

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546(56.72.22)

КВАЗИБИНАРНЫЙ РАЗРЕЗ $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$

© 2020 г. Ш. С. Абдуллаева^а, *, Ф. М. Мамедов^а, И. Б. Бахтиярлы^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, Аз1143 Азербайджан

*e-mail: sehri.abdullayeva.83@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2018 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Методами физико-химического анализа изучено фазовое равновесие в системе $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ и построена ее диаграмма состояния. Показано, что система $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ является квазибинарной. В ней образуется соединение состава $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, которое плавится конгруэнтно при температуре 1365 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 11.236$, $b = 11.457$, $c = 4.015$ Å, $V_{\text{эл.яч}} = 516.854$ Å³, пр. гр. *Pnma*. Координаты эвтектик: 31 мол. % FeIn_2S_4 , 1285 К и 68 мол. % FeIn_2S_4 , 1315 К. При температуре 300 К выявлены области твердых растворов на основе CuInS_2 12 мол. % FeIn_2S_4 и на основе FeIn_2S_4 3 мол. % CuInS_2 , а при температуре 1000 К область растворимости распространяется до 15 мол. % FeIn_2S_4 и 5 мол. % CuInS_2 .

Ключевые слова: диаграмма состояния, фазовое равновесие, твердые растворы, магнитные проводники, кристаллическая структура, эвтектика, ромбическая сингония, параметры решетки

DOI: 10.31857/S0044457X19110023

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения $A^I\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ ($A^I = \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{C}^{\text{VI}} = \text{S, Se, Te}$) – одни из наиболее перспективных материалов для создания эффективных солнечных батарей [1–5]. Достаточно хорошо исследован полупроводник CuInS_2 , применяющийся в качестве слоя поглотителя *p*-типа проводимости в трехмерных солнечных ячейках [6–11]. В последние годы изучаются также магнитные полупроводники типа AB_2X_4 , где $A = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $B = \text{Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$ [12–16]. Эти соединения обладают уникальными физическими свойствами, что дает основание полагать перспективность их использования для изготовления оптоэлектронных приборов, управляемых с помощью магнитного поля.

Квазибинарные системы $\text{FeS--In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$ подробно изучены в работах [17–20]. Система $\text{FeS--In}_2\text{S}_3$ [17, 18] характеризуется образованием соединения FeIn_2S_4 , кристаллизующегося в структурном типе MgAl_2O_4 ($a = 10.61$ Å, пр. гр. $Fd\bar{3}m$), которое плавится конгруэнтно при температуре 1400 К. В системе $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$ [19, 20] образуются три соединения: CuInS_2 , CuIn_5S_8 и $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$. Соединение CuInS_2 существует в трех полиморфных модификациях: α -фаза (<1253 К) имеет параметры решетки $a = 5.5228$, $c = 11.1220$ Å, пр. гр. *I42d* со структурой халькопирита; β -фаза (1253–1318 К)

кристаллизуется в структурном типе сфалерита с параметром $a = 5.51$ Å, пр. гр. *F43m*; γ -фаза (<1318 К) кристаллизуется в структурном типе вюрцита с параметрами $a = 3.9065$, $c = 6.4289$ Å (пр. гр. *P6_3mc*) и плавится конгруэнтно при температуре 1365 К. CuIn_5S_8 кристаллизуется в структурном типе шпинели ($a = 10.685$ Å, пр. гр. *Fd3m*).

Одним из путей поиска и разработки методом направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов является изучение фазовых равновесий. В связи с этим целью настоящей работы является исследование фазовой диаграммы $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ тройной системы $\text{Cu}_2\text{S--FeS--In}_2\text{S}_3$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тройных соединений $\alpha\text{-CuInS}_2$ и FeIn_2S_4 проводили из элементов высокой степени чистоты (железо восстановленное, индий “In-000” (99.9995%), сера “ос. ч.” (99.9999%), медь МО (99.995%), РФ) в вакуумированных до 0.133 Па кварцевых ампулах.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных соединений FeIn_2S_4 и CuInS_2 показывает, что кристаллографические параметры их кристаллов соответствуют литературным данным [18–20].

