



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546(561.722.682.22)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

Квазибинарный разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4

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

Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

Аннотация

Разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 изучен методами физико-химического анализа: дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) и методом измерения микротвердости. По результатам полученных данных была построена фазовая диаграмма разреза $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 тройной системы Cu_2S – In_2S_3 – FeS . Установлено, что разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 является квазибинарным сечением тройной Cu_2S – In_2S_3 – FeS системы и относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе обоих исходных компонентов. Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз σ_1 (твердый раствор на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$) и σ (твердый раствор на основе FeIn_2S_4). Эвтектическая точка имеет координаты: температуру 1150 К и состав 42 мол. % FeIn_2S_4 . Область твердых растворов на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ простирается до 3 мол. % FeIn_2S_4 , область твердых растворов на основе FeIn_2S_4 простирается до 5 мол. % $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при комнатной температуре.

Ключевые слова: микротвердость, фазовая диаграмма, система, квазибинарный разрез, эвтектика, твердый раствор

Для цитирования: Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Мухтарова З. М. Квазибинарный разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

For citation: Abdullaeva Sh. S., Bakhtiyarly I. B., Kurbanova R. J., Mukhtarova Z. M. Quasi-binary section $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ - FeIn_2S_4 . *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

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

© Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Мухтарова З. М., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Изучение систем на основе халькогенидов тяжелых металлов представляет интерес в связи актуальностью разработки новых полупроводниковых материалов с различными функциональными свойствами. К ним относятся системы на основе соединений групп I–III–VI (где I – Cu, Ag; III – Al, Ga, In; VI – S, Te) [1–8]. Тройное соединение FeIn_2S_4 относится к группе разбавленных магнитных полупроводников, которые привлекают внимание в связи с перспективностью их использования для спинтроники [9–12], изготовления диодов Шоттки, переключателей, лазеров, управляемых магнитным полем, модуляторов света и других устройств [13–16].

Данная работа является продолжением наших исследований по изучению тройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ по разрезу $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$. Исследование проводили с целью выяснения характера химического взаимодействия в тройной системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ в области с большим содержанием In_2S_3 и определения фазообразования в $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ и $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ системах [17].

Исходные компоненты разреза $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и FeIn_2S_4 образуются в бинарных соответствующих системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$, $\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ которые, являются квазибинарными сечениями тройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ [18–20].

Соединение состава $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – плавится конгруэнтно при температуре 1085 °С, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 0.660$ нм, $b = 0.691$ нм, $c = 0.812$ нм, $\beta = 89^\circ$, $Z = 1$ [17,18,21]. Соединение состава FeIn_2S_4 плавится конгруэнтно при температуре 1125 °С и кристаллизуется в кубической решетке с параметрами: $a = 1.053$ нм [20,24,25].

Цель настоящей работы является изучение характера химического взаимодействия между соединениями $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и FeIn_2S_4 .

2. Экспериментальная часть

Синтез образцов для исследования проводили из предварительно полученных соединений Cu_2S , In_2S_3 , FeS в вакуумированных до 1.33 Па кварцевых ампулах длиной 15–18 см диаметром 15 см при температурах 1370÷1400 К. После завершения реакции выдерживали в режиме 1.5÷2 ч. После чего ампулу охлаждали до 900 К и при этой же температуре проводили длительный гомогенизирующий отжиг.

Сплавы исследовали методами физико-химического анализа: дифференциально терми-

ческого ДТА, микроструктурного МСА, рентгенофазового РФА; измерением микротвердости. ДТА проводили на термоанализаторе STA 449 F3 марки “Jupiter” (фирмы NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин с использованием Pt-Pt/Rh термодпары. Прибор работает под управлением программного обеспечения “Proteus”.

РФА образцов проводился на рентгенодифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (Ni-фильтр). Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0.1 и 0.2 Н. МСА сплавов системы исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3–8 масс. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.02–0.5 масс. %) + концентрированная H_2SO_4 , время травления 20 с.

