

УДК 544.344.3(546.561+546.682+546.15+546.22)

В. С. Козак, І. А. Іващенко, І. Д. ОлексюкСхідноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$**

Методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів досліджено фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. Побудовано ізотермічний переріз при 770 К, дві діаграми стану $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ та $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$, три політермічних перерізи $\text{CuIn}_3\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$ та проекцію поверхні ліквідуса системи. Зафіксоване існування тетравної сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ з кубічною структурою, пр. гр. $F-43m$, $a=0,58013(1)$ нм. Протяжність ϵ -твердих розчинів на її основі складає 48-54 мол. % CuI .

Ключові слова: фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проекція поверхні ліквідусу

Дослідження складних систем на основі бінарних сполук, які мають практичне застосування, проводиться з метою пошуку нових напівпровідникових матеріалів. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ досліджувалась саме з такою метою. Відомо, що у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ існують дві тернарні сполуки: CuInS_2 , CuIn_3S_8 . Сполука CuInS_2 володіє конгруентним типом плавлення та існує у трьох поліморфних модифікаціях: $\alpha\text{-CuInS}_2$ існує нижче 1253 К, структурний тип халькопіриту, пр. гр. $I-42d$ $a=0,5523(3)$ нм, $c=1,132(9)$ нм, $\beta\text{-CuInS}_2$, 1253-1318 К, структурний тип сфалериту, пр. гр. $F-43m$, $a=0,551$ нм [1, 2] та $\gamma\text{-CuInS}_2$, 1318-1370К, структурний тип вюрциту, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, $a=0,390652(13)$ нм, $c=0,642896(23)$ нм [3]. Сполука CuIn_3S_8 кристалізується в структурному типі оберненої шпінелі, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a=1,0685(3)$ нм [4, 5]. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ досліджена авторами [6]. Вона належить до перитектичного типу діаграм. Система $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ не досліджена у повному концентраційному інтервалі, проте у літературі [7] говориться, що у подібних системах утворюються тетравні сполуки складу $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($\text{A}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}=\text{In}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), але про наявність сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ не вказується.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки стехіометричного складу масою 1 г готували сплавлянням розрахованих і зважених на вагах моделі ВЛР – 200 простих Cu , In , S чистотою не менше 99,99 мас. % та свіжо отриманої бінарної CuI у вакуумованих до залишкового тиску 0.1 Па і запаяних кварцевих ампулах в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури. Сірка попередньо очищувалася двохрановою вакуумною перегонкою. Синтезували зразки за таким режимом: нагрів до 670 К із швидкістю 10 К/год, витримка 48 годин; нагрів до 920 К, витримка 48 год; нагрів до 1020 К, витримка 48 годин. Охолодження зі швидкістю 20 К/год до 770 К. Відпал протягом 300 годин і охолодження в режимі закалки в 20%-ний сольовий водний розчин. Для встановлення фазового складу синтезованих взірців використовували теоретично розраховані порошкограми вихідних бінарних, тернарних та тетравної сполук.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих сплавів проводили за дифрактограмами одержаними на ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання в межах $2\Theta = 10^\circ - 70^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція 4 с у кожній точці. Запис кривих ДТА проводили з використанням Pt/Pt-Rh комбінованої термопари на установці, що складалася з печі «Термодент» і двохкоординатного самописця Н 307-1 ХУ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Діаграма стану системи $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Діаграма стану побудована за результатами РФА та ДТА (рис. 1). Встановлено існування проміжної тетраарної сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ з кубічною структурою, пр. гр.