Таблица 1. Состав, результаты ДТА, плотность и микроструктура сплавов системы $\text{CuInS}_2\text{—FeIn}_2\text{S}_4$

Состав, мол. %		Термические эффекты, К	Плотность, г/см ³	Фаза
CuInS_2	FeIn_2S_4			
100	0	1250, 1325, 1365	4.780	α
95	05	1225, 1245, 1395, 1315, 1345, 1360	4.775	α
90	10	1205, 1225, 1280, 1305, 1330, 1350	4.758	α
80	20	1175, 1195, 1255, 1275, 1305, 1325	4.731	$\alpha + A$
70	30	1175, 1245, 1285	4.719	$\alpha + A$
69	31	1285	Эвтектика	Эвтектика
60	40	1175, 1245, 1285, 1325	4.698	$\alpha + A$
50	50	1365	4.675	A
40	60	1315, 1350	4.652	A + θ
32	68	1315	Эвтектика	Эвтектика
30	70	1315, 1325	4.637	A + θ
20	80	1315, 1350	4.612	A + θ
10	90	1315, 1380	4.609	A + θ
3	97	1350, 1390	4.591	θ
0	100	1400	4.58	θ

Сплавы системы $\text{CuInS}_2\text{—FeIn}_2\text{S}_4$ синтезировали в вакуумированных до 0.133 Па кварцевых ампулах из лигатур в температурном интервале 1365–1400 К в зависимости от состава. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг при температурах на 50–60 К ниже солидуса в течение 240 ч.

Для определения границ твердых растворов дополнительно синтезировали сплавы с 10, 12, 14, 16, 18 и 92, 94, 96, 98 мол. % FeIn_2S_4 . Эти сплавы отжигали в течение 320 ч при 1000, 900, 800 К и затем закаляли. После такой термообработки и тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определяли границы растворимости.

Взаимодействие в системе $\text{CuInS}_2\text{—FeIn}_2\text{S}_4$ изучали следующими методами физическо-химического анализа. ДТА проводили в динамическом режиме в инертной атмосфере (гелий) на термоанализаторе STA 449F3 марки “Jupiter” (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 15 град/мин с использованием Pt–Pt/Rh термпары. Прибор работает под управлением программного обеспечения “Proteus”. РФА образцов системы осуществляли на автоматическом дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения и Ni-фильтра. Скорость съемки составляла 2 град/мин. Для управления устройством и анализа полученной информации использовали уникальный программный пакет “Diffrac suite”. При исследовании микроструктуры сплавов применяли травитель состава NH_4NO_3 (3–8 мас. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.02–0.5 мас. %) + конц. H_2SO_4 , время травления 20 с. Микротвердость сплавов измеряли на мик-

ротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0.01 и 0.02 Н. Микроструктуру сплавов исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах образцов, полированных пастой ГОИ. Плотность сплавов определяли стандартным пикнометрическим методом. В качестве пикнометрической жидкости использовали толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения фазового равновесия в системе $\text{CuInS}_2\text{—FeIn}_2\text{S}_4$ синтезировано 15 образцов различного состава (табл. 1). Из данных ДТА видно, что при соотношении исходных компонентов 1 : 1 образуется четверное соединение $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, конгруэнтно плавящееся при температуре 1365 К (рис. 1а).