3. Результаты и их обсуждение

Взаимодействие между $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и FeIn_2S_4 изучали на 15 образцах, составы которых представлены в таблице. На основании данных ДТА можно предположить, что характер взаимодействия между этими соединениями носит несложный характер, так как на термограммах образцы имеют по два эффекта.

Исследования МСА, проведенные на отшлифованных полированных поверхностях сплавов, показали, что образцы до 5 мол. % FeIn_2S_4 и 7 мол. % $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ однородные, а с увеличением содержания второго компонента образуются двухфазные

Таблица 1. Состав, результаты ДТА сплавов системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Состав мол. %		Термические эффекты T, К
$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$	FeIn_2S_4	
100	–	1360
95	5	1350, 1275
90	10	1340, 1215
80	20	1300, 1150
70	30	1240, 1150
60	40	1148, 1170
50	50	1150, 1200
40	60	1150, 1250
30	70	1300, 1155
20	80	1350, 1150
10	90	1370, 1150
5	95	1390, 1150
–	100	1400

механические смеси состоящих из твердых растворов на основе исходных компонентов ($\sigma_1 + \sigma$).

Микротвердость измеряли под нагрузкой 0.1 Н. При измерении микротвердости стабильно получили значения для $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ 2900 МПа и для FeIn_2S_4 3300 МПа (рис. 1.) Как видно из рис., значения микротвердости сплавов, богатых $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$

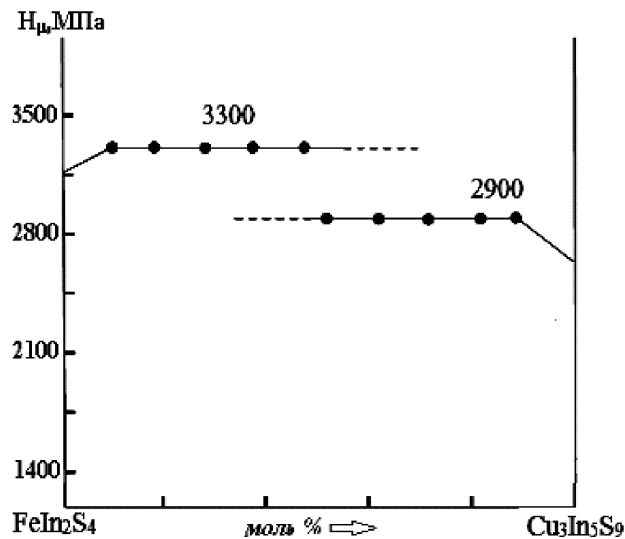


Рис. 1. H_{μ} -х диаграммы системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

и FeIn_2S_4 , значительно повышаются от 2700 до 2900 МПа и от 3150 до 3300 МПа при образовании твердых растворов.

Методом РФА исследованы образцы, содержащие 0, 30, 50, 70 и 100 мол. % FeIn_2S_4 .

Образцы состава 30, 50, 70 мол. % FeIn_2S_4 оказались двухфазными (рис. 2).

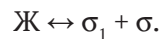
Результаты ДТА представлены в табл. 1.

По совокупности полученных результатов построена фазовая диаграмма разреза $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$, которая дает представление о характере химического взаимодействия между исходными компонентами (рис. 3)

Разрез является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeS}$.

Линия ликвидуса представлена двумя кривыми, отвечающими первичному выделению кристаллов σ_1 (твердый раствор на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$) и σ_2 (твердый раствор на основе FeIn_2S_4).

