УДК
DOI https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-4

Іван ОЛЕКСЕЮК
доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025
***ORCID:** 0000-0001-7206-4351*

Юрій КОГУТ
кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025
***ORCID:** 0000-0002-7076-5549*

Людмила ПІСКАЧ
кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025
***ORCID:** 0000-0003-3117-4006*

Бібліографічний опис статті: Олексеюк, І., Когут, Ю., Піскач, Л. (2021). Фазові рівноваги на ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем ag(cu)$_2$x–pbx–snx$_2$ (x=s, se) при 300 к. *Проблеми хімії та сталого розвитку,* 1, 14–30, doi: https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-4

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА ІЗОТЕРМІЧНИХ ПЕРЕРІЗАХ КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Ag(Cu)$_2$X–PbX–SNX$_2$ (X=S, Se) ПРИ 300 К

Побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем Ag(Cu)$_2$X–PbX–SnX$_2$ (X=S, Se) при кімнатній температурі, використовуючи рентгенофазовий аналіз. Тетрарних проміжних фаз у системах не знайдено. У селенвмісних системах проміжні сплави на стороні PbSe–SnSe$_2$ трифазні, а у трикутниках, обмежених цією стороною, – чотирифазні, що зумовлено неквазібірарністю перерізу PbSe–SnSe$_2$ та відмінною від сульфідних тетраедрацією систем Ag(Cu)–Pb–Sn–Se.

***Ключові слова**: напівпровідники; ізотермічні перерізи; фазові діаграми; рентгенофазовий аналіз.*

Ivan OLEKSEYUK
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025
***ORCID:** 0000-0001-7206-4351*

Yuri KOGUT
PhD in Chemistry, Head of Laboratory at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025
***ORCID:** 0000-0002-7076-5549*

Lyudmyla PISKACH
PhD in Chemistry, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025
***ORCID:** 0000-0003-3117-4006*

To cite this article: Olekseyuk, I., Kogut, Y. & Piskach, L. (2021). Fazovi rivnovahy na izotermichnykh pererizakh kvazipotriinykh system ag(cu)2x–pbx–snx2 (x=s, se) pry 300 k [Phase equilibria at the isothermal sections of the quasi-ternary systems ag(cu)$_2$x–pbx–snx$_2$ (x=s, se) at room temperature]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development,* 1, 14–30, doi: https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-4

PHASE EQUILIBRIA AT THE ISOTHERMAL SECTIONS OF THE QUASI-TERNARY SYSTEMS $Ag(Cu)_2X–PbX–SNX_2$ (X=S, Se) AT ROOM TEMPERATURE

The isotermal sections of the quasi-ternary systems $Ag(Cu)_2X–PbX–SnX_2$ (X=S, Se) at room temperature were investigated by X-ray phase analysis. No intermediate quaternary phases were found in the systems. Intermediate alloys on the $PbSe–SnSe_2$ side are three-phase, the alloys in the triangles bounded by this side are four-phase. The reason for this is that the $PbSe–SnSe_2$ section is non-quasi-binary causing an unusual tetrahedration of the Ag(Cu)–Pb–Sn–Se systems that is different from the sulfide systems.

Key words: *semiconductors, isothermal sections, phase diagrams, X-ray phase analysis.*

1. Вступ

Системи $Ag(Cu)_2X–PbX–SnX_2$ (X=S, Se) вивчались у рамках систематичного дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури тетрарних сполук у системах $A^I_2X–PbX–D^{IV}X_2$ (A^I=Ag, Cu; D^{IV}=Si, Ge, Sn; X=S, Se). Ці системи є подібними до систем за участю металів II-б підгрупи Періодичної системи (B^{II}=Zn,Cd,Hg), які вже досліджувались на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВДУ. Хоча плюмбум є металом IV-а підгрупи, для нього більш характерний ступінь окиснення +2, в якому він і виступає у вищевказаному типі квазіпотрійних систем. Зацікавленість у системах із плюмбумом виникла після виходу статті [1]. Багато зі згаданих сполук типу $A^I_2B^{II}D^{IV}X_4$ були відомі раніше, деякі з них уперше отримано саме на нашій кафедрі [2]; сполуки цього типу володіють напівпровідниковими властивостями з можливим застосуванням у різноманітних галузях оптики. Для визначення характеру фізико-хімічної взаємодії було проведено дослідження ізотермічних перерізів у системах $Ag(Cu)_2X–PbX–SnX_2$.

