

Рита КАСЬК, Х. КОППЕЛ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ InS с CdIn₂S₄, CdS и Cd

В работах [1, 2] нами исследовались разрезы In₂S₃—CdS, In—CdS, In—CdIn₂S₄ и In₃S₄—CdIn₂S₄ тройной системы кадмий—индий—сера. В настоящем исследовании рассматриваются разрезы InS—CdIn₂S₄, InS—CdS и InS—Cd той же системы. Методика эксперимента не отличалась от методики, использованной в [1, 2].

Экспериментальные данные

1. Разрез InS—CdIn₂S₄. Был проведен термический анализ десяти различных сплавов разреза InS—CdIn₂S₄ с содержанием CdIn₂S₄ от 2,85 до 80 мол.%. Диаграмма состояния разреза, построенная по кривым первого нагревания заранее синтезированных образцов, представлена на рис.1. В пределах концентраций CdIn₂S₄ от 0 до ~50 мол.% с увеличением содержания CdIn₂S₄ приблизительно до 1 мол.% температура ликвидуса понижается до 740±5°C, а с дальнейшим увеличением содержания CdIn₂S₄ значительно повышается. Температура плавления состава InS : CdIn₂S₄ = 1 : 1, определенная визуальным методом, превышает 1300°. Ниже линий ликвидуса начиная приблизительно от 1 мол.% CdIn₂S₄ происходит первичное выделение кристаллов фазы α, образующегося при соотношении компонентов 1 : 1 и плавящегося выше 1300°, а при содержании CdIn₂S₄ менее 1 мол.%, по-видимому, — первичное выделение соединения In₆S₇. Термический эффект при 740±5° соответствует температуре кристаллизации двойной эвтектики α + In₆S₇. При дальнейшем понижении температуры в сплавах, в которых происходила первичная кристаллизация соединения In₆S₇, протекает трехфазная перитектическая реакция $L + \text{In}_6\text{S}_7 \rightarrow \text{InS}$. Температура начала этого превращения постепенно понижается от 705±5 до 670±5°. В сплавах с первичной кристаллизацией фазы α температура выделения двойной эвтектики также понижается до 670±5°. Солидусом интервала концентраций 0—40 мол.% CdIn₂S₄ является горизонталь, проходящая при перитектической температуре 670±5°. В сплавах этого интервала концентраций при 670° протекает четырехфазная перитектическая реакция $L + \text{In}_6\text{S}_7 \rightarrow \text{InS} + \alpha$ с одновременным исчезновением жидкости L и кристаллов In₆S₇. Поэтому в твердом состоянии сплавы оказываются двухфазными (InS + α) и не содержат кристаллов компонента In₆S₇.

На кривых нагревания при температурах ниже 670±5° наблюдаются небольшие эффекты, величина которых практически не зависит от соотношения компонентов. Причиной этих эффектов может являться обстоя-

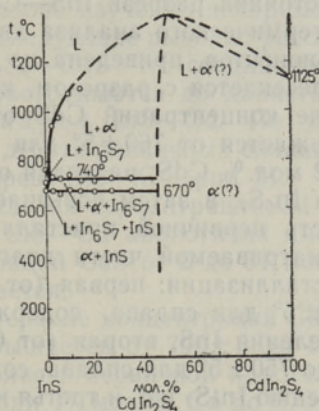


Рис. 1. Фазовая диаграмма разреза $\text{InS}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ тройной системы $\text{Cd}-\text{In}-\text{S}$.

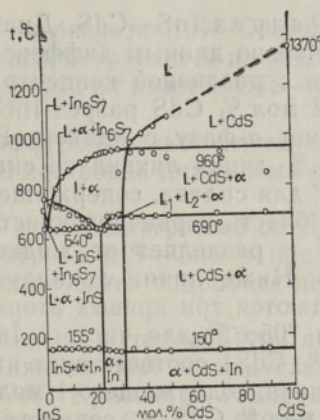


Рис. 2. Фазовая диаграмма разреза $\text{InS}-\text{CdS}$ тройной системы $\text{Cd}-\text{In}-\text{S}$.

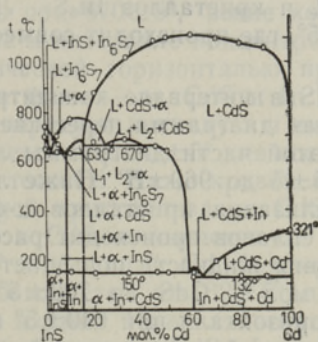


Рис. 3. Фазовая диаграмма разреза $\text{InS}-\text{Cd}$ тройной системы $\text{Cd}-\text{In}-\text{S}$.

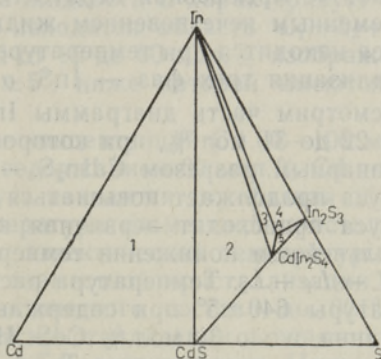


Рис. 4. Триангуляция тройной системы $\text{Cd}-\text{In}-\text{S}$.