Совместная кристаллизация σ_1 и σ_2 фаз происходит при составе 42 мол. % FeIn_2S_4 и температуре 1150 К:



Состав эвтектики также подтверждает построение треугольника Таммана графическим

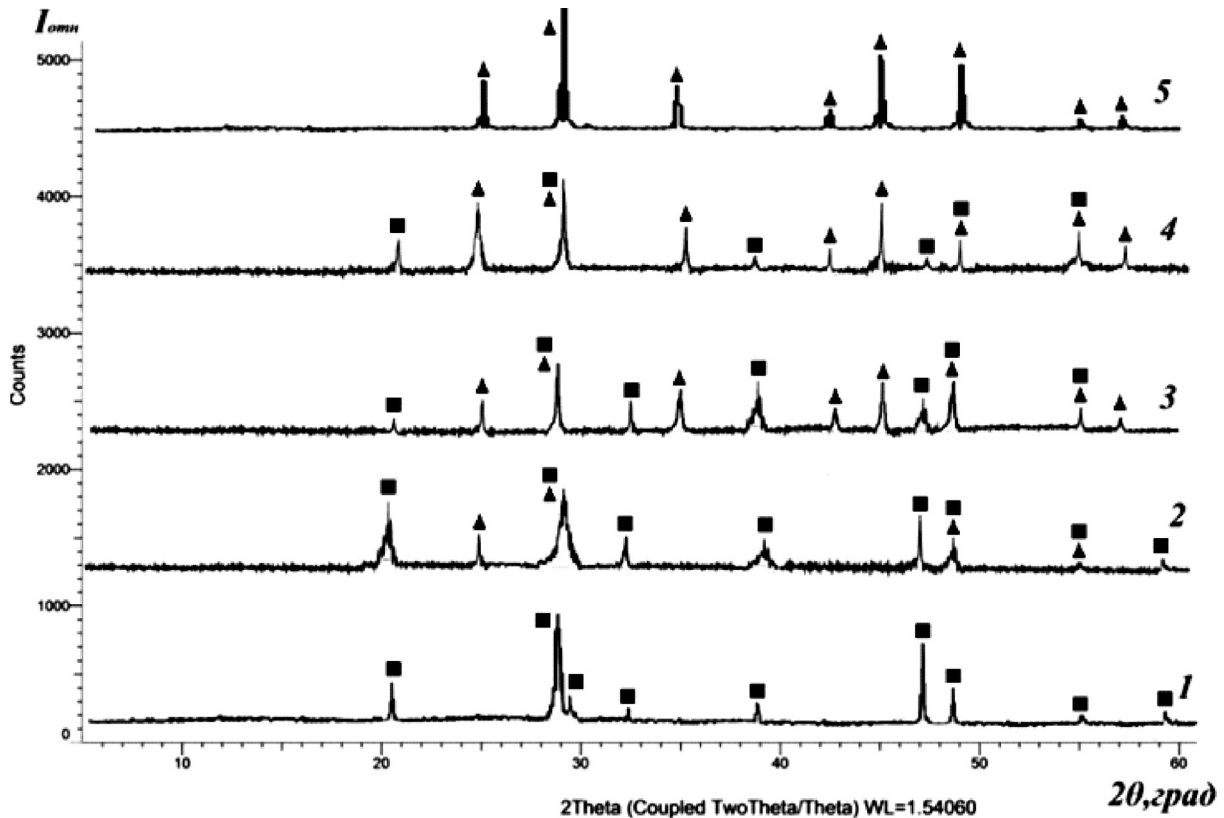


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы сплавов системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$: 1 – $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$; 2 – 30 мол. % FeIn_2S_4 ; 3 – 50 мол. % FeIn_2S_4 ; 4 – 70 мол. % FeIn_2S_4 ; 5 – FeIn_2S_4 (▲ – FeIn_2S_4 ; ■ – $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$)

