

Рита КАСЬК, Х. КОППЕЛ

О ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Cd—In—S

Двойные системы, входящие в тройную систему Cd—In—S, изучены в [1^{—8}]. В системе Cd—S образуется химическое соединение CdS с температурой плавления 1370 °C [9]. Область, более богатая серой, чем CdS, не изучена. Система Cd—In — эвтектического типа с небольшой областью твердых растворов на основе In. В системе In—S обнаружено существование ряда химических соединений. В сплавах с содержанием S от 7 до 39 ат. % обнаружено расслаивание [4]. Область, более богатая серой, чем In₂S₃, не изучена.

В работах [10^{—12}] изучены следующие разрезы тройной системы Cd—In—S: In₂S₃—CdS, In—CdS, In—CdIn₂S₄, In₃S₄—CdIn₂S₄, InS—CdIn₂S₄, InS—CdS и InS—Cd. В работе [12] приведена триангуляция системы Cd—In—S.

В настоящей работе с целью уточнения данных для построения диаграммы поверхности ликвидуса тройной системы Cd—In—S изучен еще разрез 60 ат. % In, 40 ат. % S—CdIn₂S₄.

Методика эксперимента в основном не отличалась от методики, использованной в [10^{—12}].

Экспериментальные данные

Разрез 60 ат. % In, 40 ат. % S—CdIn₂S₄. По данным дифференциально-термического анализа десяти разных составов In, S и CdIn₂S₄ построена диаграмма состояния, которая приведена на рис. 1.

Разрез 60 ат. % In, 40 ат. % S—CdIn₂S₄ пересекает вторичные системы In—A—CdIn₂S₄ и In—A—In₂S₃ тройной системы Cd—In—S. Кроме того, данный разрез пересекает изученные в работе [12] разрезы InS—CdS и InS—Cd.

Интервал концентраций 0—50 мол. % CdIn₂S₄ находится в пределах вторичной системы In—A—In₂S₃. Кривая ликвидуса повышается от 650±5° для сплава с содержанием 0 мол. % CdIn₂S₄ до 850±5° для ~50 мол. % CdIn₂S₄, пересекаясь с линией совместной кристаллизации InS и In₆S₇ при координатах 670±5° и ~14 мол. % CdIn₂S₄ и линией совместной кристаллизации In₆S₇ и α при координатах 760±5° и 37 мол. % CdIn₂S₄. Ниже линии ликвидуса находятся двухфазные области первичной кристаллизации с равновесиями соответственно L+InS, L+In₆S₇ и L+α. Ниже линий вторичной кристаллизации находятся трехфазные области L+InS+In₆S₇ и L+In₆S₇+α. Совместная кристаллизация InS и

In_6S_7 заканчивается при температуре $660 \pm 5^\circ$ в интервале концентраций 13—30 мол. % CdIn_2S_4 . Вторичная кристаллизация In_6S_7 с α заканчивается также при температуре $660 \pm 5^\circ$ в интервале концентраций 30—48 мол. % CdIn_2S_4 . Горизонталь при температуре $660 \pm 5^\circ$ характеризует температуру монотектического распада жидкости L . Выше горизонталей при $630 \pm 5^\circ$ находятся трехфазные области равновесий $L_1 + L_2 + \text{InS}$ (0—10 мол. % CdIn_2S_4), $L + \text{InS} + \alpha$ (10—49 мол. % CdIn_2S_4) и $L_1 + L_2 + \alpha$ (49—50 мол. % CdIn_2S_4). Ниже линии расщепления находится трехфазная область равновесия $L_2 + \text{InS} + \alpha$. Линия солидуса проходит при температуре $155 \pm 5^\circ$, полностью кристаллизованные сплавы в этом интервале концентраций содержат фазы In , InS и α .

В части диаграммы от 50 до 100 мол. % CdIn_2S_4 кривая ликвидуса продолжает повышаться до температуры 1125° для чистого CdIn_2S_4 . Двухфазная область ниже линии ликвидуса соответствует первичной кристаллизации α . Выше линии при $640 \pm 5^\circ$ располагается узкая трехфазная область равновесия двух жидкостей с α . Ниже линии расщепления происходит вторичное выделение CdIn_2S_4 . При температуре $150 \pm 5^\circ$ все сплавы содержат фазы α , CdIn_2S_4 и In .

