

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.811.57:546.86.22

КВАЗИБИНАРНЫЙ РАЗРЕЗ $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$

© 2020 г. Ш. Г. Мамедов^{а, *}, А. Н. Мамедов^{а, b}, Р. Д. Курбанова^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ1143 Азербайджан

^bАзербайджанский технический университет, пр-т Г. Джавида, 25, Баку, AZ1073 Азербайджан

*e-mail: inorg.chem.mat@gmail.com

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Впервые методами дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ по сечению $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$. Установлено, что система $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ является квазибинарным разрезом эвтектического типа, построена ее диаграмма состояния. Координаты эвтектики равны 30 мол. % Ag_2SnS_3 и температуре 700 К. Определены узкие области твердых растворов на основе исходных компонентов. Границы твердых растворов при 300 К соответствуют 12 мол. % AgSbS_2 (со стороны Ag_2SnS_3) и 5 мол. % Ag_2SnS_3 (со стороны AgSbS_2). Область растворимости при эвтектической температуре простирается до 19 и 8 мол. % соответственно. Твердые растворы на основе тройного сульфида Ag_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии. С увеличением содержания AgSbS_2 параметры моноклинной решетки увеличиваются от $a = 6.270$, $b = 5.793$, $c = 13.719$ Å (для чистого Ag_2SnS_3) до $a = 6.278$, $b = 5.799$, $c = 13.726$ Å (для сплава, содержащего 12 мол. % AgSbS_2). Эти твердые растворы относятся к типу замещения. Границы твердых растворов уточнены с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса в рамках модифицированного варианта модели регулярных растворов.

Ключевые слова: эвтектика, фазовая диаграмма, твердый раствор, рентгенографический анализ, система

DOI: 10.31857/S0044457X20010122

ВВЕДЕНИЕ

Халькостаннаты серебра широко используются как перспективные функциональные материалы, обладающие полупроводниковыми, термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами [1–14].

Боковые системы, составляющие квазитройную систему $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, подробно изучены в работах [15–28]. Авторы [15] установили существование в системе Ag--Sn--S трех соединений серебра: Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 и $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$.

Соединение Ag_2SnS_3 характеризуется конгруэнтным плавлением при 936 К и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами: $a = 6.27$, $b = 5.793$, $c = 13.719$ Å, $\beta = 93.27^\circ$, пр. гр. $Pna2_1$ [15]. Соединение $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ образуется по перитектической реакции при 955 К [15]. При изучении квазибинарной системы $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2$ авторы [16, 17] установили, что в системе образуются соединения $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, Ag_8SnS_6 и Ag_2SnS_3 .

Соединение AgSbS_2 , встречающееся в природе в виде минерала (миаргирит), получено в лабора-

торных условиях авторами [18, 19] при исследовании разреза $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$. По данным [19], этот разрез квазибинарный и образует два конгруэнтно плавящихся соединения: Ag_3SbS_3 и AgSbS_2 ; последнее кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами $a = 12.861$, $b = 4.409$, $c = 13.282$ Å, $\beta = 98.21^\circ$ [20].

Тройное соединение AgSbS_2 (миаргирит) существует в двух формах: кубической высокотемпературной модификации (β) и моноклинной модификации (α), устойчивой при комнатной температуре. В работе [21] методами ДТА и порошковой рентгеновской дифракции детально изучено соединение AgSbS_2 , синтезированное из элементов. Данные о температуре плавления соединения согласуются с данными [21, 22] в пределах ± 1 К, в то время как для перехода $\alpha \rightarrow \beta$ приведены несколько различающиеся данные: 653 [21], 648 [22] и 643 К [23]. Трудно осуществляется обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ [24, 21]. Структура α -модификации полностью не определена, параметры решетки AgSbS_2 ($a = 13.227$, $b = 4.411$, $c = 12.880$ Å, $\beta = 98.48^\circ$ [21]) аналогичны полученным в резуль-

Таблица 1. Состав, результаты ДТА, плотность и микроструктура сплавов разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$

