

РИТА КАСЬК, Х. КОППЕЛ

О СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$

Разрез $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ тройной системы Cd—In—S в настоящее время изучен еще мало [1-4]. В литературе имеются данные об образовании на этом разрезе только соединения CdIn_2S_4 [5-7], которое имеет кубическую решетку типа шпинели [5, 6] с постоянной решетки $a=10,86 \text{ \AA}$ [6] или $a=10,84 \text{ \AA}$ [1]. Температура плавления CdIn_2S_4 по данным [1] 1087 и по [2] 1105 °C.

Соединения In_2S_3 и CdIn_2S_4 образуют непрерывный ряд твердых растворов со структурой шпинели [1-3]. В части $\text{CdIn}_2\text{S}_4\text{—CdS}$ разреза $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ образование твердых растворов продолжается до концентраций 46,6 моль % In_2S_3 и 53,4 моль % CdS [1].

В настоящей работе разрез $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ исследован во всем интервале концентраций методами дифференциально-термического и микроструктурного анализов.

Методика эксперимента

Исходными материалами служили In-2, Cd металлический ос. ч., S элементарная ос. ч. и CdS ос. ч.

Сульфид индия In_2S_3 был синтезирован из элементов (In, S) выдержкой в вакуумных кварцевых ампулах при температуре 1100° в течение 4 ч.

Соединение CdIn_2S_4 было получено двумя способами: синтезом из элементов (Cd, In, S) в ампулах с вакуумом не хуже 10^{-2} мм рт. ст. при температуре 1110° в течение 8 ч и сплавлением сульфидов (CdS , In_2S_3) при температуре 1200°. Термограммы соединения, полученного обоими методами, идентичны.

Образцы различного состава для термического исследования системы $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ заранее синтезировались путем сплавления In_2S_3 и CdS или CdIn_2S_4 и CdS в соответствующих соотношениях при 1200° в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Запись термограмм производилась на пирометре ФРУ-64.

Образцы для изучения микроструктуры выдерживались в откачанных и запаянных кварцевых ампулах при 1200° в течение 3 ч, затем быстро охлаждались до температуры отжига. Отжиг продолжался 85 ч, после чего образцы закаливались в воде. Шлифы травились разбавленной (1:1) соляной кислотой в течение около 30 сек.

Экспериментальные данные

1. Диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdIn}_2\text{S}_4$. Система $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdIn}_2\text{S}_4$ является частью разреза $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ тройной системы Cd—In—S . В результате дифференциально-термического анализа In_2S_3 , CdIn_2S_4 и их твердых растворов различного состава были получены термограммы, температурные эффекты на которых измерялись по кривым первого нагревания ранее синтезированных образцов.

Температура плавления In_2S_3 , равная 1050° , совпадает с данными других авторов [8]. Полученная нами температура плавления CdIn_2S_4 (1125°) несколько выше указанных в работах [1, 2]. Термические эффекты, соответствующие ликвидусу и солидусу твердых растворов, сливаются в один растянутый эффект; только в отдельных случаях наблюдается удвоение этих эффектов. Температуры ликвидуса и солидуса определялись, как правило, по началу и концу эффекта. На основании этих данных построена диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdIn}_2\text{S}_4$ (рис. 1), согласующаяся с данными других авторов об образовании в системе $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdIn}_2\text{S}_4$ непрерывного ряда твердых растворов.

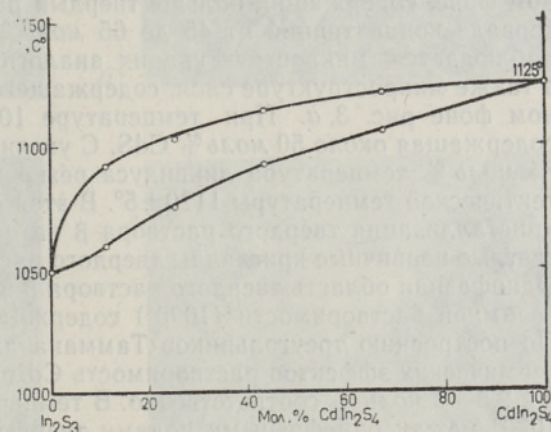


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdIn}_2\text{S}_4$.

