

ПРОЕКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУСА КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $PbS-Bi_2S_3-SnS$

Г. Р. Гурбанов, М. Б. Адыгезалова, Р. А. Исмаилова

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

Аннотация. Методами физико-химического анализа: дифференциально-термического (НТР-73), рентгенофазового (ДРОН-3, CuK_{α} –излучение, Ni - фильтр), микроструктурного (МИМ-7), измерения микротвердости (ПМТ-3) и определения плотности изучена тройная система $SnS-Bi_2S_3-PbS$ и построена проекция поверхности ликвидуса. Установлено наличие трех четверных сульфидов состава $PbSnBi_6S_{11}$, $PbSnBi_4S_8$ и $Pb_2SnBi_2S_6$, плавящихся конгруэнтно. Соединение $PbSnBi_4S_8$ конгруэнтно плавится при температуре 825 К. Соединение $PbSnBi_4S_8$ относится к орторомбической сингонии (в гексагональном аспекте) с параметрами $a=19.68$; $c=7.91$ Å. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что четверное соединение $Pb_2SnBi_2S_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a=15.60$; $b=7.8$, $c=4.26$ Å, пр.гр. Pбmm. Четверное соединение $Pb_2SnBi_2S_6$ конгруэнтно плавится при температуре 1000 К. Дифрактограммы фазы $PbSnBi_6S_{11}$ проиндексирована в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=11.18$; $b=4.12$, $c=11.54$ Å. Четверное соединение $PbSnBi_6S_{11}$ конгруэнтно плавится при температуре 880 К и является фазой переменного состава.

Методами физико-химического анализа установлен характер химического взаимодействия в исследованных сечениях квазитройной системы $SnS-Bi_2S_3-PbS$. Установлено, что 10 из них являются квазибинарными сечениями.

По данным изучения описанных выше квази- и неквазибинарных разрезов построена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $PbS-Bi_2S_3-SnS$.

Линии вторичных выделений построена по точкам пересечения соответствующих кривых первичной кристаллизации фаз в системах.

Экстраполяцией и проекцией узловых точек на сторону Bi_2S_3-SnS , Bi_2S_3-PbS и $PbS-SnS$ концентрационного треугольника графически определены составы и температуры инвариантных точек. Температуры и составы найденных точек были сопоставлены с данными, полученными при изучении неквазибинарных разрезов, а также термограммами сплавов вблизи предполагаемых точек. При этом наблюдалось соответствие графических и экспериментальных данных. Путем графической интерполяции кривых первичной кристаллизации различных фаз и проекций линии вторичных выделений на треугольник состава были нанесены изотермы через каждые 100 К.

В тройной системе $PbS-Bi_2S_3-SnS$ имеется 13 полей первичной кристаллизации отдельных фаз. В системе $PbS-Bi_2S_3-SnS$ самыми обширными являются поля, α - и β - SnS и $Pb_2SnBi_2S_6$.

В системе $PbS-Bi_2S_3-SnS$ имеются 32 точки инвариантных равновесий, из них 10 точек тройной эвтектики, 3 точки тройной перитектики, 17 точек двойной эвтектики и 2 точки двойной перитектики.

Ключевые слова: проекция поверхности ликвидуса, политермические разрезы, квазитройная система, четверные соединения.

Один из новых быстро развивающихся в настоящее время направлений поиска эффективных материалов является создание тройных или четверных полупроводников.

В последнее время значительно возрос интерес к исследованию полупроводников со сло-

стой структурой, к которым относится SnS_2 . Этот интерес обусловлен широкими возможностями использования слоистых полупроводников в оптоэлектронике и наличием у них специфических физико-химических свойств [1-8].

Полупроводники группы V_2VI_3 , привлекают пристальное внимание исследователей благодаря уникальным свойствам и перспективе приклад-

ных применений. Sb_2S_3 вызывают интерес с точки зрения их применения в микроволновых, коммутационных и оптико-электронных устройствах. Соединения Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 являются слоистоструктурированными полупроводниками с орторомбической кристаллической структурой.

Сульфиды висмута, олова и свинца являются одними из перспективных полупроводниковых соединений, обладающих фоточувствительным свойством [9-17]. Поэтому изучение характера взаимодействий и фазовых равновесий в тройной системе $SnS-Bi_2S_3-PbS$ представляет не только научный, но и практический интерес.

Боковые стороны квазитройной системы $SnS-Bi_2S_3-PbS$ были изучены подробно авторами работы [18-21].

Цель настоящей работы - изучение химического взаимодействия в системе $SnS-Bi_2S_3-PbS$ и построение ее проекции поверхности ликвидуса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы для исследования были синтезированы из бинарных сульфидов SnS , Bi_2S_3 и PbS в вакуированных кварцевых ампулах при температуре 950-1000 К. Условия синтеза выбирали так, чтобы избежать потерь серы вследствие термодиссоциации образцов. Продолжительность обработки литых сплавов, обеспечивающую достижение равновесия в данных условиях, определяли экспериментально, контролируя фазовый состав и микроструктуру образцов. Время отжига при 550-600 К – 240 ч.

Исследование отожженных сплавов проводили методами ДТА, РФА, МСА, путем измерения микротвердости и определения плотности.

ДТА осуществляли на пирометре НТР-73 с применением Pt-Pt/Rh термопары. Запись кривых нагревания и охлаждения проводили в откачанных до 0,1 Па кварцевых сосудах Степанова. Общая навеска составляла 1 г. Эталонном служил прокаленный Al_2O_3 . РФА осуществляли на дифрактометре ДРОН 3 ($CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, $2\theta=100^\circ$), микроструктурный анализ: на микроскопе МИМ 7.

