображений на рис. 11, де твердий розчин на основі сполуки Cu_3SbS_3 становить більше 10 мол. % Cu_2SnS_3 , а розчинність на основі сполуки Cu_2SnS_3 сягає 7–8 мол. %. Між бінарними та тернарними сполуками обмежуючих перерізів $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ виявлено 15 двофазових рівноваг, які розділяють площину концентраційного трикутника на 7 трифазових полів: $\alpha - \delta - \varepsilon$, $\delta - \varepsilon - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \delta - \zeta$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta - \gamma$. Сполука Cu_2SnS_3 перебуває у рівновазі з Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 та Sb_2S_3 . Також ще три двофазові рівноваги дають неквазібінарні перерізи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$.

За результатами дослідження шести перерізів (трьох квазібінарних і трьох неквазібінарних), а також з урахуванням літературних даних по системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, побудована **просекція поверхні ліквіду** **квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$** (рис. 12), на якій окреслено поля первинної кристалізації фаз, що розділені моноваріантними кривими та точками нонваріантних рівноваг. На рис. 12 зображено хімічні реакції, які відбуваються в нонваріантних точках цієї системи.

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 11) є 21 крива моноваріантних рівноваг і 9 потрійних нонваріантних (3 перитектичних і 6 евтектичних) точок. Найбільше поле первинної кристалізації має сполука Cu_2SnS_3 , за її участю відбуваються 2 на обмежуючій $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та 9 всередині системи нонваріантних процеси. Потрійні сполуки, що утворюються твердофазово Cu_4SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ виходять на поверхню в точках U_1 і U_2 та мають доволі значні поля первинної кристалізації. В точці U_3 завершується перитектичний процес за участю рідини, γ , Sb_2SnS_5 та η . Три квазі-

бінарні системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ тріангулюють досліджувану систему $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ на чотири підсистеми.

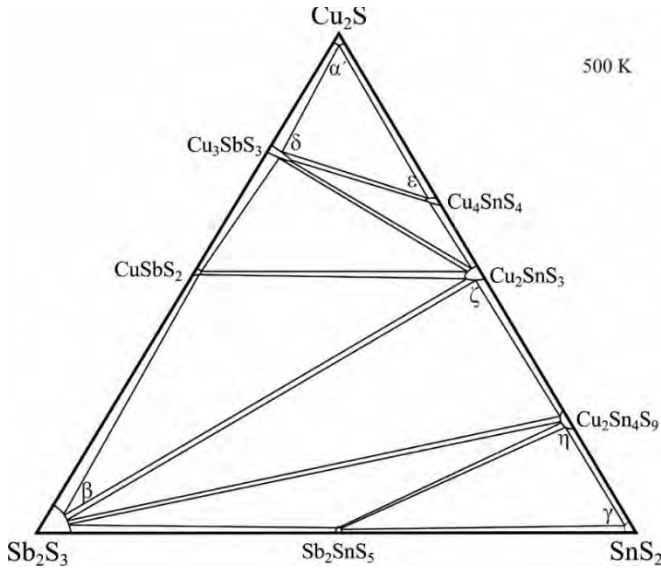


Рис. 11. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за 500 К.

Fig. 11. The isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system at 500 K.

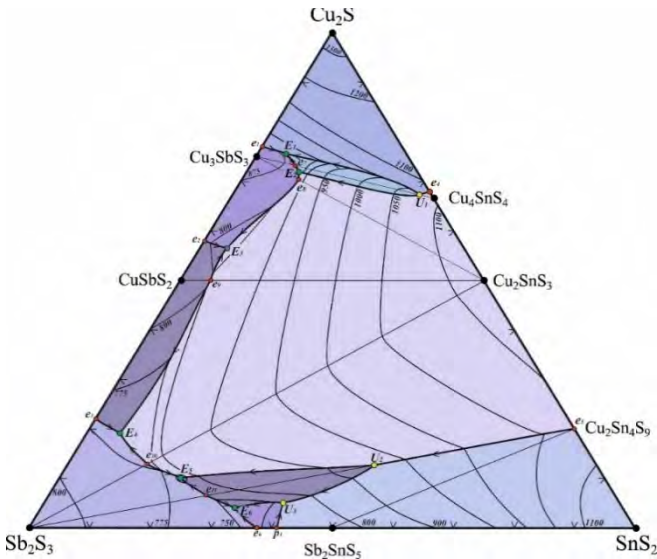


Рис. 12. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

Fig. 12. The liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system.