Серед відомих тернарних сполук, що утворюються на бічних сторонах систем, єдиною сполукою із плюмбумом є $PbSnS_3$, що кристалізується у ромбічній сингонії (табл. 1). Як аргентум, так і купрум утворюють зі станумом три тернарні сульфіди: аналоги $PbSnS_3$ – метатіостаннати $Ag(Cu)_2SnS_3$; в області, збагаченій відносно них сульфідом I-б групи, існують представник родини аргіродитів Ag_8SnS_6 і Cu_4SnS_4; у частині концентраційних трикутників, ближчій до SnS_2, існують сполуки $Ag_4Sn_3S_8$ і $Cu_2Sn_3S_7$. Літературні дані про їх кристалічну будову наведено у таблиці 1.

2. Експериментальна частина

Сплави систем $Ag(Cu)_2X–PbX–SnX_2$ готували високотемпературним синтезом розрахованих кількостей високочистих елементів (чистотою не менше 99.99 мас.%) у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проводили у печах шахтного типу. Ампули нагрівалися зі швидкістю 30 К/год до максимальної температури (1170–1270 К залежно від складу) і витримувалися протягом 6 год із періодичним вібраційним перемішуванням. Сплави зі значним вмістом SnS_2 чи $SnSe_2$ нагрівали до 1170 К, інші сплави – до 1270 К. Охолодження проводилося із швидкістю 10 К/год до 670 К. Після відпалу протягом 250 год сплави охолоджували до кімнатної температури. Одержані сплави досліджувалися рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН 4-13 (випромінювання CuK_α

3. Результати та обговорення

3.1. Системи $Ag(Cu)_2S–PbS–SnS_2$

Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $Ag(Cu)_2S–PbS–SnS_2$ при кімнатній температурі побудовані за результатами дослідження

Таблиця 1

Кристалографічні параметри тернарних сполук

Формула	Просторова група	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	Література
$PbSnS_3$	*Pnma*	0.8738	0.3792	1.4052	[3]
Ag_2SnS_3	моноклінна	0.6270	0.5796	1.3719	[4]
Ag_8SnS_6	*Pna2₁*	1.530	0.755	1.070	[5]
$Ag_4Sn_3S_8$	*P4₁32*	1.08013	–	–	[6]
Ag_8SnSe_6	*Pnm2₁*	0.7917	0.7822	1.1045	[7]
Cu_2SnS_3	*F-43m*	0.5445	–	–	[8]
Cu_4SnS_4	*Pnma*	1.370	0.7750	0.6454	[9]
$Cu_2Sn_3S_7$	*Fd-3m*; структура повністю не досліджена				[9]
Cu_2SnSe_3	*F-43m*	0.5696	–	–	[8]

24 сплавів кожна. Їх хімічний і фазовий склад, поряд із тріангуляцією систем, подано на рис. 1. В аргентум-вмісній системі усі три сполуки на бічній стороні $Ag_2S–SnS_2$ утворюють триангулюючі перерізи з $PbSnS_3$. Крім цього, існує двофазна рівновага між аргіродитом Ag_8SnS_6 і PbS. На відміну від цього, у купрум-вмісній системі тріангулюючі перерізи із PbS мають дві тернарні сполуки: Cu_2SnS_3 і Cu_4SnS_4. Дифрактограми сплавів поза вказаними перерізами містять піки дифракційних відбить, які належать трьом сполукам, що утворюють відповідні трифазні ділянки. В обох квазіпотрійних системах тетрарних проміжних фаз не виявлено. Розчинність на основі Ag_8SnS_6 не перевищує 2 мол.% PbS.

3.2. Системи $Ag(Cu)_2Se–PbSe–SnSe_2$

Для дослідження кожної із систем $Ag(Cu)_2Se–PbSe–SnSe_2$ було синтезовано по 22 сплави (рис. 2). Встановлено, що при кімнатній температурі тетрарні проміжні сполуки в системах не утворюються. Триангулюючими перерізами у цих системах є $Ag_8SnSe_6–PbSe$ і $Cu_2SnSe_3–PbSe$, відповідно. На відміну від сульфур-вмісних систем, сплави у трикутниках, які безпосередньо прилягають до станум

