

УДК 546.86.23:657.23

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$

¹Ганбарова Г.Т., ¹Садыгов Ф.М., ¹Ильяслы Т.М., ²Алиев И.И., ¹Мамедова С.Г.,
¹Джафарбайли С.Н.

¹Бакинский государственный университет, Баку;

²Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку,
e-mail: aliyevimir@rambler.ru

Методами ДТА, РФА, МСА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности исследован характер взаимодействия в системе $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ и построена ее T-x фазовая диаграмма. Диаграмма состояния системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ является квазибинарным сечением тройной системы Sb-Nd-Se. в системе $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ на основе Sb_2Se_3 растворяется 2 мол. % Nd_3Se_4 , а на основе Nd_3Se_4 ~3 мол. % Sb_2Se_3 .

Ключевые слова: фазовая диаграмма, эвтектика, квазибинарный, солидус

PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATION $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ SYSTEM

¹Ganbarova G.T., ¹Sadigov F.M., ¹Ilyasly T.M., ²Aliev I.I., ¹Mamedova S.G.,
¹Cafarbayli S.N.

¹Baku State University, Baku;

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named 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 was studied the character of the interaction in the $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ system and its T-x diagram was built. It has been established that the join is a quasibinary section of the ternary systems Sb-Nd-Se. The Sb_2Se_3 base solid solution in the system extends to 2 mol % Nd_3Se_4 , and Nd_3Se_4 -based solid solution extends to ~3 mol % Sb_2Se_3 .

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

Халькогениды сурьмы и неодима, а также полученные многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки термоэлектрических и фотоэлектрических материалов [4,5]. Сплавы системы с участием неодима обладают также люминесцентными свойствами [7,1]. в последнее время наблюдается повышенный интерес к халькогенидным соединениям сложного состава. Это вызвано, прежде всего, развитием химии этих соединений, а также ростом практического их применения. Поэтому получение материалов на их основе является актуальной задачей и требует фундаментальных поисков.

Создание физико-химических основ получения многокомпонентных фаз с заданными свойствами представляет собой научное и практическое значение. Диаграмма состояния системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ до сих пор не исследована.

Цель настоящей работы является изучение характера химического взаимодействия в системе $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$.

Соединение Sb_2Se_3 плавится конгруэнтно при 617°C [6] и кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=11,633$; $b=11,780$; $c=3,985 \text{ \AA}$, пр.гр. Pbnm-D_{2h}¹⁶ $d=5,843 \text{ г/см}^3$, $\Pi_c=1200 \text{ МПа}$ [3].

Соединение Nd_3Se_4 плавится конгруэнтно при 1750°C и кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки: $a=8,859 \text{ \AA}$, пр.гр. I43d [2].

**Материалы
и методы исследования**

При синтезе сплавов системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ использовали исходные материалы: сурьма металлической марки Sb-000, Se марки В-4 и Nd 99,8. Сплавы синтезировали непосредственным сплавлением компонентов Sb_2Se_3 и Nd_3Se_4 ампульным методом в температурном интервале 1000–1200°C с последующим медленным охлаждением при режиме выключенной печи. с целью достижения равновесного состояния образцы отжигали при 500°C в течение 140 ч.

Исследование данной системы проводили методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также определением плотности и измерением микротвердости.

Термограммы записывали на низкочастотном терморегистре НТР-73 со скоростью нагревания 9 град/мин. Дифрактограммы снимали на установке D2 PHASER (Cu K_α-излучение). Микротвердость измеряли на микротвердомере Thixomet SmartDrive при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-8. Для травления шлифов сплавов использовали раствор состава 10 мл HNO₃ конц.+ H₂O₂ = 1:2 – время травления составляло 15–20 сек. Плотность определяли пикнометрическим методом. в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

Синтезированные сплавы системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ в интервале концентрации 0–60 мол. % Nd_3Se_4 компактные черного цвета, остальные сплавы получают в виде порошка. Сплавы устойчивы по отношению

к воздуху и воде. Концентрированные минеральные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) и щелочи разлагают их.

Методами физико-химического анализа исследована система $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$. Результаты ДТА показали, что все фиксированные термические эффекты на кривых нагрева и охлаждения, обратимые.

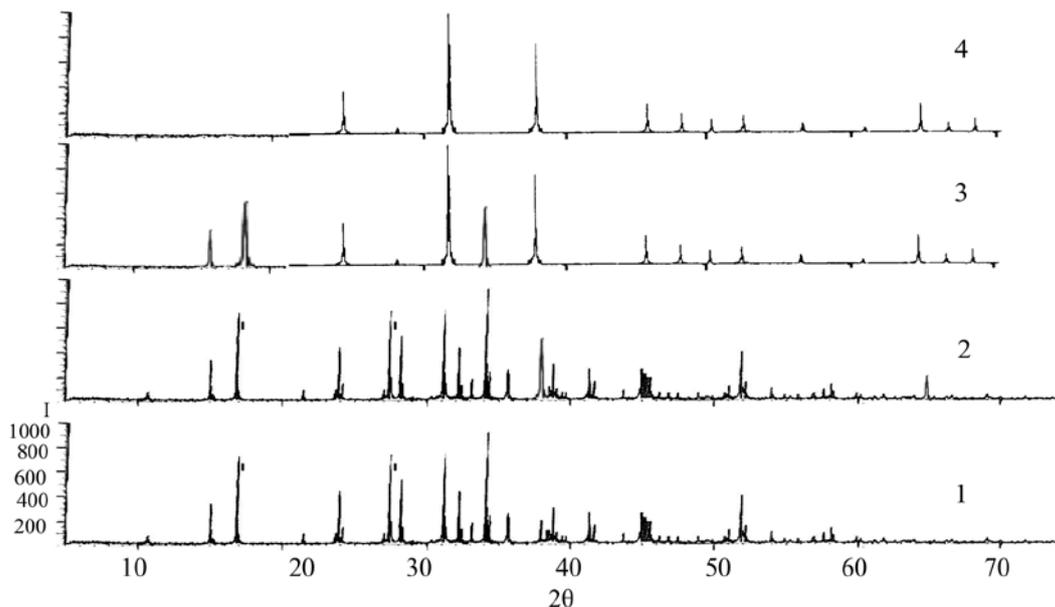


Рис. 1. Диффрактограммы сплавов системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$:
1 – Sb_2Se_3 , 2 – 30, 3 – 70, 4 – 100 мол. % Nd_3Se_4

