

УДК 546.819/.814/.87/.22: 543.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗЫ SNS-PB<sub>2</sub>SNBI<sub>2</sub>S<sub>6</sub> В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ SNS-BI<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS

Гурбанов Г.Р., Исмаилова Р.А.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, e-mail: ebikib@mail.ru*

Впервые методами дифференциально-термического (ДТА, НТР-73), рентгенофазового (РФА, ДРОН-3), микроструктурного анализа (МСА, МИМ-8) измерением микротвердости (HV(100)) и определением плотности изучен характер взаимодействия компонентов по разрезу SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> в широком температурном интервале. Установлено, что она является квазибинарным сечением эвтектического типа квазибинарной системы SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS. Координаты эвтектики соответствуют 40 мол% SnS и температуре 700К. В исследованном разрезе обнаружены твердые растворы на основе обоих компонентов. При комнатной температуре растворимость на основе Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> доходит до 12 мол% SnS(α), а на основе SnS до 4 мол% Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(β). Монокристаллы из области твердых растворов на основе Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> получали методом Бриджмена-Стокбаргера. Изучены некоторые физические свойства сплавов из области твердых растворов и установлено, что сплавы из области твердых растворов являются полупроводниками p-типа.

**Ключевые слова:** квазибинар, эвтектика, ликвидус, физико-химический метод, фазовые равновесия, квазитройная система

## THE STUDY OF THE CUT SNS-PB<sub>2</sub>SNBI<sub>2</sub>S<sub>6</sub> OF QUASI-TERNARY SYSTEM SNS-BI<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS

Gurbanov G.R., Ismayilova R.A.

*Azerbaijan State University of Oil And Industry, Baku, e-mail: ebikib@mail.ru*

For the first time by the methods of differential thermal (DTA, NTR-73), X-ray phase (RFA, DRON-3) and microstructure (MSA, MIM-8) analysis and the measurement of micro-hardness and density, the phase equilibrium in the cut SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> has been studied in a wide temperature range. It has been found that it is partially quasi-binary cuts of eutectic type of quasi-ternary system of SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS. The coordinates of the eutectic point come to 40 mol% SnS and 700K. In the investigated cut on the base of Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> the solubility reaches to 12 mol% SnS(α) at room temperature, on the base of SnS reaches to 4 mol% Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(β). The mono crystals of the solid solutions based on Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> have been obtained by the method of Bridgeman Stockbarger. Some physical characters of alloys of solid solutions have been studied and determined that the alloys of solid solutions are semiconductors of p-type conductivity.

**Keywords:** quasi-binary, eutectic system, liquidus, physicochemical method, phase equilibrium, quasi-ternary system

Поиск и создание новых материалов является неотъемлемым условием современного научно-технического прогресса. Широкое использование полупроводниковых материалов, задачи прогнозирования их свойств, получение новых соединений, а также твердых растворов на основе исходных компонентов требуют решения целого ряда вопросов.

Одним из этих вопросов является установление взаимосвязи между составом и свойствами. В связи с этим значительную ценность приобретают систематические физико-химические исследования диаграмм состояния простых и сложных систем.

В настоящее время активно развивается новое направление поиска эффективных фоточувствительных и термоэлектрических материалов, заключающееся в направлении в получении сложных тройных или четверных халькогенидов с длиннопериодными кристаллическими структурами [1–5].

Полупроводниковые вещества класса A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> являются перспективными материалами в различных областях электроники:

детекторы и источники ИК-излучения, термоэлек-трические элементы, солнечные батареи, элементы памяти, спинтроники и т.д.

Халькогениды элементов подгруппы олово типа SnX(X=S, Se, Te) занимают особое место среди халькогенидных полупроводников. Они обладают ценными термоэлек-трическими, переключающими и другими практическими свойствами, что позволяет ши-роко применять их в полупроводниковой промышленности [6–8].

Фундаментальные характеристики этих соединений – малая величина ширина запрещённой зоны, высокая диэлектрическая проницаемость, радиационная стойкость, высокие значения подвижности носителей заряда, высокая ионность связи и др. – уникальные.

Узость рабочих температур, низкие значения температуры плавления и механической прочности халькогенидов A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> и A<sup>V</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub> ограничивают возможности их практического применения. Для выяснения возможности расширения области рабочих температур, повышения их темпера-

туры плавления, механической прочности, улучшения электрофизических параметров исследования квазитройной системы SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS по разрезу SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> представляют определённый научный и практический интерес.

Целью данной работы является исследование взаимодействия по разрезу SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> квазитройной системы SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS, определение областей существования твёрдых растворов на основе исходных компонентов и изучение их некоторых электрофизических свойств.

Соединение SnS плавится при 1155K с фазовым переходом при 865K [9,10] SnS имеет ромбическую структуру с параметрами a=4.34; b=3.99; c=11.20Å.

Соединение Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> плавится при температуре 1000 K, относится к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки a=21,78; b=7,47; c=4.20 [11].