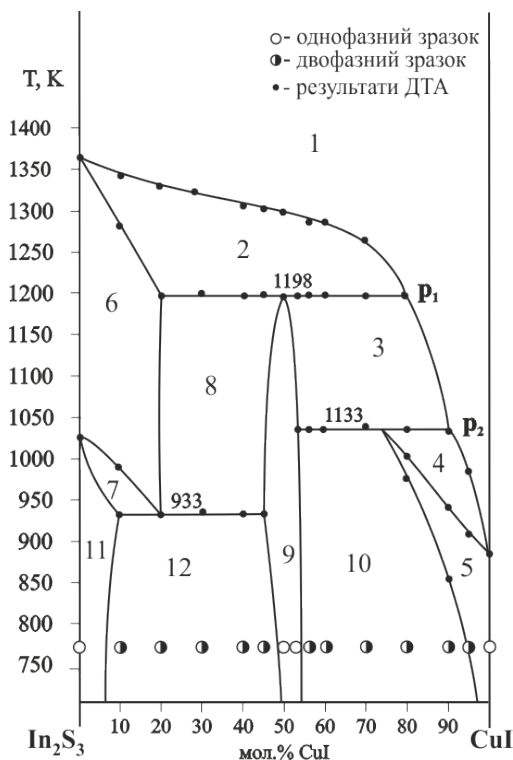


Рис. 1. Діаграми стану системи $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + ϵ , 4 – L + η , 5 – η , 6 – δ , 7 – $\delta + \delta'$, 8 – $\delta + \epsilon$, 9 – ϵ , 10 – $\epsilon + \eta$, 11 – δ' , 12 – $\delta' + \epsilon$

Fig. 1. The phase diagram of the $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ system: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + ϵ , 4 – L + η , 5 – η , 6 – δ , 7 – $\delta + \delta'$, 8 – $\delta + \epsilon$, 9 – ϵ , 10 – $\epsilon + \eta$, 11 – δ' , 12 – $\delta' + \epsilon$

$F-43m$, $a=0,58013(1)$ нм. При 770 К область її гомогенності складає 48-54 мол. % CuI. Сполука утворюється при 1198 К за перитектичною реакцією $L_{p1} + \delta \leftrightarrow \epsilon$. Горизонталь при 1133 К відповідає перитектичному процесу $L_{p2} + \epsilon \leftrightarrow \eta$. При 933 К проходить евтектоїдний розпад δ -твердих розчинів на основі ВТМ- In_2S_3 на δ' -тверді розчини на основі НТМ- In_2S_3 з тетрагональною структурою, пр.

гр. $I-4/amd$ та ϵ -тверді розчини на основі $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$. Протяжність граничних твердих розчинів є незначною і становить до 7 мол.% другого компонента.

Діаграма стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$

За результатами РФА та ДТА побудована діаграма стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$ (рис. 2). Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації α -твердих розчинів ВТМ- CuInS_2 , β -твердих розчинів ВТМ-2 CuInS_2 зі структурою сфалериту, γ -твердих розчинів НТМ- CuInS_2 зі структурою халькопіриту та ϵ -твердих розчинів на основі CuI . Наявність двох поліморфних перетворень при 1318 К ($\alpha \leftrightarrow \beta$) та при 1253 К ($\beta \leftrightarrow \gamma$) обумовлює існування прямих неваріантних метатектичних процесів $\alpha \leftrightarrow \text{Lm}_1 + \beta$ при 1258 К та $\beta \leftrightarrow \text{Lm}_2 + \gamma$ при 1233 К. При температурі 923 К проходить неваріантний перитектичний процес $\text{Lp}_4 + \gamma \leftrightarrow \text{CuI}$. При температурі 770 К за даними РФА CuInS_2 проіндексована в тетрагональній структурі $I-42d$ з параметрами комірки $a=0,5523$ нм, $c=1,1329$ нм. Розчинність на її основі складає до 3 мол.%. Сполука CuI проіндексована в кубічній структурі $F-43m$ з параметрами комірки $a=6,0488$ нм. Протяжність твердого розчину 2 мол.% CuInS_2 .

