

**Фазовые равновесия в системах  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$** © 2019 В. А. Рзагулуев<sup>1</sup>, О. Ш. Керимли<sup>2</sup>, Д. С. Аждарова<sup>2</sup>, Ш. Г. Мамедов<sup>✉</sup>, О. М. Алиев<sup>2</sup><sup>1</sup>Сумгаитский государственный университет

43-й квартал, Сумгаит AZ5008 Республика Азербайджан

<sup>2</sup>Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева

Национальной Академии Наук Азербайджана

пр. Г. Джавида, 113, Az 1143 Баку, Республика Азербайджан

**Аннотация.** Комплексными методами физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгенофазовый, микроструктурный, измерение микротвердости и определение плотности) изучены фазовые равновесия и построены  $T$ - $x$  фазовые диаграммы в системах  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ . Показано, что система  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  является квазибинарным сечением квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$  и относится к простому эвтектическому типу с ограниченными областями растворимости на основе исходных сульфидов. Координаты эвтектической точки: 50 mol %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  и  $T = 900$  К.

Растворимость на основе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  при эвтектической температуре простирается до 20 и 28 mol % соответственно. С уменьшением температуры твердые растворы распадаются и при 300 К составляют 5 и 10 mol %. Установлено, что с увеличением концентрации  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в твердых растворах  $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_x$  параметр кубической решетки увеличивается от  $a = 0.5445$  nm (для чистого  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) до  $a = 0.725$  nm (для состава  $x = 0.1$ ) т. е. концентрационная зависимость параметра решетки имеет линейный характер.

Система  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  из-за перитектического плавления  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  имеет сложный характер и является частично квазибинарным сечением. Квазибинарность нарушается в области концентрации 65-100 mol %  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  и выше температуры 900 К. Твердые растворы на основе  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  узкие и при 300 К составляют 10; 2.5 mol % соответственно.

**Ключевые слова:** система, квазибинарная, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, структура, эвтектика.

**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.

Из литературных данных известно, что халькогенанты меди и серебра относятся к числу важных функциональных материалов современной техники. Среди них имеются материалы с ценными полупроводниковыми, фотоэлектронными и термоэлектрическими свойствами [1–12].

Соединение  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  впервые обнаружено в работе [13] при изучении квазибинарной системы  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ . По данным [13]  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  плавится конгруэнтно при 1112 К и имеет фазо-

вый переход:  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  при 445 К. В дальнейшем система  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$  изучалась *Kokhan O. P.* [14] и им установлено образование кроме  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , еще двух фаз:  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ . Соединение  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  плавится конгруэнтно при 936 К, а  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  образуется по перитектической реакции. По данным [14] соединение  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  плавится при 1121 К, а фазовый переход протекает при 455 К. Низкотемпературная  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  кристаллизуется в орторомбической ( $a = 1.5248$ ,  $b = 0.7548$ ,  $c = 1.0699$  nm, прост. группа  $Pna2_1$ , структурный тип  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ), высокотемпературная  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$  в кубической ( $a = 1.085$  nm),  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  в моноклинной ( $a = 0.627$ ,  $b = 0.5796$ ,  $c = 1.3179$  nm,  $\beta = 93.27^\circ$ , прост. группа  $Cc$ ), а соединение  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  в орторомбической ( $a = 1.0799$ ,  $b = 0.7645$ ,  $c = 0.38224$  nm) сингонии.

В системе  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$  по данным [5] образуются следующие тройные соединения:  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ . Из указанных фаз толь-

✉ Мамедов Шарафат Гаджиага, e-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

ко  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  плавится конгруэнтно при 1123 К, а  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  образуются по перитектическим реакциям при 1083 и 1098 К соответственно. Согласно [15]  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  кристаллизуется в моноклинной структуре ( $a = 0.6653$ ,  $b = 1.9547$ ,  $c = 0.6665$  nm,  $\beta = 109.39^\circ$ ,  $z = 4$ , прост. группа  $Cc$ ), а по данным [3]  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  кристаллизуется в искаженной кубической структуре с параметром решетки  $a = 0.5445$  nm и относится к структурному типу сфалерита.

