

СТАТЬИ

УДК 544.344.015.3:546.56:546.57:546.811

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $Ag_2S-Cu_2SnS_3$ (Cu_4SnS_4)

¹Гурбанов Г.Р., ²Рзагулуев В.А., ²Керимли О.Ш., ²Мамедов Ш.Г.,
²Алиев О.М., ²Рагимова В.М.

¹*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку;*

²*Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, e-mail: azxim@mail.ru*

Методами рентгенофазового, дифференциально-термического, микроструктурного анализов и измерением микротвердости изучены фазовые равновесия в системах $Ag_2S-Cu_2SnS_3$ и $Ag_2S-Cu_4SnS_4$, построены их диаграммы состояния. Установлено, что система $Ag_2S-Cu_2SnS_3$ является квазибинарным сечением и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки уточнены построением треугольника Таммана на 40 мол% Cu_2SnS_3 и $T = 905$ К. По данным микроструктурного и рентгенофазового анализов при комнатной температуре на основе сульфида серебра Ag_2S образуются твердые растворы до 1,0 мол%, а на основе тройного соединения Cu_2SnS_3 10 мол% тверды. Область растворимости при эвтектической температуре составляет до 5 и 20 мол% соответственно. Твердые растворы на основе тройного сульфида Cu_2SnS_3 кристаллизуются в кубической сингонии типа сфалерита. С увеличением содержания Ag_2S параметр кубической решетки увеличивается от $a = 5,445$ Å (для чистого Cu_2SnS_3) до $a = 5,564$ Å (для сплава содержащего 10 мол% Ag_2S). Эти твердые растворы относятся к типу замещения. С увеличением содержания Ag_2S в твердых растворах увеличивается плотность и микротвердость сплавов. Разрез $Ag_2S-Cu_2SnS_3$ является частично квазибинарным сечением квазитройной системы $Ag_2S-SnS_2-Cu_2S$. На основе исходных компонентов образуются ограниченные области твердых растворов.

Ключевые слова: взаимодействие, система, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, эвтектика, сечение

PHASE DIAGRAMS OF $Ag_2S-Cu_2SnS_3$ (Cu_4SnS_4) SYSTEM

¹Gurbanov G.R., ²Rzaguluev V.A., ²Kerimli O.Sh., ²Mamedov Sh.H.,
²Aliev O.M., ²Ragimova V.M.

¹*Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku;*

²*Academician M. Nagiev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS of Azerbaijan, Baku, e-mail: azxim@mail.ru*

The interaction of silver sulfide with ternary copper sulfides Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 was studied by X-ray phase, differential thermal, microstructural analyzes and microhardness measurements, and their phase diagrams were constructed. It is established that the $Ag_2S-Cu_2SnS_3$ system is a quasi-binary cross section and is also of the eutectic type. The coordinates of the eutectic point: 40 mol% Cu_2SnS_3 and $T = 905$ K. The composition of the eutectic point is refined by constructing the Tamman triangle. According to microstructure and X-ray phase analysis at room temperature, solid solutions based on silver sulfide Ag_2S formed 1.0 mol%, and based on the ternary compound Cu_2SnS_3 10 mol%. The solubility range at eutectic temperature is up to 5 and 20 mol%. Solid solutions based on ternary sulfide Cu_2SnS_3 crystallize in cubic sphalerite-type syngonies. With an increase in the Ag_2S content, the cubic lattice parameter increases from $a = 5.445$ Å (for pure Cu_2SnS_3) to $a = 5.564$ Å (for an alloy containing 10 mol% Ag_2S). These solid solutions belong to the type of substitution. With an increase in the content of Ag_2S in solid solutions, the density and microhardness of alloys also increase. The $Ag_2S-Cu_2SnS_3$ section is a partially quasi-binary section of the $Ag_2S-SnS_2-Cu_2S$ quasi-ternary system. Based on the initial components, limited regions of solid solutions are formed.

Keywords: interaction, system, solid solution, X-ray analysis, eutectic, section

Поиск и исследование новых сложных функциональных материалов на основе халькогенидов серебра и меди являются актуальными, так как Ag_2S , Ag_2SnS_3 , Cu_2SnS_3 и другие подобные халькогениды с участием германия и олова используются в оптоэлектронике [1–3] и являются перспективными функциональными материалами [4–6].