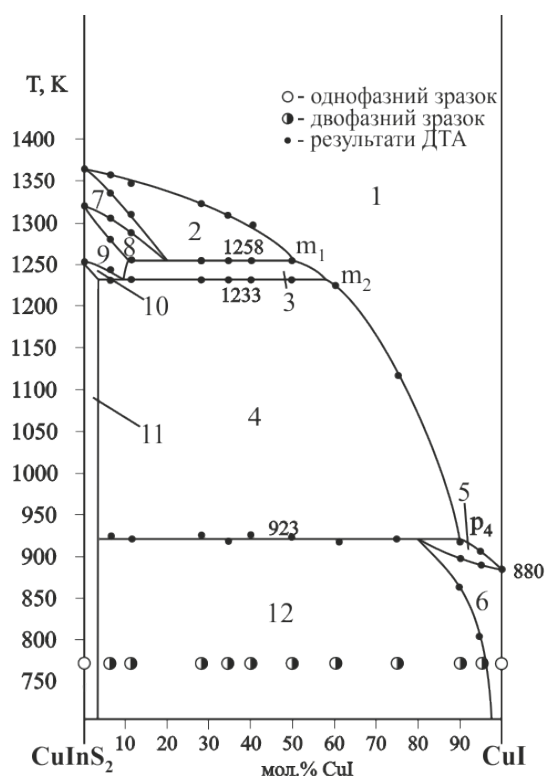


Рис. 2. Діаграми стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$: 1 - L, 2 - L + α , 3 - L + β , 4 - L + γ , 5 - L + η , 6 - η , 7 - α , 8 - α + β , 9 - β , 10 - β + γ , 11 - γ , 12 - γ + η

Fig. 2. The phase diagram of the $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$ system: 1 - L, 2 - L + α , 3 - L + β , 4 - L + γ , 5 - L + η , 6 - η , 7 - α , 8 - α + β , 9 - β , 10 - β + γ , 11 - γ , 12 - γ + η

Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$

Ліквідус перерізу представлений кривими первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі ВТМ- CuInS_2 , μ -твердих розчинів на основі CuIn_2S_3 та δ -твердих розчинів на основі ВТМ- In_2S_3 (рис. 3).

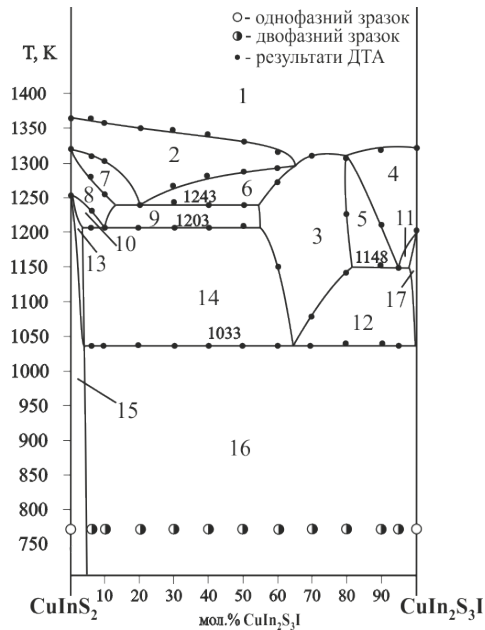


Рис. 3. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + μ , 4 – L + δ , 5 – L + δ + μ , 6 – μ , 7 – L + α + β , 8 – L + β , 9 – L + β + μ , 10 – L + β + γ , 11 – L + δ + ϵ , 12 – L + μ + ϵ , 13 – L + γ , 14 – L + γ + μ , 15 – γ , 16 – γ + ϵ , 17 – L + ϵ

Fig. 3. The polythermal section of the $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + μ , 4 – L + δ , 5 – L + δ + μ , 6 – μ , 7 – L + α + β , 8 – L + β , 9 – L + β + μ , 10 – L + β + γ , 11 – L + δ + ϵ , 12 – L + μ + ϵ , 13 – L + γ , 14 – L + γ + μ , 15 – γ , 16 – γ + ϵ , 17 – L + ϵ

