

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 (Cu_2S , In_2S_3 , 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 CuIn_5S_8 , FeIn_2S_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 Cu_2S , FeS и 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 Cu_2S 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 In_2S_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 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. 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 – Cu_2S , FeS , In_2S_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 (CuIn_5S_8 –

FeIn_2S_4 , CuInS_2 – FeS [16–18]). Нами был исследован разрез CuInS_2 – 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 $\text{Cu}_2\text{S}-$

In_2S_3 –FeS, мы исследовали следующие квазибинарные и неквазибинарные сечения: CuInS_2 – FeIn_2S_4 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS, CuInS_2 –FeS квазибинарные; FeIn_2S_4 – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.17}$, $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.50}$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$, $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$ – FeIn_2S_4 , $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$ – $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$ неквазибинарные.

Из изученных разрезов только в разрезе CuInS_2 – FeIn_2S_4 была обнаружена сложная фаза – соединение состава $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, которое участвует в триангуляции квазитройной системы Cu_2S – In_2S_3 –FeS. Ниже приводится краткое описание изученных разрезов квазитройной системы Cu_2S – In_2S_3 –FeS.

Разрез CuInS_2 – FeIn_2S_4 является квазибинарным сечением тройной системы Cu_2S – In_2S_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. % FeIn_2S_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 CuInS_2 (α , β , γ), доходят до 12 мол. % FeIn_2S_4 при 300 К, и 20 мол. % FeIn_2S_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 CuInS_2 –FeS является квазибинарным сечением [21] тройной системы Cu_2S – In_2S_3 –FeS. Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации α , β , γ модификации соединения 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 CuIn_5S_8 – FeIn_2S_4 – квазибинарный. На основе исходных компонентов CuIn_5S_8 и FeIn_2S_4 наблюдается их полная растворимость в жид-

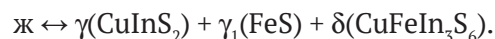
ком и твердом состоянии. Ликвидус разреза состоит из одной кривой первичной кристаллизации σ -твердого раствора. Ниже линии солидуса непрерывный ряд σ -твердого раствора затвердевает.

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами авторов, исследовавших систему CuIn_5S_8 – FeIn_2S_4 [16].

Разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 – квазибинарный эвтектического типа. Совместная кристаллизация ветвей твердых растворов на основе исходных компонентов происходит при составе 42 мол. % FeIn_2S_4 при температуре 1150 К. Растворимость на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при комнатной температуре составляет 3 мол. % FeIn_2S_4 , а на основе FeIn_2S_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 $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.50}$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$ (e6–e2) является неквазибинарным сечением (рис. 1). Это сечение тройной системы пересекает поля подчиненных тройных систем Cu_2S – CuInS_2 –FeS, CuInS_2 – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS, CuInS_2 – $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$; $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ – FeIn_2S_4 и CuInS_2 – FeIn_2S_4 – CuIn_5S_8 . Поэтому его фазовая диаграмма состоит из пяти самостоятельных частей. Ликвидус разреза представляет собой четыре ветви первичного выделения α , γ , σ , δ -фаз. Часть разреза в интервале концентрации 0–61 мол. % $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.50}$ проходит через подчиненную тройную систему Cu_2S – CuInS_2 –FeS. В этой части разреза имеется одно тройное эвтектическое (E_3) равновесие при 990 К. Вторая часть разреза пересекает вторичную тройную систему CuInS_2 – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS в интервале 61–79 мол. % $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$, 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 $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$ – $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$ (c–d). Для изучения процессов, протекающих в составных треугольниках: Cu_2S – CuInS_2 –FeS, CuInS_2 – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS, $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ – FeIn_2S_4 –FeS, а также установления состава и температуры тройных невариантных точек изучено взаимодействие в разре-