Сульфид серебра Ag_2S , образующийся в системе $Ag-S$ [7], плавится при 1230 К конгруэнтно Ag_2S имеет две полиморфные формы: $\infty - Ag_2S$ и $\beta - Ag_2S$ [8, 9]. Фазовый переход $\infty - Ag_2S \rightleftharpoons \beta - Ag_2S$ протекает при ~450 К. $\infty - Ag_2S$ (аксентит) кристалли-

зуется в моноклинной сингонии и является полупроводником с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 0,9 - 1,05$ эВ [10] и $\beta - Ag_2S$ (аргентит) существует в интервале температур 452–859 К. и является супер ионным полупроводником [9, 10]. Высокотемпературная модификация Ag_2S кристаллизуется в кубической структуре [10].

Система Cu_2S-SnS_2 впервые изучена в работе [11], и установлено, что Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1118 К, что согласуется с данными [12]. По данным [12] соединение Cu_2SnS_3 имеет моноклинную структуру с параметрами решетки

$a = 6,653$, $b = 11,537$, $c = 6,665 \text{ \AA}$, пр. группа C_6 , $z = 4$, $\beta = 109,39^\circ$, а по данным [13] Cu_2SnS_3 имеет моноклинную структуру с искаженной кубической решеткой структурного типа цинковой обманки ($a = 5,445 \text{ \AA}$). По данным [14–16] соединение Cu_2SnS_3 триморфно, кроме вышеуказанной кубической модификации получены его тетрагональная ($a = 5,426$, $c = 10,88 \text{ \AA}$) и триклинная модификация ($a = 6,64$, $b = 11,51$, $c = 19,93 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109,45^\circ$, $\gamma = 90^\circ$).

При изучении системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ [16–17] установлено образование трех фаз: Cu_2SnS_3 , Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Из них только Cu_2SnS_3 плавится с открытым максимумом при 1123 K , а Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ образуются по перитектическим реакции при 1083 K и 1098 K соответственно.

Было установлено, что Cu_2SnS_3 относится к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5,423$, $c = 10,901 \text{ \AA}$, прост. группа $I-42m$, является полупроводником p -типа проводимости и обладает высокими коэффициентами поглощения света (порядка 105 см^{-1}) [18]. Ширина запрещенной зоны ее меняется в пределах от $\Delta E = 1,0$ до $\Delta E = 1,5 \text{ эВ}$ эффективностью преобразования энергии более 10% [18–20]. По данным [19] различные модификации соединения Cu_2SnS_3 полученные сульфидизацией соответствующих окислов при $653,673$ и 773 K , относятся к тетрагональной ($I-42m$) или кубической ($Fm3m$) сингонии, с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 1,05$ и $1,19 \text{ эВ}$, соответственно.

Ранее нами [21, 22] была изучена квазитройная система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ по разрезам $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$, установлено образование ограниченных областей твердых растворов на основе исходных сульфидов.

Было установлено, что Cu_2SnS_3 относится к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5,423$, $c = 10,901 \text{ \AA}$, прост. группа $I-42m$, является полупроводником p -типа проводимости и обладает высокими коэффициентами поглощения света (порядка 105 см^{-1}) [18]. Ширина запрещенной зоны ее меняется в пределах от $\Delta E = 1,0$ до $\Delta E = 1,5 \text{ эВ}$ эффективностью преобразования энергии более 10% [18–20]. По данным [19] различные модификации соединения Cu_2SnS_3 полученные сульфидизацией соответствующих окислов при $653,673$ и 773 K , относятся к тетрагональной ($I-42m$) или кубической ($Fm3m$) сингонии, с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 1,05$ и $1,19 \text{ эВ}$, соответственно.

Ранее нами [21, 22] была изучена квазитройная система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ по разрезам $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$,

установлено образование ограниченных областей твердых растворов на основе исходных сульфидов.

Анализ литературных данных показал, что разрезы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$, и вся квазитройная система не изучена.

Цель исследования: изучение фазовых диаграмм систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (Cu_4SnS_4).