Микротвердость измеряли на ПМТ 3. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом; в качестве наполнителя использовали толуол (C_7H_8).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами физико-химического анализа установлен характер химического взаимодействия

в исследованных сечениях квазитройной системы $SnS-Bi_2S_3-PbS$. Установлено, что 10 из них являются квазибинарными сечениями: $PbS-Pb_2SnBi_2S_6$, $SnS-Pb_2SnBi_2S_6$, $PbBi_4S_7-Pb_2SnBi_2S_6$, $Pb_2SnBi_2S_6-PbSnBi_4S_8$, $SnS-PbSnBi_4S_8$, $PbBi_4S_7-PbSnBi_4S_8$, $PbBi_4S_7-SnBi_2S_4$, $Bi_2S_3-PbSnBi_6S_{11}$, $PbBi_2S_4-SnBi_2S_4$, $PbBi_2S_4-PbSnS_2$.

В квазитройной системе $PbS-Bi_2S_3-SnS$ образуются три конгруэнтно плавящиеся соединения $Pb_2SnBi_2S_6$ (1000 К), $PbSnBi_6S_{11}$ (820 К), $PbSnBi_4S_8$ (950 К) [22-25].

Соединения $PbSnBi_6S_{11}$, $PbSnBi_4S_8$ и $Pb_2SnBi_2S_6$ имеющие кристаллические структуры ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки, $a=15.60$, $b=7.80$, $c=4.26$; $a=21.78$, $b=7.52$, $c=4.20$; $a=11.18$, $b=4.12$, $c=11.54$ Å.

На основании результатов наших исследований и известных из литературы данных проведена триангуляция тройной системы $SnS-Bi_2S_3-PbS$ (рис.1).

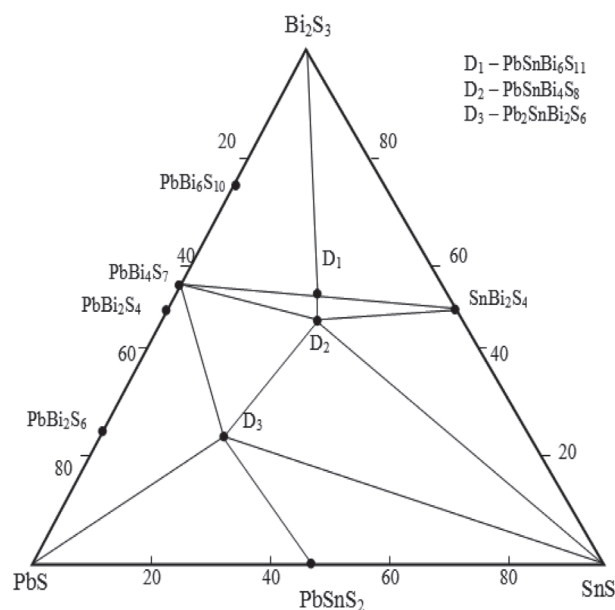
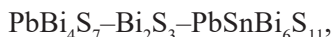


Рис. 1. Триангуляция квазитройной системы $PbS-Bi_2S_3-SnS$ (состав компонентов приведен в мол %)

Данная квазитройная система может быть разбита на десять вторичных тройных систем:

- $Pb_2SnBi_2S_6-PbS-PbSnS_2$,
- $PbSnS_2-PbS-Pb_2SnBi_2S_6$,
- $Pb_2SnBi_2S_6-SnS-PbSnBi_4S_8$,
- $PbSnBi_4S_8-SnS-SnBi_2S_4$,
- $PbBi_4S_7-PbS-Pb_2SnBi_2S_6$,
- $PbBi_4S_7-Pb_2SnBi_2S_6-PbSnBi_4S_8$,
- $PbBi_4S_7-PbSnBi_4S_8-PbSnBi_6S_{11}$,
- $PbSnBi_6S_{11}-PbSnBi_4S_8-SnBi_2S_4$,



Для точного установления координат тройных невариантных точек, границ и изотерм в полях первичной кристаллизации фаз, а также линии вторичных выделений были исследованы неквазибинарные сечения.

Разрез $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-(SnS)}_{0,15}\text{(Bi}_2\text{S}_3)_{0,85}\text{(e}_1\text{)}$ (рис.2). Согласно триангуляции системы $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-SnS}$, разрез $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{(e}_1\text{)}$ пересекает две подчиненные тройные системы $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}\text{-SnBi}_2\text{S}_4$ поэтому его диаграмма состоит из двух частей.

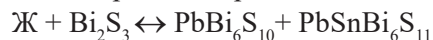
Ликвидус разреза представляет собой три пересекающиеся ветви первичного выделения PbBi_4S_7 , $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ и α -твердого раствора на основе Bi_2S_3 .

Часть разреза в интервале концентраций 0-33 мол.% e_1 пересекает подчиненную тройную систему $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbBi}_4\text{S}_7\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}$.

Боковые стороны $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-Bi}_2\text{S}_3$, входящей в состав вторичной тройной системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-}$

$\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}$, образуется инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$.

Как видно из рис.2, при 25 мол.% e_1 и 750 К протекает невариантная реакция:



Сплавы в интервале концентраций 0-33 мол.% e_1 трехфазные, и они заканчивают совместную кристаллизацию при температуре тройной эвтектики E_9 , равной 650 К:



Вторая часть разреза $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-e}_1$ проходит через подчиненный треугольник $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}\text{-SnBi}_2\text{S}_4$. Ликвидус системы в этой части состоит из ветвей первичной кристаллизации $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ и $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ и Bi_2S_3 , где пересекаются при 60 мол.% e_1 , после чего начинается их совместная кристаллизация.