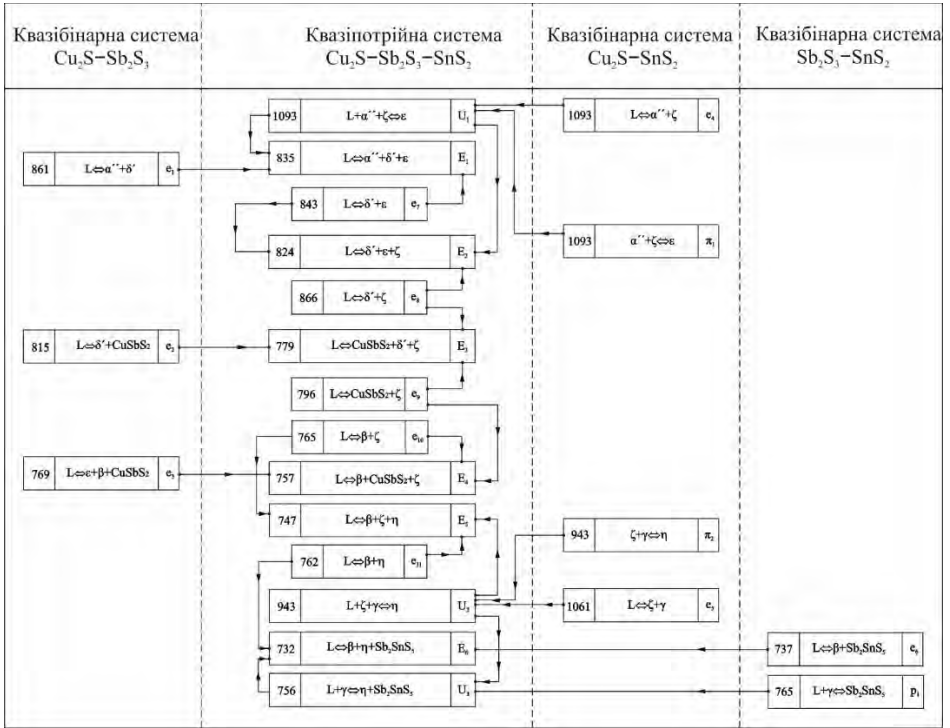


Рис. 13. Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі.

Fig.13. The scheme of the invariant process of the quasi-ternary system.

Крім зазначених трьох перитектичних процесів ($U_1 - U_3$), у системі відбувається шість евтектичних потрійних нонваріантних процеси ($E_1 - E_6$), що пов'язані з усіма тернарними сполуками обмежуючих систем, температури та склади яких зображені на схемі (рис. 13).