Материалы и методы исследования

Сплавы системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ синтезированы сплавлением лигатур Cu_2SnS_3 , Ag_2S и Cu_4SnS_4 полученные в свою очередь из элементов высокой чистоты: $\text{Cu}-99,994 \text{ вес. \%}$, $\text{Sn}-99,999 \text{ вес. \%}$, $\text{Ag}-99,992 \text{ вес. \%}$ и $\text{S}-99,9999 \text{ вес. \%}$. Синтез проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при максимальной температуре $1200-1400 \text{ K}$ в течение 8 ч . По двум системам всего было синтезировано 23 сплава различного состава (табл. 1 и 2). После окончания синтеза при максимальной температуре выдерживали сплавы $40-45 \text{ мин}$, в электрической печи, а затем охлаждали со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ до $800-850 \text{ K}$ и при этом режиме проводили гомогенизирующий отжиг в течение 340 ч . В результате были получены плотные образцы темно-серого цвета с металлическим блеском, однородные по внешнему виду.

Расчет рентгенограммы Cu_2SnS_3 показал, что нами получена кубическая модификация с параметром решетки $a = 25,445 \text{ \AA}$

Полученные отожженные и закаленные при 600 K сплавы исследовали методами физико-химического анализа: термический анализ проводили на термограмме НТР-73 (хромель-алюмелевая термопара; скорость нагрева $-10^\circ/\text{мин}$, в качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3); РФА выполняли на рентгендифрактометре D2 PILSENER фирмы Брюкер (Cu K_α – излучатель, Ni – фильтр, точность определения параметра решетки составляет $\pm 0,001 \text{ \AA}$); металлографические анализы проводили на МИМ-7 микроскопе и РМТ-3 микротвердомере.

Результаты исследования и их обсуждение

Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$, построенная по данным физико-химических анализов приведена на рис. 1. Как видно, система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$ и относится к эвтектическому типу. Ликвидус системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ состоит из ветвей первичных кристаллизаций α - и β -твердых растворов, пересекающихся при $40 \text{ мол \% Cu}_2\text{SnS}_3$ и $T = 905 \text{ K}$.

Таблица 1
Результаты ДТА, РФА и МСА сплавов системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Состав, мол%		Термические эффекты нагревания, К	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа		Фазовый состав
Ag_2S	Cu_2SnS_3					
100	0,0	1235	7,32	3650	–	однофазный
99	1,0	1185, 1270	7,30	3710	–	a
95	5,0	1070, 1215	7,25	3710	–	$\alpha + \beta$
90	10	945, 1180	7,10	3700	–	$\alpha + \beta$
80	20	905, 1115	7,00	3710	–	$\alpha + \beta$
70	30	905, 1020	6,92	3710	–	$\alpha + \beta$
60	40	905	6,87	эвтектика		$\alpha + \beta$
50	50	905, 1005	6,75	не измеряется		$\alpha + \beta$
40	60	905, 1065	6,40	3250		$\alpha + \beta$
30	70	905, 1095	6,00	3250		$\alpha + \beta$
20	80	905, 1105	5,82	3250		$\alpha + \beta$
10	90	985, 1120	5,66	3250		b
5	95	1060, 1120	5,44	2950		b
0	100	1123	5,02	2800		однофазный (β)

Таблица 2
Результаты ДТА, РФА и МСА и измерения микротвердости сплавов системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$

Состав, мол%		Термические эффекты нагревания, К	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа		Фазовый состав
Ag_2S	Cu_4SnS_4					
100	0,0	1235	7,32	3650	–	однофазный
95	5,0	965, 1185	7,25	3680	–	$\alpha + \beta$
90	10	835, 1130	7,08	3680	–	$\alpha + \beta$
80	20	835, 1025	6,90	3640	–	$\alpha + \beta$
70	30	835, 945	6,82	3680	–	$\alpha + \beta$
60	40	835, 885	6,74	3680	–	$\alpha + \beta$
50	50	835	6,65	–		$\alpha + \beta$
40	60	835, 940	6,32	эвтектика		$\alpha + \beta$
30	70	835, 1030	6,18	–	2700	$\alpha + \beta$
20	80	835, 1010, 1053, 1130	5,92	–	2700	$\alpha + \beta$
10	90	835, 1040, 1090, 1360	5,68	–	2700	$\alpha + \beta$
5,1	95	1055, 1095, 1280	5,44	–	2700	$\alpha + \beta$
40	100	1098, 1403	5,18	–	2640	однофазный (β)

Состав эвтектической точки уточнен построением треугольника Таммана.