Все три стороны этого составного треугольника имеют диаграммы эвтектического типа. Кристаллизация сплавов заканчивается при температуре тройной эвтектики E_{10} (680 К) в результате реакции:

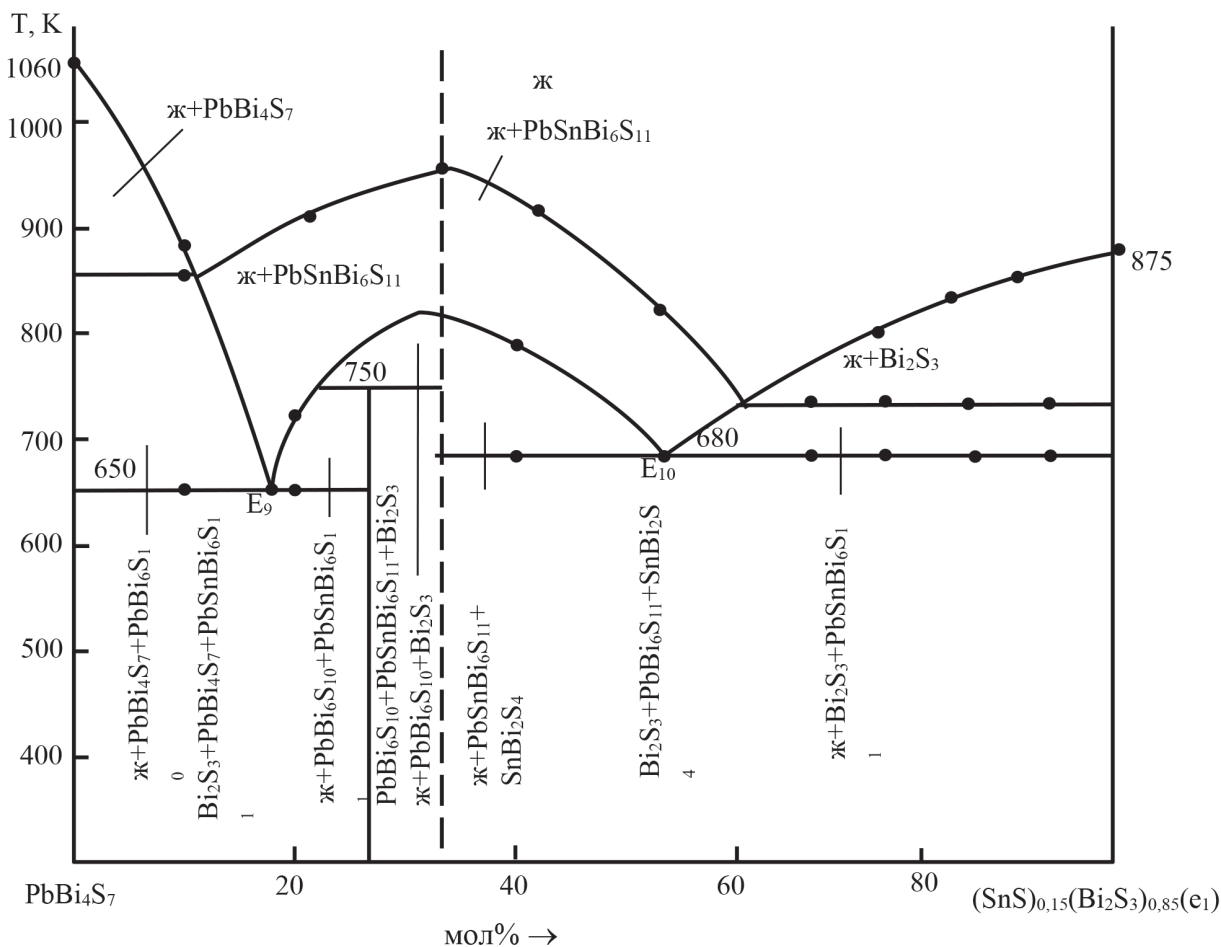


Рис. 2. Разрез $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-(SnS)}_{0,15}\text{(Bi}_2\text{S}_3)_{0,85}\text{(e}_1\text{)}$

$\text{Ж} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{PbSnBi}_6\text{S}_{11} + \text{SnBi}_2\text{S}_4$ при 680K (E_{10})

Таким образом, разрез $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-}e_1$ является неквазибинарным сечением квазитройной системы $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-SnS}$. На основе компонентов растворимость практически не обнаружена.

Разрез $(\text{SnS})_{0,43}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,57}(e_2)\text{-}(\text{PbS})_{0,70}(\text{SnS})_{0,30}(e_6)$ (рис.3.). Чтобы проследить за характером кристаллизации сплавов в такой сложной системе, разберем этот процесс по частям. Часть разреза $e_2\text{-}e_6$ пересекает вторичную тройную систему $\text{SnBi}_2\text{S}_4\text{-SnS-PbSnBi}_4\text{S}_8$, на трех сторонах которой ($\text{SnBi}_2\text{S}_4\text{-SnS}$, $\text{SnBi}_2\text{S}_4\text{-PbSnBi}_4\text{S}_8$, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{-SnS}$) между исходными компонентами имеет место только эвтектическое равновесие. Поэтому во вторичной системе $\text{SnBi}_2\text{S}_4\text{-SnS-PbSnBi}_4\text{S}_8$ имеется одна тройная эвтектическая точка (E_7), где протекает реакция:

$\text{Ж} \leftrightarrow \text{SnBi}_2\text{S}_4 + \text{SnS} + \text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ при 715K (E_7)

Часть разреза в интервале концентраций 20-53 мол.% $(\text{PbS})_{0,70}(\text{SnS})_{0,30}$ пересекает вторичную тройную систему $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{-SnS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$. В этой вторичной системе имеет место только эвтектическое превращение, поэтому окончательная кристаллизация сплавов протекает при 730 K

в тройной невариантной эвтектической точке E_4 :

$\text{Ж} \leftrightarrow \text{SnBi}_2\text{S}_4 + \beta\text{SnS} + \text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ при 730K (E_4)

Аналогичный характер взаимодействия компонентов имеет место также во вторичной системе $\text{PbSnS}_2\text{-SnS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, во всех сторонах которой протекает только эвтектическое превращение. Ниже линий солидуса все сплавы представляют собой смесь трех фаз:

$\text{Ж} \leftrightarrow \text{PbSnS}_2 + \beta\text{SnS} + \text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ при 680K (E_1)

Исследование микроструктуры показало, что почти все сплавы представляют собой трехфазные механические смеси, кроме сплавов с 20, 53 и 73 мол.% $(\text{PbS})_{0,70}(\text{SnS})_{0,30}$, составы которых совпадают с точками пересечения разреза $e_2\text{-}e_6$ со стабильными разрезами $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{-SnS}$, $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ и SnS-PbSnS_2 , в связи с чем под микроскопом видны две фазы.