Цель настоящей работы изучение квазитройной системы по разрезам  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования получали вакуумно-термическим методом из исходных сульфидов  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , которые синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из особо чистых элементов (Ag – 99.997 wt %, Cu – 99.997 wt %, Sn – 99.994 wt %, S – 99.9999 mass %) при 1250–1360 К в течение 8 часов. После окончания синтеза электрическую печь с ампулой охлаждали со скоростью 40–50 К/ч до 850 К и при этом режиме отжигали в

течение 240 часов. Образцы после термообработки однородные, серо-черного цвета [16, 17]. По разработанному режиму по двум системам синтезировали 34 сплава (табл. 1 и 2).

Отожженные образцы исследовали методами физико-химического анализа: термический анализ проводили на пирометре НТП-73 (скорость нагрева 10 °/min, эталон –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хромель-алюмелевая термопара); рентгенограммы снимали на рентгендифрактометре D2 PILSENER фирмы Брюкер ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (оптимальная нагрузка составляла 0.02 kg), а микроструктуру образцов изучали на микроскопе МИМ-7, в качестве травителя использовали разбавленный раствор азотной кислоты. Погрешность измерения тепловых эффектов составляет  $\pm 2^\circ$ , вычисления параметров решетки  $\pm 0.003$  Å, измерение микротвердости  $\pm 0.005$  МПа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Как видно из табл. 1. в системе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  протекает сложное химическое взаимодействие. На термограммах сплавов системы имеются по три и четыре тепловых эффекта (за

**Таблица 1.** Результаты ДТА, РФА и измерение микротвердости сплавов системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$   
[Table. 1. The results of DTA, XRD and measurements of the microhardness of the alloys of the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  system]

Состав, % [Structure, %]		Термические эффекты нагрева, К [Thermal effects of heating, K]	Микротвердость, МПа [Microhardness, MPa]	Фазовый состав [Phase composition]
$\text{Ag}_8\text{SnS}_6$	$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$			
100	0.0	450, 1112	2710	однофазовый [single phase]
95	5.0	420, 455, 1040, 1105	2780	$\alpha$ (однофазовый) [ $\alpha$ (single phase)]
90	10	410, 430, 1000, 1090	2750	$\alpha + \gamma$
80	20	410, 900, 1065	2780	$\alpha + \gamma$
70	30	410, 900, 1020	2780	$\alpha + \gamma$
60	40	410, 900, 960	2780	$\alpha + \gamma$
55	45	410, 900, 930	эвтектика [eutectic]	$\alpha + \gamma$
50	50	410, 900	не измер. [not measured]	$\alpha + \gamma$
40	60	410, 900, 965	2940	$\alpha + \gamma$
30	70	410, 900, 1020	2940	$\alpha + \gamma$
20	80	410, 900, 1055	2940	$\alpha + \gamma$
15	85	410, 940, 1080	2940	$\alpha + \gamma$
10	90	1010, 1090	2940	$\gamma$ (однофазовый) [ $\gamma$ (single phase)]
5.0	95	1070, 1115	2870	$\gamma$
0.0	100	1123	2800	$\gamma$ ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ )

**Таблица 2.** Результаты ДТА, РФА и измерение микротвердости сплавов системы  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$   
 [Table. 2. The results of DTA, XRD and measurements of the microhardness of the alloys of the  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  system]