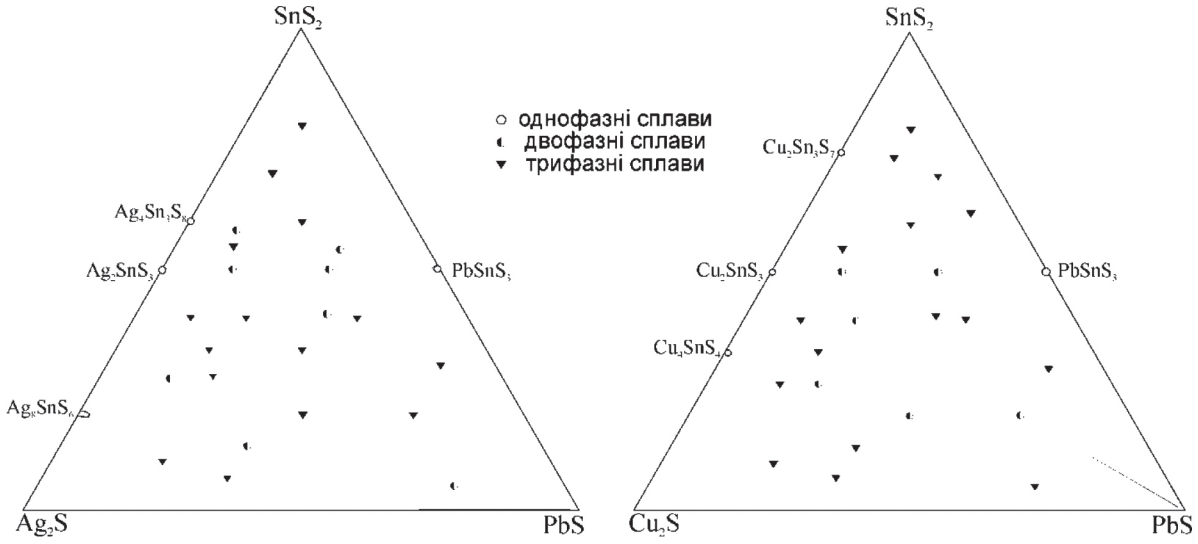

Рис. 1. Ізотермічні перерізи систем $Ag_2S–PbS–SnS_2$ (ліва) і $Cu_2S–PbS–SnS_2$ (права)

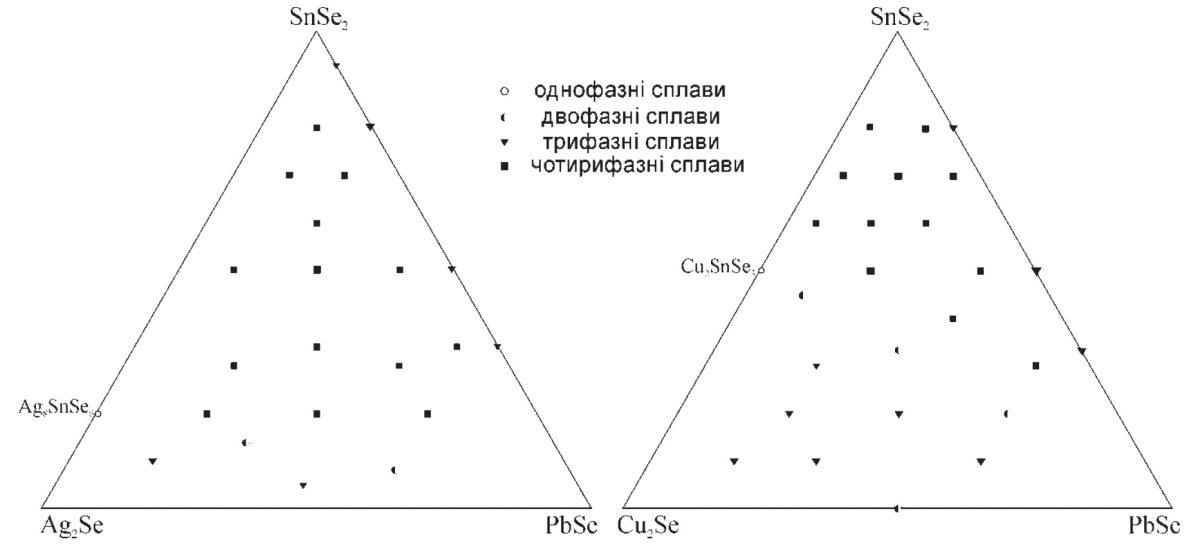

Рис. 2. Ізотермічні перерізи систем $Ag_2Se–PbSe–SnSe_2$ (ліва) і $Cu_2Se–PbSe–SnSe_2$ (права)

диселеніду, містять не три, як можна було очікувати, а чотири фази. Це означає, що тетраедрація концентраційного чотиригранника проходить не через $SnSe_2$, а через SnSe, що показано на прикладі аргентум-вмісної системи жирною лінією на рис. 3. У цьому випадку зразки на площині Ag_8SnSe_6–PbSe–$SnSe_2$ не міститимуть фази $SnSe_2$. Для купрум-вмісної системи тетраедрація аналогічна, але сполука на бічній стороні Cu_2Se–$SnSe_2$ інша – Cu_2SnSe_3.