Ликвидус части разреза $e_2\text{-}e_6$, пересекающий подчиненный треугольник $\text{PbS-PbSnS}_2\text{-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, состоит из двух ветвей первичной кристаллизации $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ и PbS , которые пересекаются при 79 мол.% e_6 и температуре 750 K, где начинается их совместная кристаллизация. Затвердевают сплавы этой тройной системы при

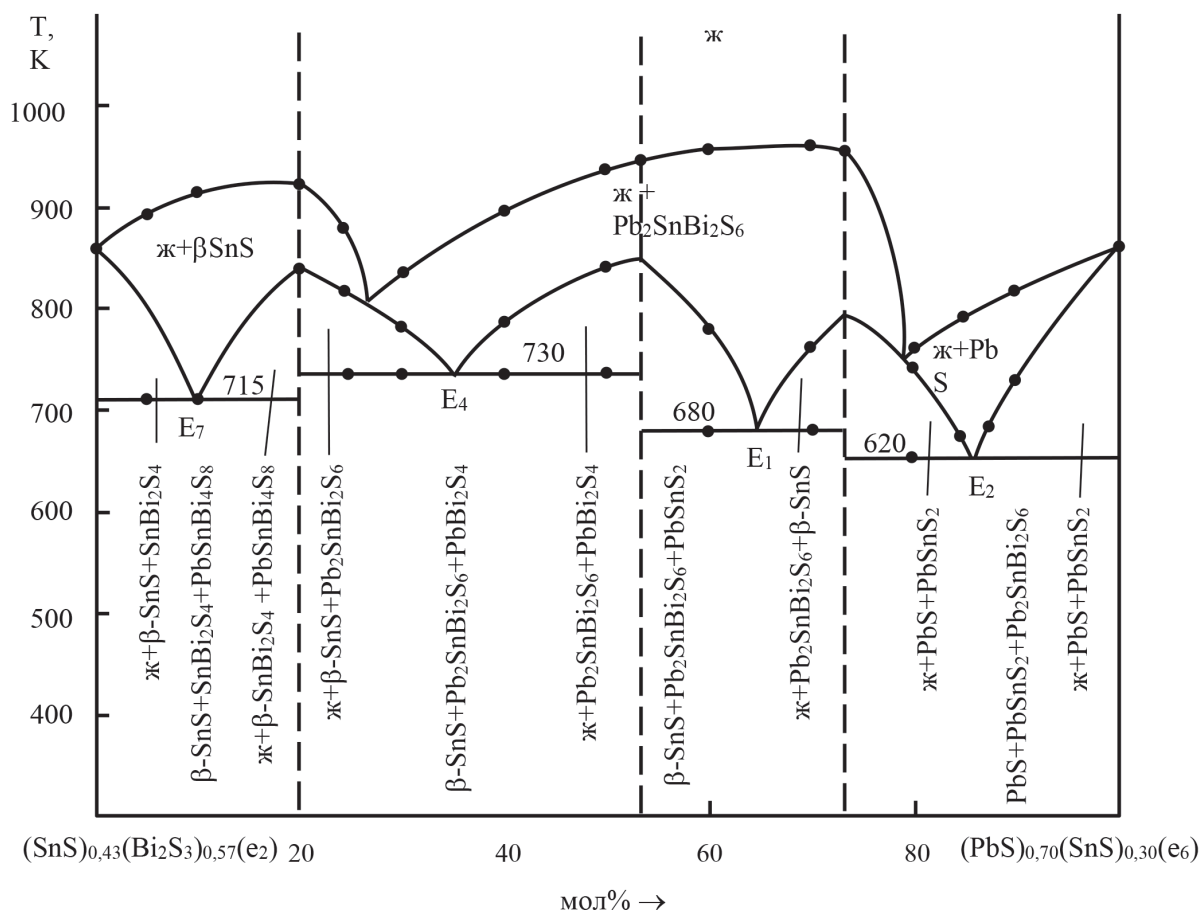
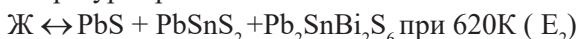


Рис. 3. Разрез $(\text{SnS})_{0,43}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,57}(e_2)\text{-}(\text{PbS})_{0,70}(\text{SnS})_{0,30}(e_6)$

температуре тройной эвтектики 620 К по схеме:



Таким образом, установлено, что разрез e_2-e_6 является неквазибинарным сечением. Изотермические горизонталы при температурах 715, 730, 680 и 620 К отражают эвтектические превращения.

По данным изучения описанных выше квази- и неквазибинарных разрезов построена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $PbS-Bi_2S_3-SnS$ (рис. 4).

Линии вторичных выделений построена по точкам пересечения соответствующих кривых первичной кристаллизации фаз в системах.

Экстраполяцией и проекцией узловых точек на сторону Bi_2S_3-SnS , Bi_2S_3-PbS и $PbS-SnS$ концентрационного треугольника графически определены составы и температуры невариантных точек. Температуры и составы найденных точек были сопоставлены с данными, полученными при изучении неквазибинарных разрезов, а также

термограммами сплавов вблизи предполагаемых точек. При этом наблюдалось соответствие графических и экспериментальных данных. Путем графической интерполяции кривых первичной кристаллизации различных фаз и проекций линии вторичных выделений на треугольник состава были нанесены изотермы через каждые 100 К.

В тройной системе $PbS-Bi_2S_3-SnS$ имеется 13 полей первичной кристаллизации отдельных фаз. В системе $PbS-Bi_2S_3-SnS$ самыми обширными являются поля (11), α - и β - SnS (9, 13) и $Pb_2SnBi_2S_6$ (10).

Сплавы системы $PbS-Pb_2SnBi_2S_6$, $SnS-Pb_2SnBi_2S_6$, $Bi_2S_3-Pb_2SnBi_2S_6$, $PbBi_4S_7-Pb_2SnBi_2S_6$ имеют максимальные для данной тройной системы температуры плавления, которые постепенно снижаются от PbS (11) к α и β - SnS (9, 13), $PbBi_4S_7$ (5), Bi_2S_3 (1), $PbBi_2S_4$ (7), $Pb_3Bi_2S_6$ (8), $PbBi_6S_{10}$ (2), $Pb_2SnBi_2S_6$ (10), $PbSnBi_4S_8$ (6), $PbSnS_2$ (12) и $SnBi_2S_4$ (4).

