

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546(561.722.682.22)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

## Поверхность ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$

И. Б. Бахтиярлы, Р. Дж. Курбанова, Ш. С. Абдуллаева✉, З. М. Мухтарова, Ф. М. Маммадова

Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

### Аннотация

Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  была построена по результатам проведенных экспериментальных исследований по квазибинарным и неквазибинарным сечениям, а также по данным о двойных системах, составляющих тройную систему. Каждое сечение в отдельности (шесть квазибинарных и четыре неквазибинарных) было исследовано комплексными методами физико-химического анализа: дифференциально термического, рентгенофазового и микроструктурного.

Установлено, что в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  имеется шесть полей первичной кристаллизации отдельных фаз, 11 кривых моновариантного равновесия, по которым происходит совместная кристаллизация двух фаз. Экстраполяцией направления кривых моновариантного равновесия получены точки невариантного равновесия.

Тройная система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  характеризуется 17 точками невариантного равновесия, из них  $E_1-E_5$  являются точками тройной эвтектики.

Диаграмма проекции поверхности ликвидуса характеризуется тремя полями кристаллизации исходных компонентов ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ), четырьмя полями двойных соединений и одним полем сложного соединения ( $\text{CuFeIn}_2\text{S}_6$ ).

Так как для квазибинарного разреза  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$  наблюдается полная растворимость исходных компонентов в жидком и твердом состояниях, поля первичной кристаллизации  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  отсутствуют, их заменяет неограниченный твердый раствор на основе этих компонентов.

В тройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  самыми обширными являются поля первичной кристаллизации  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  и  $\text{CuInS}_2$ . Приведены реакции моновариантных равновесий.

**Ключевые слова:** система, квазитройная, эвтектика, разрез, ликвидус, сечение

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/15/1.

**Для цитирования:** Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Абдуллаева Ш. С., Мухтарова З. М., Маммадова Ф. М. Поверхность ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

**For citation:** Bakhtiyarly I. B., Kurbanova R. J., Abdullaeva Sh. S., Mukhtarova Z. M., Mammadova F. M. Liquidus surface of the quasiternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

✉ Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, e mail: sehri.abdullayeva.83@mail.ru

© Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Абдуллаева Ш. С., Мухтарова З. М., Маммадова Ф. М., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Квазитройная система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  является объектом исследования настоящей работы.

Система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  образована бинарными соединениями, плавящимися конгруэнтно [1–5]. Соединение  $\text{Cu}_2\text{S}$  существует в виде трех модификаций: до 376 К стабильна низкотемпературная модификация  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ ; в интервале температур 376–708 К существует форма  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  гексагональной сингонии; выше 708 К –  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  с ГЦК структурой, плавится при 1402 К [6–8].

Соединение  $\text{In}_2\text{S}_3$  также существует в нескольких структурных модификациях и относится к полупроводниковым материалам типа  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ . Это соединение является широкозонным полупроводником. В последнее годы к нему привлечено внимание исследователей как к материалу «окна» в тонкопленочных фотовольтаических приборах с целью замещения  $\text{CdS}$ . Используется оно в оптоэлектронике для создания фоточувствительных гетероструктур, микроэлектронике, солнечной энергетике как материал, обладающий рядом уникальных свойств [9, 10].

Сульфиды железа в основном встречаются в виде природных соединений. Они на протяжении многих лет вызывают большой интерес исследователей, так как обладают разнообразием кристаллических структур и фазовых превращений, а также необычными электрическими и магнитными свойствами [11]. В них наблюдаются фазовые переходы типа металл-изолятор, переходы в сверхпроводящее состояние и др.  $\text{FeS}$  используется в некоторых областях техники, и еще одним развивающимся приложением является замена кремния в солнечной фотоэлектрической промышленности [12].

В связи с этим изучение закономерностей физико-химического взаимодействия и фазообразования, происходящими между указанными халькогенидами, имеет особые научный и практический интерес и позволяет разработать новые многофункциональные материалы на их основе.

В литературе имеется множество работ, посвященных бинарным халькогенидным соединениям –  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  [13–15], которые были необходимы при обсуждении полученных результатов в настоящей работе.

Следует отметить, что сведения по изучению тройной системы в литературе отсутствуют. Однако имеются литературные данные об изучении двух квазибинарных разрезов ( $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ –

$\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeS}$  [16–18]). Нами был исследован разрез  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeS}$  [21].

Цель работы заключается в построении проекции поверхности ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ : в установлении положения полей первичной кристаллизации фаз в системе, составлении уравнений невариантных фазовых превращений, определении характера взаимодействий в подчиненных треугольниках.