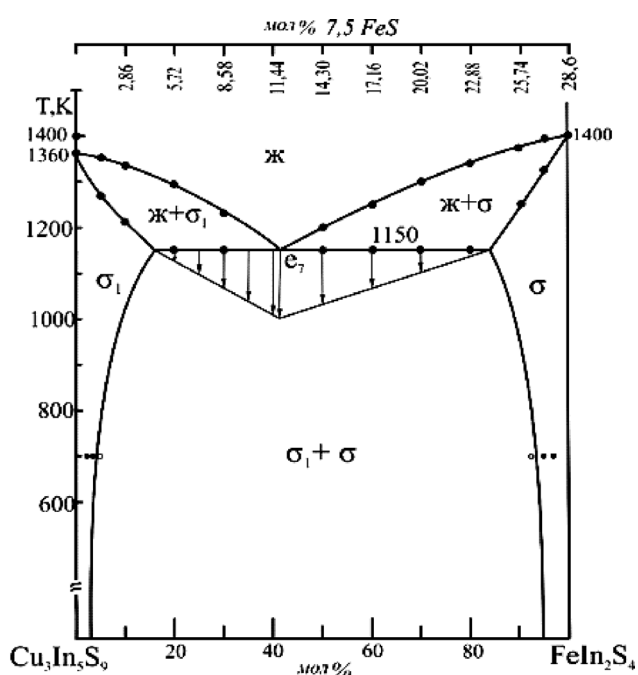


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

методом. Как видно из рисунка, на основе компонентов имеются области твердого раствора.

Для определения границы твердого растворов дополнительно синтезировали сплавы составов: 2.0; 3.0; 5.0 мол. % FeIn_2S_4 и 3.0; 5.0; 8.0 мол. % $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$. Образцы отжигали при температуре 700 К в течение 150 ч, а затем закаляли в ледяной воде. После термообработки тщательно изучали микроструктуры этих образцов. Установили, что при температуре 700 К взаимная растворимость компонентов достигает 5 мол. % на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и 7 мол. % на основе FeIn_2S_4 . А при комнатной температуре – 3 мол. % на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и 5 мол. % на основе FeIn_2S_4 .

4. Заключение

Построена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeS}$ и относится к эвтектическому типу. Взаимная растворимость компонентов при температуре 700 К достигает 5 мол. % на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и 7 мол. % на основе FeIn_2S_4 .

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

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. Бабанлы М. Б., Юсипов Ю. А., Абишев В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: БГУ; 1993. 342 с.
2. Isika M., Nasser H., Ahmedova F., Guseinov A., Gasanly N. M. Optical properties of $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ single crystals by spectroscopic ellipsometry. *Optik*. 2018;171: 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.06.056>
3. Gasanly N. M. Combined low-temperature photoluminescence and thermally stimulated current studies in $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ layered single crystals. *Optik*. 2016;127(12): 5148–5151. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.03.006>
4. Бабаева Б. К. В сб.: *Тройные полупроводники и их применение*. Кишинев: Штиинца; 1976. 96 с.
5. Berends A. C., Mangnus M. J. J., Xia C., Rabouw F. T., de Mello Donega C. Optoelectronic properties of ternary I–III–VI₂ semiconductor nanocrystals: Bright prospects with elusive Origins. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019;10(7): 1600–1616. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b03653>
6. Guseinov A. G., Kyazimzade A. G., Salmano V. M., Mamedov R. M., Salmanova A. A., Gasanova L. G., Mahammadov A. Z. Features of laser-induced luminescence and photoconductivity of layered $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ crystals. *Optics and Spectroscopy*. 2016;121(6): 897–900. <https://doi.org/10.1134/s0030400x16120134>
7. Parlak M., Ercelebi C., Gunal I., Ozkan H., Gasanly N. M., Culfaz A. Crystal data, electrical resistivity and mobility in $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ and $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ single crystals. *Crystal. Research and Technology*. 1997;32(3): 395–400. <https://doi.org/10.1002/crat.2170320305>
8. Tomashik V. Cu-In-S (Copper-Indium-Sulfur). In: *Non-Ferrous Metal Systems. Part 1*. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. 2006; 300–318. https://doi.org/10.1007/10915981_24
9. Нифтиев Н. Н. Термостимулированные токи в монокристаллах MnIn_2S_4 . *Физика и техника полупроводников*. 2002;36(7): 836–837. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21323814>
10. Myoung B. R., Lim J. T., Kim C. S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa_2S_4 and FeIn_2S_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;438: 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>
11. Нифтиев Н. Н., Тагиев О. Б., Мамедов Ф. М., Мурадов М. Б. Электрические свойства FeIn_2S_4 на переменном токе. *Журнал технической физики*. 2012;82(4): 147–149. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20325563>
12. Bodnar I. V., Pavlyukovets S. A., Rud V. Yu., Rud Yu. V. Growing FeIn_2S_4 single crystals and fabri-