Из четверных соединений, обнаруженных в квазитройной системе $PbS-Bi_2S_3-SnS$,

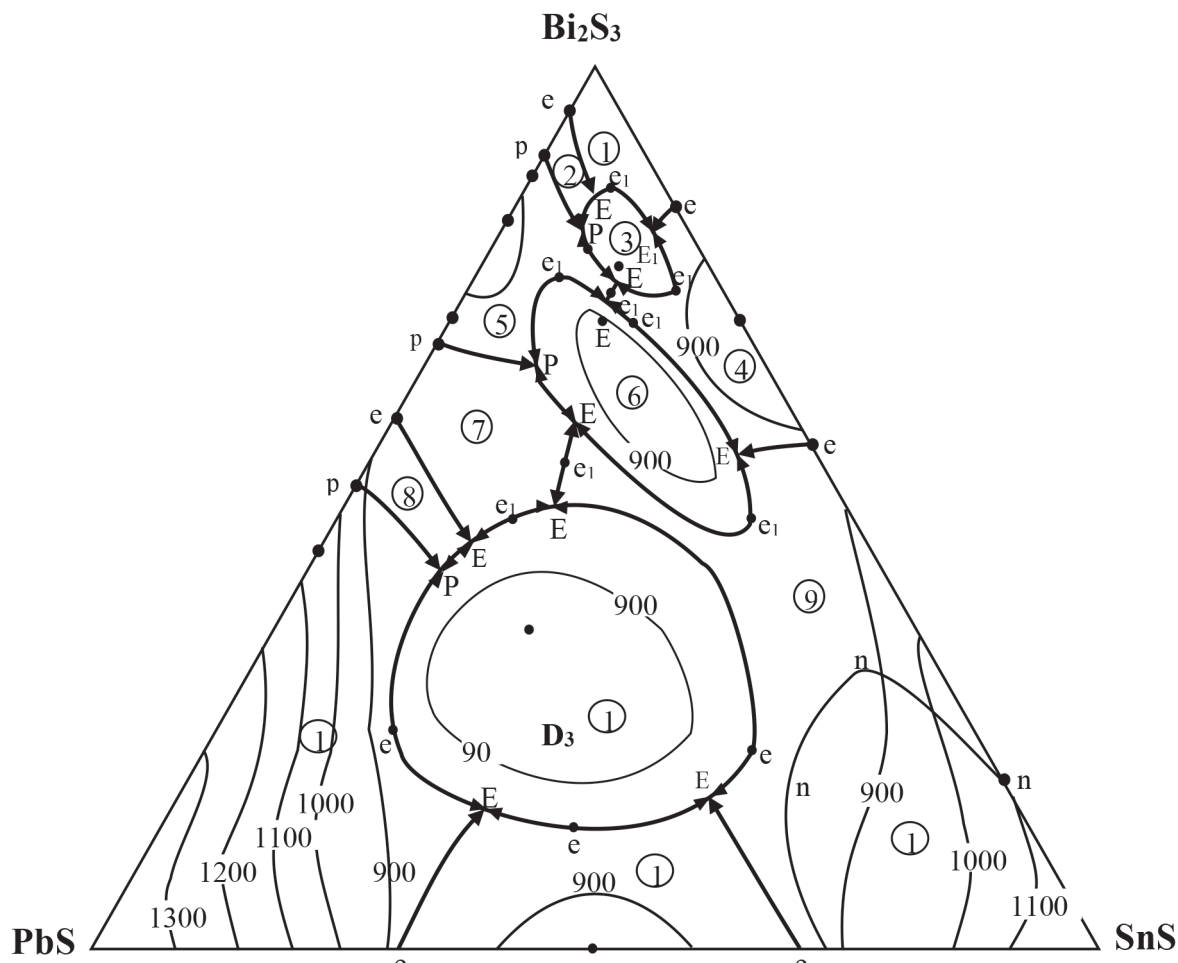


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $PbS-Bi_2S_3-SnS$.

Обозначения: 1 - Bi_2S_3 , 2 - $PbBi_6S_{10}$, 3 - $PbSnBi_6S_{11}$, 4 - $SnBi_2S_4$, 5 - $PbBi_4S_7$, 6 - $PbSnBi_4S_8$, 7 - $PbBi_2S_4$, 8 - $Pb_3Bi_2S_6$, 9 - α - SnS , 10 - $Pb_2SnBi_2S_6$, 11 - PbS , 12 - $PbSnS_2$, 13 - β - SnS

Pb₂SnBi₂S₆ (10) занимает после PbS (11) и α-SnS (9) обширную часть кристаллизационного поля тройной системы и занимает ее центральную часть.

В тройной системе PbS - Bi₂S₃ - SnS имеются 23 линии вторичных выделений. Совместная кристаллизация PbS (11) с Pb₂SnBi₂S₆ (10) происходит по кривой P₁e₉E₂. Соединение Pb₂SnBi₂S₆ (10) совместно кристаллизуется с PbSnS₂ (12) по кривой E₂e₈E₁, с α и β - SnS (9, 13) по кривой E₁e₇E₄, с Pb₃Bi₂S₆ (8) по кривой P₁E₃, с PbBi₂S₄ (7) по кривой E₃e₁₀E₄. Совместное выделение Pb₃Bi₂S₆ (8) и PbBi₂S₄ (7) наблюдается по кривой e₃E₃.

Совместная кристаллизация PbSnBi₄S₈ (6) с α-SnS происходит по кривой E₁₅e₁₂E₇, с SnBi₂S₄ (4) по кривой E₆e₁₃E₇, с PbBi₄S₇ (5) по кривой P₂e₁₄E₆. По кривой p₃P₃ совместно кристаллизуются PbBi₄S₇ (5) и PbBi₆S₁₀ (2). Совместная кристаллизация Bi₂S₃ (1) с PbBi₆S₁₀ (2), PbSnBi₆S₁₁ (3) и SnBi₂S₄ (4) происходит по кривым e₄E₉, E₉e₁₇E₁₀ и e₁E₁₀.