тельство, что при перитектическом процессе обмен веществом между отдельными фазами сильно затруднен и равновесие может быть не достигнуто.

Часть разреза $\text{InS}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ в интервале концентраций CdIn_2S_4 0—50 мол. % не является квазибинарным разрезом тройной системы кадмий—индий—сера.

При концентрациях CdIn_2S_4 от 50 до 100 мол. % температура ликвидуса понижается от >1300 до 1125° для CdIn_2S_4 . Ликвидус этой части диаграммы нами не изучался из-за высоких температур плавления. Термический анализ двух сплавов этой области (60 и 80 мол. % CdIn_2S_4) до 1200° не выявил наличия эвтектической горизонтали, что может быть обусловлено образованием твердых растворов между фазой α и CdIn_2S_4 . Повышение температуры ликвидуса в системе $\text{InS}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ выше 1300° может быть обусловлено образованием новой фазы α , состав которой, по-видимому, соответствует формуле CdIn_3S_5 .

Можно полагать, что часть разреза $\text{InS}-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ в пределах концентраций CdIn_2S_4 50—100 мол. % является квазибинарным разрезом тройной системы кадмий—индий—сера.

2. Разрез InS—CdS. Диаграмма состояния разреза InS—CdS, построенная по данным дифференциально-термического анализа двадцати сплавов с различной концентрацией компонентов, приведена на рис. 2. При 22 мол. % CdS разрез InS—CdS пересекается с разрезом, который соединяет α -фазу с индием. В интервале концентраций CdS от 0 до 22 мол. % линия ликвидуса сначала понижается от $760 \pm 5^\circ$ для InS до $750 \pm 5^\circ$ для сплава, содержащего около 2 мол. % CdS, разделяя от жидкости область первичной кристаллизации In_6S_7 , а затем повышается до $935 \pm 5^\circ$ и разделяет от жидкости область первичной кристаллизации α -фазы. Ниже линии ликвидуса в рассматриваемой части диаграммы наблюдаются три кривых вторичной кристаллизации: первая (от температуры $705 \pm 5^\circ$ для чистого InS до $640 \pm 5^\circ$ для сплава, содержащего 1 мол. % CdS) соответствует началу выделения InS, вторая (от $640 \pm 5^\circ$ для сплава, содержащего 1 мол. % CdS, до $750 \pm 5^\circ$ для сплава, содержащего 2 мол. % CdS) — совместному выделению In_6S_7 и α , и третья кривая, проходящая от $750 \pm 5^\circ$ для сплава, содержащего 2 мол. % CdS, до $640 \pm 5^\circ$ для сплава, содержащего 22 мол. % CdS, также характеризует совместное выделение In_6S_7 и α -фазы.

При температуре $640 \pm 5^\circ$ в пределах концентраций CdS 0—22 мол. % протекает четырехфазная перитектическая реакция $L + \text{In}_6\text{S}_7 \rightarrow \text{InS} + \alpha$ с одновременным исчезновением жидкости L и кристаллов In_6S_7 . Линия солидуса находится при температуре $155 \pm 5^\circ$, где происходит совместная кристаллизация трех фаз — InS, α и In.

Рассмотрим часть диаграммы InS—CdS в интервале концентраций CdS от 22 до 31 мол. %, при котором данная диаграмма пересекается с квазибинарным разрезом CdIn_2S_4 —In. В этой части диаграммы линия ликвидуса продолжает повышаться от 935 ± 5 до $960 \pm 5^\circ$. Ниже линии ликвидуса происходит первичная кристаллизация кристаллов α -фазы. При дальнейшем понижении температуры сплавов происходит расслаивание $L \rightarrow L_1 + L_2$. Температура расслаивания жидкости повышается от температуры $640 \pm 5^\circ$ при содержании 22 мол. % CdS до $700 \pm 5^\circ$ при содержании около 31 мол. % CdS. Ниже горизонталей при $640 \pm 5^\circ$ начинается кристаллизация индия. Температура полной кристаллизации сплавов, состоящих из кристаллов α и In, понижается от температуры 155° для сплава, содержащего 22 мол. % CdS, до 150° для сплава, содержащего 31 мол. % CdS. По изменению хода линии солидуса при концентрации 31 мол. % CdS (место пересечения с разрезом A—In) можно полагать, что разрез A—In, по-видимому, является квазибинарным разрезом системы кадмий—индий—сера.

Часть диаграммы 31—100 мол. % CdS проходит через подсистему CdIn_2S_4 —CdS—In тройной системы кадмий—индий—сера.

