УДК 546(819.814.87.22)

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $PBBI_4S_7$– $PBSNBI_4S_8$

[1]Гурбанов Г.Р., [2]Мамедов Ш.Г., [1]Исмайылова Р.А.

[1]Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, e-mail: ebikib@mail.ru;

[2]Институт Катализа и Неорганическая химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, e-mail: azxim@mail.ru

Методами физико-химического анализа (ДТА,РФА,МСА, измерением микротвердости и плотности) изучена система $PbBi_4S_7$–$PbSnBi_4S_8$. Установлено,что она является квазибинарных сечением тройной системы SnS-Bi_2S_3-PbS эвтектического типа. Координаты эвтектики соответствуют 55 мол.% $PbSnBi_4S_8$ и температуре 770К.На основе исходных компонентов с обоих сторон системы были определены области твердых растворов.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, эвтектика, квазибинар, тройной систем

DIAQRAM OF THE SYSTEM $PBBI_4S_7$– $PBSNBI_4S_8$

[1]Gurbanov G.R., [2]Mammadov Sh.H., [1]Ismayilova R.A.

[1]Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baki, e-mail: ebikib@mail.ru;

[2]Institute of Catalysis and Inorganic chemistry named after academician M. Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baki, e-mail: azxim@mail.ru

By the methods of physico-chemical analysis the $PbBi_4S_7$-$PbSnBi_4S_8$ system has been studied. It is established that this system is a quasibinary section of the ternary SnS– Bi_2S_3-PbSsystem of eutectic type. The coordinates of the eutectics correspond to 55 mol.% $PbSnBi_4S_8$ and 770 K temperature. On the base of previous components the spheres of firm solutions were defined from the both side of system.

Keywords: physical-chemical analysis, phase equilibria,, eutectic, quasibinary, ternary system

Полупроводниковые материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$ являются перспективными материалами в различных областях техники. На основе этих материалов разработаны детекторы ИК-излучения, термоэлементы, используемые в солнечных батареях и др.

Известно, что сульфиды висмута и свинца являются одними из перспективных полупроводниковых соединений обладающих фоточувствительными свойствами [1-4, 6, 8]. Поэтому изучение характера, взаимодействия фазовых равновесий в системе $PbBi_4S_7$–$PbSnBi_4S_8$ представляет не только научный но и практический интерес.

В системе PbS–Bi_2S_3 обнаружены тройные соединения $Pb_3Bi_2S_6$, $PbBi_2S_4$, $PbBi_4S_7$ и $PbBi_6S_{10}$. Из них только $PbBi_4S_7$ плавится конгруэнтно при 1070 К, а остальные соединения образуются по перитектической реакции [7].

Ссоединение $PbSnBi_4S_8$ образуется в системе $PbBi_2S_4$-$SnBi_2S_4$ и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 21,78, b = 7,52, c = 4,20Å,[5]

Целью исследования настоящей работы является – изучение химического взаимодействия между соединениями $PbBi_4S_7$ и $PbSnBi_4S_8$ методами физико-химического анализа.

Материалы и методы исследования

Сплавы для исследования были синтезированы из бинарных сульфидов PbS, Bi_2S_3 и SnS в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 850-1000 К. Состав трех и четырехкомпонентных образцов рассчитывали из масс сульфидов PbS, SnS и Bi_2S_3, содержание которых в образцах в процессе их термообработки не изменилось. Условия синтеза выбирали так, чтобы избежать потерь серы вследствие термодиссоциации образцов. Продолжительность обработки литых сплавов, обеспечивающая достижение равновесия в данных условиях, определяли экспериментально, контролируя фазовый состав и микроструктуру образцов. Время отжига при 400 К – 45 ч, при 600 К – 120 ч и при 750 К – 120 ч.

Отожженные сплавы были изучены четырьмя независимыми методами. Дифференциально-термический анализ проводили на установке НТР-70 (в качестве термопары использовали хромель-алюмелевую термопару), рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгендифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр), микроструктурный анализ (МСА) проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость образцов измеряли на микротвердомере марки РМТ-3.