Совместная кристаллизация PbSnBi₆S₁₁ (3) с SnBi₂S₄ (4) происходит по кривой E₈e₁₆E₁₀, с PbSnBi₄S₈ (6) по кривой E₆e₁₅E₈, Pb₂SnBi₂S₆ (10) с PbSnBi₄S₈ (6) по кривой E₄e₁₁E₅.

Таблица 1.

Линии вторичных выделений, протекающих в системе SnS-Bi₂S₃-PbS

Обозначение кривых	Реакция	Температура, К
e ₁ E ₁₀	Ж ↔ Bi ₂ S ₃ + SnBi ₂ S ₄	875-680
e ₄ E ₉	Ж ↔ Bi ₂ S ₃ + PbBi ₆ S _w	955-650
p ₃ P ₃	Ж ↔ PbBi ₆ S _w + PbBi ₄ S ₇	990-700
e ₂ E ₇	Ж ↔ SnBi ₂ S ₄ + PSnS	850-715
p ₂ P ₂	Ж ↔ PbBi ₄ S ₇ + PbBi ₂ S ₄	1000-750
e ₃ E ₃	Ж ↔ Pb ₃ Bi ₂ S ₆ + PbBi ₂ S ₄	865-810
p ₁ P ₁	Ж ↔ PbS + Pb ₃ Bi ₂ S ₆	1055-800
e ₆ E ₂	Ж ↔ PbS + PbSnS ₂	850-620
e ₅ E ₁	Ж ↔ PbSnS ₂ + bSnS	800-680
E ₉ e ₁₇ E ₁₀	Ж ↔ Bi ₂ S ₃ + PbSnBi ₆ S ₁₁	650-700-680
E ₁₀ e ₁₆ E ₈	Ж ↔ SnBi ₂ S ₄ + PbSnBi ₆ S ₁₁	680-720-620
P ₃ E ₉	Ж ↔ PbBi ₆ S _w + PbSnBi ₆ S ₁₁	750-650
E ₆ e ₁₃ E ₇	Ж ↔ SnBi ₂ S ₄ + PbSnBi ₄ S ₈	700-800-715
P ₂ e ₁₄ E ₆	Ж ↔ PbBiS + PbSnBi ₄ S ₈	850-770-700
P ₂ e ₃	Ж ↔ PbBi ₂ S ₄ + PbSnBi ₄ S ₈	850-700
E ₇ e ₁₂ E ₅	Ж ↔ p-SnS + PbSnBi ₄ S ₈	715-750-700
E ₅ e ₁₁ E ₄	Ж ↔ p-SnS + PbBi ₂ S ₄	700-840-730
E ₈ e ₁₅ E ₆	Ж ↔ SnBi ₂ S ₄ + PbBi ₄ S ₇	700-740-715
E ₁ e ₇ E ₄	Ж ↔ p-SnS + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	680-750-730
E ₃ e ₁₀ E ₄	Ж ↔ PbBi ₂ S ₄ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	810-855-730
P ₁ E ₃	Ж ↔ Pb ₃ Bi ₂ S ₆ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	840-810
P ₁ e ₉ E ₂	Ж ↔ PbS + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	840-680-620
E ₁₄ E ₂	Ж ↔ PbSnS ₂ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	680-850-620

Совместное выделение α и β-SnS (9, 13) и Sn-Bi₂S₄ (4) наблюдается по кривой e₂E₇, α и β-SnS (9, 13) и PbSnS₂ (12) по кривой e₃E₇ и PbS (11) и PbSnS₂ (12) по кривой e₆E₂.

Кривые p₁P₁, p₂P₂ и p₃P₃ отражают перитектические превращения, по которым образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения Pb₃Bi₂S₆, PbBi₂S₄ и PbBi₆S₁₀.

Линии n1, n2, n3, n4 отражают процессы с участием полиморфных модификаций α SnS и β(SnS).

В системе PbS-Bi₂S₃-SnS имеются 32 точки неинвариантных равновесий, из них 10 точек тройной эвтектики (E₁ ÷ E₁₀), 3 точки тройной перитектики (P₁ ÷ P₃), 17 точек двойной эвтектики (e₁ - e₁₇) и 2 точки двойной перитектики (p₁ - p₃). В табл. 1 и 2 приводятся линии вторичных выделений, неинвариантные точки тройной системы PbS-Bi₂S₃-SnS и реакции, соответствующие этим равновесиям.

Таким образом, методами физико-химического анализа изучена тройная система PbS-Bi₂S₃-SnS построена проекция поверхности ликвидуса. Определены области первичной кристаллизации фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами дифференциального термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также измерением микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия квазитройной системы PbS-Bi₂S₃-SnS.

Таблица 2

Неинвариантные точки и реакции, протекающие в системе SnS-Bi₂S₃-PbS

Неинвариантные точки	Реакция	Температура, К
E ₁	Ж ↔ β-SnS + PbSnS ₂ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	680
E ₂	Ж ↔ PbS + PbSnS ₂ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	620
E ₃	Ж ↔ Pb ₃ Bi ₂ S ₆ + PbSnS ₂ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	810
E ₄	Ж ↔ β-SnS + PbBi ₂ S ₄ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	730
E ₅	Ж ↔ β-SnS + PbSnS ₂ + PbSnBi ₄ S ₈	700
E ₆	Ж ↔ PbBi ₄ S ₇ + PbSnBi ₄ S ₈ + SnBi ₂ S ₄	715
E ₇	Ж ↔ β-SnS + SnBi ₂ S ₄ + PbSnBi ₄ S ₈	715
E ₈	Ж ↔ PbBi ₄ S ₇ + PbSnBi ₆ S ₁₁ + SnBi ₂ S ₄	620
E ₉	Ж ↔ Bi ₂ S ₃ + PbBi ₆ S ₁₀ + PbSnBi ₆ S ₁₁	650
E ₁₀	Ж ↔ Bi ₂ S ₃ + SnBi ₂ S ₄ + PbSnBi ₆ S ₁₁	680
P ₁	Ж + PbS ↔ Pb ₃ Bi ₂ S ₆ + Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	800
P ₂	Ж + SnBi ₂ S ₄ ↔ PbBi ₂ S ₄ + PbSnBi ₄ S ₈	750
P ₃	Ж + Bi ₂ S ₃ ↔ PbBi ₆ S ₁₀ + PbSnBi ₆ S ₁₁	700

2. Построены фазовые диаграммы некоторых политермических разрезов и проекция поверхности ликвидуса.

