

# ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$

© 2019 г. И. Б. Бахтиярлы\*, Ш. С. Абдуллаева, Р. Дж. Курбанова,  
Ф. М. Мамедова, Ш. Б. Гусейнова

*Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева  
Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида 113, Баку, Az1143 Азербайджан  
\*e-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru*

Поступило в Редакцию 20 декабря 2018 г.

После доработки 27 июня 2019 г.

Принято к печати 29 июня 2019 г.

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализа, а также измерением микротвердости и плотности изучена тройная система  $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3\text{--FeS}$  по разрезу  $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$ . Установлено, что данный разрез эвтектического типа и является квазибинарным сечением тройной системы.

**Ключевые слова:** тройные системы, эвтектика, квазибинарные системы

**DOI:** 10.1134/S0044460X19080183

Изучение химических взаимодействий в сложной тройной системе  $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3\text{--FeS}$  представляет большой интерес с точки зрения возможности получения новых фаз с практически полезными оптическими свойствами [1]. Двойные системы, составляющие данную тройную систему, были исследованы ранее в работах [2–6]. Имеются также краткие сведения по одному внутреннему квазибинарному сечению  $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$  [6], которое участвует в триангуляции тройной системы  $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3\text{--FeS}$  и является объектом наших исследований. Основная цель данной работы – изучение химических взаимодействий в разрезе  $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$ .

Физико-химические исследования исследуемой системы проводили с применением комплекса методов, включающего микроструктурный, рентгенофазовый (РФА), дифференциально-термический (ДТА) анализ, измерение микротвердости и определение плотности. Для изучения фазового равновесия в системе  $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$  было синтезировано 15 образцов различного состава.

На термограммах образцов, с большим содержанием  $\text{CuInS}_2$  (~40 мол% FeS) имеются по 3–4 эффекта, которые соответствуют ликвидусу и фазовым превращениям твердых растворов на осно-

ве  $\text{CuInS}_2$ .  $\text{CuInS}_2$  испытывает три полиморфных превращения в твердом состоянии.

Согласно данным микроструктурного анализа, образцы с содержанием 0–12 мол% FeS однофазные, остальные – двухфазные. Однофазность образцов в интервале 90–100 мол% FeS не была изучена вследствие трудности синтеза высокотемпературных образцов. В зависимости от состава для сплавов получены два ряда значений микротвердости, 2800 и 2600 МПа, относящихся к твердому раствору на основе  $\text{CuInS}_2$  и FeS соответственно.

На дифрактограммах образцов, содержащих 30 и 70 моль% FeS, наблюдаются только линии исходных компонентов. Значения плотности образцов лежат в пределах их значений для исходных компонентов. Состав, результаты ДТА (термические эффекты), значения микротвердости и плотности образцов системы  $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$  представлены в таблице.

Полученные результаты хорошо согласуются между собой и дополняют друг друга. Фазовая диаграмма разреза  $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$  представлена на рисунке. Как видно из рисунка, разрез является квазибинарным сечением тройной системы  $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3\text{--FeS}$ . Ликвидус разреза состоит из ветвей

Состав, термические эффекты, значения микротвердости и плотности образцов системы  $\text{CuInS}_2\text{-FeS}$ 

Состав, мол%		Термические эффекты, К	Микротвердость, МПа		Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\text{CuInS}_2$	FeS		светлая фаза	темная фаза	
100	–	1365, 1320, 1250	2800	–	4.80
97	3	1350, 1300, 1225	2700	–	4.80
95	5	1340, 1305, 1230	2700	–	4.82
90	10	1345, 1315, 1260, 1220, 1180	2750	–	4.85
85	15	1320, 1195, 1160	2750	–	4.80
80	20	1275, 1240, 1175, 1130	2800	–	4.85
75	25	1290, 1235, 1170, 1130, 1150	2800	–	4.85
70	30	1250, 1225, 1125, 1150	2700	–	4.85
65	35	1200, 1135, 1155	–	–	4.80
60	40	1200, 1135	–	–	–
50	50	1140	–	–	–
40	60	1220, 1135	–	2500	4.85
30	70	1280, 1120	–	2500	4.88
20	80	1365, 1125	–	2600	4.90
10	90	1415, 1130	–	2600	4.90
0	100	1465	–	2600	4.84