## 2. Экспериментальная часть

Для выполнения экспериментальной части при изучении системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  нами был использован комплекс методов физико-химического анализа: дифференциально-термический (ДТА), микроструктурный (МСА), рентгенофазовый (РФА), а также измерение микротвердости и определение плотности [21]. ДТА изучали с помощью прибора марки Jupiter STA 449 F3 (фирмы NETZSCH, Германия) в системе синхронтермического анализа. Точность определения термических эффектов составляла 0.10–0.15 К/град. РФА образцов проводился на рентгенодифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, Германия). Микротвердость фаз в сплавах измеряли по известной методике [19] на приборе ПМТ-3. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 0.01–0.02 Н. Исследования микроструктуры осуществляли на металлографическом микроскопе МИМ-8. Плотность определяли при температуре 300 К пикнометрическим методом (наполнитель – толуол).

Синтез образцов проводили из элементов (железо восстановленное, индий марки In – 000, медь чистоты – 99.999 %, сера о.с.ч. – 99.9999 %) в вакуированных до 1.33 Па и запаянных кварцевых ампулах длиной 15–18 см диаметром 1.5 см прямым ампульным методом в одностепенной печи с применением перемешивания образцов. Перед загрузкой в электрическую печь ампулы нагревали до 800 К, затем их с образцами постепенно погружали в печь, поднимая температуру на 50–70 °С выше температуры плавления. Расплав выдерживали при этой температуре в течение 7 часов. Процесс повторялся несколько раз. Затем ампулу закаляли в ледяной воде. Далее слиток был подвергнут гомогенизирующему отжигу. Гомогенизирующий отжиг проводили при температуре 900 К в течение 200 ч.

## 3. Результаты и их обсуждение

Для более полного понимания процессов, протекающих в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-$

$\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS, мы исследовали следующие квазибинарные и неквазибинарные сечения:  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ –FeS квазибинарные;  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.17}$ ,  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{7.5FeS})_{0.50}$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.84}$ ,  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.84}$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ – $(\text{7.5 FeS})_{0.350}(\text{3 In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  неквазибинарные.

Из изученных разрезов только в разрезе  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  была обнаружена сложная фаза – соединение состава  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ , которое участвует в триангуляции квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS. Ниже приводится краткое описание изученных разрезов квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS.

**Разрез  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**  является квазибинарным сечением тройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS. Обнаружено соединение состава  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  при соотношении компонентом 1:1, которое плавится конгруэнтно при температуре 1365 К. Координаты эвтектических точек – 31 мол. % и 68 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при температурах 1240 и 1290 К соответственно.

На основе исходных компонентов и соединения состава  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  имеет место растворимость. Уточнены границы твердых растворов и установлено, что образующиеся твердые растворы на основе модификаций соединения  $\text{CuInS}_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), доходят до 12 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при 300 К, и 20 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при 1175 К [20].

**Разрез  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$**  является квазибинарным сечением тройной системы. Фазовая диаграмма ее относится к простому эвтектическому типу. Состав эвтектики отвечает 55 мол. %  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  при температуре 1200 К. Растворимость на основе  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при 900 К составляет 13 мол. %  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ , а при 1200 К – 20 мол. %  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ .

**Разрез  $\text{CuInS}_2$ –FeS** является квазибинарным сечением [21] тройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS. Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  модификации соединения  $\text{CuInS}_2$ . Под влиянием FeS температура фазового перехода  $\gamma\text{CuInS}_2 \leftrightarrow \beta\text{CuInS}_2$  уменьшается и относится к эвтектоидному типу. Кристаллизация сплавов заканчивается при 1130 К и 50 мол. % по реакции  $ж (e) \leftrightarrow \alpha + \text{FeS}$ .

Выявлено, что в растворимость доходит до 12 мол. % FeS при комнатной температуре (300 К) [21].

**Разрез  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**  – квазибинарный. На основе исходных компонентов  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  наблюдается их полная растворимость в жид-

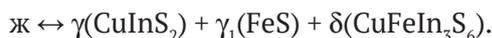
ком и твердом состоянии. Ликвидус разреза состоит из одной кривой первичной кристаллизации  $\sigma$ -твердого раствора. Ниже линии солидуса непрерывный ряд  $\sigma$ -твердого раствора затвердевает.

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами авторов, исследовавших систему  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  [16].

**Разрез  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**  – квазибинарный эвтектического типа. Совместная кристаллизация ветвей твердых растворов на основе исходных компонентов происходит при составе 42 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при температуре 1150 К. Растворимость на основе  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при комнатной температуре составляет 3 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , а на основе  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  – 5 мол. %.