Состав, мол. %		Термический эффект, К		Плотность, г/см ³	Фазовой состав
Ag_2SnS_3	AgSbS_2	солидуса	ликвидуса		
100	0.00	—	935	4.60	Однофазный
95	5.0	765	930	4.63	α
90	10	865	920	4.66	α
80	20	700	895	4.71	$a + \beta$
70	30	700	865	4.77	$a + \beta$
60	40	700	835	4.83	$a + \beta$
50	50	700	805	4.89	$a + \beta$
40	60	700	765	4.95	$a + \beta$
30	70	700	700	5.01	$a + \beta$
20	80	700	735	5.08	$a + \beta$
15	85	700	750	5.12	$a + \beta$
10	90	725	770	5.16	$a + \beta$
5	95	755	775	5.21	β
0.00	100	—	785	5.25	Однофазный

тате рентгеновского исследования природных [25] и синтетических [26] образцов. Для $\beta\text{-AgSbS}_2$ структура определена как тип NaCl [21, 23, 27]. Значения параметра кубической решетки $\beta\text{-AgSbS}_2$, определенные в этих работах, мало отличаются от усредненной величины $a = 5.651 \text{ \AA}$.

Система $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ изучена в работе [28], авторы которой установили, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы Sn–Sb–S. В системе обнаружено соединение SnSb_2S_5 , плавящееся инконгруэнтно при 735 К.

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

В настоящей работе представлены результаты исследования разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ синтезировали 14 сплавов. При синтезе использовали элементы (серебро марки “ос. ч.” 16, олово квалификации В4, сурьму Су4 и серу В-5) по меньшей мере 99.99 мас. % чистоты и предварительно синтезированные соединения Ag_2SnS_3 и AgSbS_2 . Расчет рентгенограммы AgSbS_2 показал,

что нами получена кубическая модификация с параметром решетки $a = 5.6523 \text{ \AA}$ (табл. 1).

Сплавы системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ синтезировали из лигатур ампульным методом в вертикальной печи. Максимальная температура синтеза сплавов составляла 1140 К. Синтез продолжался 4 ч с применением механического перемешивания, затем проводили медленное охлаждение. Отжиг сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ проводили в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500–700 К в течение 300 ч. Отожженные образцы закаляли в холодной воде. Взаимодействие в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ изучали методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели Д2 PHASER (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). ДТА выполняли на пирометре НТР-73 в температурном интервале 298–1000 К. Скорость нагрева составляла 15 град/мин. В качестве стандарта использовали окись алюминия. Дифрактограммы снимали на установке D2 Phaser (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). МСА проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой

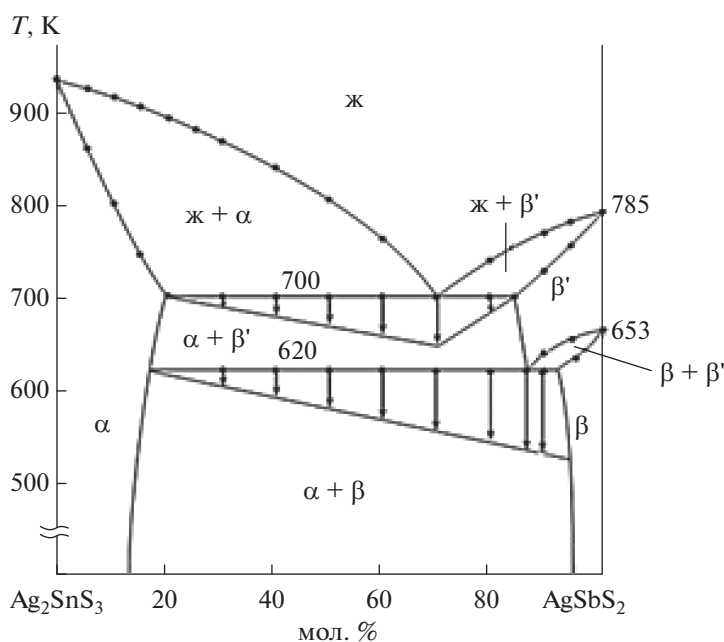


Рис. 1. Фазовая диаграмма $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$.

