

УДК 546.815'22+655

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ ($X=0,01-0,7$)

¹Ахмедов О.Р., ²Исмаилов Ф.И., ³Алиев И.И., ³Гасымов В.А., ²Мамедова И.Т.

¹Нахичеванское отделение НАН Азербайджана, Нахичевань, e-mail: orucahmedov@mail.ru

²Институт физики им. Г.Б. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку

³Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, e-mail: aliyevimir@rambler.ru

Методами физико-химического анализа дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА), а также измерением микротвердости и плотности изучены характер взаимодействия в система $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ и построена ее микродиаграмма. Изучено влияние элемента Ce на физико-химические свойства соединения PbS. Установлено, что в системе $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ на основе PbS растворяется 5,2 мол. % Ce. В системе $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ образуется эвтектика состав которой составляет 65 ат. % Ce и температура плавления 730°C. Для сплава из области твердых растворов проводился рентгенофазовый анализ и рассчитаны параметры решетки. Установлено, что сплавы, образующие твердые растворы на основе PbS кристаллизуются в структуре кубической сингонии.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, эвтектика, квазибинарный, солидус.

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATIONS OF ALLOYS OF THE $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ ($X=0,01-0,7$) SYSTEM

¹Achmedov O.R., ²Ismailov F.I., ³Aliyev I.I., ³Gasimov V.A., ²Mamedova I.T.

¹Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Nakhichevan, e-mail: orucahmedov@mail.ru

²Institute of Physics after G.B. Abdullayev of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku

³Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry after M.F. Nagieva of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, e-mail: aliyevimir@rambler.ru

By the methods of the physico-chemical analysis differential-thermal (DTA), X-ray diffraction, microstructure (MSA), and microhardness measurements and density studies the character of the interaction in the $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ was studied and its microdiagram was built. The influence of element Ce on the physico-chemical properties of the PbS compound was studied. It was established, that in the system $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ on the basis of PbS 5,2 mol % Ce is dissolved. In the $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ an eutectics the composition of which is 65 mol % Ce is formed. For the alloys form solid solutions X-ray analysis was carried out and lattice parameters were calculated. It is established, that the alloys, forming solid solutions on the basis of PbS crystallized in the cubic system structure.

Keywords: phase diagram, eutectic, quasi-binary, solidus.

Введение

Известно, что соединение PbS и твердые растворы на его основе используются как фоточувствительные так термоэлектрические материалы [1,4,5]. Введением разных примесей в состав PbS термоэлектрический материал меняет свой знак. В рядах халькогенидов свинца $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSe} \rightarrow \text{PbTe}$ термоэлектрические свойства постепенно повышаются [2, 3]. Поиск новых фоточувствительных и термоэлектрических материалов имеет научное и практическое значение. С этой целью представляет интерес изучение влияния редкоземельного элемента церия – (Ce) на свойства соединения PbS. Ранее нами изучены влияние элементов на физико-химические свойства соединения PbS.

Целью настоящей работы является изучение химического взаимодействия в системе $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$, определение области твердых растворов и изучение физико-химических свойств сплавов.

Соединение PbS плавится конгруэнтно при 1113°C [6] и кристаллизуется в кубической сингонии, с параметрами решетки, $a = 5,914$; $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m - O^5_h$, плотность $\rho = 7,68$ г/см³, микротвердость $H_{\mu} = 720$ МПа [7].

Материалы и методы исследования

Для синтеза сплавов системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ использовали элементы: свинец чистота 99,98, церий 99,97 и сера марки «ОСЧ». Сплавы системы синтезировали из компонентов PbS и Ce в вакуированных до 0,1333 Па кварцевых ампулах при 1100-1200°C. Для достижения равновесного состояния сплавы отжигали при 400°C в течение 560 ч.

Полученные сплавы системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ исследовались методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим анализом (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также посредством измерения плотности и микротвердости. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился в термографе «Termoskan-2». В качестве эталона использовалось соединение Al_2O_3 и скорость нагрева была 10°C/мин.

Рентгенфазовый анализ проводился на рентгенодифрактометре «D2 PHASER». Для исследования были использованы Cu K α излучение и никелевый (Ni) фильтр. Микроструктурный анализ (МСА) проводился на металлографическом микроскопе «МИМ-8». Для выявления фазовых границ в качестве травителя был использован раствор следующего состава: 10 мл H $_2$ SO $_4$ + 5г K $_2$ Cr $_2$ O $_7$ + 90 мл H $_2$ O.

Микротвердость сплавов измеряли с помощью микроскопа «ПМТ-3». Для каждой фазы определяли зависимость микротвердости от состава. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

Сплавы системы (PbS) $_{1-x}$ (Ce) $_x$ получают в виде компактных слитков серебристо-серого цвета. Сплавы системы устойчивы по отношению к воздуху, воде и органическим растворителям. Сильные минеральные кислоты (HNO $_3$, H $_2$ SO $_4$) интенсивно разлагают их.