На основе характера диаграммы состояния разреза 60 ат. % In , 40 ат. % $\text{S}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ можно сделать следующие выводы. Во-первых, полученная диаграмма состояния находится в согласии с диаграммами состояния разрезов, которые пересекает изученный разрез 60 ат. % In , 40 ат. % $\text{S}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$, во-вторых, разрез 60 ат. % In , 40 ат. % $\text{S}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ не является квазибинарным разрезом системы $\text{Cd}-\text{In}-\text{S}$.

На основе изучения восьми разрезов, а также литературных данных о соответствующих двойных системах построена диаграмма поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Cd}-\text{In}-\text{S}$ (см. рис. 2). Изученная часть тройной системы делится квазибинарными разрезами $\text{CdS}-\text{In}$, $\text{CdS}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$, $\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{In}$, $\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{In}_2\text{S}_3$, $\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{A}$ ($\text{CdIn}_3\text{S}_5?$), $\text{A}-\text{In}$ и $\text{A}-\text{In}_2\text{S}_3$ на 5 вторичных подсистем.

Подсистема $\text{Cd}-\text{CdS}-\text{In}$ образуется из трех двойных эвтектических систем. В двух из них эвтектики вырождены. Практически всю площадь подсистемы охватывает поле первичной кристаллизации CdS . Поля первичной кристаллизации Cd и In , находящиеся около двойной системы $\text{Cd}-\text{In}$, практически вырождены.

Подсистему $\text{CdS}-\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{In}$ образуют также три двойные эвтектические системы, из которых в двух эвтектики вырождены. Поле первичной кристаллизации CdS охватывает большую часть диаграммы. Поле первичной кристаллизации тройного соединения CdIn_2S_4 значительно меньше поля CdS , а поле первичной кристаллизации индия вырождено. Расплавление, наблюдаемое в системе $\text{In}-\text{S}$, распространяется до подсистемы $\text{CdS}-\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{In}$ и охватывает часть поля CdIn_2S_4 , а также небольшую часть поля CdS .

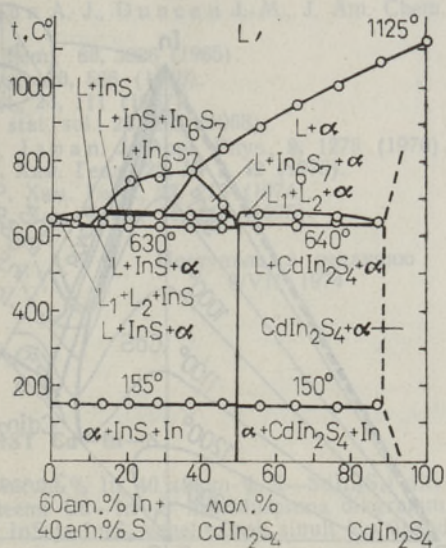


Рис. 1. Фазовая диаграмма разреза 60 ат. % In , 40 ат. % $\text{S}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ тройной системы $\text{Cd}-\text{In}-\text{S}$.

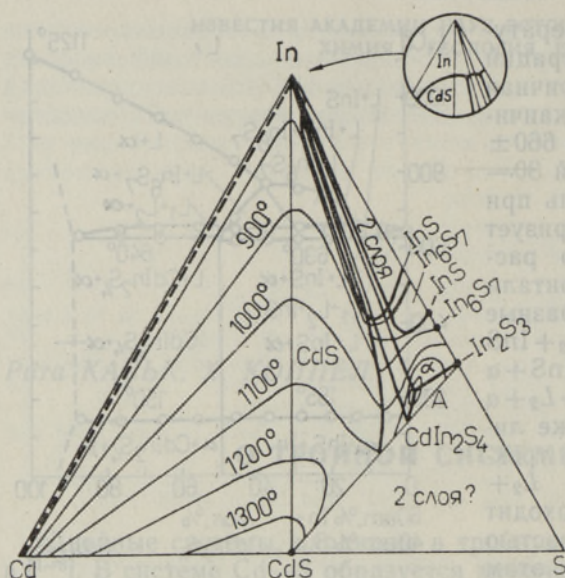


Рис. 2. Диаграмма поверхности ликвидуса тройной системы Cd—In—S.