**Разрез  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS** является квазибинарным сечением тройной системы с простой эвтектикой. Совместная кристаллизация исходных компонентов заканчивается при температуре 1100 К и имеет состав 30 мол. % FeS. Имеется растворимость на основе обоих компонентов.

**Разрез  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{7.5FeS})_{0.50}$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.84}$  (e6–e2)** является неквазибинарным сечением (рис. 1). Это сечение тройной системы пересекает поля подчиненных тройных систем  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CuInS}_2$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ;  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ – $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Поэтому его фазовая диаграмма состоит из пяти самостоятельных частей. Ликвидус разреза представляет собой четыре ветви первичного выделения  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$ ,  $\delta$ -фаз. Часть разреза в интервале концентрации 0–61 мол. %  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{7.5FeS})_{0.50}$  проходит через подчиненную тройную систему  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CuInS}_2$ –FeS. В этой части разреза имеется одно тройное эвтектическое ( $E_3$ ) равновесие при 990 К. Вторая часть разреза пересекает вторичную тройную систему  $\text{CuInS}_2$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS в интервале 61–79 мол. %  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.84}$ , где образуется невариантная эвтектическая реакция:



В третьей части разреза кристаллизация сплавов заканчивается затвердеванием тройной эвтектики в точке  $E_2$  при 1100 К (рис. 2).

**Разрез  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ – $(\text{7.5FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  (c–d)**. Для изучения процессов, протекающих в составных треугольниках:  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CuInS}_2$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ –FeS, а также установления состава и температуры тройных невариантных точек изучено взаимодействие в разре-

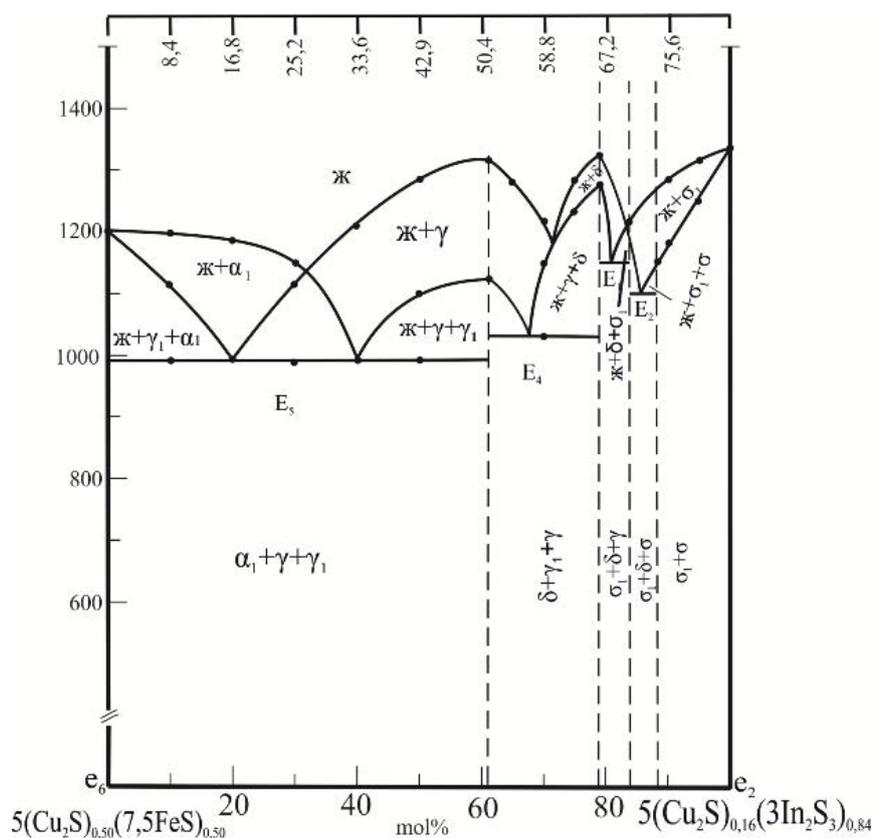


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}7.5(\text{FeS})_{0.50} - 5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.84}$