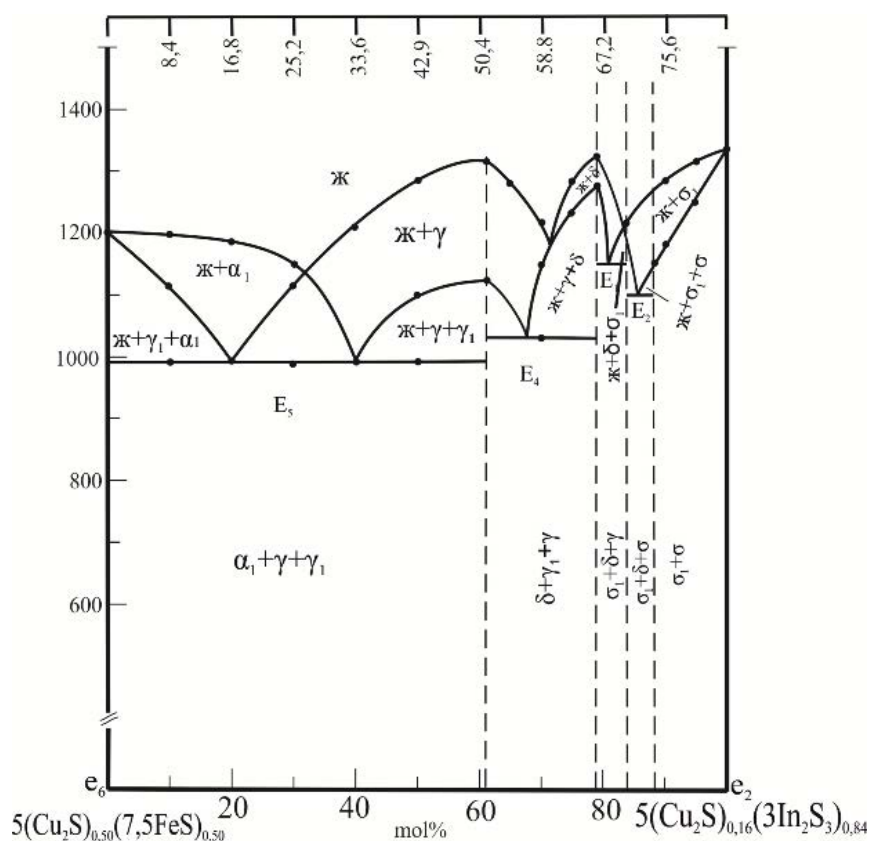


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}7.5(\text{FeS})_{0.50}-5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.84}$

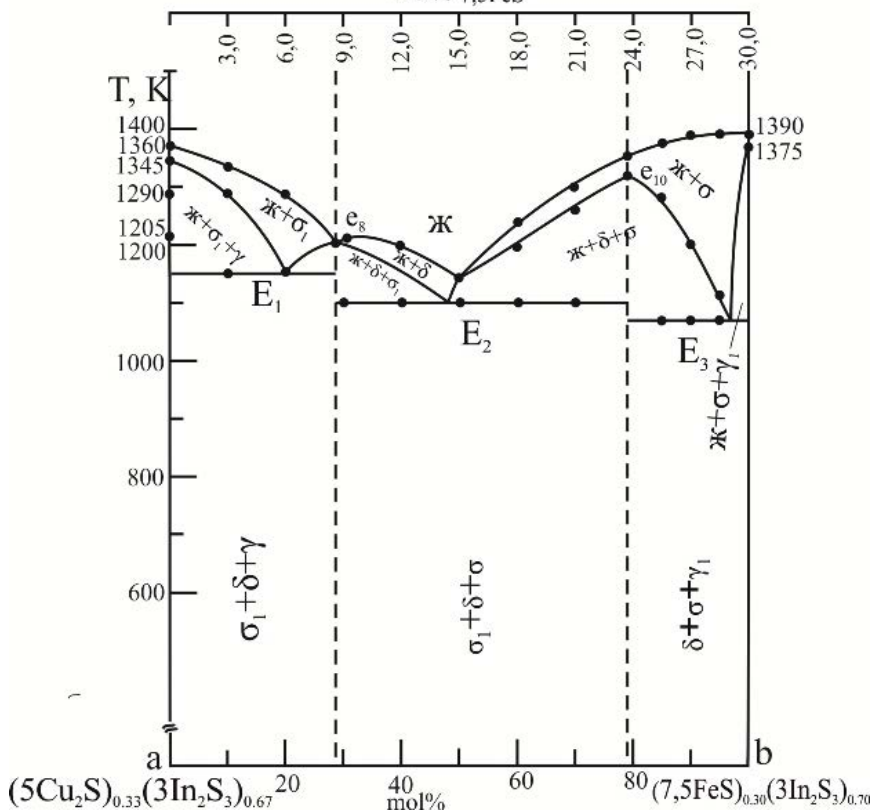


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.33}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.67}-5(\text{FeS})_{0.30}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.70}$

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 δ -модификации соединения $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ и σ -твердого раствора на основе FeIn_2S_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).