первичной кристаллизации  $\gamma(\text{CuInS}_2)$ ,  $\beta(\text{CuInS}_2)$  и  $\alpha(\text{CuInS}_2)$  твердых растворов на основе  $\text{CuInS}_2$  и FeS.

По данным микроструктурного и рентгенофазового анализа установлено, что на основе  $\text{CuInS}_2$  образуется твердый раствор, содержащий до 12 мол% FeS при комнатной температуре.

Из рисунка также следует, что фазовая диаграмма относится к эвтектическому типу. Состав эвтектики отвечает 50 мол% FeS и температуре 1130 К. Горизонталь при 1130 К соответствует равновесию жидкость  $\leftrightarrow \alpha(\text{CuInS}_2) + \text{FeS}$ .

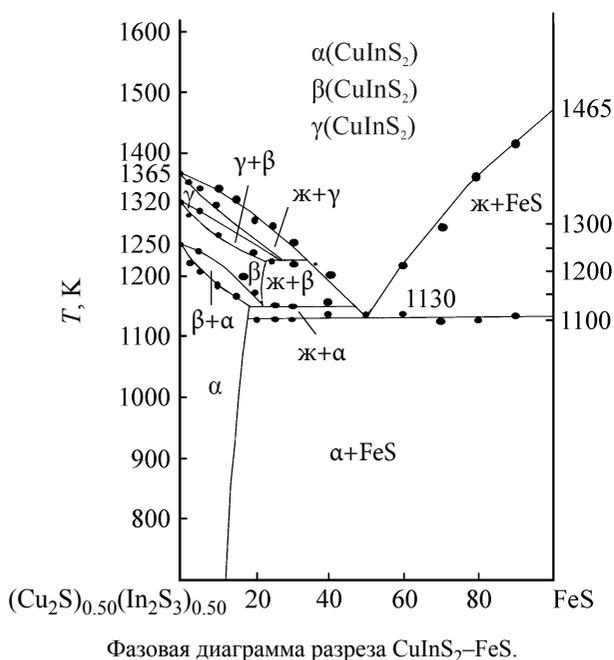
Данные РФА находятся в хорошем согласии с результатами дифференциально-термического и микроструктурного анализа. Изотерма при 1150 К соответствует фазовому переходу  $\alpha\text{CuInS}_2 \rightarrow \beta\text{CuInS}_2$ , а при 1225 К соответствует фазовому переходу  $\beta\text{CuInS}_2 \rightarrow \gamma\text{CuInS}_2$ . Под дей-

ствием FeS модификационный переход  $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  осуществляется эвтектоидно [6, 7].

Таким образом, в результате изучения физико-химических взаимодействий между  $\text{CuInS}_2$  и FeS построена фазовая диаграмма разреза  $\text{CuInS}_2\text{-FeS}$  тройной системы  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-FeS}$ . Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы, и фазовая диаграмма его относится к эвтектическому типу.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования микроструктуры осуществляли на металлографическом микроскопе МИМ-7. Микротвердость фаз в сплавах измеряли по известной методике [8] на приборе ПМТ-3. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 20 г. Дифференциально-термический анализ выполняли с помощью прибора Yupiter STA 449 F3 NETZSCH



в системе синхронного термического анализа. Точность определения температуры тепловых эффектов составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Скорость нагревания и охлаждения – 10 град/мин. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгенодифрактометре D2 Phaser Bruker. Плотность определяли при 300 К пикнометрическим методом (наполнитель – толуол).