Результаты исследовании и их обсуждение

Для изучения фазового равновесия в системе $PbBi_4S_7$–$PbSnBi_4S_8$ синтезировали 13 образцов различных составов (табл. 1). Сплавы системы устойчивы к воздействию воздуха и воды, растворяются в минераль-

ных кислотах (H_2SO_4, HNO_3, HCl), не растворяются в органических растворителях. Полученные образцы компактные, имеют стальной цвет с металлическими блеском.

В системе $PbBi_4S_7$– $PbSnBi_4S_8$ на основании данных дифференциально-термического анализа можно предположить, что характер взаимодействия между соединениями $PbBi_4S_7$ и $PbSnBi_4S_8$ носит несложных характер. На кривых нагревания и охлаждения имеются по две термических эффекта. Исследование микроструктуры сплавов показало, что все они двухфазны, за исключением сплавов вблизи исходных компонентов (0-17 и 88-100 мол% $PbSnBi_4S_8$). Вышеуказанные сплавы имеют структуру твердых растворов.

Результаты РФА сплавов исследуемой системы согласуются с данными МСА, ДТА и подтверждают существование твердых растворов на основе $PbBi_4S_7$ и $PbSnBi_4S_8$. Учитывая результаты ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости, были построена диаграмма состояния системы $PbBi_4S_7$–$PbSnBi_4S_8$ (рисунок). Установлено, что система является квазибинарной и диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу. Как видно из рисунка, ликвидус системы $PbBi_4S_7$–$PbSnBi_4S_8$ состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз -α и β пересекающихся в точке, характеризующей нонвариантное равновесие.

$$ж \leftrightarrow \alpha(PbBi_4S_7) + \beta(PbSnBi_4S_8)$$

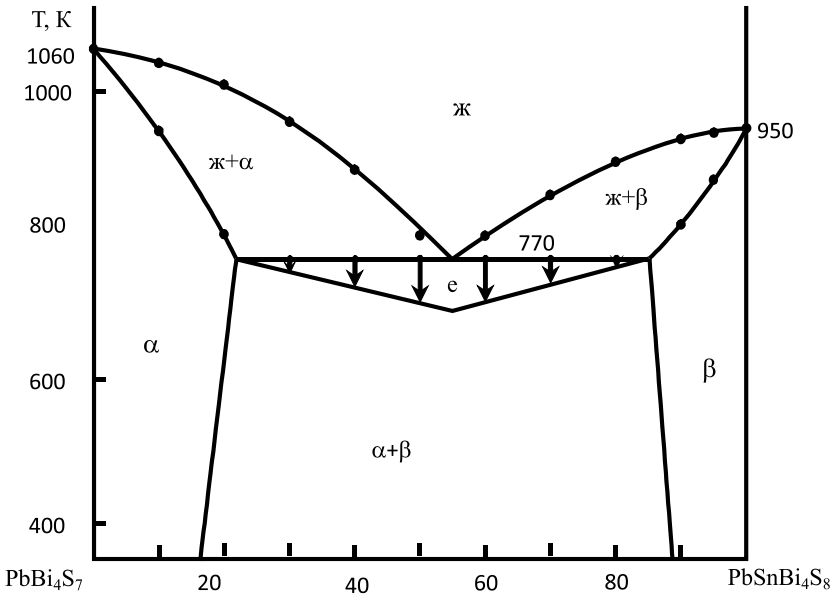
Состав эвтектики определенный построением треугольника Таммана, отвечает составу 55 мол% $PbSnBi_4S_8$ и температуре 770 К.

Для определения границ твердых растворов дополнительно синтезировали сплавы с 98, 96, 94, 92, 90, 88,85,83 мол% с обеих сторон.

Таблица 1

Состав, результаты ДТА сплавов системы $PbBi_4S_7$– $PbSnBi_4S_8$

Состав, мол%		Термические еффекти, К	Состав, мол%		Термические еффекти, К
$PbBi_4S_7$	$PbSnBi_4S_8$		$PbBi_4S_7$	$PbSnBi_4S_8$	
100	0.0	1060	40	60	770, 810
90	10	950, 1040	30	70	770, 870
85	15	800, 1025	20	80	770, 920
70	30	770, 970	10	90	810, 935
60	40	770, 900	5	95	850, 945
50	50	770, 810	0.0	100	950
45	55	эвтектика			