### Материалы и методы исследования

Для изучения фазового равновесия в разрезе SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> синтезировали 13 образцов различных сплавов (табл.1). Сплавы синтезировали из высокочистых компонентов SnS и Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> в вакуированных до 0,133 Па в кварцевых ампулах. Образцы разреза SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> переплавляли, либо спекали при температурах 700–1200K, а затем отжигали при 600K в течении 1000 ч. и закачивали в воде со льдом.

Полученные сплавы были компактными, устойчивыми на воздухе и к органическим растворителям, взаимодействовали с концентрированными минеральными кислотами (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.)

Исследование сплавов системы проводили методами дифференциального термического (ДТА), рентгенографического (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерением микротвёрдости и определением плотности.

ДТА образцов осуществляли на низкочастотном терморегистраторе НТР-73 с хромель-алюмелевыми термопарами. Скорость нагревания составляла 10 град. 1 мин.

РФА проводили на дифрактометр ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр).

МСА полированных протравленных шлифов изучали на микроскопе МИМ-8.

Микротвёрдость образцов измеряли на микротвердомере (HV(100)) при нагрузках, выбранных в результате изучения зависимости микротвердости для каждой фазы от нагрузки.

Плотность сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, наполнителем служил толуол (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

### Результаты исследования и их обсуждение

По совокупности и результатов вышеуказанных методов построена диаграмма состояния разреза SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (рис.). Как видно из рисунка разрез квазибинарная, диаграмма состояния простого эвтектического типа с ограниченной гомогенной областью

на основе обоих исходных компонентов. Граница твердых растворов на основе SnS доходит до 4 мол% Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, а на основе Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> до ~ 12 мол% SnS при 300K. По данным рентгеноструктурного анализа эти растворы относятся к ромбической сингонии.

Ликвидус разреза SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз, выделяющихся из области α-твёрдых растворов на основе Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> и β-твёрдых растворов на основе SnS. Совместная кристаллизация α и β фазы заканчивается в двойном эвтектическом равновесии с координатами – 40 мол% SnS и 700K. Микроструктура эвтектики представляет собой мелкодисперсные кристаллы сопряженных фаз.

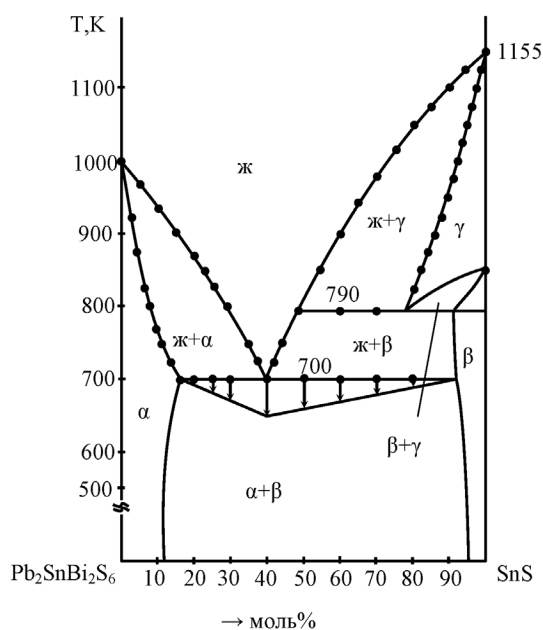
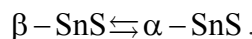


Диаграмма состояния разреза Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-SnS

Все сплавы разреза (кроме сплавов твердых растворов на основе исходных компонентов) до комнатной температуры кристаллизуются в двухфазной смеси.

На диаграмме разреза SnS-Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> наблюдаются две изотермические линии (790±5, 700±5K). Изотермическая линия при 790K соответствует полиморфному превращению соединения SnS, которая в присутствии Pb<sub>2</sub>SnBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub> осуществляется с участием жидкой фазы, при этом температура превращения понижается:



Результаты ДТА, измерения микротвёрдости и определения плотности сплавов разреза  $\text{SnS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  представлены в табл. 1.

После уточнения химического взаимодействия между компонентами разреза  $\text{SnS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  получали монокристаллы из области твёрдых растворов на основе  $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  методом Бриджмена.

Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7–10 г, которые потом измельчали и переносили в ампулу с суженным концом, последняя эвакуировалась и помещалась в двухтем-

пературную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/ч, 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 (табл. 2). В результате были получены монокристаллы, пригодные для физических измерений. Их монокристалличность проверялось травлением поверхности кристалла и снятием лауэграмм на различных его участках.

Таблица 1

Результаты ДТА, плотности и микротвёрдости сплавов разреза  $\text{SnS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$

Состав мол %		Термические эффекты, К	H, мПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Фазовый состав
SnS	$\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$				
100	, 0,00	1155	500	5,10	$\alpha$
96	, 4,0	805, 850, 1010, 1135	516	5,16	$\alpha$
90	10	700, 790, 1000, 1130	541	5,26	$\alpha+\beta$
80	20	700, 790, 1050	588	5,43	$\alpha+\beta$
70	30	700, 790, 985	645	5,61	$\alpha+\beta$
60	40	700, 790, 905	714	5,80	$\alpha+\beta$
50	50	700, 790, 830	794	6,01	$\alpha+\beta$
40	60	700	901	6,23	$\alpha+\beta$
30	70	700, 775	1053	6,47	$\alpha+\beta$
20	80	700, 810	1234	6,74	$\alpha+\beta$
12	88	750, 830	1449	6,95	$\beta$
10	90	770, 835	1515	7,01	$\beta$
5	95	805, 845	1694	7,16	$\beta$
0,00	100	1000	1950	7,32	$\beta$