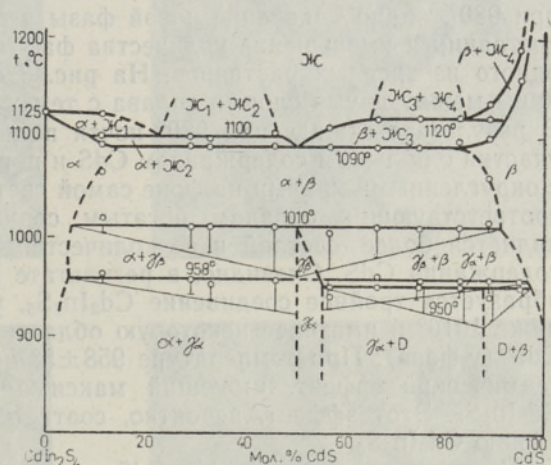


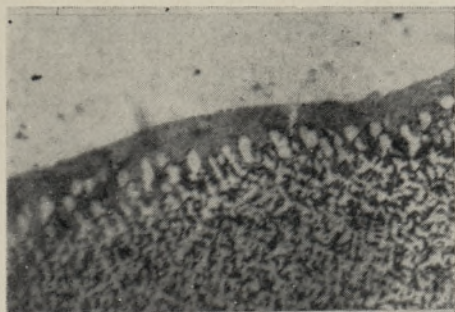
Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{CdIn}_2\text{S}_4\text{—CdS}$.

2. Диаграмма состояния системы $\text{CdIn}_2\text{S}_4\text{—CdS}$. Система $\text{CdIn}_2\text{S}_4\text{—CdS}$ является частью того же разреза $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$. По результатам термического и микроструктурного анализов построена приведенная на рис. 2 диаграмма состояния. Выше линии ликвидуса наблюдаются две области расслаивания: одна соответствует интервалу концентраций приблизительно от 20—25 до 45 моль % CdS , вторая — приблизительно от 65 до 85 моль % CdS . Кривая ликвидуса понижается от 1125° для CdIn_2S_4 до монотектической горизонтали $1100 \pm 5^\circ$ и достигает последней при содержании 20—25 моль % CdS . Ниже линии ликвидуса в этой области концентраций происходит первичная кристаллизация твердого раствора α на основе CdIn_2S_4 . Растворимость CdS в CdIn_2S_4 максимальна

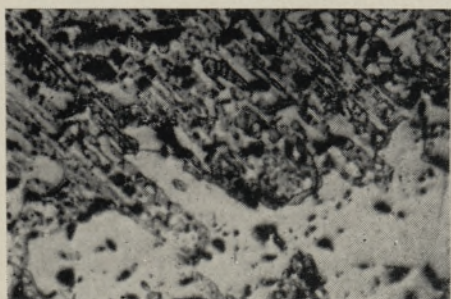
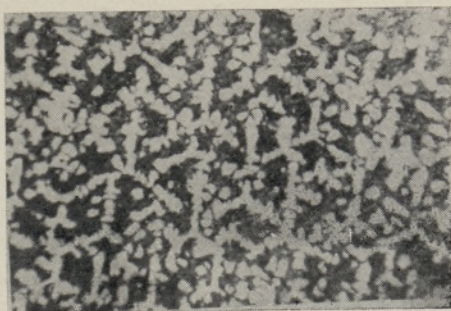
при 1090° и составляет около 14 моль % CdS , что хорошо согласуется с данными работы [1]. При содержании CdS в интервале от 20—25 до 45 моль % на микрофотографиях образцов, отожженных при температуре $1010\text{--}1090^\circ$, видны два слоя. На рис. 3, а виден светлый слой, богатый твердым раствором α , и слой со светлыми кристалликами на темном фоне, содержащий больше твердый раствор β на основе CdS . В интервале концентраций от 45 до 65 моль % CdS расслоения сплавов не наблюдается, микроструктура их аналогична приведенной на рис. 3, б, а также микроструктуре слоя, содержащего светлые кристаллики на темном фоне рис. 3, а. При температуре $1090 \pm 5^\circ$ образуется эвтектика, содержащая около 50 моль % CdS . С увеличением содержания CdS более 85 моль % температура ликвидуса резко повышается начиная от монотектической температуры $1120 \pm 5^\circ$. В этой области происходит первичная кристаллизация твердого раствора β на основе CdS . На рис. 3, в видны светлые первичные кристаллы твердого раствора β на более темном фоне. Однофазная область твердого раствора β при температуре максимальной взаимной растворимости (1090°) содержит не менее 15 моль % CdIn_2S_4 . По построению треугольников Таммана для более низкотемпературных термических эффектов растворимость CdIn_2S_4 при 1010 и 950° составляет 9 и 2,5—3 моль % соответственно. В температурном интервале от 1010 до 1090° между однофазными полями твердых растворов α и β находится двухфазная область $\alpha + \beta$.