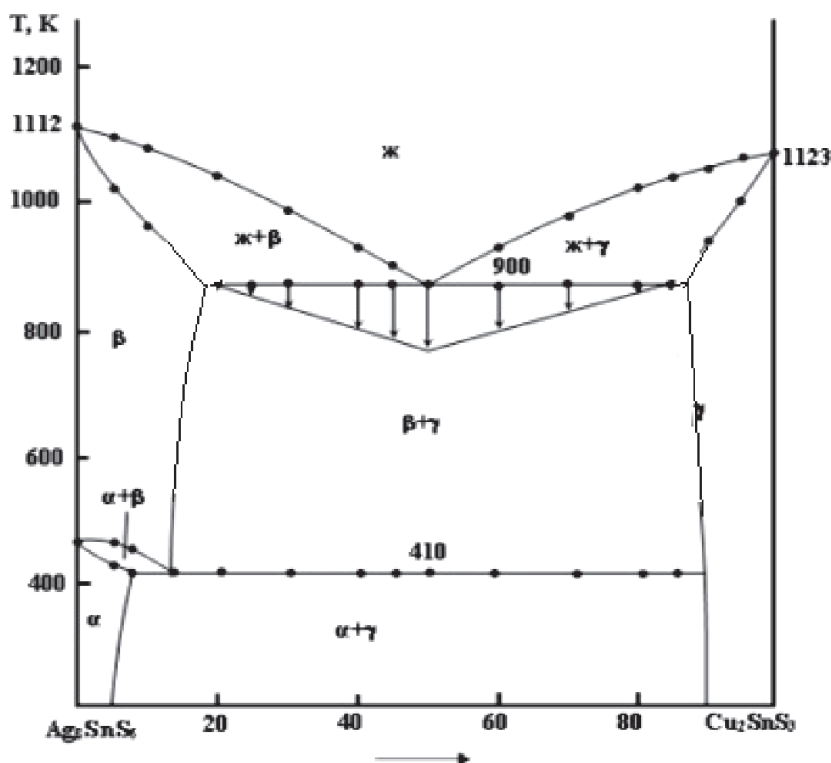
Состав, % [Structure, %]		Термические эффекты нагрева, К [Thermal effects of heating, K]	Микротвердость, МПа [Microhardness, MPa]	Фазовый состав [Phase composition]
$\text{Ag}_2\text{SnS}_3$	$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$			
100	0.0	920, 936	2500	однофазовый [single phase]
98	2.0	935	2550	$\alpha$
95	5.0	895, 930	2650	$\alpha$
90	10	860, 925	2700	$\alpha$
85	15	850, 920	2700	$\alpha + \gamma$
80	20	850, 910	2700	$\alpha + \gamma$
75	24	850, 905	2700	$\alpha + \gamma$
70	40	850, 895	2700	$\alpha + \beta$
60	40	850, 870	не измер. [not measured]	$\alpha + \beta$
55	45	850, 860	эвтектика [eutectic]	$\alpha + \beta$
50	50	850	не измер. [not measured]	$\alpha + \beta$
45	55	850, 865	2160	$\alpha + \beta$
40	60	850, 885	2160	$\alpha + \beta$
30	70	850, 900, 915, 925	2160	$\alpha + \beta$
20	80	850, 900, 935, 975	2160	$\alpha + \beta$
15	85	850, 910, 935, 1010	2160	$\alpha + \beta$
10	90	850, 940, 1040	2160	$\alpha + \beta$
5.0	95	930, 955, 1090	2160	$\alpha + \beta$
0.0	100	943, 1150	2150	$\beta$ (однофазовый) [ $\beta$ (single phase)]

исключением сплава состава 50 и 90–95 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , который имеет два эндоэффекта). Все тепловые эффекты обратимые и эндотермические. В зависимости от состава в системе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  наблюдается два набора значений микротвердости: 2710–2780 и 2800–2940 МПа, относящегося к  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердым растворам на основе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  соответственно. Как видно из табл. 1, значение микротвердости  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз очень близкие. Это связано с тем, что химическая связь в обоих соединениях одинаковая, и ионные радиусы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  близки (1.13 и 0.98 Å). Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными ДТА и измерениями микротвердости. Как видно из рис. 1, в области концентраций 0–5 и 90–100 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  наблюдаются только дифракционные линии исходных сульфидов, доказывающий образование твердых растворов на основе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . В области концентрации 5–90 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  совместно кристаллизуются  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы.

Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , построенная по результатам физико-химического анализа, приведена на рис. 2. Как видно, диаграмма состояния системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Так растворимость при 300 К на основе  $\alpha$ - $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  составляет 5 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , на основе  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  10 mol %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , при эвтектической температуре растворимость достигает 20 и 28 mol % соответственно.

Ликвидус системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  состоит из двух ветвей. Ветви первичной кристаллизации соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  ( $\beta$ -твердые растворы) и тиостанната меди  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ( $\beta$ -твердые растворы) пересекаются в эвтектической точке, отвечающей 50 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и температуре 900 К.

Вычислены параметры кубических кристаллических решеток твердых растворов на основе  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , установлено, что с увеличением содержания  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в твердых растворах  $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}$



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$   
 [Fig. 1. Phase diagram of the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$  system]

$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_x$  параметр  $a$  увеличивается от 0.5445 nm (для чистого  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ), до 0.725 nm для состава  $x = 0.1$ , концентрационная зависимость параметра решетки  $a$  имеет линейный характер. Границы твердых растворов установлены методом РФА (рис. 2). По формуле  $Z = P \cdot V$  вычисляли количество формульных единиц в твердых растворах на основе  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Установлено, что  $Z = 4$ , т. е. сохраняется число mol растворителя. Поэтому можно считать, что эти растворы относятся к твердому раствору типа замещения.

$T-x$  фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  представлена на рис. 3.

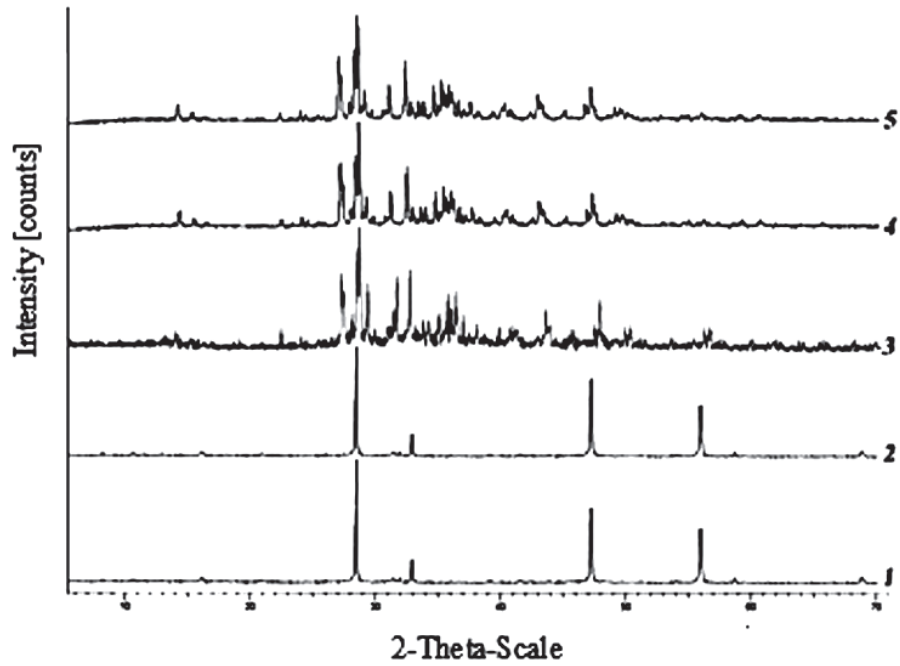
Так как соединение  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  образуется по перитектической реакции:  $\zeta + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , система имеет сложный характер и является частично квазибинарным сечением квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$ . Квазибинарность системы  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  нарушается в области концентрации 65–100 mol %  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  и выше температуры 900 K. В указанном интервале концентрации ниже линии ликвидуса имеются двух- и трехфазные области ( $\zeta + \text{SnS}_2$ ,  $\zeta + \text{SnS}_2 + \gamma$ ,  $\text{SnS}_2 + \gamma$ ).