Відсутність сполук у плюмбум-вмісних системах на відміну від систем з елементами II-б підгрупи (сполуки $Ag(Cu)_2B^{II}SnX_4$ відомі для всіх трьох B^{II} як для X=S, так і для Se) найімовірніше пояснюється розмірним фактором. Атоми меркурію у цих сполуках мають тетраедричне оточення; відповідний $r_{tetr}(Hg^{2+})$=1.10Å [10]. Для плюмбуму ж характерні координаційні числа 6 і 8 [11]; відповідний $r_8(Pb^{2+})$=1.43Å [10].

Ця розмірна невідповідність ускладнює можливість заміщення Pb атомів B^{II} з утворенням аналогічних сполук. Можливим є також фактор, що утворення сполук із меркурієм лежить на границі термічної стабільності внаслідок подальшої металізації, а відтак послаблення іонно-ковалентного зв'язку, характерного для тетрарних сполук, при збільшенні атомного номера елемента B^{II}.

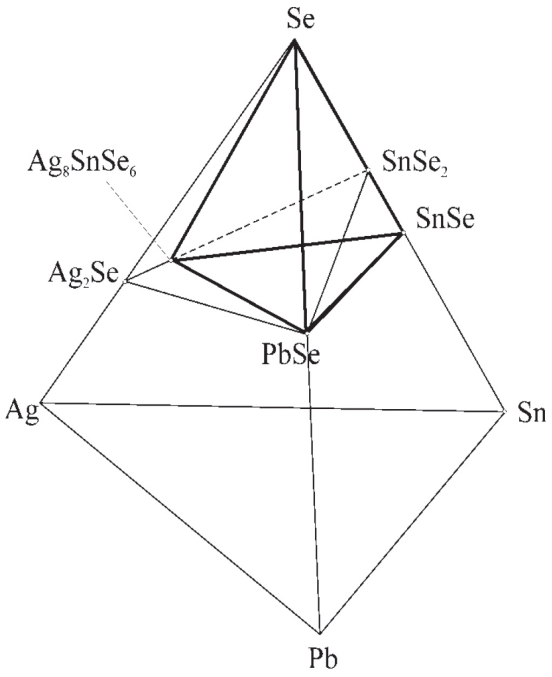

Рис. 3. Тетраедрація концентраційного чотиригранника Ag-Pb-Sn-Se

4. Висновки

Побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $Ag(Cu)_2X$–PbX–SnX_2 (X=S, Se) при кімнатній температурі. Тетрарних сполук у системах не виявлено. Їх відсутність, на противагу елементам II-б підгрупи, які утворюють багато сполук із загальною формулою $A^I_2B^{II}SnX_4$, пояснюється розмірним фактором. Визначено тетраедрацію концентраційних чотиригранників Ag(Cu)–Pb–Sn–Se.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Iyer R.G., Aitken J.A., Kanatzidis M.G. Noncentrosymmetric cubic thio- and selenogermanates: $A_{0.5}M_{1.75}GeQ_4$ (A = Ag, Cu, Na; M = Pb, Eu; Q = S, Se). *Solid State Sciences*. 2004. V.6. P. 451–459.

2. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Zaremba V.I., Pekhnyo V.I. Phase relations in the quasi-binary Cu_2GeS_3–ZnS and quasi-ternary Cu_2S–Zn(Cd)S–GeS_2 systems and crystal structure of Cu_2ZnGeS_4. *J. Alloys Comp*. 2005. V. 397. P. 85–94.

3. Jumas J.-C., Ribes M., Philippot E., Maurin M. Etude du systeme ternaire Pb–Sn–S. *C.R. Acad. Sci. Ser. C*. 1972. V. 275 C. P. 269–272.

4. Кохан О.П. Взаємодія в системах Ag_2X–$B^{IV}X_2$ (B^{IV} – Si, Ge; X – S, Se) і властивості сполук. Автореф. дис. … канд. хім. наук. Ужгородський держ. Ун-т. Ужгород, 1996. 21 с.

5. Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. Москва : Наука, 1989. 224 с.

6. O. Amiel, D.C. Frankel, H. Wada. Crystal structure of a new silver thiostannate $Ag_4Sn_3S_8$. *J. Solid State Chemistry*. 1995. V. 116. P. 409–421.

7. L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk. Crystal structure of β-Ag_2SnSe_6. *J. Alloys Comp*. 2002. V. 339. P. 113–117.