Переріз перетинає чотири площини нонваріантних процесів, що проходять в підсистемі $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. Горизонталь при 1243 К відповідає процесу $L_{U5} + \alpha \leftrightarrow \beta + \mu$, який у зразках перерізу завершується зникненням кристалів α -твердих розчинів, тому нижче вказаної горизонталі сплави трьохфазні $\alpha + \beta + \mu$. Вказаний трьохфазний об'єм разом з об'ємом метатектичного процесу $\beta \leftrightarrow L_{m2} + \gamma$ спускається до горизонталі, що лежить на площині при 1203 К, де відбувається нонваріантний процес $L_{U6} + \beta \leftrightarrow \gamma + \mu$. В зразках досліджуваного перерізу він завершується зникненням кристалів β -твердого розчину, тому поле 14 містить три фази L + γ + μ , яке разом з полем 12, що відповідає об'єму монотектичного евтектичного процесу $L \leftrightarrow \mu + \epsilon$ спускається до площини при 1033 К. При вказаній температурі проходить нонваріантний перитектичний процес $L_{U74} + \mu \leftrightarrow \gamma + \epsilon$. В зразках досліджуваного

перерізу він закінчується зникненням і рідини і кристалів μ -твердих розчинів на основі CuIn_2S_8 , тому нижче 1033 К сплави двофазні і містять кристали γ -твердих розчинів на основі халькопіритної структури CuInS_2 і ϵ -твердих розчинів на основі $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$. Горизонталь при 1148 К відповідає нонваріантному перитектичному процесу $L_{\text{U4}} + \delta \leftrightarrow \mu + \epsilon$, який завершується зникненням кристалів δ -твердих розчинів на основі $\text{VTM-In}_2\text{S}_3$, тому нижче вказаної горизонталі сплави трифазні $L + \mu + \epsilon$. Розчинність на основі потрійної сполуки є незначною і становить до 5 мол.% другого компонента.

Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$

За результатами РФА та ДТА синтезованих зразків побудований політермічний переріз (рис. 4), ліквідус якого представлений кривими первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі VTM-CuInS_2 та χ -твердих розчинів на основі сполуки Cu_2S .

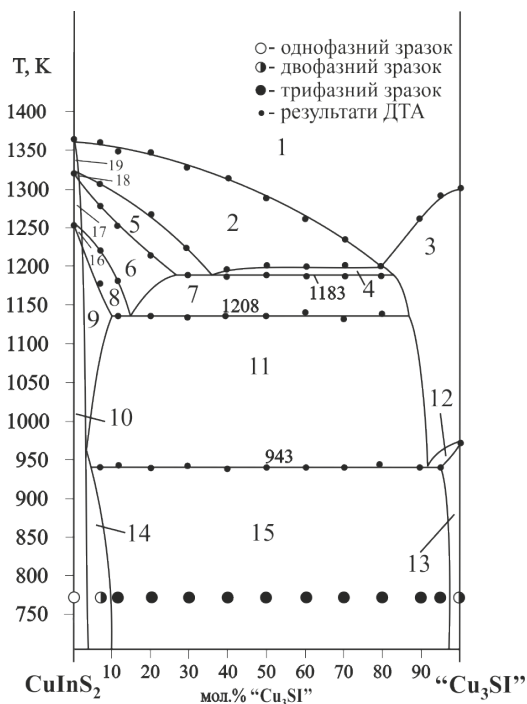


Рис. 4. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + κ , 4 – L + $\chi + \alpha$, 5 – L + $\alpha + \beta$, 6 – L + β , 7 – L + $\beta + \kappa$, 8 – L + $\beta + \gamma$, 9 – L + γ , 10 – γ , 11 – L + $\chi + \gamma$, 12 – L + $\kappa + \eta$, 13 – $\kappa + \eta$, 14 – $\kappa + \gamma$, 15 – $\kappa + \eta + \gamma$, 16 – $\beta + \gamma$, 17 – β , 18 – $\beta + \gamma$, 19 – α