Ликвидус системы  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  состоит из ветвей первичной кристаллизации фаз  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  и  $\text{SnS}_2$ . Ветви первичной кристаллизации  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  ( $\alpha$ ) и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  ( $\gamma$ ) пересека-

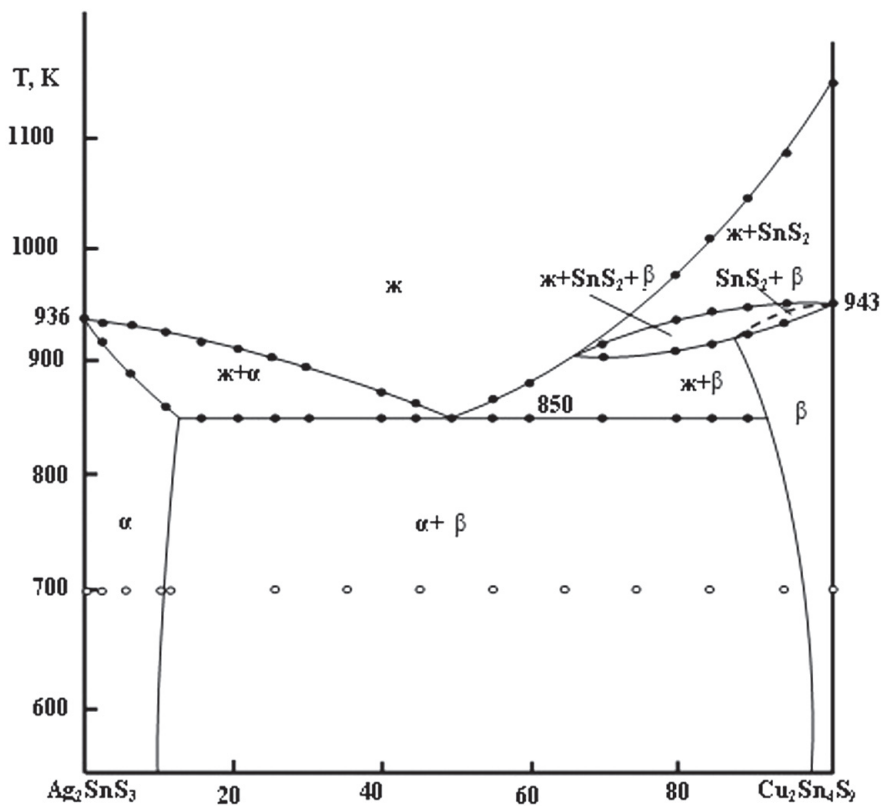
ются в эвтектической точке с координатами: 50 mol %  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  и  $T = 850$  K. Ниже солидуса совместно кристаллизуются  $\alpha$  и  $\gamma$ -твердые растворы. Область растворимости на основе компонентов узкие: на основе  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  10 mol %  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , а на основе второго компонента – 2.5 mol %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ . Границы растворимости установлены методами РФА, МСА и измерением микротвердости сплавов, отожженных и закаленных при температуре 700 K.

Твердые растворы на основе  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  относятся к структурному типу  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  и кристаллизуются в моноклинной сингонии. В пределах растворимости параметры кристаллической решетки увеличиваются:  $a = 0.627 \div 0.648$ ,  $b = 0.580 \div 0.604$ ,  $c = 1.318 \div 1.326$  nm,  $\beta = 93.27 \div 93^\circ$ .

