

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНОГО СУЛЬФИДА $PbGdCuS_3$

С.Т.Байрамова

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Впервые построена диаграмма состояния системы $CuGdS_2-PbS$ и установлено образование сложного сульфида состава $PbGdCuS_3$. Методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы соединения $PbGdCuS_3$ и установлено, что оно кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=3,86$, $b=13,24$, $c=10,26\text{Å}$, пр.гр. Стст.

Соединение PbS плавится конгруэнтно при 1420 К и относится к кубической сингонии ($a=5,936\text{ Å}$) типа $NaCl$ [1-4]. По данным [5, 6] соединение $CuGdS_2$ плавится с разложением при 1450 К и образуется по перитектической реакции. Известно, что гадолиний в ряду РЗЭ проявляет особые свойства, что обусловлено его электронным строением: $Gd\ 4f^7 5d^1 6s^2$. Изучение систем с участием гадолиния позволяет экстраполи-

ровать результаты эксперимента одновременно для РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп. Поэтому представляется важным исследование фазовых равновесий в системе $PbS-Cu_2S-Gd_2S_3$.

Цель настоящей работы - получение и исследование гомогенных образцов сульфида $PbGdCuS_3$ посредством изучения фазового равновесия в системе $CuGdS_2-PbS$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов системы $CuGdS_2-PbS$ проводили в запаянной кварцевой ампуле при нахождении шихты в графитовом тигле. Лигатуры ($CuGdS_2$ и PbS) синтезировали предварительно из элементов прямым методом. Максимальная температура синтеза сплавов составляла 1375 К. После окончания синтеза сплавы системы $CuGdS_2-PbS$ отжигали при 1100 К в течение недели. Продолжительность отжига обеспечивала достижение образцами рав-

новесного состояния. По указанной методике всего было синтезировано 12 сплавов (табл.1).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_{α} -излучение). Термический анализ выполнен на приборе НТР-70, а микроскопический анализ (МСА) - на микроскопе МИМ-6, микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-2М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным термического анализа и измерения микротвердости в системе $CuGdS_2-PbS$ выявлено протекание сложно-го химического взаимодействия (табл. 1).

Как видно из табл.1, в системе наблюдается три ряда термических эффектов: 1310, 1225 и 1480–1390 К, относящиеся к эвтектическим превращениям и ликвидусу системы.

Таб. 1. Результаты термического, рентгенофазового анализов и измерения микротвердости

Состав, мол.%		Термические эффекты нагревания, К	Микротвердость, МПа			Плотность, г/см ³
$CuGdS_2$	PbS		Темная фаза	светлая фаза	Темно-светлая фаза	
100	90	1450, 1530	3850			4.70
95	5	1310, 1480	3830			5.20
90	10	1310	не промеряется			–
80	20	1310, 1370		3250		5.75

70	30	1310, 1415		3250		6.05
60	40	1310, 1430		3250		6.20
50	50	1445		3250		6.65
45	55	1225, 1410		3250		6.63
40	60	1225, 1370		3250		6.62
35	65	1225, 1300	не промеряется			–
30	70	1225			715	6.62
20	80	1225, 1330			720	6.62
10	90	1225, 1390			720	6.61
0,0	100	1420			720	6.61

По данным микроскопического анализа все сплавы, за исключением сплава состава 1:1, двухфазные. Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными МСА и подтверждают образование в системе новой промежуточной фазы состава PbGdCuS_3 . По результатам физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{CuGdS}_2\text{--PbS}$ (рисунок). Как видно, при соотношении компонентов 1:1 образуется четверное соединение PbGdCuS_3 , плавящееся конгруэнтно при 1445 К. На шлифах фаза PbGdCuS_3 представлена в виде сиреневой окраски, микротвердость $H=3250$ МПа. Заметных областей растворимости на основе соединений CuGdS_2 , PbS и PbGdCuS_2 не зафиксирова-

но. Образцы, приближенные по химическому составу к данным сульфидам, двухфазны, и количество второй фазы соответствует их положению на диаграмме.

Диаграмму состояния $\text{CuGdS}_2\text{--PbS}$ можно условно представить в виде двух подсистем: $\text{CuGdS}_2\text{--PbGdCuS}_3$ и $\text{PbGdCuS}_3\text{--PbS}$. Вторая подсистема относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 70 мол% PbS и 1225 К. Система $\text{CuGdS}_2\text{--PbS}$ является частично квазибинарным разрезом. Квазибинарность разреза нарушается выше температуры инконгруэнтного плавления сульфида CuGdS_2 . В частной подсистеме $\text{CuGdS}_2\text{--PbGdCuS}_3$ сплавы совместно кристаллизуются при 10 мол% PbS и 1310 К.