ДТА сплавов системы (PbS) $_{1-x}$ (Ce) $_x$ показал, что термические эффекты, наблюдаемые в термограммах образцов, являются обратимыми. На термограммах сплавов наблюдались термические эффекты двух видов.

Результаты анализа микроструктуры сплавов системы (PbS) $_{1-x}$ (Ce) $_x$ показали,

что сплавы с содержанием Ce в интервале 0÷5,2 ат.% Ce – однофазные, а остальные – двухфазные.

Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой 0,15 Н.

Результаты измерения микротвердости сплавов показывают, что с увеличением содержания Ce микротвердость сплавов (PbS) $_{1-x}$ (Ce) $_x$ увеличивается по отношению чистому PbS 950 МПа до 5,2 ат. % Ce (720-850) МПа, а затем остается постоянной не зависимо от состава. Это указывает на то, что на основе PbS растворяется до 5,2 ат. % Ce.

Для уточнения области твердого раствора были синтезировали сплавы, содержащие 3, 5, 6 и 10 ат. % Ce и выдерживали их в течение 200 часов 200 и 400°C соответственно и резко охлаждали в ледяной воде. Затем на этих образцах проведен микроструктурный анализ. В результате было установлено, что при комнатной температуре на основе PbS растворяется 5,2 ат. % Ce, а при 730°C – 12 ат. % Ce.

Для подтверждения результатов ДТА и МСА был проведен рентгенфазовый анализ сплавов системы (PbS) $_{1-x}$ (Ce) $_x$. Были построены рентгенограммы сплавов, содержащие 3, 5 и 30 ат. % Ce (рис.1).

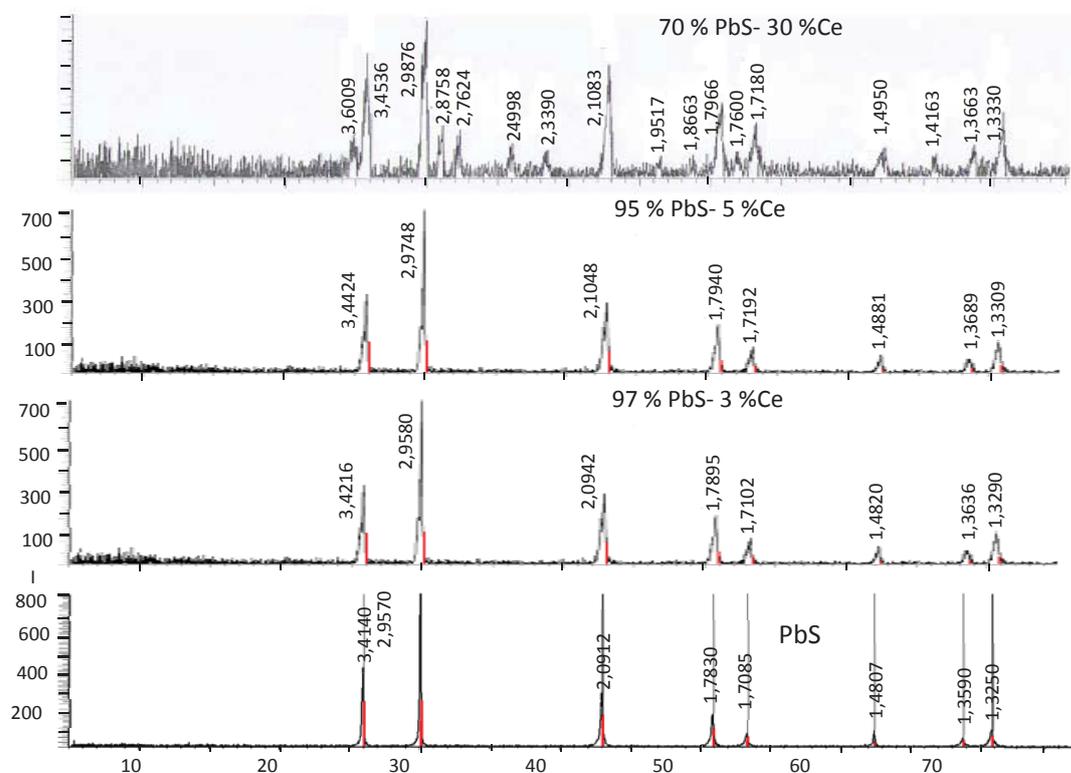


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы (PbS) $_{1-x}$ (Ce) $_x$.
1-PbS, 2-3, 3-5, 4-10, 5-30, 6-100 мол. % Ce

В результате исследований рассчитывали межплоскостные расстояния и интенсивность максимумов дифракции, и сравнивали с рентгенограммой исходных компонентов. Было установлено, что сплавов, содержащих 0÷5 ат. % Се изоструктурны с соединениями PbS. Сплавы этой области являются твердыми растворами. Остальные сплавы системы – двухфазные.

Установлено, что рентгенограммы 30 ат. % Се состоит из смесей линии исходных соединений (рис. 1). Для сплавов из области

твердых растворов содержащих 3 и 5 ат. % Се рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Было установлено, что сплавы твердых растворов изоструктурны с PbS и кристаллизуются в структуре кубической решетки.