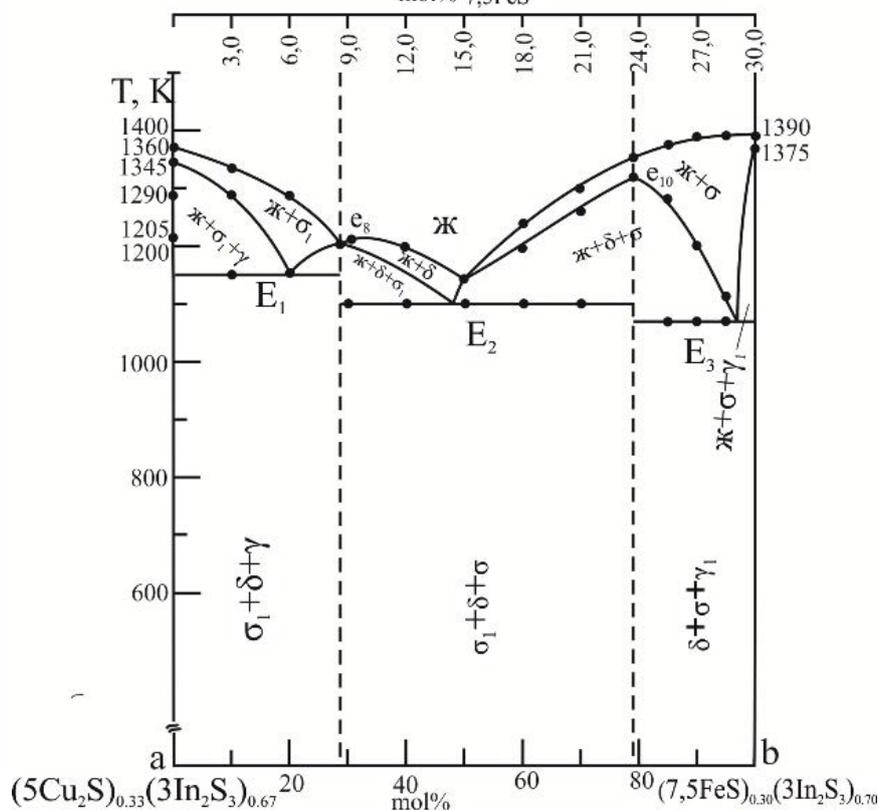


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.33}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.67} - 5(\text{FeS})_{0.30}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.70}$

зе  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650} - (7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ . Разрез – неквазибинарный, пересекает две обширные области первичной кристаллизации. Его ликвидус изображается двумя кривыми первичной кристаллизации компонентов  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  и  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ . Часть разреза в интервале концентрации 0–68 мол. %  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  проходит через тройную систему  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuInS}_2-\text{FeS}$ . В этой части разреза имеется одно тройное эвтектическое равновесие  $E_5$  при 990 К. Вторая часть разреза в интервале концентраций 68÷84 мол. %  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  проходит через тройную систему  $\text{CuInS}_2-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$ , где равновесие заканчивается при температуре 1030 К в тройной эвтектике  $E_4$ . Третья часть разреза пересекает тройную систему  $\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$  в интервале концентрации 84–0 мол. %  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ . Здесь также имеет место одно тройное эвтектическое равновесие  $E_3$ .

В зависимости от концентрации ниже линии солидуса разрез представляет собой механическую смесь трех фаз.

**Разрез  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.353}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.67} - (7.5\text{FeS})_{0.30}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.70}$  (a–b)** является неквазибинарным сечением квазитройной системы

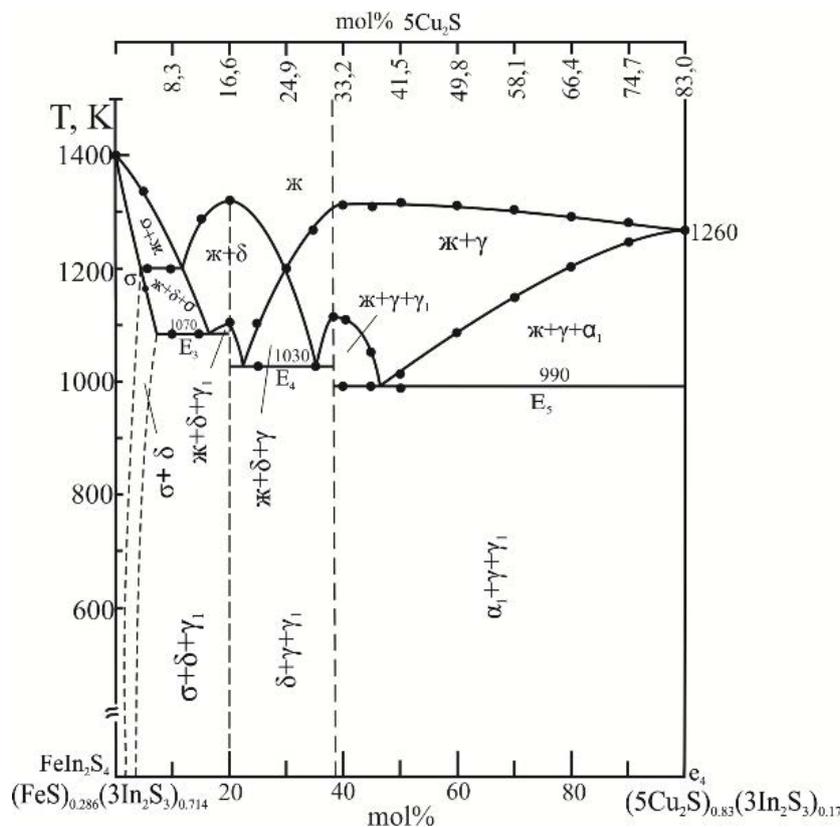
$\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ , которое пересекает три вторичных треугольника (рис. 2).