При температуре $1010 \pm 5^\circ$ наблюдается термический эффект с максимумом по треугольнику Таммана при содержании CdIn_2S_4 и CdS в отношении 1 : 1. На микрофотографиях сплавов, отжиг которых производился при 980° , видно появление новой фазы в результате реакции в твердом состоянии и уменьшение количества фаз α и β до полного исчезновения одного из твердых растворов. На рис. 3, в приведена фотография границы между двумя слоями сплава с тем же составом, что и на рис. 3, а. В результате отжига при 980° почти полностью исчезли самые темные участки с большим содержанием CdS и появились более светлые участки с округленными краями на фоне самой светлой α -фазы. На рис. 3, г, д, ж, соответствующих сплавам, богатым сернистым кадмием, новая фаза является более светлой и ее количество уменьшается с повышением содержания CdS . Очевидно, в результате реакции в твердом состоянии образуется тройное соединение $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$, устойчивое при температурах ниже 1010° и имеющее некоторую область однородности в направлении CdS (γ -фаза). При температуре $958 \pm 5^\circ$ на термограммах наблюдается термический эффект, имеющий максимальную величину у соединения $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$. Этот эффект, вероятно, соответствует полиморфному превращению $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$.

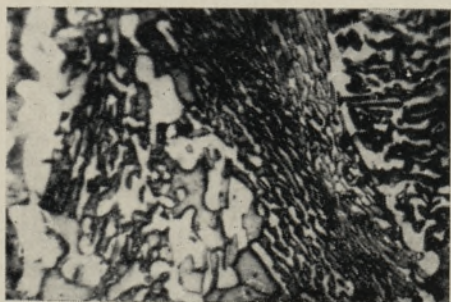
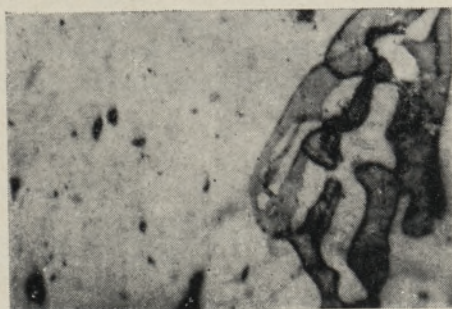
У сплавов, содержащих CdS выше 50 моль %, при температуре $950 \pm 5^\circ$ наблюдается термический эффект, величина которого на основании треугольника Таммана максимальна при содержании CdS около 87—88 моль %. На микрофотографиях сплавов этого интервала концентраций, отожженных при температурах ниже 950° , наблюдается появление еще одной новой фазы. На рис. 3, з видны двойникованные кристаллы этой фазы на сером фоне β -фазы. Очевидно, имеет место образование тройного соединения, устойчивого ниже 950° , с предполагаемой формулой $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{S}_{11}$.



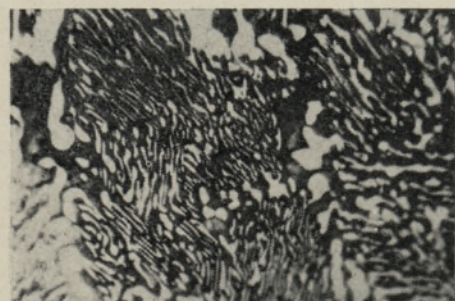
б



г



е



з



Рис. 3. Микрофотографии сплавов CdIn_2S_4 с CdS :
 а — 33 моль% CdS , температура отжига 1050° ($\times 135$); б — 50 моль% CdS , 1050° ($\times 500$); в — 33 моль% CdS , 980° ($\times 135$); г — 50 моль% CdS , 980° ($\times 500$); д — 75 моль% CdS , 980° ($\times 500$); е — 87 моль% CdS , 1050° ($\times 60$); ж — 87 моль% CdS , 980° ($\times 500$); з — 87 моль% CdS , 920° ($\times 60$).