8. J. Rivet, J. Flahaut, P. Laruelle. Les etudes du systemes binaires Cu_2S–SnS_2 et Cu_2Se–$SnSe_2$. *C.R. Acad. Sci*. 1967. V. 257. P. 161–164.

9. M. Khanafer, J. Rivet, J. Flahaut. Etude du systeme ternaire Cu–Sn–S. Diagrammes d'equilibre des systemes Cu_2S–SnS, Cu_2S–Sn_2S_3 et Cu_2S–SnS_2. Etude cristallographique des composes Cu_4SnS_4, Cu_2SnS_3, $Cu_2Sn_4S_9$ et $Cu_4Sn_3S_8$. *Bull. Soc. Chim. Fr*. 1974. P. 2670–2676.

10. N. Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838-1841.

11. Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Zhbankov O.Ye., Parasyuk O.V., Kogut Yu.M. Phase diagrams of the quasi-binary systems $Cu_2S–SiS_2$ and Cu_2SiS_3–PbS and the crystal structure of the new quaternary compound Cu_2PbSiS_4. *J. Alloys Comp.* 2005. V. 399. P. 140-154.

REFERENCES:

1. Iyer, R.G., Aitken, J.A., Kanatzidis, M.G. (2004) Noncentrosymmetric cubic thio- and selenogermanates: $A_{0.5}M_{1.75}GeQ_4$ (A = Ag, Cu, Na; M = Pb, Eu; Q = S, Se). *Solid State Sciences*, 6, 451–459 [in English].

2. Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Romanyuk, Y.E., Olekseyuk, I.D., Zaremba, V.I., Pekhnyo, V.I. (2005) Phase relations in the quasi-binary Cu_2GeS_3–ZnS and quasi-ternary Cu_2S–Zn(Cd)S–GeS_2 systems and crystal structure of Cu_2ZnGeS_4. *J. Alloys Comp*. 397, 85–94 [in English].

3. Jumas, J.-C., Ribes, M., Philippot, E., Maurin, M. (1972) Etude du systeme ternaire Pb–Sn–S. *C.R. Acad. Sci. Ser. C*., 275, 269–272 [in English].

4. Kokhan, O.P. (1996) Vzayemodiya v systemakh $Ag_2X–B^{IV}X_2$ (B^{IV} – Si, Ge; X – S, Se) i vlastyvosti spoluk [Interaction in the $Ag_2X–B^{IV}X_2$ (B^{IV} – Si, Ge; X – S, Se) systems ans properties of compounds]. *Ph.D. thesis.* Uzhgorod State Univ., Uzhgorod, 21 [in Ukrainian].

5. Voroshylov, Yu.V., Yevstigneyeva, T.L., Nekrasov, I.Ya. (1989) *Kristallokhimicheskiye tablitsy troynykh khalkogenidov [Crystal-chemical tables of ternary chalcogenides]*. Moscow: Nauka. 224 [in Russian]

6. Amiel O., Frankel D.C., Wada H. (1995) Crystal structure of a new silver thiostannate $Ag_4Sn_3S_8$. *J. Solid State Chemistry*, 116, 409–421 [in English].

7. Gulay, L.D., Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V. (2002) Crystal structure of β-Ag_2SnSe_6. *J. Alloys Comp*., 339, 113–117 [in English].

8. Rivet, J., Flahaut, J., Laruelle, P. (1967) Les etudes du systemes binaires $Cu_2S–SnS_2$ et $Cu_2Se–SnSe_2$. *C.R. Acad. Sci*., 257, 161–164 [in English].

9. Khanafer, M., Rivet, J., Flahaut, J. (1974) Etude du systeme ternaire Cu–Sn–S. Diagrammes d'equilibre des systemes Cu_2S–SnS, $Cu_2S–Sn_2S_3$ et $Cu_2S–SnS_2$. Etude cristallographique des composes Cu_4SnS_4, Cu_2SnS_3, $Cu_2Sn_4S_9$ et $Cu_4Sn_3S_8$. *Bull. Soc. Chim. Fr*., 2670–2676 [in English].

10. Wiberg, N. (1995) Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter. 1838–1841 [in German].

11. Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V., Zhbankov, O.Ye., Parasyuk, O.V., Kogut, Yu.M. (2005) Phase diagrams of the quasi-binary systems $Cu_2S–SiS_2$ and Cu_2SiS_3–PbS and the crystal structure of the new quaternary compound Cu_2PbSiS_4. *J. Alloys Comp.*, 399, 140–154 [in English].