Дифрактограммы сплавов снимали при комнатной температуре на образцах, гомогенизированных и закаленных при 600 К образцах.

Растворимость на основе Ag_2S и Cu_2SnS_3 при эвтектической температуре составляет 11 и 15 мол.%, при температуре 600 К – 4 и 11 мол.%, а при 300 К – 1,0 и 10 мол.% соответственно. В сплавах богатых сульфидом серебра по сравнению Ag_2S увеличивается значение микротвердости, что доказывает образование ограниченной области твердых растворов на его основе. Такая же картина наблюдается в об-

ласти концентрации 90–100 мол.% Cu_2SnS_3 . В двухфазной области (1,0–90 мол.% Cu_2SnS_3) наблюдаются два набора значения микротвердости 3710 и 3250 МПа, относящиеся к значениям микротвердости α и β твердых растворов.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), сплавы содержащие 0–1 и 90–100 мол.% Cu_2SnS_3 однофазные и представляют собой твердые растворы типа замещения на основе Ag_2S (α) и Cu_2SnS_3 (β). В интервале концентрации 1,0–90 мол.% Cu_2SnS_3 совместно кристаллизуются α и β -фазы. Параметры кубической решетки твердых растворов $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{S})_x$ рассчитаны по методу [23, 24].

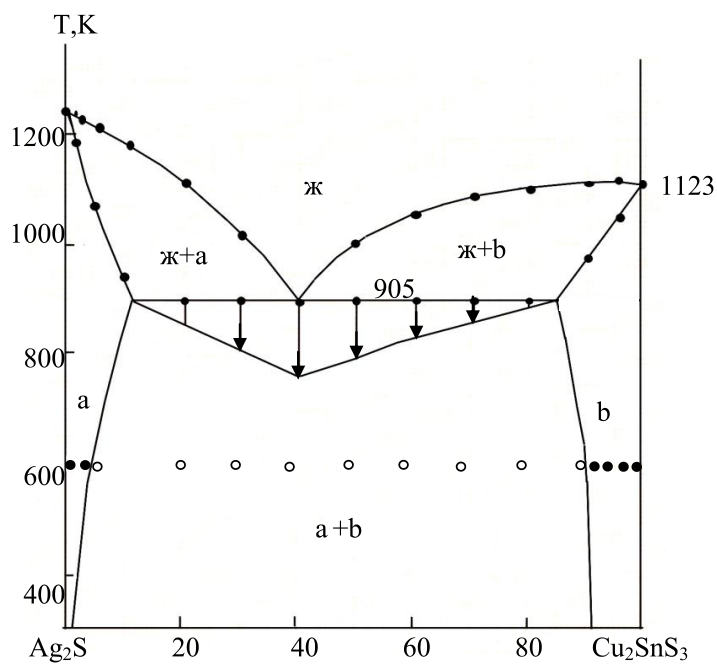


Рис. 1. T-x фазовая диаграмма системы $Ag_2S-Cu_2SnS_3$

● – однофазные сплавы, ○ – двухфазные сплавы

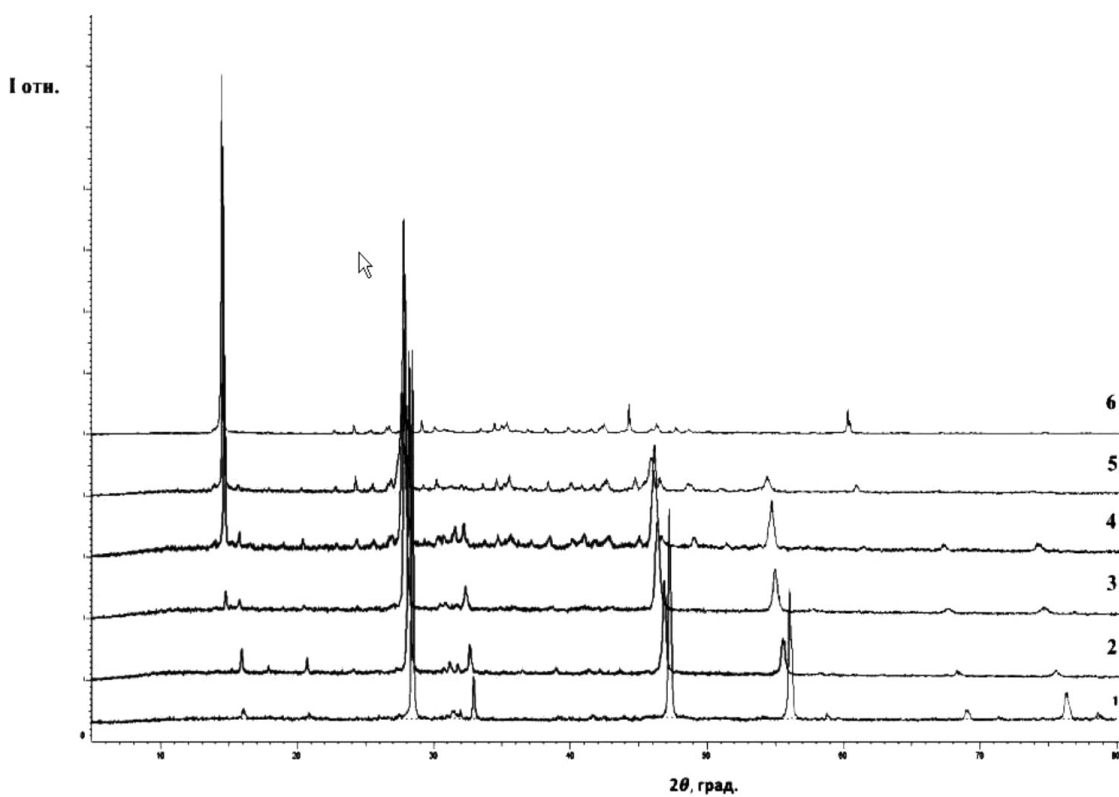


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы $Ag_2S-Cu_2SnS_3$: 1 – Cu_2SnS_3 ; 2 – 5 мол% Ag_2S ; 3 – 10 мол% Ag_2S ; 4 – 60 мол% Ag_2S ; 5 – 80 мол% Ag_2S ; 6 – Ag_2S

Таблица 3

Кристаллографические и некоторые физико-химические параметры твердых растворов $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{S})_x$

Состав	a, Å	Z	V, Å ³	d, г/см ³	H _ц , МПа
Cu_2SnS_3	5,445	4	161,43	5,02	2800
$\text{Cu}_{1,96}\text{Sn}_{0,98}\text{Ag}_{0,04}\text{S}_{2,96}$	5,452	4	162,06	5,35	2840
$\text{Cu}_{1,90}\text{Sn}_{0,95}\text{Ag}_{0,10}\text{S}_{2,90}$	5,464	4	163,13	5,44	2950
$\text{Cu}_{1,88}\text{Sn}_{0,94}\text{Ag}_{0,12}\text{S}_{2,88}$	5,485	4	165,02	5,58	3010
$\text{Cu}_{1,84}\text{Sn}_{0,92}\text{Ag}_{0,16}\text{S}_{2,82}$	5,506	4	166,92	5,66	3250
$\text{Cu}_{1,80}\text{Sn}_{0,90}\text{Ag}_{0,20}\text{S}_{2,80}$	5,564	4	172,25	5,66	3250