В различных источниках указано на существование между InS и In_2S_3 еще следующих соединений: In_6S_7 , In_5S_6 , In_4S_5 и In_3S_4 . Однако работы [2, 5–8] ставят под сомнение существование соединений In_5S_6 , In_4S_5 и In_3S_4 и, по-видимому, между InS и In_2S_3 существует только одно соединение — In_6S_7 . Следует отметить, что полученная нами схема поверхности ликвидуса тройной системы кадмий—индий—сера хорошо согласуется с предположением о существовании в этом интервале только In_6S_7 . Таким образом, изученный нами в [1] разрез, обозначенный In_3S_4 — $CdIn_2S_4$, следует рассматривать как разрез $In : S = 3 : 4$ — $CdIn_2S_4$.

Подсистема $CdIn_2S_4$ —A— In_2S_3 образуется, по-видимому, из трех двойных систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Вблизи CdS в системе имеется резкий максимум растворимости в твердом состоянии в направлении $CdIn_2S_4$, составляющий около 15 мол. % $CdIn_2S_4$ в CdS. Во всех остальных направлениях растворимость на несколько порядков ниже.

CdS находится в равновесии с Cd, In и $CdIn_2S_4$, а также с двумя соединениями, которые образуются в результате реакций в твердом состоянии.

Часть системы CdS—S— In_2S_3 нами не изучалась.

Выводы

Методом дифференциально-термического анализа исследован разрез 60 ат. % In, 40 ат. % S— $CdIn_2S_4$ тройной системы Cd—In—S. Построена диаграмма поверхности ликвидуса тройной системы Cd—In—S. Полученные нами данные хорошо согласуются с предположением существования между InS и In_2S_3 только соединения In_6S_7 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Woodbury H. H., Phys. Chem. Solids, **24**, 881 (1963).
2. Ansell H. G., Boorman R. S., J. Electrochem. Soc., **118**, 133 (1971).
3. Valentiner S., (Grönfeld A.), Z. Metallkunde, **35**, 250 (1943).

Подсистема $CdIn_2S_4$ —A—In образуется из двух двойных систем с вырожденной эвтектикой и одной системы, где, по-видимому, образуется непрерывный ряд твердых растворов. Через обе эвтектические двойные системы проходит область расслаивания.

Подсистема A— In_2S_3 —In образуется из двойной эвтектической системы с расслаиванием, системы с образованием плавящихся инконгруентно двойных химических соединений и системы с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Поле α -фазы преобладает над полями остальных фаз. Поле In небольшое.

4. Stubbs M. F., Schufle J. A., Thomson A. J., Duncan J. M., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1441 (1952).
5. Miller A. R., Searcy A. W., J. Phys. Chem., **69**, 3826 (1965).
6. Duffin W. J., Hogg J. H. C., Acta Cryst., **20**, 566 (1966).
7. Hogg J. H. C., Duffin W. J., Acta Cryst., **23**, 111 (1967).
8. Fitzgerald A. G., Thomas G., Phys. stat. sol., **25**, 263 (1968).
9. Narita K., Watanabe H., Wada M., Japan. J. Appl. Phys., **9**, 1278 (1970).
10. Каск Р., Коппел Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, № 1, 42 (1973).
11. Каск Р., Коппел Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **23**, 215 (1974).
12. Каск Р., Коппел Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **24**, 210 (1975).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/VII 1974

Rita KASK, H. KOPPEL

KOLMIKSÜSTEEMIST Cd—In—S

Tehti kolmiksüsteemi Cd—In—S lõigu (60 aatom-% In, 40 aatom-% S— CdIn_2S_4) diferentsiaaltermiline analüüs. Koostati kolmiksüsteemi Cd—In—S liikviduspinna diagramm. Saadud andmed on heas kooskõlas oletusega, et InS ja In_2S_3 vahel esineb ainult üks ühend — In_6S_7 .

Rita KASK, H. KOPPEL

ON THE TERNARY SYSTEM Cd—In—S

Thermal analysis of the 60 at. % In, 40 at. % S— CdIn_2S_4 section of the ternary system Cd—In—S has been performed. The diagram of the surface of the liquids has been built up. Our data are in good accordance with the assumption that there is only one compound between InS and In_2S_3 — In_6S_7 .