Согласно РФА, на рентгенограммах образцов состава 50 мол. % FeIn_2S_4 дифракционные максимумы соответствуют новой фазе $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$. На дифрактограммах образцов в области составов 88–100 мол. % CuInS_2 наблюдаются только линии CuInS_2 , состава 50 мол. % CuInS_2 – линии четверного соединения $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ и в интервале 0–3 мол. % CuInS_2 – линии FeIn_2S_4 . Составы 50–88 мол. % CuInS_2 и 3–50 мол. % CuInS_2 являются двухфазными (рис. 2). Рентгенографическое исследование показало, что соединение $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.236$, $b = 11.457$, $c = 4.015$ Å, $V_{\text{эл. яч}} = 516.854$ Å³, пр. гр.

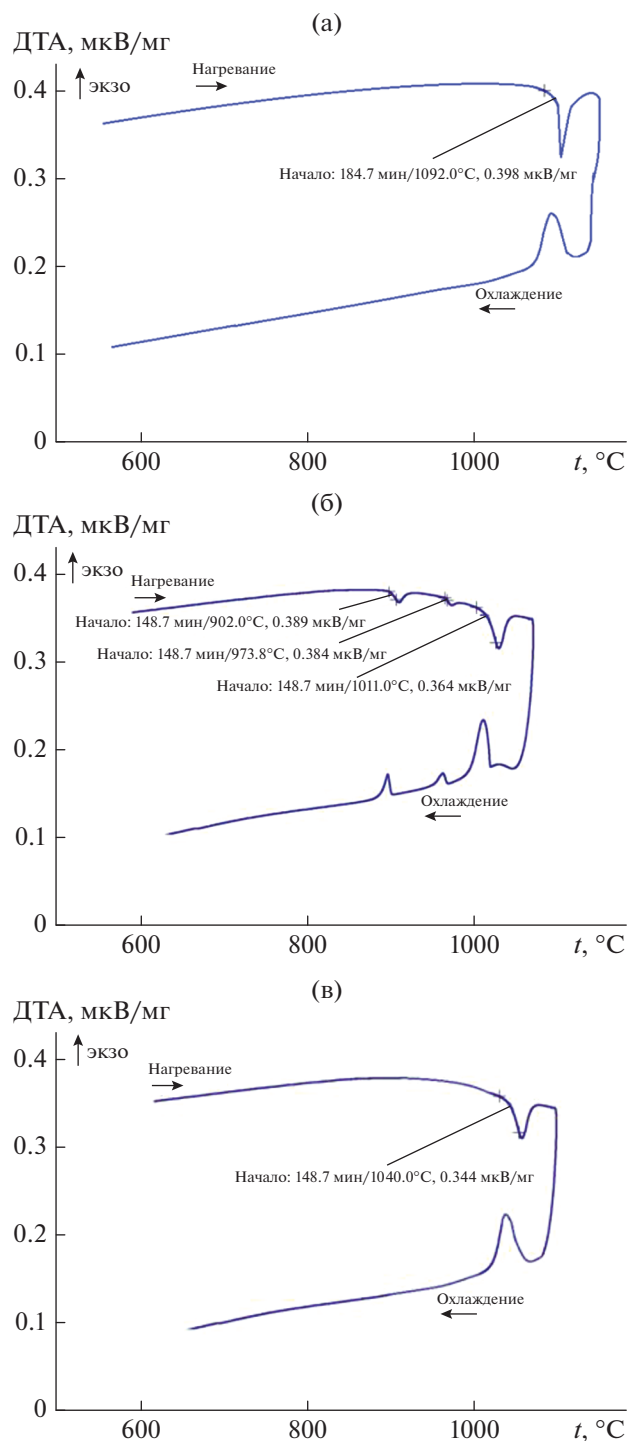


Рис. 1. Термограммы нагрева и охлаждения сплавов системы $\text{CuInS}_2\text{-FeIn}_2\text{S}_4$: а – А ($\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$), б – e_1 (CuInS_2)_{0.690}(FeIn_2S_4)_{0.310}, в – e_2 (CuInS_2)_{0.320}(FeIn_2S_4)_{0.680}.