Анализ результатов этой работы, а также литературных данных [16, 17] по квазитройной системе  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$  показывает, что ни в одной из изученных систем промежуточная фаза не образуется. По видимому, различие кристаллических структур  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  и  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  в значительной степени влияет на характер химического взаимодействия в системах. Очевиден тот факт, что для прогноза новых фаз в различных системах физико-химические критерии [18] следует применять только в сочетании с анализом кристаллохимических особенностей



**Рис. 2.** Дифрактограммы сплавов системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ :  
 1 –  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 2 – 90 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 3 – 50 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 4 – 5 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 5 –  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$   
**[Fig. 2.** Diffractogram of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  system alloys:  
 1 –  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 2 – 90 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 3 – 50 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 4 – 5 mol %  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; 5 –  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ]



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$   
**[Fig. 3.** Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  system]



электронной конфигурации атомов, геометрическими параметрами (радиусы ионов и атомов), координационными числами и т. д., которые являются определяющими критериями при образовании химической связи.

Таким образом, впервые изучены разрезы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ . Установлено, что первая система квазибинарная, а вторая частично квазибинарная. На основе компонентов образуются ограниченные области растворимости.

### ВЫВОДЫ

1. По результатам комплексных методов физико-химического анализа изучены разрезы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$  и построены их фазовые диаграммы.

2. Установлено, что система  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  является квазибинарной эвтектического типа. На основе компонентов образуются 5 и 10 mol % твердого раствора соответственно.

3. Из-за перитектического плавления соединения  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  разрез  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  является частично квазибинарным и характеризуется наличием узкой области твердых растворов на основе  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ .

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$  pseudobinary join // *Neues Jahrb. Mineral.-Abh.*, 1989, v. 160, pp. 33–36.

2. Wang N. New data for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfeildite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (argyrodite) // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1978, pp. 269–272.

3. Бабанлы М. Б., Юсипов Ю. А., Абишев В. Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993, 342 с.

4. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bulatetska L. V., Pekhnyo. Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{S-HgS-SnS}_2$  system and single crystal preparation, crystal structure and properties of  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  // *J. Alloys and Compounds*, 2005, v. 399, pp. 32–37. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008

5. Olekseyuk I. D., Dudchak I. B., Piskach L. V. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-ZnSe-SnS}_2$  // *J. Alloys and Compounds*, 2004, v. 368, pp. 135–143. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084

6. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J., et al. *Description du systeme ternaire Ag-Sn-Se* // *J. Less-Common. Met.*, 1988, v. 138(2), pp. 241–261. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90113-0

7. Delgado C. E., Mora A. J., Marcano E. Crystal structure refinement of the semiconducting compound  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  from X-ray powder diffraction data // *Mater. Res. Bull.*, 2003, v. 38, pp. 1949–1955. DOI: doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017

8. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The  $\text{Cu}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$  // *J. Alloys and Compounds.*, 1999, v. 287, pp. 197–205. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X

9. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kumannska Yu. O. The  $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$  system and the crystal structure of the  $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$  // *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 140–143. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5

10. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. *Electromotive force and measurement in several systems*. Ed. by S. Kara, Intechneb. Org., 2011, pp. 57–58.

11. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  // *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 113–117. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3

12. Гусейнов Г. М. Получение соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в среде диметилформамида // *Вестн. Томского гос. ун-та. Химия*, 2016, № 1(3), с. 24–34. Режим доступа: file:///C:/Users/Lab351/Downloads/sub\_%20in%20dimethylformamide%20medium.pdf (дата обращения: 19.09.2019)

13. Gorchov O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, № 6, pp. 2263–2275.

14. Kokhan O. P. *The Interactions in  $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se}$ ) systems and the properties of compounds*. Doctoral Thesis, Uzhgorod, Uzhgorod State Univ., 1996.

15. Onoda U., Chen X. A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  // *Mater. Res. Bull.*, 2000, v. 35 (8), pp. 1563–1570. DOI: doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00347-0

16. Рзагулиев В. А., Керимли О. Ш., Мамедов Ш. Г. Изучение квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$  по разрезу  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Труды Международ. научно-практич. конф.*, Россия, Белгород, 2019, с. 18.