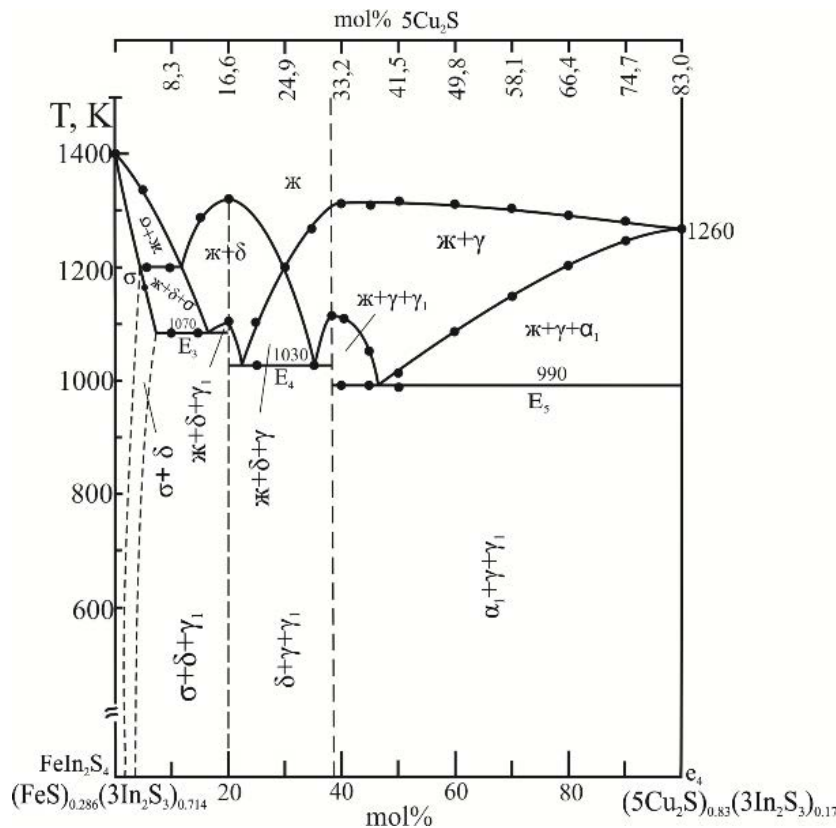
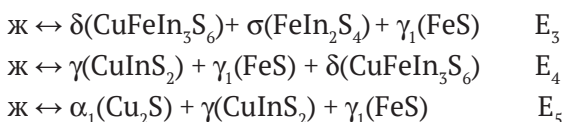


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $(\text{FeS})_{0.286}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.714} - 5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.17}$

Ликвидус разреза состоит из кривых первичной кристаллизации σ -, δ - и γ -фаз твердых растворов на основе соединения $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$, FeIn_2S_4 и твердого раствора γ -фазового перехода 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:



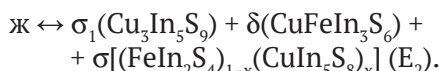
Поле кристаллизации этой системы в основном представлено областями CuInS_2 (5), $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ (3), $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ (4).

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 Cu_2S , CuInS_2 , 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 Cu_2S , CuInS_2 и FeS .

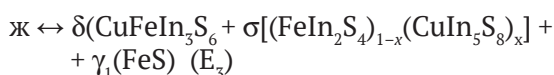
Система $\text{CuInS}_2-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$

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 CuInS_2 , $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, FeS .

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

Поле этой вторичной системы, в основном, занято областью 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-