$Pnma$, $Z = 2$. Близость значений параметров элементарной ячейки соединения $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ рентгенографическим параметрам минерала крупкаита $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ [21] позволяет предположить, что дан-

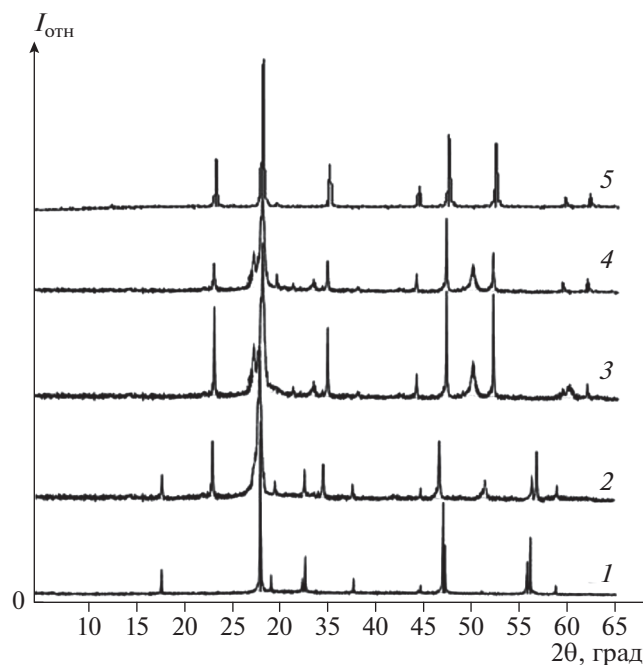


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы сплавов системы $\text{CuInS}_2\text{-FeIn}_2\text{S}_4$: 1 – CuInS_2 , 2 – 40% CuInS_2 , 3 – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, 4 – 80% FeIn_2S_4 , 5 – FeIn_2S_4 .

ное соединение кристаллизуется в структурном типе крупкаита.

С увеличением содержания второго компонента замечено присутствие новой фазы $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ и эвтектик. Эвтектики образуются при 31 и 68 мол. % FeIn_2S_4 и температурах 1285 и 1315 К соответственно (рис. 3в).

При изучении микротвердости сплавов получены три ряда значений микротвердости: светлая фаза – 2800–2900 МПа, α (CuInS_2), серая фаза – 3095–3100 МПа, А ($\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$), темная фаза – 3250–3300 МПа, θ (FeIn_2S_4).

Значения рентгенографической плотности в системе $\text{CuInS}_2\text{-FeIn}_2\text{S}_4$ лежат в пределах 4.75–4.54 г/см³, а значения пикнометрической плотности – в интервале 4.78–4.58 г/см³ (табл. 1).

По данным микроструктурного анализа, сплавы, содержащие 0–3, 50 и 88–100 мол. % CuInS_2 , однофазные, а составы 50–88 и 3–50 мол. % CuInS_2 – двухфазные (рис. 3а, 3б). Твердые растворы на основе CuInS_2 кристаллизуются в тетрагональной сингонии, а на основе FeIn_2S_4 – в кубической сингонии (табл. 2).

Однофазность твердых растворов определяли рентгенографическим методом. Проведенные исследования показали, что на дифрактограммах твердых растворов на основе FeIn_2S_4 присутствуют рефлексы, характерные для кубической структуры шпинели. В твердых растворах на основе