3. Установлено образование четверных соединений $PbSnBi_6S_{11}$, $PbSnBi_4S_8$ и $Pb_2SnBi_2S_6$, плавящихся конгруэнтно.

4. Проекция поверхности ликвидуса системы $PbS-Bi_2S_3-SnS$ имеет 32 точки неинвариантных равновесий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Messina S.M., Nair T.S, Nair P.K. // Solid Films, 2009. V.517. pp. 2503-2507. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.11.060
2. Maghraoui-Meherzi, T. H Ben Nasr, N. Kamoun, M. Dachraoui. // Physica B Condensed Matter . 2010. V.405. pp.3101-3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
3. Maghraoui-Meherzi, T. H Ben Nasr, N. Kamoun, M. Dachraoui. // Comptes Rendus Chimie, 2011. V. 14, pp.471-475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
4. Han, J. Chen, J. Q Lu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. // Mater. Lett, 2008. V.62. pp. 2050-2052.
5. Arun A.G. Vedeshwara. J. P. // Appl. Phys., 1996. V.79. №8 pp. 4029
6. Shaji, A S. Arato, J.J. O'Brien, J. Liu, G.A. Castillo, M.I.M. Palma, T.K.D. Roy, B. Krishnan. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2010. V.43. 075 404.
7. Perales F, F. Agullo-Rueda, J. Lamela, C. de lasHeras. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2008. V.41. 045403.
8. Perales, G. F Lifante, F. Agullo-Rueda, C. de lasHeras. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007. V.40. pp.2440.
9. Chung D.Y., Hogan T., Schindler J. et al. // Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics. Dresden (Germany). Danver: IEEE, 1997. pp. 459-462.
10. Knorr K., Ehm L., Hytha M., Winkler B, Depmeier W. // Eur. Phys. J. B. 2003. V.31, No 3. i1. P.297—303
11. G.D. Smith, S. Firth, R.J.H. Clarck, and M. Cardona. // J. Appl. Phys. 2002. V.92. pp. 4375–4380
12. Qadri S.B., Singh A., Yousuf M. // Thin Solid Films. 2003. - V.431-432. - P.506-510.
13. Jung-Hsuan Chen; Chuen-Guang Chao, Jong-Chyan Ou, Tzeng-Feng Liu // Surface Science. 2007. V.601. No 22. p.5142-5147.
14. Yu Jun Yang. // Materials Science and Engineering B. 2006. - V.131, No1-3. pp.200-202.
15. Baolong Yu, Guosheng Yin, Congshan Zhu, Fuxi Gan. // Opt. Mater. 1998. V. 11. № 1. pp. 17–21
16. B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, M.J. //Thin Solid Films 1999. v. 357. pp. 119-128
17. Martin J. H., Hernandez L., Adell I. // Semicond. Sci. Technol., 1996. №11. pp. 1740
18. Садовников С.И., Ремпель А.А. // Ж. Физика и техника полупроводников, 2010. Т.44. №10. с.1394-1400.
19. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Савельев В.П. и др. //Ж. Неорган, материалы, 1976. т.12. № 2. с.206-209.
20. Бахтиярлы И.Б., Мамедова Ш.Г., Аждарова Д.С. и др. // Журн. хим. проб. 2008. № 2. с. 348-350.
21. Господинов Г.Г., Один И.Н., Поповкин Б.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган, материалы, 1979. Т. 7. № 3. с. 501-506.
22. Садыхова С.А., Сафаров М.Г., Рустамов П.Г. // ЖНХ, 1977. Т. 22. № 10. с. 2831-2835.
23. Мамедов Ш. Г., Курбанов Г.Р. // Журнал неорганической химии, №8 2011. Т. 56. с. 1398-1400.
24. Бахтиярлы И.Б. Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Курбанов Г.Р. // Журнал. Химия и химическая технология. Известия высших учебных заведений, 2009. Т.52. вып.4. с.120-122.
25. Курбанов Г.Р. // Журнал химические проблемы, 2012. №4. с.100-110.

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

Гурбанов Г. Р., доктор химических наук, профессор кафедры «Транспортировка и хранение нефти и газа»

E-mail: ebikib@mail.ru

Адыгезалова М. Б., кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и технология неорганических веществ»

E-mail: mehpareadigozelova@yahoo.com

Azerbaijan State University of Oil and Industry

Gurbanov G. R., PhD., DSci., Full Professor, dept of "Oil and gas transportation and storage"

E-mail: ebikib@mail.ru

Adigozalova M B., PhD., Associate Professor, Dept. of "Chemistry and technology of inorganic substances"

E-mail: mehpareadigozelova@yahoo.com

Исмаилова Р. А., кандидат химических наук,
доцент кафедры «Химия и технология неоргани-
ческих веществ»

Ismailova R. A., PhD., Associate Professor,
Dept. of "Chemistry and technology of inorganic
substances"

PROJECTION OF THE SURFACE OF LIQUIDUS THE QUASI-TERNARY SYSTEM

G. R. Gurbanov, M. B. Adygezalova, R. A. Ismailova

Azerbaijan State University of Oil and Industry

Abstract. The methods of physicochemical analysis: differential thermal (NTR-73), X-ray phase (DRON-3, CuK α –radiation, Ni-filter), microstructural (MIM-7), microhardness measurement (PMT-3) and determine the density and built a projection of the liquids surface. It is established that three quaternary sulfides - PbSnBi₆S₁₁, PbSnBi₄S₈ and Pb₂SnBi₂S₆ of the composition, and melting congruently. The compound PbSnBi₄S₈ melts congruently at a temperature of 825 K. The compound PbSnBi₄S₈ belongs to the orthorhombic system (in the hexagonal aspect) with parameters a = 19.68; c = 7.91. The results of X-ray analysis showed that the quaternary compound Pb₂SnBi₂S₆ crystallizes in rhombic syngony with lattice parameters: a = 15.60; b = 7.8, c = 4.26, avg P6mm. The quadruple compound Pb₂SnBi₂S₆ melts congruently at a temperature of 1000 K. The phase diffractograms PbSnBi₆S₁₁ are indexed in a rhombic syngony with the parameters of the unit cell: a = 11.18; b = 4.12, c = 11.54. The fourth compound PbSnBi₆S₁₁ melts congruently at a temperature of 880 K and is a phase of variable composition.

