

УДК 546:56'815'87.22

ИЗУЧЕНИЕ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ ПО РАЗРЕЗАМ $\text{CuBiS}_2\text{-PbS}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$ И $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$

¹Алиев О.М., ¹Аждарова Д.С., ¹Рагимова В.М., ²Байрамова С.Т., ²Алиева С.И.

¹Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, e-mail: kqki@kqki.science.az;

²Бакинский Европейский лицей, Баку, e-mail: zveysova@yakoo.com

Квазитройная система $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ изучена по разрезам $\text{CuBiS}_2\text{-PbS}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$, $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$ и построены их фазовые диаграммы состояния. В системе $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ образуется один сложный сульфид состава PbCuBiS_3 . Соединение PbCuBiS_3 плавится конгруэнтно при 980°К. Для фазы PbCuBiS_3 определены рентгенографические характеристики, параметры элементарных ячеек. Установлено, что сульфосоль PbCuBiS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии ($a=1,132$, $b=1,166$, $c=0,401$ нм, пр.гр. Pnma, $z=4$). Системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$ и $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$ являются квазибинарными и относятся к эвтектическому типу.

Ключевые слова: фазовые равновесия, сульфосоль, систем, квазитройная система, рентгенографический анализ

THE STUDY OF QUASITERNARY $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$ SYSTEMS ON THE $\text{CuBiS}_2\text{-PbS}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$ AND $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$ SECTIONS

¹Aliyev O.M., ¹Ajdarova D.S., ¹Ragimova V.M., ²Bayramova S.T., ²Aliyeva S.I.

¹Institute of Catalysis and Inorgan. Chem. of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, e-mail: kqki@kqki.science.az;

²Baku European College, Baku, e-mail: zveysova@yakoo.com

The quasiternary system $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$ has been studied on the $\text{CuBiS}_2\text{-PbS}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$ and $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$ section and were constructed their phase diagrams. In the $\text{CuBiS}_2\text{-PbS}$ system one complete sulphide compound PbCuBiS_3 is formed. He compound PbCuBiS_3 is congruently melting at 980K. The X-ray data parametres lattice for the phase PbCuBiS_3 were determined. It was found that sulfosalt PbCuBiS_3 is cristallized in the orthorombioc singony ($a=1,132$, $b=1,166$, $c=0,401$ nm,F.g. Pnma, $z=4$). The $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$ and $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$ systems are quasibinaric and they refer to eutectic type.

Keywords: phase equidria, sulfosalt, system, quasiternary, X-ray analysis

Исходные сульфиды (Cu_2S , Bi_2S_3), определяющие квазибинарную систему $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$, довольно подробно изучены [1-7]. По данным [1] соединение Cu_2S плавится конгруэнтно при 1403К и имеет три модификации: низкотемпературная орторомбическая – устойчива ниже 376К, гексагональная – в интервале температур 376-708К и высокотемпературная, кубическая – выше 708К вплоть до точки плавления [2]. По данным [1] фаза Cu_2S имеет область гомогенности в сторону избытка серы.

Монокристаллы Cu_2S получены методом выращивания из раствора [8], а в [9] получены пластинки Cu_2S безматричной реакцией Cu_2S и KCN в водной фазе. Авторы работы [10] получили Cu_2S прямым методом из элементов. Cu_2S полупроводник с шириной запрещенной зоны $DE=1,26$ эВ [5].

PbS плавится конгруэнтно при 1376К [1] и кристаллизуется в кубической решетке (пр.гр. Fm3m) с параметром элементарной ячейки $a=0,5935$ нм. По данным [5,6] PbS обладает полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны $DE=0,42$ эВ.

Сульфид висмута Bi_2S_3 является природным минералом – висмутин, имеет ромбиче-

скую решетку, кристаллизуется в структурном типе антимонита Sb_2S_3 с параметрами решетки $a=1,113$, $b=1,127$, $c=0,347$ нм [7].

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ по разрезам $\text{CuBiS}_2\text{-PbS}$, $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$ методами физико-химического анализа.

Экспериментальная часть. Исходные сульфиды Cu_2S , PbS , Bi_2S_3 и CuBiS_2 синтезировали из элементов по методикам, представленным в [9]. Образцы сплавления из исходных сульфидов в запаянных кварцевых ампулах при температуре 1000-1400К в зависимости от состава. Низкотемпературный отжиг проводили в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 600-800К.

Микроструктурный анализ проводили на микроскопе METAM PB-22, а микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М. Дифрактометрический анализ выполняли на ДРОН-3 в CuK_α -излучении, Ni-фильтр. Температуры плавления образцов определяли методами дифференциально-термического анализа (ДТА), погрешность измерения $\pm 5\text{K}$.