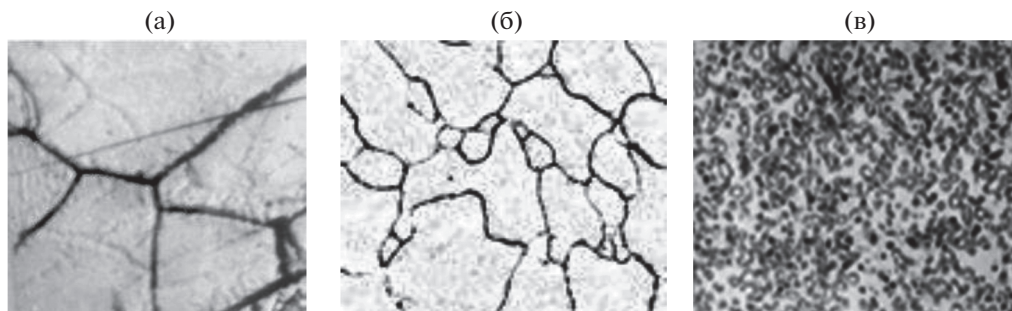


Рис. 3. Микроструктура сплавов системы $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$: а – 5 мол. % FeIn_2S_4 , 500×500 ; б – 50 мол. % FeIn_2S_4 , 500×500 ; в – 68 мол. % FeIn_2S_4 , 1200×1450 .

CuInS_2 присутствуют рефлексы, характерные для тетрагональной структуры. С увеличением содержания FeIn_2S_4 параметр тетрагональной решетки увеличивается: $a = 5.5228\text{--}5.5791$, $c = 11.1220\text{--}11.1921 \text{ \AA}$.

На основании данных физико-химического анализа построена фазовая диаграмма системы $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ (рис. 4), из которой видно, что разрез является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3\text{--FeS}$.

Ликвидус системы $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ состоит из ветвей первичной кристаллизации CuInS_2 , $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ и FeIn_2S_4 .

Соединение CuInS_2 имеет полиморфные переходы при 1250 и 1325 К. Установлено что, переход γ -твердого раствора в β -твердый раствор ($\gamma\text{-CuInS}_2 \leftrightarrow \beta\text{-CuInS}_2$) и β -твердого раствора в α -твердый раствор ($\beta\text{-CuInS}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-CuInS}_2$) происходит эвтектоидно; под влиянием FeIn_2S_4 температура перехода снижается от 1325 до 1275 К и от 1250 до 1175 К соответственно (рис. 16).

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки твердых растворов в системе $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$

CuInS_2 , мол. %	Сингония	Пр. гр.	Параметры решетки, \AA
100	Тетрагональная	$I42d$	$a = 5.5228, c = 11.1220$
97	Тетрагональная	$I42d$	$a = 5.5311, c = 11.1311$
94	Тетрагональная	$I42d$	$a = 5.5421, c = 11.1502$
91	Тетрагональная	$I42d$	$a = 5.5541, c = 11.1514$
89	Тетрагональная	$I42d$	$a = 5.5701, c = 11.1601$
88	Тетрагональная	$I42d$	$a = 5.5791, c = 11.1921$
3	Кубическая	$Fd\bar{3}m$	$a = 10.52$
2	Кубическая	$Fd\bar{3}m$	$a = 10.55$
1	Кубическая	$Fd\bar{3}m$	$a = 10.58$
0	Кубическая	$Fd\bar{3}m$	$a = 10.61$

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов в области твердых растворов $(\text{CuInS}_2)_{1-x}\text{--}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$). Монокристаллы твердых растворов на основе CuInS_2 выращивали из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера. Исходными материалами для выращивания монокристаллов служили поликристаллические слитки. Слитки измельчали и загружали в ампулу с суженным концом. После вакуумирования ампулу помещали в двухтемпературную печь с заранее установленной разницей температур. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 100 град/ч до 1360 К и для гомогенизации расплава ампулу выдерживали при этой температуре в течение ~ 6 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 4 град/ч до полного затвердевания расплава. С помощью разработанного режима выращены качественные монокристаллы. С использованием сканирующей электронной микроскопии получена фотография монокристалла на установке JEOL JSM 6610-LV (рис. 5). В таблице приведены условия получения монокристаллов, установленные на основании многочисленных опыт (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена диаграмма состояния квазибинарного разреза $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ в широком интервале концентраций. В системе $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ при соотношении исходных компонентов 1 : 1 образуется