Висновки

Досліджено фізико-хімічні взаємодії у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Побудовано 6 політермічних перерізів та ізотермічний переріз за температури 500 К. Три перерізи: $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ квазібінарні евтектичного типу поділяють квазіпотрійну систему на 4 підсистеми. Експериментально з'ясовано, що температура фазового переходу $\alpha \leftrightarrow \beta$ для Cu_3SbS_3 становить 633 К, що відрізняється від зазначеної у праці [29]. У квазібінарних системах існують обмежені тверді розчини на основі сполук Cu_3SbS_3 та Cu_2SnS_3 , що є важливим для отримання нових матеріалів на їхній основі. Окреслено поля первинної кристалізації усіх бінарних і тернарних фаз.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Madelung O., Rössler U., Schulz M.* Copper sulfides (Cu_2S , $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$) crystal structure, lattice parameters. Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter. Vol. 41C. P. 1–5. (https://doi.org/10.1007/10681727_70).
2. *Riabtsev S.V., Zavrazhnov A.Yu., Berezyn S.S., Rodyvylov S.V., Turyshchev S.Yu., Domashevskaya E.P.* Obtaining and characterisation of film samples of Cu_2S . Journal medium condensation and interphase boundaries. 2016. T. 18 (4).P. 545–549 (in Russian).
3. *Nieroda P., Leszczyński J., Mikula A., Mars K., Kruszewski M., Koleżyński A.* Thermoelectric properties of Cu_2S obtained by high temperature synthesis and sintered by IHP method. Ceram. Int. 2020. Vol. 46(16). P. 25460–25466. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.016>).
4. *Tesfaye F., Taskinen P.* Thermodynamics and Phase Equilibria in the (Ni, Cu, Zn)-(As, Sb, Bi)-S Systems at Elevated Temperatures (300 – 900°C). Aalto University Publications in Materials Science and Engineering, 2010. P. 3. (<https://doi.org/10.13140/2.1.4901.2803>).
5. *Srikanth S., Suriyanarayanan N., Prabakar S., Balasubramanian V., Kathirvel D.* Structural and Optical Properties of Chemical bath Deposited Sb_2S_3 thin films. Adv. Appl. Sci. Res. 2011. Vol. 2(1). P. 95–104.
6. *Lan C., Liang G., Lan H., Peng H., Su Z., Zhang D., Fan P.* Microstructural and optical properties of Sb_2S_3 film thermally evaporated from antimony pentasulfide and efficient planar solar cells. Phys. Status Solidi RRL. 2018. Vol. 12(6). P. 1800025. (<https://doi.org/10.1002/pssr.201800025>)
7. *Bletskan D.I.* Phase equilibrium in binary Systems $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$: Part. III Systems Sn–Chalcogenides. ChemInform. 2006. Vol. 37(30). P. 61–69. (<https://doi.org/10.1002/chin.200630244>).
8. *Shi C., Yang P., Yao M., Dai X., Chen Z.* Preparation of SnS_2 thin films by close-spaced sublimation at different source temperatures. Thin Solid Films. 2013. Vol. 534. P. 28–31. (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.072>).
9. *Babanlyi N.B.* Phase equilibria and thermodynamic properties of the Cu–Ge(Sb)–S system. Abstract of dissertation. Baku, 1991. 23 pp. (in Russian).
10. *Babanly M.B., Yusibov Y.A., Abishev V.T.* Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku: BSU Publisher, 1993. 341 pp.
11. *Go-Eun Lee, Il-Ho Kim.* Skinnerite Cu_3SbS_3 : Solid-State Synthesis and Thermoelectric Properties. Korean J. Met. Mater. 2022. Vol. 60(6). P. 455–462. (<https://doi.org/10.3365/KJMM.2022.60.6.455>).
12. *Baoli Du, Ruizhi Zhang, Ming Liu, Kan Chen, Hangfeng Zhangc, Michael J. Reece.* Crystal structure and improved thermoelectric performance of iron stabilized cubic Cu_3SbS_3 compound. J. Mat. Chem. C. 2019. Vol. 7. P. 394–404. (<https://doi.org/10.1039/C8TC05301D>)
13. *Rabhi A., Kanzari M., Rezig B.* Optical and structural properties of CuSbS_2 thin films grown by thermal evaporation method. Thin Solid Films. 2009. Vol. 517(7). P. 2477–2480. (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.021>).
14. *Olekseyuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V.* Phase equilibria in the Cu_2S – ZnS – SnS_2 system. J. Alloys Comp. 2004. Vol. 368. P. 135–143. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084>).
15. *Zotova T.V., Karagodin Yu.* The Investigation of character of phase equilibria in the Cu – Ge(Sn) – S quasi-ternarysystem. Bulletin of scientific papers of microelectronics. M: MIET. 1976. P.174–181 (in Russian).
16. *Khanafar M., Rivet J., Flahaut J.* Étude du système Cu_2S – GeS_2 . Surstructure du composé Cu_2GeS_3 . Transition de phases du composé Cu_8GeS_6 . Bull. de la Soc. Chim. de Franc. 1973. Vol. 3. P. 859–862.