Результаты и их обсуждение. Фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ изучены по изотермическому сечению при 800К и по политермическим разрезам $\text{CuBiS}_2-\text{PbS}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuBiS}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{PbCuBiS}_3$. При 800К соединение PbCuBiS_3 находится в равновесии с PbS , CuBiS_2 , Cu_2S , Bi_2S_3 , CuBi_3S_5 , Cu_3BiS_3 , $\text{PbBi}_6\text{S}_{20}$ и $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$. Выделено пять подчиненных треугольников: $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuBiS}_3-\text{PbS}$, $\text{CuBiS}_2-\text{PbCuBiS}_3-\text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{PbCuBiS}_3-\text{CuBiS}_2$, $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{PbCuBiS}_3-\text{PbBi}_4\text{S}_7$ и $\text{PbBi}_4\text{S}_7-\text{PbS}-\text{PbCuBiS}_3$.

В системе $\text{CuBiS}_2-\text{PbS}$ протекает сложное химическое взаимодействие, приводящее к образованию сложного сульфида состава PbCuBiS_3 , плавящееся конгруэнтно при 980К (рис. 1). Соединение PbCuBiS_3 встречается в природе в виде минерала айкинита [11] и кристаллизуется в ромбической сингонии.

Соединение PbCuBiS_3 делит систему на две подсистемы: $\text{CuBiS}_2-\text{PbCuBiS}_3$ и $\text{PbCuBiS}_3-\text{PbS}$. Обе подсистемы относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 18 мол. % PbS и 650К, 65 мол. % PbS и 815К. Растворимость на основе тройного сульфида CuBiS_2 составляет 7 мол. %, а на основе сульфида свинца область гомогенности практически не обнаружена. Сплав, закаленный при 600К и содержащий 8 мол. % является двухфазным и содержит небольшое количество β -фазы (тв.р-р на основе PbCuBiS_3). Четверная сульфосоле PbCuBiS_3 является фазой переменного состава; область ее гомогенности простирается от 46 до 52 мол. % PbS .

На дифрактограмме стехиометрического образца состава 1:1 не обнаружено рефлексов α -фазы и PbS , зафиксированный набор рефлексов следует рассматривать как дифрактометрические характеристики PbCuBiS_3 (табл. 1).

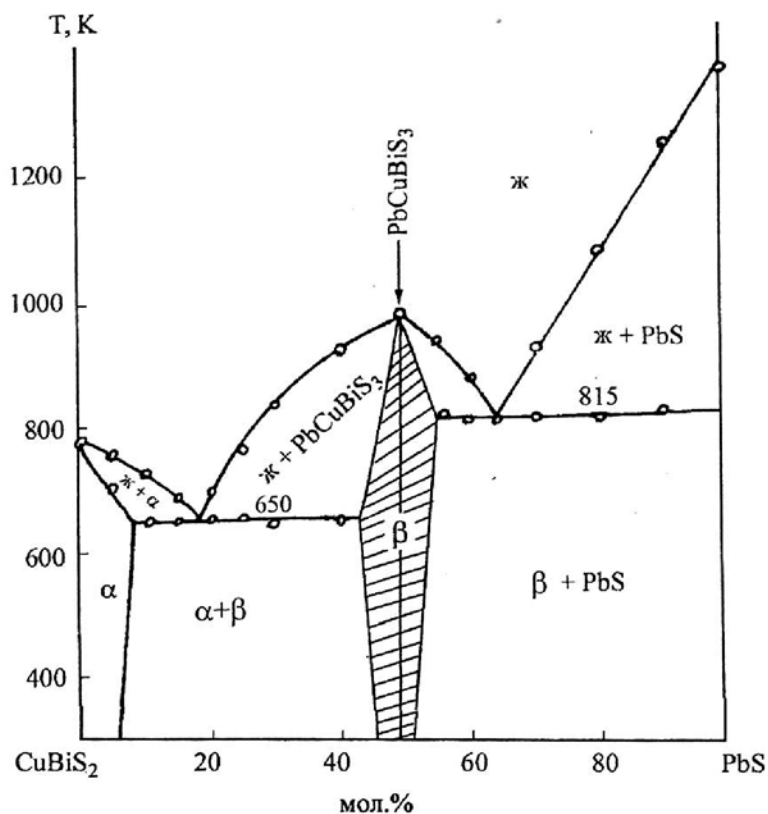


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{CuBiS}_2-\text{PbS}$

Таблица 1

Дифрактометрические данные для фазы $PbCuBiS_3$. Ромбическая сингония, СТ. $PbCuAsS_3$, пр.гр. $Pnma$, $z=4$, $a=1,132$, $b=1,166$, $c=0,401$ нм, $d_{экс} = 7,22$, $d = 7,28$ г/см³, $H=1970$ МПа