Фазовая диаграмма состоит из трех частей. Ликвидус системы, проходящий через подчиненную систему  $\text{CuInS}_2-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ , состоит из первичной кристаллизации высокотемпературной модификации  $\sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9)$ . Кристаллизация в этой части заканчивается при температуре тройной эвтектики  $E_1$  (1150 К). Ликвидус системы, проходящий через подчиненную систему  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , состоит из двух ветвей: первичной кристаллизации  $\delta$ -модификации соединения  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  и  $\sigma$ -твердого раствора на основе  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

Окончательная кристаллизация происходит при 1100 К – температуре тройной эвтектики ( $E_2$ ).

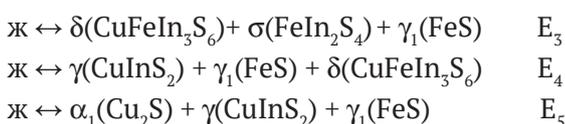
Третья часть разреза пересекает фазовый треугольник  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{FeS}$ . Здесь имеет место одна точка тройной эвтектики  $E_3$ . Ликвидус этой части состоит из ветвей первичной кристаллизации твердого раствора  $\sigma(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ .

**Разрез  $(7.5\text{FeS})_{286}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.714} - (5\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.17}$  ( $D_4-e_4$ )** является неквазибинарным сечением тройной системы. Фазовая диаграмма его состоит из трех частей (рис. 3).



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы  $(\text{FeS})_{0.286}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.714} - 5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.17}$

Ликвидус разреза состоит из кривых первичной кристаллизации  $\sigma$ -,  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз твердых растворов на основе соединения  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ ,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и твердого раствора  $\gamma$ -фазового перехода  $\text{CuInS}_2$  соответственно. В разрезе имеются три тройные эвтектические превращения  $E_3$ ,  $E_4$ ,  $E_5$ . Приводим реакции, протекающие в этих невариантных эвтектических точках, как:



### 3.1. Проекция поверхности ликвидуса

По квазибинарным разрезам (их 6), которые являются триангулирующими секущими, квазитройная система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  триангулируется на шесть подчиненных треугольников:

1.  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$
2.  $\text{CuInS}_2-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$
3.  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$
4.  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuInS}_2-\text{FeS}$
5.  $\text{CuInS}_2-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$
6.  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{FeS}$

Каждая из них может быть представлена в отдельности как самостоятельная тройная система.

Ниже приводится характер химического взаимодействия по отдельным вторичным тройным системам.

#### Система $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Квазибинарный разрез  $D_1(\text{CuIn}_5\text{S}_8)-D_4(\text{FeIn}_2\text{S}_4)$ , в котором образуется непрерывный ряд твердого раствора, не участвует в триангуляции тройной системы. Поэтому кристаллизация в системе  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$  заканчивается не в тройной невариантной точке, а в кривых  $e_1p_1$  и  $e_2e_7$  в двойной невариантной точке. Моновариантная кривая  $e_1p_1$  характеризует равновесие:



а кривая  $e_2e_7$ :



#### $\text{CuInS}_2-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$

В этом составном треугольнике происходит одно эвтектическое превращение, поэтому данная система характеризуется наличием одной невариантной точкой  $E_1$ , где протекает реакция:



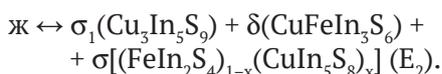
Поле кристаллизации этой системы в основном представлено областями  $\text{CuInS}_2$  (5),  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  (3),  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  (4).

В невариантной точке  $E_1$  сходятся три кривые моновариантного равновесия:  $e_3E_1$ ,  $e_8E_1$ ,  $e_9E_1$  при температуре 1150 К

#### Система $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Ликвидус этой системы представлен полями  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ ,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ,  $\sigma(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ , разделенными кривыми моновариантного равновесия  $e_8E_2$ ,  $e_7E_2$ ,  $e_{10}E_2$ .