Таблица 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов  $(\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6)_{1-x}(\text{SnS})_x$

Состав монокристалла	Температура, К	Скорость движения печи, мм/ч	Вес монокристаллов, г	Размер монокристаллов, мм
$(\text{SnS})_{0,992}(\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6)_{0,008}$	750–895	3,5	6,5	8x20
$(\text{SnS})_{0,96}(\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6)_{0,04}$	750–895	3,0	6,7	8x20
$(\text{SnS})_{0,94}(\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6)_{0,06}$	750–895	3,0	6,8	8x20
$(\text{SnS})_{0,92}(\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6)_{0,08}$	750–895	3,0	6,6	8x20

**Таблица 3**  
Кристаллографические данные твердых растворов  $(\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6)_{1-x}(\text{SnS})_x$

Состав	Параметры решетки, Å			n, Å <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>		H, мПа
	a	b	c		экспер.	вычисл.	
x=0	15,60	7,80	4,26	518,36	7,30	7,32	1950
x=0,02	15,58	7,77	4,24	513,28	7,26	7,28	1851
x=0,04	15,56	7,75	4,22	508,89	7,12	7,24	1754
x=0,05	15,54	7,73	4,20	504,52	7,16	7,20	1694
x=0,07	15,52	7,70	4,18	499,53	7,10	7,17	1639
x=0,10	15,50	7,68	4,15	494,02	7,01	7,07	1515
x=0,12	15,47	7,65	4,13	488,77	6,98	7,02	1449

Твёрдые растворы, полученные на основе  $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  кристаллизуются в ромбической сингонии (табл. 3). Как видно из данных табл. 3 с увеличением концентрации SnS параметры элементарной ячейки уменьшаются и это связано с замещением большого радиуса катиона  $\text{Pb}^{+2}$  (0,126 нм) маленькими по радиусу катионами  $\text{Sn}^{+2}$  (0,102 нм). Сохранение молекул приходящих к элементарной ячейки и изменение параметров решетки, подтверждает образование в разрезе SnS –  $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  твёрдого раствора типа замещения.

### Заключение

Впервые комплексными физико-химическими методами в широком интервале концентрации исследованы разрез SnS– $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  квазитройной системы SnS– $\text{Bi}_2\text{S}_3$ –PbS и построения ее диаграммы состояния.

Указано, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы SnS– $\text{Bi}_2\text{S}_3$ –PbS эвтектического типа. Координаты эвтектической точки соответствуют 40 мол % SnS и 700К.

На основе исходных компонентов с обеих сторон разреза были определены области твёрдых растворов. При комнатной температуре (300К) растворимость на основе  $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  доходит до 12 мол % SnS, а на основе SnS до 4 мол %  $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ .

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов из области твёрдых растворов на основе  $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$  методом Бриджмена-Стокбаргера.

Изучены некоторые электрофизические свойства монокристаллов твердых растворов на основе  $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ , установлено, что сплавы из области твёрдых растворов обладают полупроводниковыми свойствами n-типа проводимости.

### Список литературы

1. Chung D.V., Hogan T., Schindler J. et al. Complex Bismuth Chalcogenides as Thermoelectrics // Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics Danver, 1977. P. 459–462.
2. Chung D.V., Lordanidis L., Choi K.S. et al. Complex Chalcogenides as Thermoelectric Materials: A Solid State Chemistry Approach // Bull. Korean Chem. Soc. 1998. V.19. №12. P. 1283–1293.
3. Иванова Л.Д., Коржув М.А., Петрова Л.И., Свечникова Т.Е. и др. // Сборник докладов Междугосударственного семинара. – СПб., 2004. – С.422–427.
4. Анатыхук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – Киев: Наук. Думка, 1979. – С. 768.
5. Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. // Изв. НАН Азербайджана. Сер. ФТМН. – 2004. – т.24. №5. – С.28.
6. Абрикосов Н.Х., Банкена В.Ф., Порецкая А.В. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967. – С.220.
7. Ерофеев Р.М., Соломатникова О.В., Гайдукова В.С. и др. К вопросу взаимодействия монохалькогенидов двухвалентных элементов IV группы и РЗМ халькогенидов. Киев: Наук. Думка, 1974. Вып.3. с.87.
8. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. – М.: Наука, 1975. – С.195.
9. Новоселова А.В., Господинов Г.Н., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Журн. Неорган. Материалы. – 1972. – т.8. – С.173–175.
10. Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Курбанов Г.Р. // Известия высших учебных заведений РФ «Химия и химическая технология». – 2009. – т.52, №4. – С.120–122.
11. Гурбанов Г.Р. Исследование квазитройной системы PbS– $\text{Bi}_2\text{S}_3$ –SnS // Журн. химические проблемы. – 2012. – №4. – С.461–471.