Рентгеновские данные сплавов системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ ($x= 0,03; 0,05$) образующие твердые растворы, приведены в таблице 1. Параметры решетки сплавов системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ содержащих 3 и 5 ат. % Се – соответственно равны: $a = 5,92 \text{ \AA}$, $a = 5,95 \text{ \AA}$

Таблица 1

Рентгенографические данные твердых растворов $(\text{PbS})_{1-x}(\text{La})_x$ ($x = 0,03; 0,05$)

№	97 % PbS-3% Ce				95 % PbS-5% Ce			
	I	dэкс.	двыч.	hkl	I	dэкс.	двыч.	hkl
1	72	3,4216	3,4179	111	80	3,4424	3,4360	111
2	100	2,9580	2,9604	200	100	2,9748	2,9748	200
3	29	2,0942	2,0933	220	27	2,1048	2,1036	220
4	13	1,7895	1,7849	311	12	1,7940	1,7940	311
5	4	1,7102	1,7090	222	5	1,7192	1,7175	222
6	2	1,4484	1,4800	400	3	1,4881	1,4875	400
7	2	1,3636	1,3582	331	1	1,3689	1,3650	331
8	2	1,3290	1,3237	420	2	1,3305	1,3309	420

Таблица 2

Зависимость физико-химических свойств сплавов системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ от количества элемента Се

Состав, мол %		Эффекты температуры нагревания, °C	Плотность, 10^3 кг/м^3	Микротвердость фаз, МПа	
PbS	Ce			α	Ce
				P=0,10 Н	P=0,20 Н
100	0,0	1113	7,60	720	-
97	3,0	1075, 1113	7,50	780	-
95	5,0	1025, 1110	7,37	850	-
93	7,0	980, 1110	7,45	860	-
90	10	910, 1100	7,37	860	-
80	20	730, 1085	7,35	860	-
70	30	730, 1055	7,30	860	-
60	40	730, 1010	7,22	860	-
50	50	730, 940	7,10	860	-
40	60	730, 835	6,95	-	-
35	65	730	6,88	Эвтектика	Эвтектика
30	70	730, 815	6,82	-	2250
0,0	100	840	6,73	-	2250

В элементарной решетке находятся четыре формулы $Z = 4$. Пикнометрические и рентгенографические плотности сплавов с 3 и 5 ат. % Се соответственно равны: $\rho_{\text{пик.}} = 7,52 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 7,56 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пик.}} = 7,37 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 7,39 \text{ г/см}^3$.

Диаграмма состояния системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$, построенная по данным физико-химического анализа представлена на рис.2.

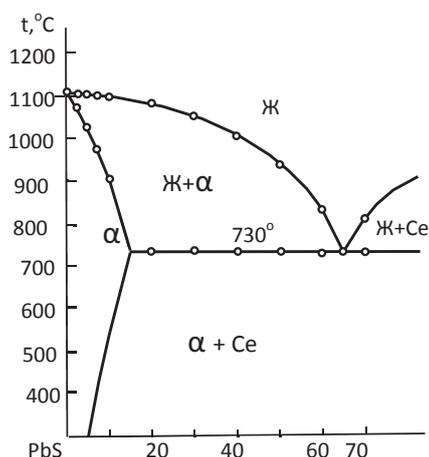


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ (0,01-0,7).

Ликвидус системы состоит из кривых первичного выделения α -фазы и Се. В системе $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$ образуется эвтектика составляет которой 65 ат. % Се при температу-

ре плавления 730°C . В таблице 2. приведены результаты некоторых физико-химических свойств сплавов системы $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Ce})_x$. В результате измерений микротвердости сплавов системы получены два ряда значений микротвердости (таблица 2). Значения микротвердости (720-850) МПа соответствуют микротвердости α -твердого раствора на основе PbS, а значение 2250 МПа соответствует микротвердости элемента Се.

Список литературы

1. Гудаев О.А., Пауль Э.Э., Седельников А.П. Локальная неоднородность фоточувствительности химически осажденных слоев PbS // Автометрия. – 1989. – № 5. – С.118-120.
2. Карпинский О.Г., Авиллов Е.С., Кретова М.А. и др. Анизотропные термоэлектрические свойства слоистых соединений PbSb_2Te_4 и PbBi_4Te_7 // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 2. – С.125-128.
3. Охотин А.С., Пушкарский А.С. Методы исследования характеристик термоэлектрических материалов преобразователей. – М.: Наука, 1974. – 167 с.
4. Равич Ю.П., Ефимова Б.А., Смирнова И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbS, PbSe и PbTe. – М.: Наука, 1968. – 394 с.
5. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н. и др. Фотоэлектрические свойства пленок, содержащих CdS и PbS // Полупроводниковые материалы и их применение. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1974. – С. 188-192.
6. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник. – М.: Наука, 1979. – 399 с.
7. Noda Y., Masumoto K., Ohba S., Salto Y. et al. Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe // Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun. – 1987. – V. 43. – P. 1413-1416.