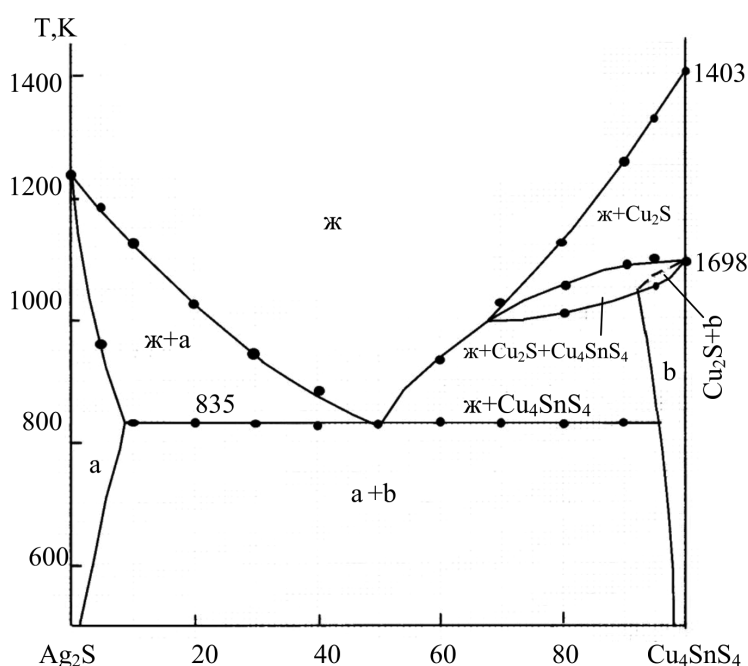


Рис. 3. T-x фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$

Установлено, что с увеличением содержания сульфида серебра Ag_2S параметр кубической кристаллической решетки β -твердых растворов увеличивается (табл. 3).

Следует отметить, что сульфид серебра Ag_2S триморфен при нормальном давлении в интервале от комнатной температуры до плавления имеет 3 полиморфные модификации α , β и γ . Однако на термограммах сплавов богатой Ag_2S тепловые эффекты, соответствующие указанным превращениям, не зафиксированы. По-видимому, это связано с выделением небольших количеств тепла эффектов не чувствительных для регистрации термографа Н.С. Курнакова марки НТР-73. Исходя из этого, фазовые превращения $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S} \leftrightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ на рис. 1 не показаны.

Так как соединение Cu_4SnS_4 плавится инконгруэнтно, разрез $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ (рис. 3)

является частично-квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$. Квазибинарность нарушается в интервале концентрации $\sim 67 \div 100$ мол.% Cu_4SnS_4 и в температурном интервале от 1000 К до температуры ликвидуса, т.е. до температуры перитектического образования соединения Cu_4SnS_4 . Поэтому в указанном интервале концентрации появляются двух ($\text{ж} + \text{Cu}_2\text{S}$) и трехфазные ($\text{ж} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$) области.

В интервале концентрации 0–67 мол.% Cu_4SnS_4 разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ сплавы совместно кристаллизуются в эвтектической точке.

Координаты эвтектической точки: 50 мол.% Ag_2S и $T = 83$ К. Растворимость на основе компонентов при комнатной температуре ограниченная и составляет 2 мол.% на основе Ag_2S (α -твердые

растворы) и 1,5 мол. % на основе Cu_4SnS_4 (β -твердые растворы).

В интервале концентрации 0–67 мол. % Cu_4SnS_4 разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ сплавы совместно кристаллизуются в эвтектической точке.

Координаты эвтектической точки: 50 мол. % Ag_2S и $T = 835$ К. Растворимость на основе компонентов при комнатной температуре ограниченная и составляет 2 мол. % на основе Ag_2S (α -твердые растворы) и 1,5 мол. % на основе Cu_4SnS_4 (β -твердые растворы).

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ и построены их T-x фазовые диаграммы. Установлено, что первая система является квазибинарной и относится к эвтектическому типу, а вторая система является частично квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$.

Заключение

1. Квазитройная система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$ изучена по разрезам $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ и построена их T-x фазовая диаграмма. Установлено, что первая система является квазибинарным сечением и относится к эвтектическому типу, а вторая – частично квазибинарным сечением.

2. Растворимость на основе исходных сульфидов при комнатной температуре ограниченная и не превышает 10 мол. %.