Fig. 4. The polythermal section of the $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + χ , 4 – L + $\chi + \alpha$, 5 – L + $\alpha + \beta$, 6 – L + β , 7 – L + $\beta + \kappa$, 8 – L + $\beta + \gamma$, 9 – L + γ , 10 – γ , 11 – L + $\kappa + \gamma$, 12 – L + $\kappa + \eta$, 13 – $\kappa + \eta$, 14 – $\kappa + \gamma$, 15 – $\kappa + \eta + \gamma$, 16 – $\beta + \gamma$, 17 – β , 18 – $\beta + \gamma$, 19 – α

Нижче кривих ліквідусу знаходяться об'єми моноваріантних метатектичного процесу $\alpha \leftrightarrow Lm_1 + \beta$ та евтектичного процесу $L \leftrightarrow \alpha + \kappa$. Ці об'єми сходяться до площини неваріантного процесу $L_{U1} + \alpha \leftrightarrow \beta + \kappa$, що відбувається при температурі 1183 К. В сплавах досліджуваного перерізу, даний процес закінчується зникненням кристалів α -твердих розчинів, тому нижче вказаної площини сплави трьохфазні (поле 7).

Цей об'єм відповідає моноваріантному евтектичному процесу $L \leftrightarrow \kappa + \beta$, що опускається до площини неваріантного перитектичного процесу: $L_{U2} + \beta \leftrightarrow \gamma + \kappa$. До площини цього процесу також опускається об'єм моноваріантного метатектичного процесу $\beta \leftrightarrow Lm_2 + \gamma$. В сплавах досліджуваного перерізу вищевказаний неваріантний процес при 1143 К завершується зникненням кристалів β -твердих розчинів, тому зразки нижче 1143 К трьохфазні $L + \gamma + \kappa$ (поле 11, рис. 4). Цей об'єм спускається до площини ще одного неваріантного перитектичного процесу $L_{U3} + \kappa \leftrightarrow \gamma + \eta$, що проходить при температурі 943 К. До цієї площини спускається об'єм моноваріантного перитектичного процесу $L_{P3} + \kappa \leftrightarrow \eta$ (поле 12, рис. 4). У зразках досліджуваного перерізу неваріантний перитектичний процес завершується зникненням рідини, тому нижче 943 К сплави трьохфазні $\kappa + \gamma + \eta$, що встановлено за результатами РФА. Зразок, що відповідає складу "Cu₃SI" є двофазним і містить відбиття двох фаз $\kappa + \eta$. Наші результати узгоджуються з результатами роботи [6], тому поле 13 двофазне ($\kappa + \eta$). Розчинність на основі CuInS₂ при температурі відпалу становить до 5 мол. %.

Політермічний переріз CuIn₃S₈ – CuIn₂S₃I

Переріз перетинає поверхню первинної кристалізації δ -твердих розчинів на основі ВТМ-In₂S₃. Нижче ліквідусу знаходяться об'єми вторинної кристалізації моноваріантних перитектичних процесів $L + \delta \leftrightarrow \mu$ та $L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$, які сходяться до горизонталі при 1148 К, що лежить на площині неваріантного перитектичного процесу $L_{U4} + \delta \leftrightarrow \mu + \varepsilon$. Цей процес завершується зникненням рідини і δ -твердого розчину, тому сплави стають двофазні $\mu + \varepsilon$ (поле 9). Протяжність твердих розчинів на основі CuIn₃S₈ при температурі відпалу 5 мол. % CuIn₂S₃I. Розчинність на основі тетрарної сполуки складає менше 3 мол. % (рис. 5).

Ізотермічний переріз та проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Cu₂S – In₂S₃ – CuI

Досліджуваний ізотермічний переріз побудований за результатами РФА (рис. 6).

Проекція поверхні ліквідусу побудована за власними результатами дослідження двох діаграм стану In₂S₃ – CuI, CuInS₂ – CuI та трьох політермічних перерізів CuIn₃S₈ – CuIn₂S₃I, CuInS₂ – CuIn₂S₃I, CuInS₂ – "Cu₃SI" (рис. 7), таблиця. Крім того, використовували літературні дані дослідження обмежувачих квазібінарних систем Cu₂S – In₂S₃ [2] та Cu₂S – CuI [6].