фазы. Плотность определяли пикнометрическим методом.

Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ (рис. 1) построена на основании результатов физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости и плотности) с привлечением термодинамических расчетов.

Синтезированные и отожженные сплавы подвергали ДТА. По данным ДТА, на термограммах сплавов, содержащих 12–95 мол. % AgSbS_2 , имеется по три тепловых эффекта. Все тепловые эффекты обратимые, эндотермические. Установлено, что взаимодействие между соединениями Ag_2SnS_3 и AgSbS_2 имеет несложный характер, его диаграмма состояния относится к эвтектическому типу. Результаты термического анализа сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ свидетельствуют о наличии тепловых эффектов при 653 и 700 К (табл. 1).

Исследование микроструктуры показало, что отожженные сплавы разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ двухфазные, за исключением сплавов вблизи исходных компонентов: 0–12 и 95–100 мол. % AgSbS_2 . Вышеуказанные сплавы имеют структуру твердых растворов.

Результаты РФА сплавов исследуемой системы согласуются с данными ДТА и подтверждают существование твердых растворов на основе Ag_2SnS_3 и AgSbS_2 . Сравнение дифрактограмм сплавов состава 0–12 мол. % AgSbS_2 показало, что они идентичны дифрактограмме Ag_2SnS_3 (рис. 2). Следовательно, сплавы являются твердыми раство-

рами на основе Ag_2SnS_3 . Дифрактограммы сплавов состава 95–100 мол. % AgSbS_2 идентичны дифрактограмме AgSbS_2 , т.е. сплавы являются твердыми растворами на основе AgSbS_2 . На диаграмме $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ наблюдаются две изотермические линии (653, 700 К). Изотермическая линия при 653 К соответствует полиморфному превращению соединения AgSbS_2 . Для определения границ твердых растворов были синтезированы сплавы 90, 91, 93, 95, 98 мол. % исходных компонентов (Ag_2SnS_3 и AgSbS_2), которые отжигали в течение 350 ч при 650 и 450 К, затем закаляли. После тщательного изучения микроструктуры этих сплавов находили границы растворимости. Структурные и оптические свойства определяли для монокристаллических образцов сплавов. Монокристаллы были выращены методами направленной кристаллизации и химических транспортных реакций. Для выращивания монокристаллов $(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{AgSbS}_2)_x$ предварительно синтезировали поликристаллические сплавы в количестве 7–10 г, которые потом измельчали, переносили в ампулу с зауженным дном, вакуумировали и помещали в двухзонную печь с заранее установленным градиентом температур. Печь перемещалась со скоростью 3 мм/ч, тогда как ампула оставалась неподвижной. В ходе неоднократных опытов уточняли температуры зон печи и скорость ее движения (табл. 2). В результате получены совершенные монокристаллы стехиометрического состава, пригодные для структурных и оптических измерений.

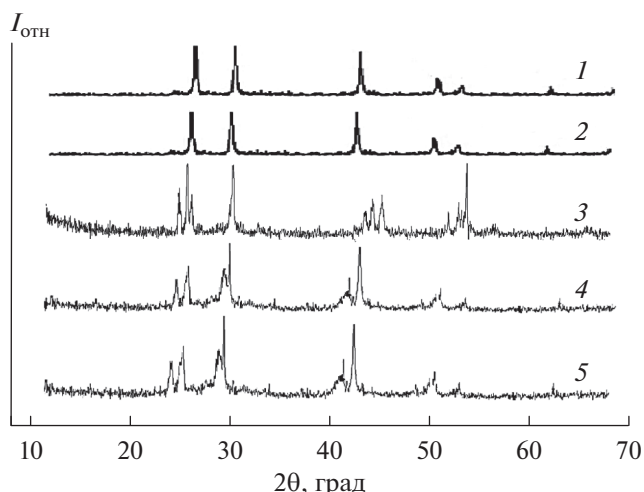


Рис. 2. Диффрактограммы сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$: 1 – AgSbS_2 , 2 – 95, 3 – 20, 4 – 12 мол. % AgSbS_2 , 5 – Ag_2SnS_3 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Границы твердых растворов α (Ag_2SnS_3) и β (AgSbS_2) в квазибинарных разрезах $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ уточняли с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса. Соединения Ag_2SnS_3 и AgSbS_2 существенно отличаются по составу и кристаллографическим данным [16, 21]. Поэтому для термодинамических расчетов использовали модифицированный вариант модели регулярных растворов, учитывающий зависимость параметра смешения от состава и температуры по уравнению, которое успешно апробировано в [29–32]:

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

Здесь первое слагаемое представляет энтальпию смешения твердых растворов в рамках асимметричного варианта модели регулярных раство-

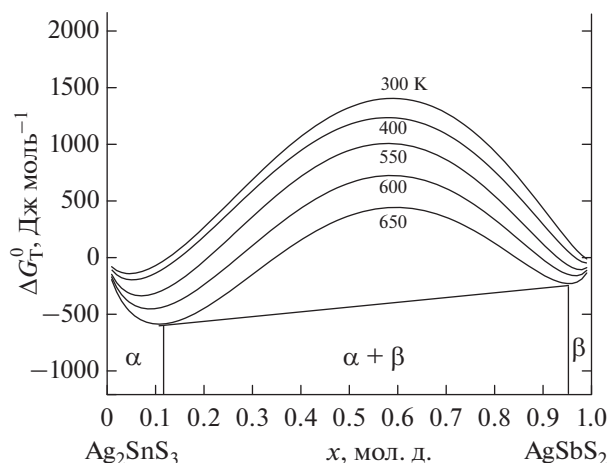


Рис. 3. Зависимости свободной энергии смешения Гиббса (Дж моль^{-1}) сплавов $(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{AgSbS}_2)_x$ от состава при температурах 300 (1), 400 (2), 550 (3), 600 (4) и 620 К (5): 1) $[14000 - 7000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \times 300[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$, 2) $[15500 - 6000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \times 400[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$, 3) $[18000 - 6000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \times 550[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$, 4) $[18000 - 6000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \times 600[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$, 5) $[18000 - 6000(1-x)^2](1-x)x + 8.314 \times 620[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$.

ров, второе слагаемое – конфигурационную энтропию смешения твердых растворов в рамках модели немалекулярных соединений. Постоянные a и b в уравнении (1) определены по экспериментальным данным ДТА для температур 700 и 620 К. Результаты расчета по уравнению (1) применительно к системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgSbS}_2$ приведены на рис. 3 (кривые границ твердых растворов α и β). Расчеты выполнены и визуализированы с помощью программы OriginLab2018.

Для выбора состава твердых растворов и определения условий выращивания монокристаллов использовали уравнение [32], связывающее коор-

Таблица 2. Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов $(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{AgSbS}_2)_x$, 800–900 К

Состав	Скорость перемещения печи, мм/ч	Масса монокристаллов, г	Размер монокристаллов, мм
$(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0.998}(\text{AgSbS}_2)_{0.002}$	3.0	7.2	7 × 18
$(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0.996}(\text{AgSbS}_2)_{0.004}$	3.0	7.3	7 × 18
$(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0.994}(\text{AgSbS}_2)_{0.006}$	3.5	7.3	7 × 20

динаты фазовой диаграммы и кинетические параметры кристаллизации:

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

x_i^l и x_i^s – мольные доли второго компонента в равновесных жидком и твердом растворах (1)Ag₂SnS₃–(2)AgSbS₂ 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 $\chi = 1.05$ – 1.15 . Следовательно, константы скоростей перехода вещества из жидкой фазы в твердую и из твердой фазы в жидкую соизмеримы, что обосновывает использование метода выращивания монокристаллов твердых растворов (1 – x)Ag₂SnS₃–(x)AgSbS₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система Ag₂SnS₃–AgSbS₂ эвтектическая, являющаяся квазибинарным разрезом квазитройной системы Ag₂S–SnS₂–Sb₂S₃. Координаты эвтектики равны 30 мол. % Ag₂SnS₃ и температуре 700 К. Выявлены узкие области гомогенности на основе исходных компонентов. Границы твердых растворов при 300 К соответствуют 12 мол. % AgSbS₂ (со стороны Ag₂SnS₃) и 5 мол. % Ag₂SnS₃ (со стороны AgSbS₂). Для определения границ твердых растворов на основе Ag₈SnS₆ и Ag₃SbS₃, различающихся по составу и кристаллографическим данным, успешно апробирован асимметричный вариант модели регулярных растворов. Для выбора состава твердых растворов и определения условий выращивания монокристаллов использовано уравнение, связывающее координаты фазовой диаграммы и кинетические параметры кристаллизации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K. // J. Thermochem. Soc. 2010. V. 158. № 6. P. 346.
2. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G. et al. // J. Phys. Chem. Solid. 2003. V. 64. P. 1859. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
3. Gurieva G., Levchenko G., Levchenko S. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 535. № 2. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.104>
4. Kim K.M., Tampo H., Shibata H. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.119>
5. Delgado G.E., Mora A.Y., Marcano G. et al. // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 1949. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>
6. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V. et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 339. P. 140. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
7. Parasyuk O.V., Chykhrij S.I., Bozhko V.V. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 399. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008>
8. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Yu.M. et al. // J. Alloys Compd. 2010. V. 500. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198>
9. Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Piskach L.V. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 399. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.023>
10. Zmiy O.F., Gulay L.D., Ostapyuk T.A. et al. // Chem. Matuls Alloys. 2008. № 1. P. 115.
11. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Abishev V.T. Ternary chalcogenides based on copper and silver. Baku, 1993. 342 p.
12. Belandria E., Fernandez B.J. // Jpn. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 293.
13. Aliev O.M., Asadov M.M., Azhdarova D.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 833. <https://doi.org/10.1134/S0036023618060037>
14. Gurbanov G.R., Adygezalova M.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010096>
15. Kokhan O.P. The Interactions in Ag₂X–B^{IV}X₂ (BIV – Si, Ge, Sn; X – S, Se) Systems and the Properties of Compounds. Ph. D. thesis. Uzhgorod: Uzhgorod State Univ, 1996.
16. Wang N., Fan A.K. // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1989. V. 160. P. 33.
17. Kitazawa H., Kitakeze A., Sugaki A. // Collected abstract mineral. Soc. Japan. 19. 1985.
18. Ковалева И.С., Попова Л.Д., Гендлер Ф.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 1345.
19. Keighin C.W., Noneva R.M. // Mineralium Deposita. 1969. V. 4. P. 153.
20. Miargyrite AgSbS₂ // Mineral Data Publishing. Version 1. 2001–2005. handbookofmineralogy.org/pdfs/miargyrite.pdf
21. Bohac P., Orliukas A., Gäumann A. // Helv. Phys. Acta. 1977. V. 50. P. 853.
22. Koh J., Itagaki K. // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1984. V. 25. № 5. P. 367.
23. Вусков В.С., Ковалева И.С., Токбаева К. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 10. С. 1879.

24. *Hall H.T.* The systems Ag–Sb–S, Ag–As–S, and Ag–Bi–S: Phase relations and mineralogical significance. Ph. D. thesis. Brown University, 1966. 172 p.
25. *Knowles C.R.* // *Acta Crystallogr.* 1964. V. 17. P. 847.
26. *Ненашева С.Н., Пеньков И.Н., Сафин И.А.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. С. 90.
27. *Geller S., Wernick J.H.* // *Acta Crystallogr.* 1959. V. 12. P. 46.
28. *Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А.* // Докл. АН АзССР. 1987. № 1. С. 27.
29. *Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S. et al.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 6. P. 543. <https://doi.org/10.1134/S002016851606008X>
30. *Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 9. P. 876. <https://doi.org/10.1134/S0020168516090016>
31. *Mamedov A.N., Akhmedova N.Ya., Asadov C.M. et al.* // *Chemical Problems* 2019. V. 17. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-1-16-25>
32. *Gurbanov G.R., Mamedov S.G., Adygezalova M.B. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 1659. <https://doi.org/10.1134/S0036023617120099>