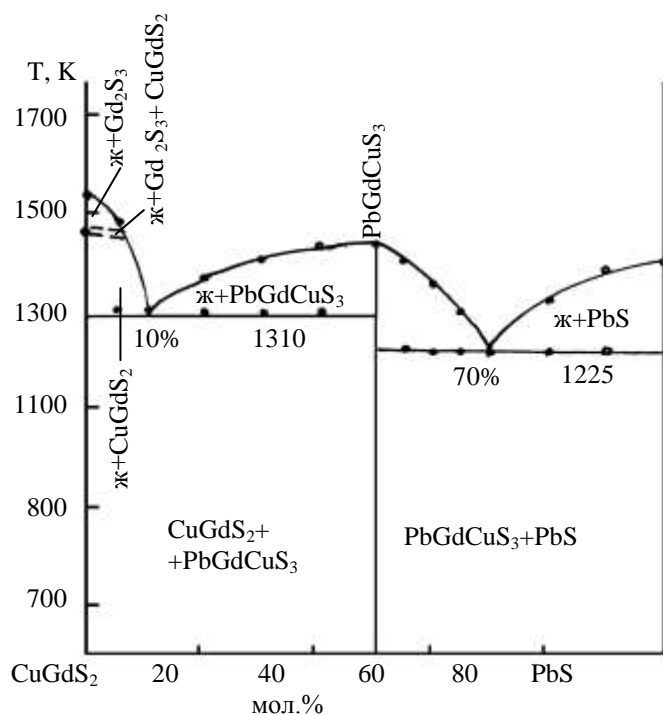


Диаграмма состояния системы $\text{CuGdS}_2\text{--PbS}$

Монокристаллы PbGdCuS_3 выращивали методом направленной кристаллизации. Медленное снижение напряжения на обмотке позволяло перемещать фронт кристаллизации вдоль расплава. Следует отметить одну особенность соединения PbGdCuS_3 : направленная кристаллизация стехиометрического расплава без специальных добавок давала слитки, большей частью обладающие дырочной проводимостью. Вполне возможно, что это результат отклонения от стехиометрии вследствие обеднения летучими компонентами. Слиток всегда содержал избыток меди, кото-

рый в незначительных количествах растворялся в соединении и обеспечивал р-тип проводимости. Поэтому любое легирование соединения при выращивании его кристаллов путем направленного охлаждения происходит на фоне этого явления.

Рентгенографическое исследование показало, что соединение PbGdCuS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии с периодами решетки $a=3,80$, $b=13,24$, $c=10,26\text{Å}$, пр.гр. Cmcm , $Z=4$. Расчет рентгенограммы соединения PbGdCuS_3 приведен в табл.2.

Таб. 2. Межплоскостные расстояния hkl и интенсивности линий соединения PbGdCuS_3

$d_{\text{экс}}$	J/J_0	hkl	$d_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	J/J_0	hkl	$d_{\text{выч}}$
3.698	50	110	3.705	1.889	10	201	1.892
3.479	40	111	3.486	1.874	10	211	1.878
3.337	10	131, 120	3.340	1.852	12	0.63	1.855
3.308	42	040	3.311	1.803	12	202	1.806
3.164	15	121	3.172	1.788	14	212	1.790
2.995	16	112	3.004	1.708	25	006	1.710
2.902	20	130	2.906	1.652	20	080	1.656
2.789	50	131	2.796	1.460	20	007	1.466
2.608	20	031	2.614	1.390	12	084	1.391
2.561	50	004	2.565	1.342	15	156	1.347
2.522	10	132	2.529	1.338	15	192	1.340
2.386	14	123	2.388	1.308	12	137	1.309
2.211	012	133	2.215	1.280	10	310	1.280
2.178	10	150	2.184	1.276	10	301	1.279
2.132	10	151	1.137	1.269	35	147	1.266
1.936	100	200	1.930	1.231	20	330	1.235
1.922	15	134	1.923	1.224	14	331	1.227

По данным рентгенофазового анализа, в области концентраций 0–50 мол.% PbS в субсолидусной области совместно кристаллизуются CuGdS_2 и PbGdCuS_3 , а в области 50–100 мол.% PbS – четверное соединение и сульфид свинца.

Таким образом, впервые изучена и построена диаграмма состояния системы CuGdS_2 – PbS и установлено образование сложного сульфида PbGdCuS_3 , плавящееся конгруэнтно при 1445 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерсон К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия. 1962. Т. 2. 937 с.
2. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия. 1972. 303 с.
3. Phase Equilibrium diagrams VI–XII. Pergamon Press. 1190–1993.
4. Əliyev Ö.M., Nacıyeva S.A., Əliyev V.Ö. Qeyri-üzvi sintezə rəhbərlik. Bakı: BDU. 2003. 218 s.
5. Прибыльский А.Ю., Гамидов Р.С., Андреев О.А. // Тез. докл. V Всесоюзн. конф. по химии, физике и техническому применению халькогенидов. Баку: Элм. 1979. С. 46.

6. Сикерина Н.В., Соловьева А.В., Торощин Е.Н., Андреев О.В. //Журн.

неорган. химии. 2007. Т. 52. №12. С. 2099–2103.

PbGdCuS₃ TƏRKİBLİ MÜRƏKKƏB SULFİDİN OKSİDLƏŞMƏ ŞƏRAİTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

S.T.Bayramova

İlk dəfə olaraq CuGdS₂–PbS sistemində faza tarazlığı öyrənilmiş, PbGdCuS₃ tərkibli mürəkkəb sulfidin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir. İstiqamətlənmiş kristallaşma metodu ilə PbGdCuS₃ birləşməsinin monokristalı alınmış və onun rombik sinqoniyada (a=3,86, b=13,24, c=10,26Å, np.zp. Cmcm.) kristallaşması müəyyən edilmişdir.

STUDY INTO COMPLEX

PbGdCuS₃ SULPHIDE FORMATION CONDITIONS

S.T.Bayramova

First ever, a diagram of CuGdS₂–PbS has been drawn and complex sulphide of PbGdCu₃ composition formation established. Using a method of crystallization, monocrystals created, and it was found out it is crystallized in rhombic syngony with a=3.86, b=13.24, c=10.26Å, f.q. Cmcm parameters.