Синтез образцов проводили из предварительно полученных лигатур  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{FeS}$ . Лигатуры были синтезированы из элементов марок: In – 000–99.9995, S – 99.999, Cu – MO–99.995, Fe – восстановленное–99.99. Синтез исходных компонентов и образцов системы проводили в вакуумированных до 1.33 Па и запаянных кварцевых ампулах.  $\text{CuInS}_2$  синтезировали при 1400 К. С целью достижения полноты процесса расплав выдерживали при этой температуре 4–5 ч, затем подвергали гомогенизирующему отжигу при 1050 К в течение ~150 ч. Полученный образец имел серый цвет с металлическим блеском [9–11].

$\text{FeS}$  был синтезирован при температуре ~1500 К. Отжиг проводили при 1200 К в течение 130 ч. Получали образец темно-коричнево-серого цвета с металлическим блеском [7, 12].

После завершения синтеза образцов системы сплавы гомогенизировали при 1080 К. Навеска каждого образца составляла 2–3 г. Полученные слитки имели цилиндрическую форму высотой ~1 см и диаметром ~0.7 см.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amara A., Rezaiki W., Ferdi A., Hendaoui A., Drice A., Gueriane M., Bernede G.C., Morsli M. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2007. Vol. 91. P. 1916. doi 10.1016/j.solmat.2007.07.007
2. Binsma J.J.M., Giling L.J., Bloem J. // J. Cryst. Growth. 1980. Vol. 50. N 2. P. 429. doi 10.1016/0022-0248(80)90090-1
3. Gonzalelez M., Patino F., Salinas E. // Rev. Soc. Quim. Mexico. 2001. Vol. 45. P. 13.
4. Рустамова П.Г., Бабаева Б.К., Аллазов М.Р. // ЖНХ. 1979. Т. 24. № 8. С. 2208.
5. Raghavan V.H. // J. Pages Equilib. 1998. Vol. 9. N 3. P. 270.
6. Tomashik V. // Phys. Chem. Book. 2006. Vol. 11 C1. Pt 1. P. 1. doi 10.1007/b96193
7. Gonzales J., Alberto Torres J., Sancher Peris G. // J. Phys. Status Solidi. 1982. Vol. A69. N 1. P. 37.
8. Глазов В.М., Вигодорович В.К. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 248 с.
9. Hwang H.L., Cheng C.L., Liu L.M., Liu C., Sun C.Y. // Thin Films Thin Solid Films. 1980. Vol. 67. N 1. P. 83. doi 10.1016/0040-6090(80)90291-6
10. Fearheily M.L., Dietz N., Bunholz M., Höphner C. // J. Electr. Mater. 1991. Vol. 20. N 2. P. 175.
11. Walden P., Pelton A.D. // J. Phase Equilib. Diffus. 2005. Vol. 26. N 1. P. 23. doi 10.1361/15477030522455
12. Asadov M.M., Mustafayeva S.N., Hasanova U.A., Mamedov F.M., Aliev O.M., Yanushkevich K.I., Nikitov S.A., Kulizade E.S. // Defect Diffusion Forum. 2018. Vol. 385. P. 175. doi 10.4028/wwwscientific.net/DDF.385.175

## Study of Interactions in $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$ System

**I. B. Bakhtiyarly\***, **Sh. S. Abdullayeva**, **R. J. Gurbanova**,  
**F. M. Mammadova**, **Sh. B. Guseynova**

*M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
pr. G. Dzhavida 113, Baku, Az1143 Azerbaijan  
\*e-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru*

Received December 20, 2018; revised June 27, 2019; accepted June 29, 2019

The ternary  $\text{Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3\text{--FeS}$  system was studied in the section  $\text{CuInS}_2\text{--FeS}$  by differential thermal, X-ray diffraction and microstructural analysis methods, as well as microhardness and density were measured. This eutectic type section was found to be a quasi-binary section of the ternary system.

**Keywords:** triple systems, eutectics, quasi-binary systems