Список литературы

- Kim K.M., Tampo H., Shibata H., Niki S. Growth and characterization of evaporated, Cu_2SnS_3 thin films for photovoltaic applications. *Thin solid films*. 2013. Vol. 536. № 1. P. 111–114. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.119.
- Avellaneda D., Nair M.T.S., Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Thermochem. Soc.* 2010. Vol. 158. № 6. P. 346–352.
- Алферов Ж.И. Революция в области полупроводников в XX веке // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 7. С. 587–596.
- Phancendra Reddy., Ramakrishna Reddy K.T. Preparation and characterization of Cu_2SnS_3 thin films by two stage process for solar cell application. *Materials today*. 2017. Vol. 4 (14). P. 12401–12406.
- Xu Z., Bando Y., Wang W., Bai X., Golberg D. Realtime in situ HRTEM – resolved resistance switching of Ag_2S nanoscale ionic conductor. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4 (5). P. 2515–2522.
- Mostafa Shawny., Atef Shewouda., El-Shereafy., Ibrahim Ahmed Ibrahim. Synthesis characterization and performance of Cu_2SnS_3 for solar cell application. *Intern. J. Scientific and Engin. Reselurch*. 2015. № 7. P. 1447–1453.
- Sharma R.C., Chane Y.A., The AgS (silver-sulfur) system. *Bull. Alloys Phase diagrams*. 1986. Vol. 7. № 3. P. 263–269.
- Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. Artificial; silver sulfide Ag_2S : crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 83. P. 35–47.
- Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Churkin A.V., Rempel A.A. Hightemperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarsecrystalline acantite $\alpha-\text{Ag}_2\text{S}$ and argentite $\beta-\text{Ag}_2\text{S}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. № 6. P. 4617–4626.
- Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А. Синтез нанокристаллов сульфида серебра // *Неорган. Матер.* 2015. Т. 51. № 8. С. 759–766.
- Delgado G.E., Mora A.Y., Marcano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnS_3 from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.* 2003. Vol. 38. P. 1949–1955. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.09.017.
- Alias M.F.A., Naji I.S., Taher B.Y., Al-Douri A.A.J. Synthesis Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 nanopowder and studying the composition, structural and morphological properties. *J. Non-Oxide Glasses*. 2016. Vol. 8. № 4. P. 93–97.
- Onoda M., Chen X.A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 . *Mater. Res. Bull.* 2000. Vol. 35. № 8. P.1563–1570. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00347-0.
- Florian Oliva., Laia Arqués., Laura Acebo., Maxim Guc., Yudania Sánchez., Xavier Alcobé., Alejandro Pérez-Rodríguez., Edgardo Saucedo., Victor Izquierdo-Roca. Characterization of Cu_2SnS_3 , polymorphism and its impact on optoelectronic properties. *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 45. № 5. P. 23863–23871.
- Yusuke Matsumoto., Atsushi Munemura., Naoya Lihora. Preparation of monoclinic Cu_2SnS_3 , single crystal by chemical vapor transport with iodine. *Materials Letters*. 2016. Vol. 170. № 1. P. 154–160.
- Khanafar W., River J., Flahaut J. Etude du ternaire $\text{Cu}_2\text{Sn}-\text{S}$. Diagrammes dequilibre des systemes $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ et $\text{Cu}_4\text{S}-\text{SnS}_2$. Etude cristallographique composés Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$, et $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Bull. Soc. chim. France*. 1974. № 12. P. 267–276.
- Giaccherini A., Montegrossi G., Francesco Di Benedetto. Stability of naturally relevant ternary phases in the $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{S}$ system in contact with an aqueous solution. *J. Materials*. 2016. № 6. P. 79–85. DOI:10.3390/min6030079 wdp/ com/ journal/minerals.
- Mehdi A., Mohammed M., Xosein F. Preparation and characterization Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Iorsience*, 2012. Vol. 85. № 1. P. 1–2.
- Hao Guan., Honglie Shen., Chao Gao., Xiancong He. Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *J. Mater. Science Materials in Electronics*. 2012. Vol. 24. № 5. P. 120–124.
- Kamalanathan M., Hussain Shamima, Gopalakrishnan R., Vishista K. Influence of solvents on solvothermal synthesis of Cu_2SnS_3 nanoparticles with enhanced optical photoconductivity and electrical properties. *Materials Technology Advanced Performance Materials* 2018. Vol. 33. № 2. P. 72–78.
- Рзагулиев В.А., Керимли О.Ш., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Алиев О.М., Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019. Т. 21. № 4. С. 544–551. DOI: 10/17308/komf.2019. 21/2365.
- 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 – ternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$. In: *Proc. XXI Intern. Conf. st Petersburg*. 2019. P. 20–21.
- Пушаревский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформ. Марк», 2000. 292 с.
- Менсон Г., Стиял Г. Интерпретация порошковатых рентгенограмм. М.: Мир, 1982. 324 с.