Система характеризуется одной невариантной точкой  $E_2$ , где сходятся эти кривые моновариантного равновесия, и химическая реакция здесь протекает при температуре 1150 К:



#### Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuInS}_2-\text{FeS}$

Поверхность кристаллизации этой вторичной системы занимают поля  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{FeS}$ . В этом составном треугольнике происходит одно эвтектическое превращение  $E_5$ , и здесь протекает следующая химическая реакция:



В этой точке сходятся три кривые моновариантного равновесия  $e_4E_5$ ;  $e_6E_5$  и  $E_5e_{12}$ , которые разграничивают поля  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{FeS}$ .

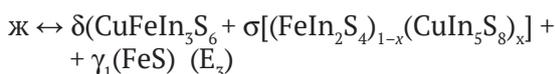
#### Система $\text{CuInS}_2-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$

В этой вторичной тройной системе протекает только одно эвтектическое превращение  $E_4$ . Сходятся в этой точке моновариантные кривые  $e_9E_4$ ,  $e_{12}E_4$ ,  $e_{11}E_4$ . В невариантной точке  $E_4$  при температуре 1030 К совместно кристаллизуются три фазы  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ,  $\text{FeS}$ .

#### Система $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{FeS}$

Поле этой вторичной системы, в основном, занято областью  $\text{FeS}$ , а также полями  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  и  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ . На трех сторонах этого треугольника протекает только эвтектическое превращение. В этом составном треугольнике имеет место одна невариантная эвтектическая точка  $E_3$  при температуре 1070 К, где сходятся три кривые моновариантного равновесия:  $e_{10}E_3$ ,  $e_{11}E_3$ ,  $e_5E_3$ .

В этом составном треугольнике протекает следующая химическая реакция:



Построение проекции поверхности ликвидуса тройной квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  (рис. 4) осуществлено на основании данных по фазовым равновесиям в двойных системах, составляющих тройную систему, и ряда экспериментально изученных внутренних раз-

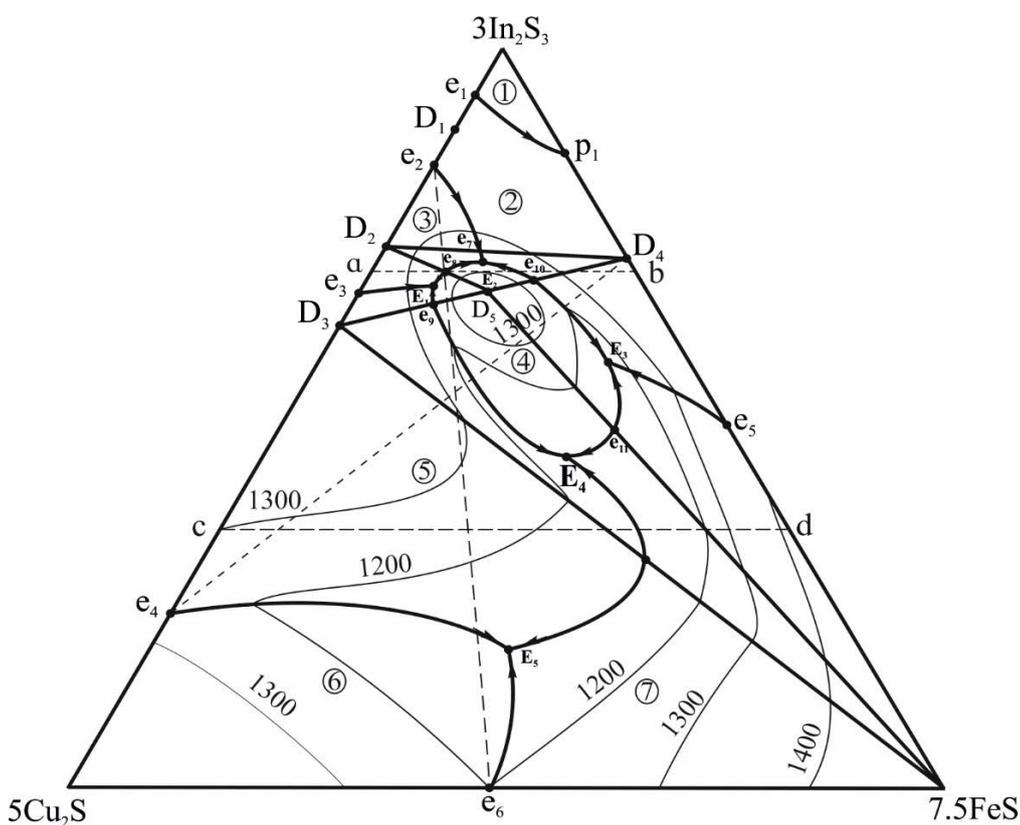


Рис. 4. Поверхность ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$

резов, краткие характеристики которых приведены выше.

Диаграмма проекции поверхности ликвидуса характеризуется тремя полями кристаллизации исходных компонентов (рис. 2). ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ), четырьмя полями двойных соединений и одним полем сложного соединения ( $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ).