17. Рзагулиев В. А., Керимли О. Ш., Мамедов Ш. Г. Исследование квазибинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$  в квазитройной системе  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-SnS}_2$ . *Труды XXI Междун. конф.*, Санкт-Петербург, 2019, с. 20–21.

18. Цигика В. В., Переш Е. Ю., Лазарев В. В. и др. Получение и свойства многокристаллов соединений  $\text{TlPbJ}_3$ ,  $\text{Tl}_3\text{PbJ}_5$ ,  $\text{TlSnJ}_5$ ,  $\text{TlSn}_2\text{J}_5$  и  $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5$  // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1981, т. 17(6), с. 970–974.

## Phase Equilibria in $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ Systems

©2019 V. A. Rzaguluyev<sup>1</sup>, O. Sh. Kerimli<sup>2</sup>, D. S. Azhdarova<sup>2</sup>, Sh. H. Mammadov<sup>2</sup>, O. M. Aliyev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sumgait State University

43rd block, Sumgait, AZ5008 Azerbaijan

<sup>2</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. F. Nagiyev  
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan  
113, Javid ave., Az 1143 Baku, Republic of Azerbaijan

### Abstract

**Purpose.** Chalcostannates of copper and silver are among the important functional materials of modern technology. Among them, there are materials with valuable semiconductor, photosensitive, and thermoelectric properties. By complex methods of physical-chemical analysis (differential thermal, X-ray phase, microstructural analysis, microhardness measurement, and density determination) phase equilibria have been studied in systems  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  and their  $T\text{-}x$  phase diagrams have been constructed.

**Results.** It was shown that the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  system is a quasi-binary cross-section of the  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$  quasi-triple system and belongs to the simple eutectic type with limited solubility regions based on the initial sulphides. The coordinates of the eutectic point are: 50 mol %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  and  $T = 900$  K.

The solubility based on  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  at the eutectic temperature stretches to 20 and 28 mol %, respectively. With decreasing temperature, the solid solutions decompose, and at 300 K they have values of 5 and 10 mol %. The phase transition  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  occurs at 410 K and has a eutectoid character. It was established that with an increase in the concentration of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  in solid solutions  $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_x$ , the cubic lattice parameter increases from  $a = 0.5445$  nm (for pure  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) to  $a = 0.725$  nm (for composition  $x = 0.1$ ). The concentration dependence of the lattice parameter on the composition is linear.

**Conclusion.** The  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  system, due to the peritectic melting of  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , has a complex character and is a partial quasi-binary section. The quasi-binary state is violated in the range of 65–100 mol %  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  and above temperature 900 K. The part of the system in the concentration range of 0–65 mol %  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , is of a eutectic type. Solid solutions based on  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  are narrow and at 300 K they are 10; 2.5 mol %, respectively.

**Keywords:** system, quasi-binary, solid solution, X-ray phase analysis, structure, eutectic.

### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.\*

### REFERENCES

1. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$  pseudobinary join. *Neues Jahrb. Mineral.-Abh.*, 1989, v. 160, pp. 33–36.
2. Wang N. New data for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfeildite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1978, pp. 269–272.
3. Babanly M. B., Yusibov Yu. A., Abishev V. T. *Trekhkomponentnye khal'kogenidy na osnove medi i serebra* [Three-component chalcogenides based on copper and silver]. Baku, BSU Publ., 1993, 342 p. (in Russ.)
4. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bula-tetska L. V., Pekhnyo. Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{S-HgS-SnS}_2$  system and single crystal preparation, crystal structure and properties of  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ . *J. Alloys and Compounds*, 2005, v. 399, pp. 32–37. DOI: [doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008)
5. Olekseyuk I. D., Dudchak I. B., Piskach L. V. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-ZnSe-SnS}_2$ . *J. Alloys and Compounds*, 2004, v. 368, pp. 135–143. DOI: [doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084)
6. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J., et al. Description du systeme ternaire  $\text{Ag-Sn-Se}$ . *J. Less-Common. Met.*, 1988, v. 138(2), pp. 241–261. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90113-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90113-0)
7. Delgado C. E., Mora A. J., Marcano E. Crystal structure refinement of the semiconducting compound