By the methods of physicochemical analysis, the nature of the chemical interaction in the studied sections of the SnS–Bi₂S₃–PbS quasiternary system has been established. It is established that 10 of them are quasi-binary sections.

According to the study of the above-described quasi- and non-quasibinary sections, a projection of the liquidus surface of the SnS–Bi₂S₃–PbS quasiternary system was constructed.

The lines of secondary excretions Bi₂S₃–SnS, Bi₂S₃–PbS and PbS–SnS are constructed from the intersection points of the corresponding curves of the primary crystallization of the phases in the systems.

The composition and temperature of the invariant points are graphically determined by extrapolation and the projection of the nodal points to the side, and the concentration triangle. The temperatures and compositions of the points found were compared with the data obtained from the study of non-quasi-binary sections, as well as with the thermograms of the alloys near the assumed points. At the same time there was observed a consistency of graphic and experimental data. By means of a graphical interpolation of the primary crystallization curves of various phases and projections of the secondary discharge line, isotherms were deposited every 100 K on the composition triangle every 100 K.

In the PbS–Bi₂S₃–SnS ternary system there are 13 fields of primary crystallization of individual phases. In the system, PbS–Bi₂S₃–SnS the most extensive are the fields, α - and β -SnS and PbS–Bi₂S₃–SnS.

The PbS–Bi₂S₃–SnS system has 32 points of invariant equilibria, of which 10 are points of triple eutectic, 3 are points of triple peritectic, 17 are points of double eutectic, and 2 are points of double peritectic.

Keywords: projection of the liquidus surface, polythermal sections, quasi-ternary system, quaternary compounds.

REFERENCE

- Messina S.M., Nair T.S., Nair P.K. Solid Films, 2009, 517, pp. 2503-2507. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.11.060
- Maghraoui-Meherzi, T. H Ben Nasr, N. Kamoun, M. Dachraoui. Physica B Condensed Matter, 2010, 405, pp.3101-3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
- Maghraoui-Meherzi, T. H Ben Nasr, N. Kamoun, M. Dachraoui. Comptes Rendus Chimie, 2011, 14, pp.471-475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
- Han, J. Chen, J. Q Lu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. Mater. Lett., 2008, 62, pp. 2050-2052.
- Arun A.G. Vedeshwara. J. P. Appl. Phys., 1996, Vol.79, No.8, pp. 4029.
- Shaji, A S. Arato, J.J. O'Brien, J. Liu, G.A. Castillo, M.I.M. Palma, T.K.D. Roy, B. Krishnan. J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43, 075 404.
- Perales F, F. Agullo-Rueda, J. Lamela, C. de lasHeras. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41, 045 403.
- Perales, G. F Lifante, F. Agullo-Rueda, C. de lasHeras. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40, pp. 2440.

9. Chung D.Y., Hogan T., Schindler J. et al. Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics. Dresden (Germany). Danver: IEEE, 1997, pp. 459-462.
10. Knorr K., Ehm L., Hytha M., Winkler B., Depmeier W. Eur. Phys. J. B. 2003, Vol.31, No. 3, pp.297—303
11. G.D. Smith, S. Firth, R.J.H. Clark, and M. Cardona, J. Appl. Phys. 2002, 92, pp. 4375–4380
12. Qadri S.B., Singh A., Yousuf M. Thin Solid Films. 2003. Vol.431-432. pp.506-510.
13. Jung-Hsuan Chen; Chuen-Guang Chao, Jong-Chyan Ou, Tzeng-Feng Liu. Surface Science. 2007.Vol.601, No. 22, pp.5142-5147.
14. Yu Jun Yang. Materials Science and Engineering B. 2006, Vol.131, No.1-3, pp.200-202.
15. Baolong Yu, Guosheng Yin, Congshan Zhu, Fuxi Gan. Opt. Mater. 1998, V. 11, No 1. pp. 17–21.
16. B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, M.J. Chockalingam. Thin Solid Films 1999, Vol. 357, pp. 119-128
17. Martin J. H., Hernandez L., Adell I. Semicond. Sci. Technol., 1996, No 11, pp. 1740
18. Sadovnikov S.I, Rempel A.A. J. Physics and Technology of Semiconductors, 2010, Vol.44, No.10, pp.1394-1400.
19. Latypov Z.M., Fayzullina N.R., Saveliev V.P. et al., Journal inorganic materials, 1976, Vol.12, No. 2, pp.206-209.
20. Bakhtiyarly I.B, Mamedova Sh.G., Azhdarova D.S. and. et al. Journal of Chemical Problems 2008, No. 2, pp. 348-350
21. Gospodinov G.G., Odin I.N., Popovkin B.A. et al., Inorgan, materials, 1979, Vol. 7, No. 3, pp. 501-506.
22. Sadikova S.A., Safarov M.G., Rustamov P.G. Journal inorganic chemistry 1977, Vol. 22, No. 10, pp. 2831-2835.
23. Mamedov Sh. G., Kurbanov G.R. Journal of Inorganic Chemistry, 2011, Vol. 56. No. 8, pp. 1398-1400.
24. Bakhtiyarly I.B. Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., Kurbanov G.R. Journal of Chemistry and chemical technology, 2009, Vol.52. No.4, pp. 120-122.
25. Kurbanov G.R. Journal of Chemical Problems, 2012, No.4, pp.100-110.