$d_{экс}$	$I_{отн}$	h	к	l	$d_{экс}$	$I_{отн}$	h	К	h
4,070	4	2	2	0	1,974	3	5	3	0
3,771	1	0	1	1	1,883	1	2 6	0 0	2 0
3,670	10	1	3	0	1,805	4	4	4	1
3,580	7	1 3	1 1	1 0	1,766	1	3 1	5 3	1 3
3,181	9	1	2	1	1,648	4	0 1	4 7	2 0
2,880	8	0 2	4 2	0 1	1,593	4	2	7	0
2,740	2	4	1	0	1,514	1	3	7	0
2,680	3	1 3	3 3	1 0	1,475	2	1	7	1
2,620	6	3	1	1	1,406	4	7	4	0
2,580	1	2	4	0	1,380	2	5	6	1
2,560	1	4	2	0	1,354	2	6	1	2
2,510	3	2	3	1	1,330	3	0	0	3
2,170	3	2	4	1	1,278	2	6	6	1
2,020	5	4	4	0	1,158	1	7	7	0
1,984	4	4 1	3 5	1 1					

Соединение $PbCuBiS_3$ изоструктурно с зелигманнитом $PbCuAsS_3$ и бурнонитом $PbCuSbS_3$ и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=1,132$, $b=1,166$, $c=0,401$ нм, пр.гр. $Pnma$, $z=4$.

Фазовые равновесия в системе $Bi_2S_3 - PbCuBiS_3$ исследовались методами ДТА, РФА и МСА. Суммарная навеска во всех случаях составляла 2,5г. На кривых ДТА, полученных при охлаждении образцов, отмечали два экзоэффекта. Один из них на всех термограммах отвечал 800-810К, положение другого менялось с составом. Результаты экспериментов не зависели от скорости охлаждения в интервале 5-10 мин. Фазовые диаграммы системы $Bi_2S_3 - PbCuBiS_3$ приведены на рис. 2 а.

Как видно, равновесие относится к эвтектическому типу с эвтектической реакци-

ей при 800К. Состав эвтектической смеси определен построением треугольника Таммана и составляет 50 мол. % Bi_2S_3 и $T=800K$.

Изучение микроструктуры (в качестве травителя использовали слабый раствор смеси 1N NaOH+3% H_2O_2 в соотношении 3:1) показало, что сплавы, содержащие 5-93 мол.% $PbCuBiS_3$ двухфазные. Сплавы состава 0-5 и 93-100 мол. % $PbCuBiS_3$ имеют полигональную структуру. С увеличением содержания $PbCuBiS_3$ область гомогенности на основе сульфида висмута сужается и при 300К составляет 5 мол.%. Эти растворы кристаллизуются в ромбической сингонии и относятся к структурному типу стибнита. Параметры элементарной ячейки этих растворов увеличиваются с увеличением содержания второго компонента (табл. 2).

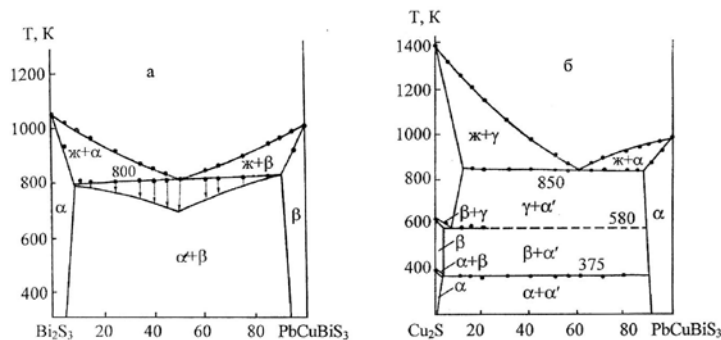


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $Bi_2S_3 - PbCuBiS_3$ (а) и $Cu_2S - PbCuBiS_3$ (б)

Таблица 2

Кристаллографические и некоторые физико-химические свойства твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuBiS}_3)_x$

Состав тв. р-ра	Параметры решетки, нм			Объем эл.яч., $V, \text{Å}^3$	Z	$H, \text{МПа}$	Плотность, г/см^3
	a	b	c				
x = 0	1,1130	1,127	0,397	4,98	4	1100	7,39
x = 0,02	1,1142	1,128	0,401	5,04	4	1120	7,36
x = 0,03	1,1146	1,130	0,402	5,06	4	1180	7,30
x = 0,04	1,1150	1,132	0,404	5,10	4	1200	7,28
x = 0,05	1,1180	1,134	0,406	5,15	4	1300	7,26

Растворимость на основе четверного соединения PbCuBiS_3 при эвтектической температуре (800К) составляет 10 мол.%, а при 300 – 7 мол.% Bi_2S_3 . При измерении микротвердости установлено два ряда значений (1300–1450 и 1100–1300 МПа), относящиеся к α (тв.р-р на основе Bi_2S_3) и β (тв.р-р на основе PbCuBiS_3) фазам.