17. *Chen X., Sato A., Wada H., Nozakin M.M.* Synthesis, Electrical conductivity and Crystal Structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and Structure refinement of Cu_2SnS_3 . *J. Sol. State Chem.* 1998. Vol. 139. P. 144–151. (<https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7822>).
18. *Ahluwalia G.K.* Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te. Switzerland: Springer, 2017. 474 pp. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>).
19. *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. Vol. 64. P. 1859–1862. ([https://doi.org/10.1016/S00223697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S00223697(03)00172-0)).
20. *Guan H., Shen H., Gao C., He X.* Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *J. Mater. Sci. Mater. Electr.* 2013. Vol. 24. P. 1490–1494. (<https://doi.org/10.1007/s10854-012-0960-x>).
21. *Rustamov P.G.* Phase diagram of the $\text{SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1987. Vol. 43(1). P. 42.
22. *Mamedov Sh.G.* The phase equilibria of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system. *Bull. Tomsk Univ. Ser. Khim.* 2020. Vol. 18. P. 18–26 (in Russian). (<https://doi.org/10.17223/24135542/18/2>).
23. *Chakrabarti D.J., Laughlin D.E.* The Cu-S (Copper-Sulfur) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1983. Vol. 4. P. 254–271. (<https://doi.org/10.1007/BF02868665>).
24. *Bayliss P., Nowacki W.* Refinement of the crystal structure of stibnite, Sb_2S_3 . *Z. Kristallogr.* 1972. Vol. 135(3–4). P. 308–315. (<https://doi.org/10.1524/ZKRI.1972.135.3-4.308>).
25. *Arora S.K., Patel D.H., Agarwal M.K.* Microtopographical Characterization of Vapour-grown SnS_2 Single Crystals. *Cryst. Res. Techn.* 1993. Vol. 28(5). P. 623–627. (<https://doi.org/10.1002/crat.2170280509>).
26. *Guenther J.R., Oswald H.R.* Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *J. App. Crystall.* 1989. Vol. 22. P. 622–623.
27. *Ilyasheva N.A.* Diagramma sostoyaniya sistemyi $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$. *Neorg. mater.* 1973. Vol. 9(10). P. 1677–1679. (in Russian).
28. *Olekseyuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V.* Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 368. P. 135–143. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084>).
29. *Pfützner A.* Disorder of Cu^+ in Cu_3SbS_3 : structural investigations of the high- and low-temperature modification. *Z. Kristallogr.* 1998. Vol. 213. P. 228–236. (<https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.4.228>).
30. *Hofmann W.* Strukturelle und morphologische Zusammenhaenge bei Erzen vom Formeltyp ABC_2 . *Z. Kristallogr.* 1933. Vol. 84(1). P. 177–203. (<https://doi.org/10.1524/zkri.1933.84.1.177>).
31. *Alias M.F.A., Naji I.S., Taher B.Y., Al-Douri A.A.J.* Synthesis Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 nanopowder and studing the composition, structural and morphological properties. *J. Non-oxide Glass.* 2016. Vol. 8(4). P. 93–97.
32. *Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P.* Cuivre-étain-soufre Cu_4SnS_4 . *Acta Cryst.* 1977. Vol. B33. P. 540–542. (<https://doi.org/10.1107/S0567740877004002>).
33. *Mamedov Sh.G.* The phase equilibria of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ system. *Bull. Tomsk' Univ. Ser. Khim.* 2019. Vol. 15. P. 26–35 (in Russian).
34. *Berezniuk O.P., Olekseiuk I.D., Mazurets I.I.* The phase equilibria of the $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ (Sb_2S_3) systems at 500 K. «Lvivski khimichni chytannia» – 2019: The Issue of scientific works, Lviv, 2019. P. 210 (in Ukrainian).
35. *Berezniuk O.P., Alrikik M., Kohut Yu.M., Piskach L.V.* The phase equilibria of the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ systems. *Problems Chem. Sustainable Dev.* 2022. Vol. 4. P. 17–30 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>).
36. *Berezniuk O.P., Alrikik M., Piskach L.V.* Psysico-chemical properties of $\text{A}^1_3\text{C}^V\text{X}_3$ in the $\text{A}^1_2\text{S-C}^V_2\text{S}_3\text{-B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, de $\text{A}^1=\text{Cu}$, Ag ; $\text{C}^V=\text{As}$, Sb ; $\text{B}^{\text{IV}}=\text{Ge}$, Sn system. «Khimichni Karazinski chytannia – 2023». Kharkiv, 2023. P. 18–19 (in Ukrainian).