Температура солидуса этой части $150 \pm 5^\circ$. Ниже горизонталей при температуре $690 \pm 5^\circ$ происходит расслаивание, в интервале температур 690 — 960° находятся области совместной кристаллизации CdS и α . Кривая ликвидуса повышается от 960 ± 5 до 1370° для чистого CdS. Ниже линии ликвидуса остается двухфазная область, где жидкость L находится в равновесии с первично выделенными кристаллами CdS. Ниже горизонталей при $960 \pm 5^\circ$ находится трехфазная область равновесия жидкости L с твердыми фазами CdS и α . Ниже горизонталей при 690° находится трехфазная область, где существует равновесие другой жидкой фазы L_1 с кристаллами CdS и α . При температуре $150 \pm 5^\circ$ кристаллизуются совместно три твердые фазы — CdS, α и In. На основе характера треугольника Таммана для эффекта $690 \pm 5^\circ$, а также исследования микроструктуры, можно полагать, что CdS не дает заметных твердых растворов с InS.

На основе изучения диаграммы состояния разреза InS—CdS можно сделать следующие выводы: расщепление распространяется на подсистему $\text{CdIn}_2\text{S}_4\text{—CdS—In}$; соединения, обнаруженные на разрезе $\text{CdS—In}_2\text{S}_3$, не распространяются до данного разреза.

3. Разрез InS—Cd . По данным дифференциально-термического анализа десяти различных сплавов InS и Cd построена диаграмма состояния разреза InS—Cd (рис. 3).

В пределах концентраций Cd от 0 до 15 мол. % диаграмма состояния разреза InS—Cd аналогична диаграмме разреза InS—CdS в пределах концентраций CdS от 0 до 31 мол. %, и поэтому здесь подробнее не рассматривается.

В интервале концентраций Cd от 15 до 60 мол. % температура ликвидуса повышается от 790 ± 5 до $1110 \pm 5^\circ$. Ниже кривой ликвидуса находится область первичной кристаллизации CdS . Кривые от температуры $780 \pm 5^\circ$ при 17 мол. % Cd до $670 \pm 5^\circ$ при 24 мол. % Cd и от $670 \pm 5^\circ$ при 40 мол. % Cd до $150 \pm 5^\circ$ при 59 мол. % Cd соответствуют началу совместной кристаллизации α -фазы и CdS , кривая от $150 \pm 5^\circ$ при 59 мол. % Cd до $175 \pm 5^\circ$ при 60 мол. % Cd — совместной кристаллизации CdS и In . В пределах концентраций Cd 24—40 мол. % проявляется расщепление, температуру монотектического распада жидкости L характеризует горизонталь при $670 \pm 5^\circ$, выше которого находится область $L_1 + L_2 + \text{CdS}$. Солидус в интервале концентраций Cd от 15 до 60 мол. % изображается эвтектической горизонталью при $150 \pm 5^\circ$, ниже которой имеются три твердые фазы — α , CdS и In .

Температура ликвидуса в интервале концентраций Cd 60—100 мол. % понижается от $1110 \pm 5^\circ$ для состава с содержанием 60 мол. % Cd до 321° для чистого Cd . Ниже кривой ликвидуса находится двухфазная область первичной кристаллизации CdS . Температура совместной кристаллизации In и CdS понижается от 160° до эвтектической температуры при $132 \pm 5^\circ$ и 63 мол. % Cd . Температура совместной кристаллизации Cd и CdS повышается от $132 \pm 5^\circ$ для эвтектического состава до 321° для чистого кадмия. Ниже линии вторичной кристаллизации находятся трехфазные области $L + \text{CdS} + \text{In}$ и $L + \text{CdS} + \text{Cd}$ соответственно. Ниже линии солидуса находится трехфазная область твердых In , CdS и Cd .

Наличие температурного максимума кривой ликвидуса на разрезе $\text{InS—CdIn}_2\text{S}_4$ при соотношении компонентов 1 : 1, по-видимому, свидетельствует о существовании тройного соединения CdIn_3S_5 , имеющегося температуру плавления выше 1300° . Характер взаимодействия CdIn_3S_5 с InS свидетельствует о том, что они не образуют сингулярного секущего тройной системы кадмий—индий—сера. Зато разрез $\text{CdIn}_3\text{S}_5\text{—CdIn}_2\text{S}_4$ может являться сингулярным секущим тройной системы. Разрезы InS—CdS и InS—Cd не являются сингулярными секущими тройной системы. Учитывая также данные, приведенные в [1, 2], можно составить схему триангуляции тройной системы кадмий—индий—сера (см. рис. 4, где арабскими цифрами указаны выясненные подсистемы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Касък Р., Коппел Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. 22, № 1, 42 (1973).
2. Касък Р., Коппел Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. 23, № 3, 214 (1974).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/IV 1973

Rita KASK, H. KOPPEL

**InS JA CdIn₂S₄, InS JA CdS NING InS ja Cd SULAMITE
TERMOGRAAFILINE UURIMINE**

On koostatud kolmiküsteemi kaadmium—indium—väävel lõikude InS—CdIn₂S₄, InS—CdS ja InS—Cd olekudiagrammid ning sekundaarseteks alaosüsteemideks jaotamise skeem.

Rita KASK, H. KOPPEL

**THE THERMOGRAPHIC STUDY OF ALLOYS OF CdIn₂S₄,
CdS AND Cd WITH InS**

The phase diagrams of the InS—CdIn₂S₄, InS—CdS and InS—Cd sections of the ternary system Cd—In—S have been obtained. The scheme of division of the ternary system Cd—In—S into secondary subsystems has been presented.