cation of photosensitive structures on their basis. *Semiconductors*. 2009;43(11): 1510–1513. <https://doi.org/10.1134/s1063782609110190>

13. Mammadov F. M., Babanly D. M., Amiraslavov I. R., Tagiyev D. B., Babanly M. B. $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ system *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(10): 1533–1543. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100090>

14. Hwang Y., Choi J., Ha Y., Cho S., Park H. Electronic and optical properties of layered chalcogenide FeIn_2Se_4 . *Current Applied Physics*. 2020;20(1): 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>

15. Niftiyev N. N., Mammadov F. M., Muradov M. B. AC electrical conductivity of FeGaInSe_4 . *Semiconductors*. 2020;54(6): 627–629. <https://doi.org/10.1134/s1063782620060123>

16. Guseinov A. G., Salmanov V. M., Mamedov R. M., Magomedov A. Z. Specific features of photoluminescence and nanosecond relaxation of photo-current in CuIn_5S_8 crystals upon strong optical excitation. *Optics and Spectroscopy*. 2020;128(12): 1978–1982. <https://doi.org/10.1134/s0030400x20120905>

17. 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): 16–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

18. 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(20): 429–436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)

19. 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 $\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}-\text{FeS}_2$. *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)

20. Mammadov F. M., Niftiyev N. N., Mammadov F. I. Synthesis and crystal structure of the FeGaInS_4 compound. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017;2: 56–59. Режим доступа: <https://akj.az/en/journals/211>

21. Абдуллаева Ш. С., Мамедов Ф. М., Бахтиярлы И. Б. Квазибинарный разрез $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$.

Журнал неорганической химии. 2020;65(1): 98–103. <https://doi.org/10.31857/S0044457X19110023>

22. Бахтиярлы И. Б., Абдуллаева Ш. С., Курбанова Р. Дж., Мамедова Ф. М., Гусейнова Ш. Б. Изучения взаимодействий в системе $\text{CuInS}_2-\text{FeS}$. *Журнал общей химии*. 2019;89(8): 1281–1285. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19080183>

23. Новикова М. А. Оптические свойства твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$. *Доклады БГУИР*. 2014;3(81): 22–26. Режим доступа: <https://doklady.bsuir.by/jour/article/view/301>

24. Боднарь И. В., Жафар М. А., Касюк Ю. В., Федотова Ю. А. Монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: кристаллическая структура, спектры ядерного гамма-резонанса и тепловое расширение. *Физика и техника полупроводников*. 2017;51(3): 291–296. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.03.44195.8328>

25. Allakhverdiev K. R., Bedalova S. A., Gasanova L. G., Magomedov A. Z. Raman scattering in $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ crystals. *Physica Status Solidi (b)*. 1991;167: K75–K77. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221670157>

Информация об авторах

Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-17232783>
sehri.abdullayeva.83@mail.ru

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглы, д. х. н., профессор, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>
ibakhtiyarli@mail.ru

Курбанова Руксана Джалал кызы, PhD (химия), доцент, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6467-0079>
kurbanova.48@inbox.ru

Мухтарова Зияфат Мамед кызы, PhD (химия), доцент, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-1222-969X>
ziyafatmukhtarova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022; одобрена после рецензирования 04.03.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.