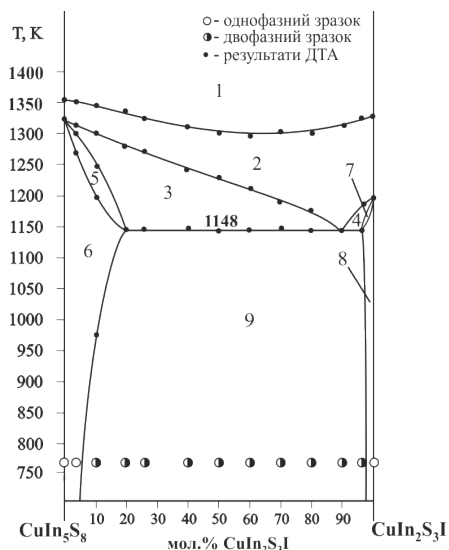


Рис. 5. Політермічний переріз $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + δ + μ , 4 – L + δ + ϵ , 5 – δ + μ , 6 – μ , 7 – δ + ϵ , 8 – ϵ , 9 – μ + ϵ

Fig. 5. The polythermal section of the $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + δ + μ , 4 – L + δ + ϵ , 5 – δ + μ , 6 – μ , 7 – δ + ϵ , 8 – ϵ , 9 – μ + ϵ

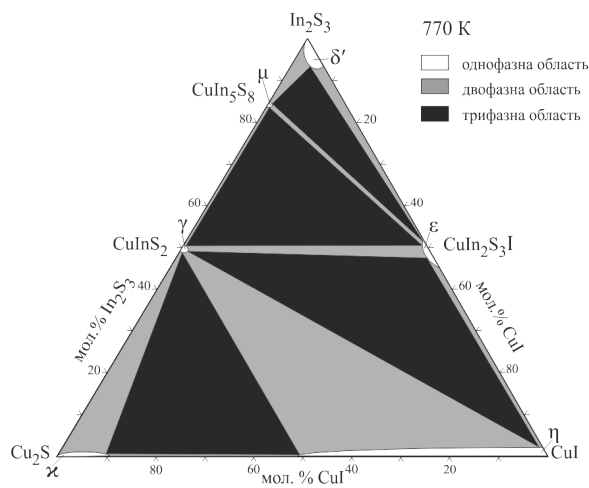


Рис. 6. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К: γ – НТМ- CuInS_2 , пр. гр. I-42d; δ' – НТМ- In_2S_3 , пр. гр. I41/amd; ϵ – $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, пр. гр. F-43m; η – CuI , пр. гр. F-43m; κ – Cu_2S , пр. гр. Fm-3m; μ – CuIn_5S_8 , пр. гр. Fd3m

Fig. 6. The isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system at 770 K: γ – LTM- CuInS_2 , s. g. I-42d; δ' – LTM- In_2S_3 , s. g. I41/amd; ϵ – $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, s. g. F-43m; η – CuI , s. g. F-43m; κ – Cu_2S , s. g. Fm-3m; μ – CuIn_5S_8 , s. g. Fd3m

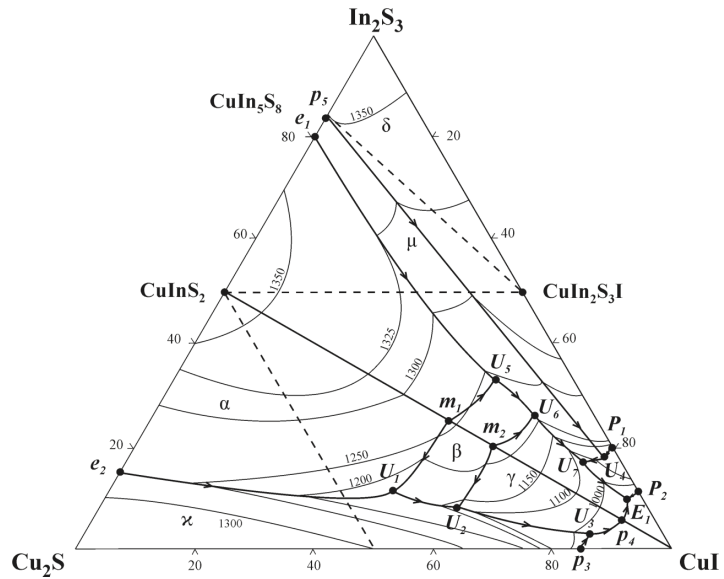


Рис. 7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Fig. 7. The liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system