Таблица 3. Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе CuInS_2 ($T_1\text{--}T_2 = 1150\text{--}1350 \text{ K}$)

Состав	Масса монокристаллов, г
$(\text{CuInS}_2)_{0.999}\text{--}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.001}$	6.5
$(\text{CuInS}_2)_{0.997}\text{--}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.003}$	6.6
$(\text{CuInS}_2)_{0.995}\text{--}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.005}$	6.7

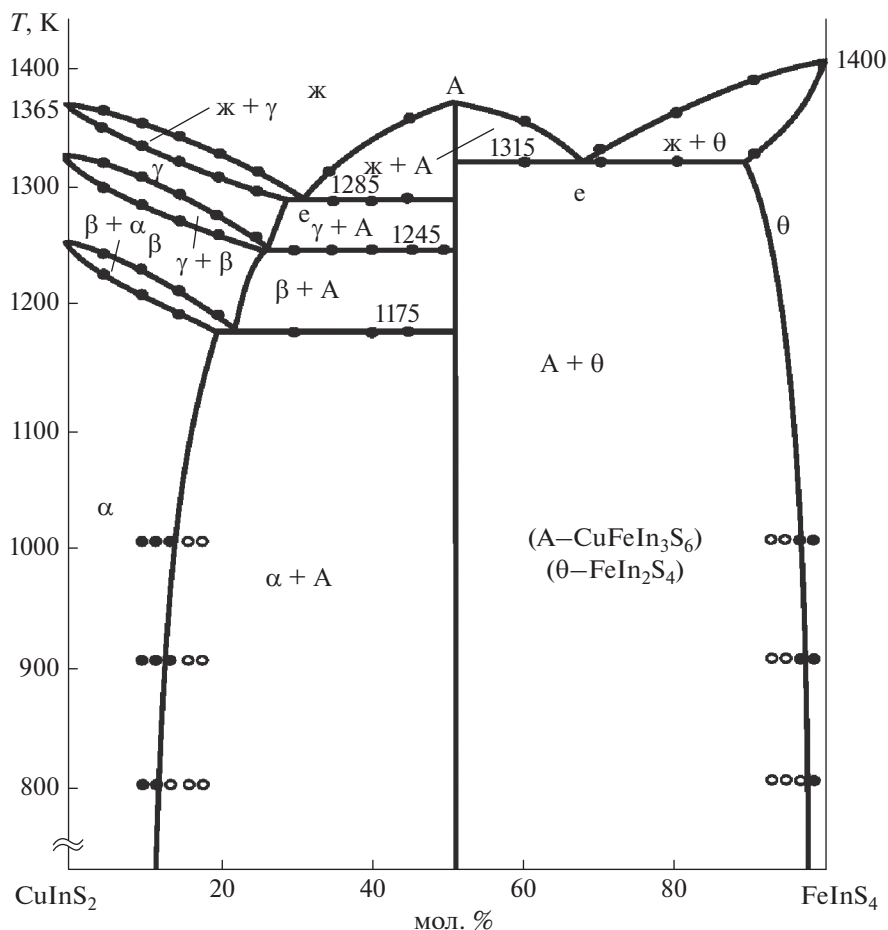


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$.