Фазовая диаграмма разреза $PbBi_4S_7$–$PbSnBi_4S_8$

Таблица 2

Оптималыный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе $PbBi_4S_7$

Состав	T,K	Скорость движения печи. мм/час	Вес монокристаллов г	Размер монокристаллов мм
$(PbBi_4S_7)_{0,992}$-$(PbSnBi_4S_{8)0,008}$	750-900	3	6,5	8x20
$(PbBi_4S_7)_{0,95}$-$(PbSnBi_4S_8)_{0,05}$	750-900	3	6,7	8x20
$(PbBi_4S_7)_{0,93}$-$(PbSnBi_4S_8)_{0,07}$	750-900	3	6,8	8x20
$(PbBi_4S_7)_{0,92}$-$(PbSnBi_4S_8)_{0,08}$	750-900	3	6,6	8x20

Эти сплавы отжигались в течение 300 час при 600, 450 К и затем закалялись. После такой термообработки тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости.

По результатам микроструктурного анализа экспериментально установлено, что в системе $PbBi_4S_7$–$PbSnBi_4S_8$ на основе $PbBi_4S_7$ растворимость составляет до 17 мол%, $PbSnBi_4S_8$ при 300 К, а на основе $PbSnBi_4S_8$ при 300 К 12 мол% $PbBi_4S_7$.

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе $PbBi_4S_7$ методом Бриджмена-Стокбаргера. Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7 г, которые потом измельчали и переносили в ампулу с суженным концом, последняя эвакуировалась и помещалась в двухтемпературную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/час, тогда как ампула оставалась неподвижной. Такая конструкция позволяет устранить помехи, связанные с сотрясением ампулы.

В результате неоднократных опытов уточняли температуру зон печей и скорость движения печи.

С помощью разработанного режима выращены качественные монокристаллы (табл. 2). В табл. 2 дается режим получения монокристаллов, установленный на основания многочисленных опытов.

Микротвердость, измеренная на монокристаллах, показывает, что значение ее с добавлением второго компонента возрастает. Выращенные монокристаллы проверялись на многокристалличность, травлением поверхности кристалла и снятием лауэграмм на различных его участках.

Изучены некоторые электрофизические свойства выращенных монокристаллов в температурном интервале 300-800 К. Установлено, что все они являются полупроводниками р-типа.

Выводы

1. Впервые построена диаграмма состояния в широком интервале концентраций системы $PbBi_4S_7$-$PbSnBi_4S_8$ и установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы SnS-Bi_2S_3-PbS эвтектического типа.
2. На основе исходных компонентов с обеих сторон системы были определены области твердых растворов.
3. Монокристаллы твердых растворов на основе $PbBi_4S_7$ были выращены по методу Бриджмана-Стокбаргера.
4. Установлено, что сплавы из области твердых растворов обладают полупроводниковыми свойствами р-типа проводимости.

Список литературы

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая А.В., Скуднова Е.В. Полупроводниковые соединения и их получения и свойства. – М.: Наука, 1967. – 220 с.

2. Абрикосов Н.Х., Шелимова.Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединении $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 195 с.

3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая А.В., Скуднова Е.В. Полупроводниковые соединения их получения и свойства. – М: Наука, 1967. – 220 с.

4. Белоцкий Д.П., Бабюк П.Ф. Демянчук Н.В. В сб.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы. – Кишинев: Кертя Молдовеняска, 1970. – С. 29–95.

5. Гурбанов Г.Р. Исследование квазитройной системы PbS-SnS-Bi_2S_3 // Журн. Химические проблемы. – Баку, 2010. – № 4, Т.IX (36). – С. 123–130.

6. Ерофеев Р.М., Соламмотникова О.В., Гайдукова В.С., Рененько С.И. К вопросу взаимодействия монохалькогенидов двухвалентных элементов IV групп и РЗМ халькогениды. – Киев: Наука думка, 1974. – № 3. – С. 87.

7. Рустамов П.Г., Садыхова С.А., Сафаров М.Г. Взаимодействие в системе PbS–Bi_2S_3 // ЖНХ, 1977, Т. 12, № 10, С. 2876–2870.

8. Devikaa M., Koteeswara Reddya N., Gunasekhr K.P. Structural, electrical and optical properties of as-grown and heat treated ultra-thin SnS films // J. Thin Solid Films, 2011, V. 520, issue 1, p. 628–632.