Так как в квазибинарном разрезе  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$  наблюдается полная растворимость исходных компонентов в жидком и твердом состояниях, поля первичной кристаллизации  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  отсутствуют, их заменяет неограниченный твердый раствор на основе этих компонентов.

Область твердого раствора, имеющая место в разрезе  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , занимает часть кристаллизационного поля вторичных тройных систем  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9$  и  $\text{In}_2\text{S}_3-\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . В тройной системе имеются 7 полей первичной кристаллизации отдельных фаз. В тройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  самыми обширными являются поля первичной кристаллизации  $\text{Cu}_2\text{S}$  (6),  $\text{FeS}$  (7) и  $\text{CuIn}_5\text{S}_2$  (5).

Разграничивающие поля первичной кристаллизации линии моновариантных равновесий пересекаются в тройных невариантных точках (табл. 1 и 2).

#### 4. Выводы

В системе имеются 5 точек невариантного равновесия, которые являются точками тройной эвтектики, а кривых моновариантного равновесия всего девять. Температуры и составы найденных невариантных точек были сопоставлены с данными, полученными при изучении неквазибинарных разрезов, а также с термомограммами сплавов вблизи предполагаемых точек.

Таким образом, впервые была построена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . В ней установлены области первичной кристаллизации фаз, а также координаты всех не- и моновариантных равновесий.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Tomashik V. Cu–In–S (Copper – Indium – Sulfur). *Non-Ferrous Metal Systems*. 2006;V11C1(1): 1–19. [https://doi.org/10.1007/10915981\\_24](https://doi.org/10.1007/10915981_24)

**Таблица 1.** Нонвариантные реакции в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ 

Символы	Равновесия	Составы, %			T, К
		5Cu <sub>2</sub> S	3In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7.5FeS	
e <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \beta(\text{In}_2\text{S}_3) + \sigma(\text{D}_1)(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$	7.00	93.00	–	1340
e <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{D}_1)(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	16.00	84.00	–	1330
e <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	33.00	67.00	–	1345
e <sub>4</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	77.00	23.00	–	1260
e <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4) + \gamma_1(\text{FeS})$	–	51.00	49.00	1375
e <sub>6</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma_1(\text{FeS})$	52.00	–	48.00	1200
e <sub>7</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4)$	15.50	72.50	12.00	1150
e <sub>8</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	22.00	70.00	8.00	1200
e <sub>9</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	25.50	66.00	8.500	1285
e <sub>10</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4)$	12.00	69.00	19.00	1290
e <sub>11</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma_1(\text{FeS})$	12.50	46.50	41.00	1100
e <sub>12</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	18.50	31.50	50.00	1130
E <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	24.00	68.00	8.00	1150
E <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma((\text{D}_4)_{1-x}(\text{D}_1)_x)$	16.00	71.50	12.50	1100
E <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma((\text{D}_4)_{1-x}(\text{D}_1)_x) + \gamma_1(\text{FeS})$	7.00	58.00	35.00	1070
E <sub>4</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS}) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	17.50	45.00	37.50	1030
E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	38.50	18.50	43.00	1090

**Таблица 2.** Моновариантные реакции в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ 

Символы	Равновесия	T, К
e <sub>2</sub> e <sub>7</sub> E <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	1330–1150–1100
e <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \gamma(\text{CuInS}_2)$	1345–1150
E <sub>1</sub> e <sub>8</sub> E <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	1150–1200–1100
E <sub>1</sub> e <sub>9</sub> E <sub>4</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma(\text{CuInS}_2)$	1150–1285–1030
E <sub>4</sub> e <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	1030–1130–1090
e <sub>4</sub> E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S})$	1260–1090
e <sub>6</sub> E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma_1(\text{FeS})$	1200–1090
E <sub>4</sub> e <sub>11</sub> E <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma_1(\text{FeS})$	1030–1100–1070
e <sub>5</sub> E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \gamma_1(\text{FeS})$	1375–1070
E <sub>2</sub> e <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	1100–1315–1070
e <sub>1</sub> p <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \beta(\text{In}_2\text{S}_3) + \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$	1340–1305
e <sub>2</sub> e <sub>7</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	1330–1150

2. Binsma J. J. M., Giling L. J., Bloem J. Phase relations in the system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ . *Journal of Crystal Growth*. 1980;50(2): 429–436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)

3. Рустамов П. Г., Бабаева П. К., Аллазов М. Р. Диаграмма состояния разреза  $\text{FeS}-\text{In}_2\text{S}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 1979;24(8): 2208–2211.