Таблиця

Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Table

Non-variant processes in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	T, K
e_1	$L \leftrightarrow \mu + \alpha$	1338
e_2	$L \leftrightarrow \kappa + \alpha$	1263
p_1	$L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$	1198
p_2	$L + \varepsilon \leftrightarrow \eta$	1133
p_3	$L + \kappa \leftrightarrow \eta$	954
p_4	$L + \gamma \leftrightarrow \eta$	923
p_5	$L + \delta \leftrightarrow \mu$	1358
m_1	$\alpha \leftrightarrow \beta + L$	1258
m_2	$\beta \leftrightarrow \gamma + L$	1233
U_1	$L + \alpha \leftrightarrow \kappa + \beta$	1183

Продовження таблиці

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	Т, К
U_2	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \kappa$	1143
U_3	$L + \kappa \leftrightarrow \gamma + \eta$	943
U_4	$L + \delta \leftrightarrow \mu + \varepsilon$	1148
U_5	$L + \alpha \leftrightarrow \beta + \mu$	1243
U_6	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \mu$	1203
U_7	$L + \mu \leftrightarrow \gamma + \varepsilon$	1033
E_1	$L \leftrightarrow \gamma + \eta + \varepsilon$	898

ВИСНОВКИ

Методами РФА та ДТА досліджена квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. В ній виявлений тетраарний халькогалогенід складу $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, пр. гр. $F-43m$. В системі виявлена значна область гомогенності на основі CuI , що простягається вздовж системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$. Побудовано 2 діаграми стану, 3 політермічні перерізи, ізотермічний переріз при 770 К та проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлено фазові рівноваги в даній системі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лазарев В.Б., Киш З.З., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е. Сложные халькогениды в системах $A^{II}-B^{III}-C^{VI}$. – М., Металургия. – 1993. – С. 140.
2. Binsma J.M., Giling L.J., Bloem J. Phase relations in the system $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$. // J. Cryst. Growth. – 1980. – Vol. 50, N 2. – P. 429-436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)
3. Qi Y., Liu Q., Tang K. Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS_2 : a new cation disordered polymorph of CuInS_2 . // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113, N 10. – P. 3939-3944. <https://doi.org/10.1021/jp807987t>
4. Kitamura S., Endo S., Irie T. Semiconducting properties of CuIn_2S_3 single crystals I. Electrical properties // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – N 46. – P. 881-885. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)
5. Gastaldi L., Scaramuzza L. Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide. // Acta Cryst. – 1980. – B 36. – P. 2751-2753. <https://doi.org/10.1107/S0567740880009880>
6. Погодін А.І., Кохан О.П., Барчій І.Є. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{PS}_3\text{I}$. // Укр. хім. журн. – 2012. – Т. 78, № 12 – С. 102-106.
7. Range K.J., Huebner H.J., Teil B. Hochdrucksysteme quaternärer Chalkogenidhalogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($A=\text{Cu}, \text{Ag}$; $B=\text{In}$; $X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $Y=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // J. Chem. Scien. Zeitschrift für Naturforschung – 1983. – N 38. – P. 155-160. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-0207>

Стаття надійшла до редакції 28.01.2020

В. С. Козак, И. А. Иващенко, И. Д. Алексеюк

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,
пр. Воли 13, 43025 г. Луцк, Украина
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. Построено изотермическое сечение квазитройной системы при 770 К, две диаграммы состояния $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ та $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$, три политермических сечения $\text{CuIn}_3\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$ и проекция поверхности ликвидуса системы. В системе зафиксировано существование четверного соединения $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ с кубической структурой, пр.гр. $F-43m$, протяжённость ε -твёрдых растворов на его основе составляет 48-54 мол. % CuI.