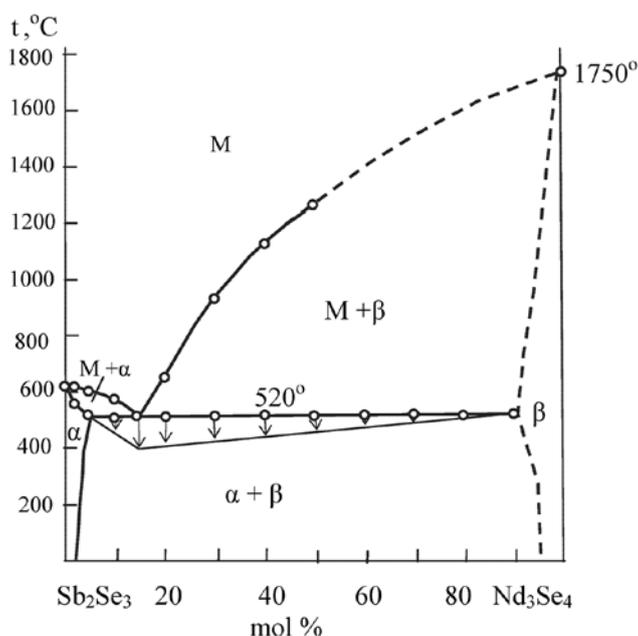


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$

Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$

Состав, мол %		Термические эффекты нагревания, °С	Плотность, 10^3 кг/м ³	Микротвердость фаз, МПа	
Sb_2Se_3	Nd_3Se_4			α	β
				P=0,10 Н	P=0,25 Н
100	0,0	617	5,85	1200	-
97	3,0	570,610	5,87	1240	-
95	5,0	530,580	5,90	1300	-
90	10	530,580	5,93	-	-
85	15	520	5,97	Эвтек.	Э.вт.к.
80	20	520,655	6,03	-	-
70	30	520,940	6,10	-	-
60	40	520,1140	6,15	-	-
50	50	520,1275	6,28	-	-
40	60	520	6,37	-	2380
30	70	520	6,43	-	2450
20	80	520	6/54	-	2450
10	90	520	6,68	-	2450
0,0	100	1750	6,72	-	2430

На термограммах сплавов системы обнаружены по два эндотермических эффекта соответствующие ликвидусу и солидусу системы. Микроструктуры сплавов системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ изучали после отжига. МСА сплавов показал, что растворимость компонентов в твердом состоянии на основе Sb_2Se_3 составляет 2 мол. % Nd_3Se_4 , а на основе Nd_3Se_4 ~3 мол. % Sb_2Se_3 . в интервале концентраций 2–97 мол. % Nd_3Se_4 все сплавы – двухфазные.

Для подтверждения результатов ДТА и МСА сплавов системы проводили РФА.

Результаты РФА показали что дифрактограммы сплавов системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ в пределах 2–97 мол. % Nd_3Se_4 состоят из линий исходных компонентов, что свидетельствует о двухфазности сплавов (рис. 2).

При определении микротвердости сплавов системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ получено два ряда значений: на светлой фазе (1200–1300) МПа, соответствующие α -твердым растворам на основе Sb_2Se_3 , на серой фазе (2430–2450) МПа, β – твердым растворам на основе Nd_3Se_4 . Нагрузка для α – и β - твердых растворов составляла 0,10 и 0,25 Н, соответственно.

Совокупность результатов ДТА, МСА, РФА, значений микротвердости и плотности позволила построить диаграмму состояния системы $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ (рис. 1).

Установлено, что система $Sb_2Se_3-Nd_3Se_4$ – квазибинарная, эвтектического типа. Ликвидус системы состоит из двух кривых, соответствующих первичному выделению α и β -твердых растворов, Сплавы до 2 мол. % Nd_3Se_4 ниже линии солидуса кристаллизуются α -фаза, в пределах 2–97 мол. % Nd_3Se_4 ниже линии солидуса двухфазные сплавы ($\alpha+\beta$), после этого кристаллизуются однофазные сплавы (β -фаза).

Список литературы

1. Алиев О.М., Гаджиева С.Р., Алиев В.О. Неорганические люминофоры. Баку 1997. 218 с.
2. Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных элементов / Пер. с англ.; под. ред. Е.М. Савицкого. – М.: Мир, 1965. – 250 с.
3. Donnay D.H., Obdik H.M., Crystal Data. Determinative Tables // U.S. Dept.Comm. Nat. Bur. Stand. and joint. Commit. Powd. Diff. Stand. N.Y. V.2. 1973.
4. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. – М.: Наука, 1967. – 258 с.
5. Термические константы веществ. вып. 5 / Под ред. В.М. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971. – С.114–118.
6. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. – М.: Изд-во. «Наука», 1979. – 399 с.
7. Xin Y.; Xu Y.; Acchione J. Development of bright and stable BaAl2S4:Eu blue phosphor // In Proceedings of the 12th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2004 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays, Toronto, Canada, September 2004. – P. 84–87.