Аналогичный характер взаимодействия наблюдается и в системе Cu_2S - PbCuBiS_3 (рис. 2,б). Как видно, система является квазибинарным сечением квазитройной системы Cu_2S - PbS - Bi_2S_3 и относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе исходных компонентов. Заключение об образовании твердых растворов на основе α -, β - и γ - Cu_2S сделано по результатам методов ДТА и МСА. На дифференциально-термических кривых образцов, содержащих 7 и 8 мол.% PbCuBiS_3 , присутствуют тепловые эффекты ниже температуры солидуса. Температуры проявления и вид тепловых эффектов свидетельствуют о том, что их присутствие вызвано образованием и распадом твердого раствора на основе γ - Cu_2S . Это подтверждается и данными МСА. В образцах, содержащих от 2 до 5,5 мол.%, вторая фаза присутствует в виде игольчатых внедрений, а эвтектика отсутствует.

В системе Cu_2S - PbCuBiS_3 , в интервале концентраций 20–90 мол.% PbCuBiS_3 в конденсированном состоянии, в равновесии находятся две фазы (α -тв.р-р на основе – и β -тв.р-р на основе PbCuBiS_3), которые хорошо различимы при МСА и образуют между собой эвтектику состава 40 мол.% Cu_2S и $T=850\text{K}$. Эвтектика в указанном интервале концентраций присутствует на шлифах всех образцов разреза и представлена чередованием игольчатых кристаллов фазы PbCuBiS_3 и овальных кристаллов Cu_2S . На основе Cu_2S образуется ограниченный раствор, который при 300К достигает 2 мол.% PbCuBiS_3 . Фазовые переходы

α - $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \beta$ - $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \gamma$ - Cu_2S имеют эвтектический характер и соответствуют 375 и 580К соответственно. Тепловые эффекты, относящиеся к β - $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \gamma$ - Cu_2S фиксированы только для сплавов, содержащих 10–20 мол.% PbCuBiS_3 , поэтому этот переход на рис. 2,б отмечен пунктиром.

Таким образом, изучено фазовое равновесие в квазитройной системе Cu_2S - PbS - Bi_2S_3 по разрезам CuBiS_2 - PbS , Bi_2S_3 - PbCuBiS_3 , Cu_2S - PbCuBiS_3 и построены их диаграммы состояния. Установлено образование четверного соединения состава PbCuBiS_3 , плавящееся конгруэнтно при 850К и кристаллизующееся в ромбической сингонии.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В., Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 304 с.
2. Копылев Н.Н., Тогузов М.З., Минкович С.М. Синтез и свойства соединения Cu_2S // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – Т.12. – № 3. – С. 226–228.
3. Комарова Т.Н. Получение сульфида свинца косвенным методом // Изв. физико-химического института при Иркутском ун-те. – 1986. – Т.27. – №2. – С.23–27.
4. Xiu Zhiliang, Liu Suwen, Xu Fengxin et al. Sonochemical synthesis of PbS nanorods // J. Alloys and Compounds. – 2008. Vol.57, № 1–2. – P. 9–11.
5. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
6. Власенко О.И., Левицкий С.М., Крисков Ц.А. Термоэлектрические свойства соединений PbSe и PbS // Физика и химия твердого тела. – 2006. – Т.7. – №4. – С.660–662.
7. Коломиец Б.Т. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок Bi_2S_3 // Журн. техн. физики. – 1969. – Т.29. – № 1. – С.126–129.
8. Bagues V., Charhans D., Sharma R. Growth characterization of Cu_xS ($x=1,0; 1,76$ and $2,d$) thin films growth by solution technique // J. Phys. Chem. solidus. – 2007. – Vol.68, – № 9. – P.1123–1129.
9. Wang Ya-Jen, Yang Chung SLing. Synthesis of hierarchical seet-supportec micropatterns of Cu_2S crystals // Mater. Letter. – 2009. – Vol.63, – № 11. – P.847–849.
10. Андреев О.В., Паршуков Н.Н. Синтез Cu_2S прямым методом // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т.36. – № 8. – С.2106–2108.