✉ Sharafat H. Mammadov, e-mail: [azzim@mail.ru](mailto:azzim@mail.ru)

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.*, 2003, v. 38, pp. 1949–1955. DOI: doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017

8. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The  $\text{Cu}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$ . *J. Alloys and Compounds.*, 1999, v. 287, pp. 197–205. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X

9. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kumannska Yu. O. The  $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$  system and the crystal structure of the  $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ . *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 140–143. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5

10. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. *Electromotive force and measurement in several systems*. Ed. by S. Kara, Intechneb. Org., 2011, pp. 57–58.

11. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ . *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 113–117. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3

12. Huseynov G. M. The resulting compound  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  in dimethylformamide medium. *Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2016, no. 1(3). pp. 24–34. Available at: file:///C:/Users/Lab351/Downloads/sub\_%20%20in%20dimethylformamide%20medium.pdf (accessed 19. 09.2019)

13. Gorchov O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$  et  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ ). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, no. 6. pp. 2263–2275.

14. Kokhan O. P. *The Interactions in  $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se}$ ) systems and the properties of compounds*. Doctoral Thesis, Uzhgorod, Uzhgorod State Univ., 1996.

15. Onoda U., Chen X. A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Mater. Res. Bull.*, 2000, v. 35 (8), pp. 1563–1570. DOI: doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00347-0

16. Rzaguliev V. A., Kerimli O. Sh., Mamedov Sh. G. Studying the  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$  quasi-triple system along the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$  section. In: *Proc. of Int. Scientific and Practical. Conf.*, Russia, Belgorod, 2019, p. 18. (in Russ.)

17. Rzaguliev V. A., Kerimli O. Sh., Mamedov Sh. G. Investigation of the quasi-binary section  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$  in the quasi-triple system  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-SnS}_2$ . In: *Proc. of XXI Int. Conf.*, St. Petersburg, 2019, pp. 20–21. (in Russ.)

18. Tsigika V. V., Peresh E. Yu., Lazarev V. V., et al. Preparation and properties of monocrystals of the compounds  $\text{TlPbJ}_3$ ,  $\text{Tl}_3\text{PbJ}_5$ ,  $\text{TlSnJ}_3$ ,  $\text{TlSn}_2\text{J}_5$  and  $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5$ . *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorganic materials.*, 1981, v. 17, v. 6, pp. 970–974. (in Russ.)

*Rzaguliyev Vidadi Asker oglu* – диссертант, Сумгаитский государственный университет, Сумгаит, Азербайджан; e-mail: kerimli-64@mail.ru.

*Керимли Орудж Шамхал оглы* – к. х. н., доцент, в. н. с., институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: kerimli-64@mail.ru.

*Аждарова Дильбар Самед* – д. х. н., гл. н. с., институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

*Мамедов Шарафат Гаджиага оглы* – д. х. н., 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>.

*Алиев Озбек Мисирхан* – д. х. н., профессор, институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

*Vidadi A. Rzaguliyev* – graduate student, Sumgait State University, Sumgait, Azerbaijan; e-mail: kerimli-64@mail.ru.

*Oruj S. Kerimli* – PhD (Chem.), Leading Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.

*Dilbar S. Ajdarova* – Dr. Chem. Sci., Chief Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences; e-mail: azxim@mail.ru.

*Sharafat H. Mammadov* – PhD (Chem.), Associate Professor, Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

*Ozbek M. Aliev* – Dr. Chem. Sci., Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.