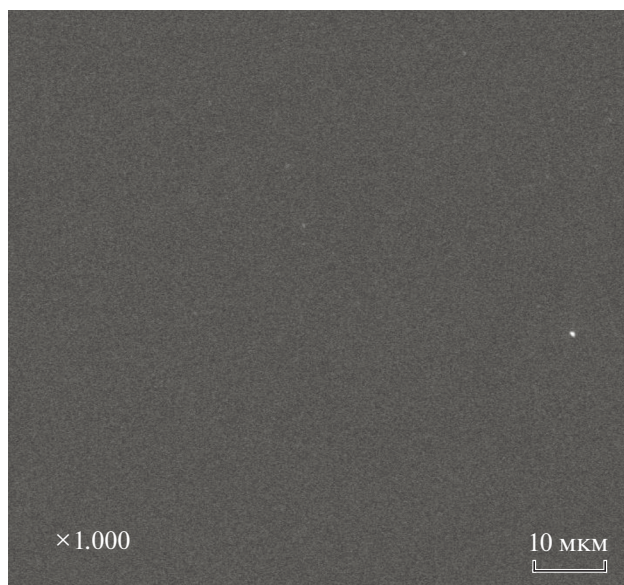


Рис. 5. Электронная микрофотография монокристаллов состава $(\text{CuInS}_2)_{0.995}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.05}$.

конгруэнтно плавящееся соединение $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, кристаллизующееся в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 11.236$, $b = 11.457$, $c = 4.015$ Å, пр. гр. $Pnma$.

При температуре 300 К выявлены области твердых растворов на основе CuInS_2 —12 мол. % FeIn_2S_4 и на основе FeIn_2S_4 —3 мол. % CuInS_2 , а при температуре 1000 К растворимость достигает 15 мол. % FeIn_2S_4 и 5 мол. % CuInS_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yunxia Qi, Qiangchun Liu, Kaibin Tang // J. Phys. Chem. (C). 2009. V. 113. № 10. P. 3939. <https://doi.org/10.1021/jp807987t>
2. Боднарь И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. № 5. С. 617.

3. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т.* Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
4. *Atara A., Rezaiki W., Ferdi A. et al.* // *Solar Energy Materials Solar Cells*. 2007. V. 91. P. 1916. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.07.007h>
5. *Хабидуллин И.Х., Матухин В.Л., Ермаков В.Л. и др.* // *ФТП*. 2009. Т. 43. № 1. С. 3.
6. *Машиадиева Л.Ф., Гасанова З.Т., Юсубов Ю.А. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 5. С. 599. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050166>
7. *Булярский С.В., Вострецова Л.Н., Гаврилов С.А.* // *ФТП*. 2016. Т. 50. № 1. С. 106.
8. *Mere A., Kijatkina O., Rebane H. et al.* // *J. Phys. Chem Solids*. 2003. V. 64. P. 2025. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00124-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00124-0)
9. *Wakita K., Nishi K., Ohta Y. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. V. 64. P. 1973. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00251-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00251-8)
10. *Alice D.P., Leach and Janet E. Macdonald* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 572. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02211>
11. *Shabaev A., Mehl M.J., Efros Al.L.* // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. P. 5431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.035431>
12. *Torres T., Sagredo V., Chalbaund L.M. et al.* // *Physica B*. 2006. V. 384. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.162>
13. *Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Мурадов М.Б., Мамедов Ф.М.* // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. № 4. С. 147. <https://doi.org/10.1134/S1063784212040202>
14. *Мамедов Ф.М., Нифтиев Н.Н.* // *ФТП*. 2016. Т. 50. № 9. С. 1225.
15. *Sagredo V., Moron M.C., Betancourt L. et al.* // *J. Magn. Mater.* 2007. V. 312. № 2. P. 294. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.609>
16. *Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Мамедов Ф.М. и др.* // *Письма ЖТФ*. 2009. Т. 35. № 22. С. 79.
17. *Рустамов П.Г., Бабаева Б.К., Аллазов М.Р.* // *Журн. неорган. химии*. 1979. Т. 24. № 8. С. 2208.
18. *Kanomata T., Ido H., Kaneko T.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1973. V. 34. № 2. P. 554. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.34.554>
19. *Binsma J.J.M., Giling L.J., Bloem J.* // *J. Cryst. Growth*. 1980. V. 50. P. 429. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)
20. *Kozar V.R., Parasyuk O.V.* // *Chem. Met. Alloys*. 2009. V. 2. P. 102.
21. *Topa D., Petricek V., Michal D. et al.* // *Can. Mineral.* V. 46. P. 525. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.2.525>