SUMMARY

Orysia BEREZNIUK, Oleksandr SMITIUKH, Ludmyla PISKACH

THE $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{SnS}_2$ SYSTEM

*Lesya Ukrainka Volyn National University,
Voli Ave. 13, 43025 Lutsk, Ukraine
e-mail: smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua*

The samples of appropriate compositions were synthesized from high-purity elements in evacuated quartz containers. Phase composition of obtained alloys was investigated by XRD, DTA, and microstructure analysis. Powder diffraction patterns were recorded at a DRON 4-13 X-ray diffractometer (2θ step 0.05° , 2θ range $10-90^\circ$). Phase analysis realized in WinCSD software package. Differential thermal analysis was performed at a set-up consisting of a Proget Thermodont-03 furnace and a thermocouple signal amplification unit (Pt/Pt-Rh thermocouple). The microstructure of specific samples was investigated using a Leica VMHT Auto microhardness tester, top amplification $\times 3811$. Seven vertical sections were studied. The formation of the ternary compound Sb_2SnS_5 was confirmed at the $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{SnS}_2$ section that melts incongruently at 756 K ($L + \gamma \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$). The coordinates of the eutectic process are 737 K and $65\text{ mol.}\% \text{ Sb}_2\text{S}_3$. Three vertical sections of this system, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$, are quasi-binary of the eutectic type with the coordinates $20, \sim 7, 12\text{ mol.}\% \text{ Cu}_2\text{SnS}_3$ at $866, 796, 765\text{ K}$, respectively. The sections $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, and $\text{Sb}_2\text{SnS}_5-\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ are quasi-binary only in the sub-solidus region. The compounds Cu_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ form limited solid solution ranges $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \zeta, \eta$, respectively. The Cu_3SbS_3 compound has a polymorphous transformation at 633 K ($\text{HTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ') \leftrightarrow $\text{LTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ)). An isothermal section at 500 K was plotted featuring extensive solid solution ranges of Cu_3SbS_3 ($>10\text{ mol.}\%$) and Cu_2SnS_3 ($\sim 7-8\text{ mol.}\%$). The binary and ternary compounds of the bounding sections form fifteen two-phase equilibria which divide the concentration triangle into seven three-phase fields, $\alpha - \delta - \varepsilon$, $\delta - \varepsilon - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \delta - \zeta$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta - \gamma$. The unit cell parameter of the Cu_3SbS_3 solid solution decreases at the $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ section ($a=10.4209(8)-10.389(1)\text{ \AA}$), and those of the Cu_2SnS_3 solid solution slightly increase ($a=5.433(4)-5.445(1)\text{ \AA}$, $c=10.86(2)-10.91(6)\text{ \AA}$). The liquidus surface projection the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{SnS}_2$ onto the concentration triangle is described by twenty-one monovariant curves, five binary and nine ternary invariant processes of which three are peritectic (U_1-U_3) and six are eutectic (E_1-E_6). Each compound has a field of primary crystallization, the largest of which belongs to Cu_2SnS_3 . It is involved in two invariant processes at the bounding side $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$, and three binary and six ternary processes within the system.

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

Стаття надійшла 10.06.2023.
Після доопрацювання 25.07.2023.
Прийнята до друку 29.09.2023.