4. Raghavan V. Fe-In-S (Iron – Indium - Sulfur). *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(3): 270. <https://doi.org/10.1361/105497198770342337>

5. Manual G. J., Patino F., Salinas E. Medición del contenido calórico de la mata de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ ) usando un calorímetro de gota. *Revista de la Sociedad Química de Mexico*. 2001;45(1): 13–16. Режим

доступа: [https://www.researchgate.net/publication/26465784\\_Medicion\\_del\\_contenido\\_calorico\\_de\\_la\\_mata\\_de\\_cobre\\_Cu2S-FeS\\_usando\\_un\\_calorimetro\\_de\\_gota](https://www.researchgate.net/publication/26465784_Medicion_del_contenido_calorico_de_la_mata_de_cobre_Cu2S-FeS_usando_un_calorimetro_de_gota)

6. Patil M., Sharma D., Dive A., Mahajan S., Sharma R. Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>S thin film deposited by chemical bath deposition method. *Procedia Manufacturing*. 2018;20: 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.075>

7. Li S., Wang H., Xu W., Si H., Tao X., Lou S., et al. Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu<sub>2</sub>S nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;330(2): 483–487. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.062>

8. Kozer V. R., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the quasi-ternary system Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009;2(1/2): 102–107. <https://doi.org/10.30970/cma2.0087>

9. Gorai S., Guha P., Ganguli D., Chaudhuri S. Chemical synthesis of β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> powder and its optical characterization. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;82(320): 974–979. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.013>

10. Боднар И. В., Полубок В. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. Фотоэлектрохимические ячейки на монокристаллах In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. ФТП. 2003;37(11): 1346–1348. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5403>

11. Mitsui H., Sasaki T., Oikawa K., Ishida K. Phase equilibria in FeS–XS and MnS–XS (X=Ti, Nb and V) systems. *ISIJ International*. 2009;49(7): 936–941. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.936>

12. Terranova U., de Leeuw N. H. Phase stability and thermodynamic properties of FeS polymorphs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;111: 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.07.033>

13. Thomere A., Guillot-Deudon C., Caldes M. T., Bodeux R., Barreau N., Jobic S., Lafond A. Chemical crystallographic investigation on Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ternary system. *Thin Solid Films*. 2018;665: 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.09.003>

14. Hurman Eric R. Activities in CuS-FeS-SnS melts at 1200. *Metallurgical Transactions B*. 1993;24(2): 301–308. <https://doi.org/10.1007/bf02659132>

15. Womes M., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Aubertin F., Gonser U. Characterization of the single phase region with spinel structure in the ternary system In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS-FeS<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;97(2): 249–256. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90032-q](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90032-q)

16. Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р. Дослідження систем типу Cu(Ag)In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Науковий вісник Волинського національного університету ім. Лесі Українки: Хімічні науки. 2009;24: 3–8.

17. Мирзоева Р. Дж., Шихалибейли Ш. Ш., Аллазов М. Р. Исследование полупроводниковой системы

CuInS<sub>2</sub>-FeS. Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. Материалы VII Всероссийской конференции, 10–13 ноября 2015, Воронеж. Научная книга; 2015. с. 371.

18. Trukhanov S. V., Bodnar I. V., Zhafar M. A. Magnetic and electrical properties of (FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>x</sub> solid solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015;379: 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.120>

19. Глазов В. М., Вигодорович В. К. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Металлургия; 1969. 248с.

20. Abdullayeva Sh. S., Mammadov F. M., Bakhtiyarly İ. B. Quasi-binary section CuInS<sub>2</sub>-FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(1): 100–105. <https://doi.org/10.1134/s0036023619110020>

21. Bakhtiyarly I. B., Abdullayeva Sh. S., Gurbanova R. J., Mammadova F. M., Guseynova Sh. B. Study of interactions in the CuInS<sub>2</sub>-FeS system. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(8): 1281–1284. <https://doi.org/10.1134/s1070363219080188>

### Информация об авторах

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглы, д. х. н., профессор, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [ibakhtiyarli@mail.ru](mailto:ibakhtiyarli@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>.

Курбанова Руксана Джалал кызы, д. фил. (по химии), доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6467-0079>.

Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, аспирант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [sehri.abdullayeva.83@mail.ru](mailto:sehri.abdullayeva.83@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1723-2783>.

Мухтарова Зияфат Мамед кызы, д. фил. (по химии), доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [ziyafatmukhtarova@mail.ru](mailto:ziyafatmukhtarova@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1222-969X>.

Маммадова Фатмаханум Мамед, н. с., Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [Fatma.mammadova.1959@mail.ru](mailto:Fatma.mammadova.1959@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8848-1018>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 03.09.2020; одобрена после рецензирования 15.12.2020; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.