Ключевые слова: фазовые равновесия, изотермический разрез, проекция поверхности ликвидуса

V. S. Kozak, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk

Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ QUASI-TERNARY SYSTEM

The interaction between the components in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ system has been investigated by methods of X-ray analysis and differential-thermal analysis. An isothermal section of the quasi-ternary system at 770 K, two phase diagrams, three polythermal sections and the liquidus surface projection of the system were constructed.

The isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system at 770 K has been built based on the results of the X-ray analysis. The large regions of the solid solutions based on binary, ternary and quaternary compounds do not form at 770 K. The following one-phase regions were fixed at the temperature: κ -solid solutions based on Cu_2S with cubic structure (S. G. $Fm-3m$), η -solid solutions based on CuI (S. G. $F-43m$), ε -solid solutions based on $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ with a cubic structure (S. G. $F-43m$), δ' -solid solutions based on LTM- In_2S_3 (S.G. $I-4/am\bar{d}$), μ -solid solutions based on CuIn_3S_8 (S.G. $Fd3m$), γ -solid solutions based on LTM- CuInS_2 (S.G. $I-42d$). These single-phase regions are separated by nine two-phase equilibria.

The liquidus surface projection was built based on the two phase diagrams of $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ and $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$ systems and three polythermal sections $\text{CuIn}_3\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$, which have been constructed in this work. In addition, literature data about the interaction in $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ and $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ systems have been used. The liquidus surface projection consists from the areas of primary crystallization of κ -solid solutions based on Cu_2S , α -solid solutions based on HTM- CuInS_2 , β -solid solutions based on 2-HTM- CuInS_2 , γ -solid solutions based on LTM- CuInS_2 , μ -solid solutions based on CuIn_3S_8 , δ -solid solutions based on HTM- In_2S_3 , ε -solid solutions based on $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, η -solid solutions based on CuI. These areas are separated by 18 mono-variant curves and 17 non-variant points.

Keywords: phase equilibrium, isothermal section, liquidus surface projection

REFERENCES

1. Lazarev V.B., Kysh Z.Z., Peresh E. Yu., Semrad E.E. *Complex chalcogenides in systems A^{II}-B^{III}-C^{VI}*. Moscow, Metallurgy, 1993, pp. 140. (in Russian)
2. Binsma J.M., Giling L.J., Bloem J. *Phase relations in the system Cu₂S-In₂S₃*. J. Cryst. Growth. 1980, vol. 50, no 2, pp. 429-436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)
3. Qi Y., Liu Q., Tang K. *Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS₂: a new cation disordered polymorph of CuInS₂*. J. Phys. Chem., 2009, vol. 113, no10, pp. 3939-3944. <https://doi.org/10.1021/jp807987t>
4. Kitamura S., Endo S., Irie T. *Semiconducting properties of CuIn₃S₈ single crystals I. Electrical properties*. J. Phys. Chem. Solids, 1985, no 46, iss. 8, pp. 881-885. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90090-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90090-3)
5. Gastaldi L., Scaramuzza L. *Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide*. Acta Cryst., 1980, vol. 36, iss. 11, pp. 2751-2753. <https://doi.org/10.1107/S0567740880009880>
6. Pogodin A.I., Kohan O.P., Barchij I. E. *Physico-chemical interaction in the quasi-ternary CuI - Cu₂S - Cu₃PS₅I system*, Ukrainian Chem. J., 2012, vol. 78, no 12, pp.102-106. (in Ukrainian)
7. Range K.J. Huebner H.J., Teil B. *Hochdrucksysteme quaternärer Chalkogenidhalogenide AB₂X₃Y (A=Cu, Ag; B=In; X=S, Se, Te; Y=Cl, Br, I)* J. Chem. Scien. Zeitschrift für Naturforschung, 1983, no 38, pp. 155-160. <https://doi.org/10.1515/znbn-1983-0207>