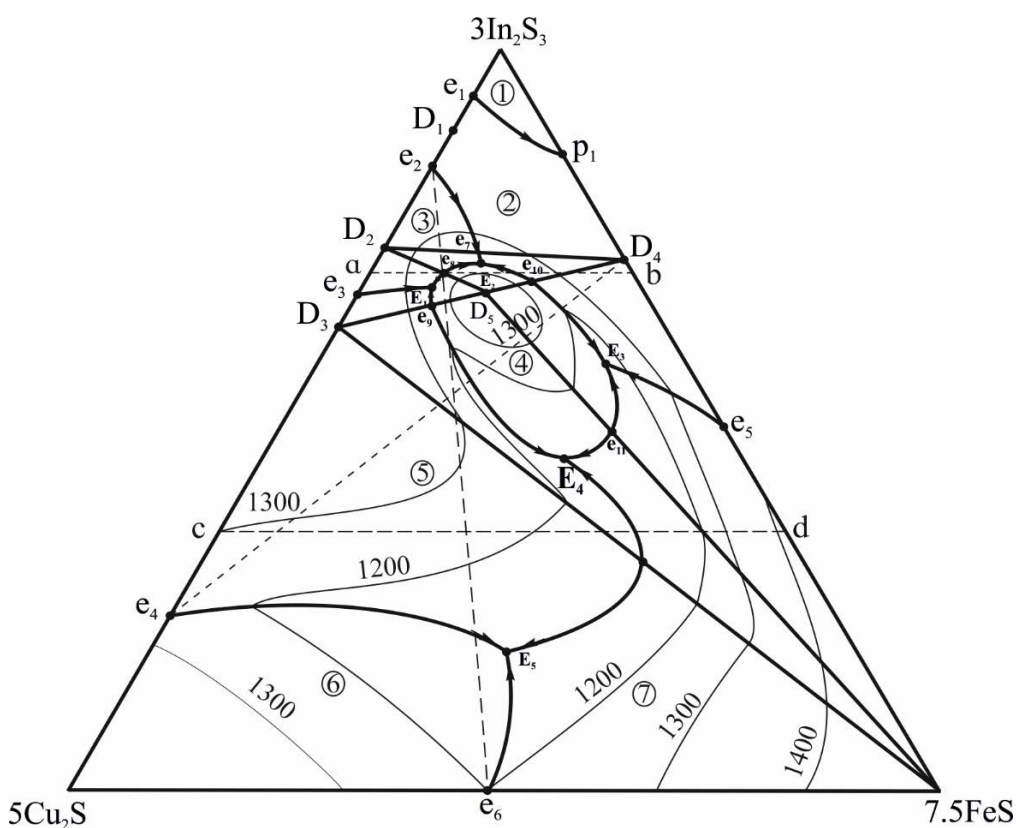


Рис. 4. Поверхность ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$

резов, краткие характеристики которых приведены выше.

Диаграмма проекции поверхности ликвидуса характеризуется тремя полями кристаллизации исходных компонентов (рис. 2). (Cu_2S , In_2S_3 , 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 CuIn_5S_8 и FeIn_2S_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 Cu_2S (6), FeS (7) и CuInS_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

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 ₂ S	3In ₂ S ₃	7.5FeS	
e ₁	$\text{ж} \leftrightarrow \beta(\text{In}_2\text{S}_3) + \sigma(\text{D}_1)(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$	7.00	93.00	–	1340
e ₂	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{D}_1)(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	16.00	84.00	–	1330
e ₃	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	33.00	67.00	–	1345
e ₄	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	77.00	23.00	–	1260
e ₅	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4) + \gamma_1(\text{FeS})$	–	51.00	49.00	1375
e ₆	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma_1(\text{FeS})$	52.00	–	48.00	1200
e ₇	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4)$	15.50	72.50	12.00	1150
e ₈	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	22.00	70.00	8.00	1200
e ₉	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	25.50	66.00	8.500	1285
e ₁₀	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4)$	12.00	69.00	19.00	1290
e ₁₁	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma_1(\text{FeS})$	12.50	46.50	41.00	1100
e ₁₂	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	18.50	31.50	50.00	1130
E ₁	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	24.00	68.00	8.00	1150
E ₂	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma(\text{D}_4)_{1-x}(\text{D}_1)_x$	16.00	71.50	12.50	1100
E ₃	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma(\text{D}_4)_{1-x}(\text{D}_1)_x + \gamma_1(\text{FeS})$	7.00	58.00	35.00	1070
E ₄	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS}) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	17.50	45.00	37.50	1030
E ₅	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	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 ₂ e ₇ E ₂	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	1330–1150–1100
e ₃ E ₁	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \gamma(\text{CuInS}_2)$	1345–1150
E ₁ e ₈ E ₂	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	1150–1200–1100
E ₁ e ₉ E ₄	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma(\text{CuInS}_2)$	1150–1285–1030
E ₄ e ₁₂ E ₅	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	1030–1130–1090
e ₄ E ₅	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S})$	1260–1090
e ₆ E ₅	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma_1(\text{FeS})$	1200–1090
E ₄ e ₁₁ E ₃	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma_1(\text{FeS})$	1030–1100–1070
e ₅ E ₃	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \gamma_1(\text{FeS})$	1375–1070
E ₂ e ₁₀ E ₃	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	1100–1315–1070
e ₁ p ₁	$\text{ж} \leftrightarrow \beta(\text{In}_2\text{S}_3) + \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$	1340–1305
e ₂ e ₇	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	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

6. Patil M., Sharma D., Dive A., Mahajan S., Sharma R. Synthesis and characterization of Cu₂S 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 Cu₂S 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 Cu₂S-In₂S₃-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-In₂S₃ 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 In₂S₃. 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 Cu₂S-In₂S₃-Ga₂S₃ 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 In₂S₃-FeS-FeS₂. *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)In₂S₃ – FeIn₂S₄. 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

CuInS₂-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 (FeIn₂S₄)_{1-x}(CuIn₅S₈)_x 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 CuInS₂-FeIn₂S₄. *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 CuInS₂-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. 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. 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. 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. 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.