Выводы

В результате дифференциально-термического анализа и изучения микроструктуры разреза $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ тройной системы Cd—In—S уточнен ход кривых ликвидуса и солидуса непрерывного ряда твердых растворов, образующихся между In_2S_3 и известным тройным соединением CdIn_2S_4 . Соединения CdIn_2S_4 и CdS образуют эвтектическую систему с двумя областями расслаивания и эвтектическим составом приблизительно 50 моль % CdIn_2S_4 и 50 моль % CdS . Эвтектическая температура $1090 \pm 5^\circ$. При эвтектической температуре растворимость CdS в CdIn_2S_4 около 14 моль %, растворимость CdIn_2S_4 в CdS не менее 15 моль %. Ниже $1010 \pm 5^\circ$ в результате реакции в твердом состоянии образуется тройное соединение $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$, которое имеет полиморфное превращение при $958 \pm 5^\circ$. Ниже $950 \pm 5^\circ$ реакцией в твердом состоянии образуется тройное соединение, возможно, $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{S}_{11}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suchow L., Stemple N. R., J. Electrochem. Soc., **111**, 191 (1964).
2. Czaja W., Krausbauer L., Phys. stat. sol., **33**, 191 (1969).
3. Springford M., Proc. Phys. soc., **82**, 1029 (1963).
4. Тэзлэван В. Е., Мат-лы докл. V Научно-техн. конфер. Кишиневского политехн. ин-та, Кишинев, 1969, с. 151.
5. Hahn H., Klingler W., Z. anorg. allg. Chem., **263**, 177 (1950).
6. Koelmans H., Grimmeiss H. G., Physica, **27**, 606 (1961).
7. Shionoya S., Tamoto Y., J. Phys. Soc. Japan, **19**, 1142 (1964).
8. Горюнова Н. А., Сложные алмазоподобные полупроводники, М., 1968.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/V 1971

RITA KASK, H. KOPPEL

SÜSTEEMIST $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$

Teostati kolmiksisüsteemi Cd—In—S lõike $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ terminline ja mikrostruktuuri analüüs. Selgitati In_2S_3 ja CdIn_2S_4 vaheliste tahkete lahuste liikviduse ja sooliduse käik. Leiti, et CdIn_2S_4 ja CdS moodustavad kahe kihistumisalaga eutektilise süsteemi, mille koostis on $\text{CdIn}_2\text{S}_4:\text{CdS} = 1:1$ lähedal ja temperatuur $1090 \pm 5^\circ\text{C}$. Eutektilisel temperatuuril lahustub CdIn_2S_4 -s ~14 mool% CdS ja CdS -s vähemalt 15 mool% CdIn_2S_4 . Reaktsioonil tahkes olekus alla $1010 \pm 5^\circ$ tekib ühend $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$, mille polümorfne üleminek toimub $958 \pm 5^\circ$ juures. Temperatuuril alla $950 \pm 5^\circ$ tekib veel üks ühend, arvatavasti $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{S}_{11}$.

RITA KASK, H. KOPPEL

ON THE SYSTEM $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$

Thermal and microstructural analysis of the $\text{In}_2\text{S}_3\text{—CdS}$ section of the ternary system Cd—In—S has been performed. The phase diagram of solid solution between CdIn_2S_4 and In_2S_3 has been obtained. CdIn_2S_4 and CdS have been found to form a eutectic system with two regions of delamination. The composition of the eutectic is nearly $\text{CdIn}_2\text{S}_4:\text{CdS} = 1:1$, and the corresponding temperature is $1090 \pm 5^\circ\text{C}$. At that eutectic temperature the solubility of CdS in CdIn_2S_4 is nearly 14 mole %, and the solubility of CdIn_2S_4 in CdS is at least 15 mole %. In the solid state reaction below $1010 \pm 5^\circ$ the compound $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ is formed, which has a polymorphic transition at $958 \pm 5^\circ$. Below $950 \pm 5^\circ$ another compound more is derived, presumably $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{S}_{11}$.