

ГРЫЦИВ В. И.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ PbTe — Cd

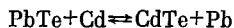
Теллуриды Pb и Sn образуют непрерывный ряд твердых растворов. Полученные из расплава монокристаллы обладают только *p*-типом проводимости с концентрацией носителей 10^{18} – 10^{13} см⁻³. Кристаллы *n*-типа, имеющие практическое применение, получают отжигом смеси состава $(Pb_{1-x}Sn_x)_yTe_{1-y}$, обогащенной металлическим компонентом до $y \geq 0,51$ или легированием из газовой фазы [1]. Введением Cd или Zn, являющихся донорами, получены монокристаллы *n*-типа с концентрацией электронов $2,3 \cdot 10^{15}$ см⁻³ при 77° К [2]. Одновременно существенно повышается подвижность носителей. Однако в литературе отсутствуют результаты по исследованию физико-химического взаимодействия, имеющего место при вхождении Cd в решетку $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Процесс этот сложный, поскольку твердый раствор образован PbTe и SnTe и атомы Cd могут занимать различные состояния в кристаллической решетке.

Цель настоящей работы — изучение физико-химического взаимодействия PbTe с Cd.

Теллурид свинца синтезировали из элементов высокой степени чистоты при 950° С; Pb предварительно освобождали от оксидов переливанием через капилляр в вакууме. Сплавление Pb и Te проводили в эвакуированных до 10^{-3} мм рт.ст. кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания в течение 4 час при 950° С. После охлаждения в режиме выключенной печи получался крупноблочный материал *p*-типа проводимости.

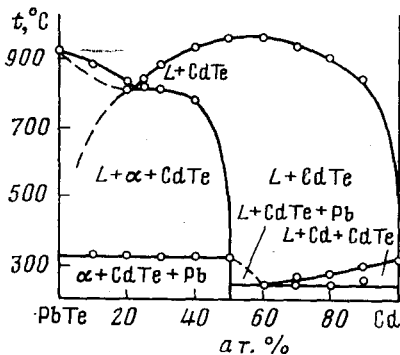
Сплавы получали при охлаждении расплава со скоростью 30–50 град/час. Всего исследовали 14 образцов через 5–10 ат.% Cd. На сплавах всех составов проведены микроструктурный и дифференциально-термический анализы. Использовали видоизмененные сосудики Степанова диаметром 20 мм, в которые термопару помещали сверху. Температуру измеряли термопарами, градуированными по Cd, NaCl и K₂SO₄. ДТА проводили на установке, состоящей из двух спаренных потенциометров ЭПП-09мЗ [3]. Условия опыта: навеска 10 г, скорость охлаждения 10 град/мин, эталон Al₂O₃. Температуру ликвидуса определяли как среднее из трех термограмм с точностью до ±5°. Методика исследования не отличалась от описанной в [4]. Для проверки влияния гомогенизирующего отжига на результаты физико-химического анализа сплав, содержащий 20 ат.% Cd, отжигали при 700° С 400 час. Использовали двухзонный вариант, исключающий испарение Cd. В отожженном таким образом образце не обнаружено заметных отклонений в соотношении фаз на микроструктуре.

Для определения направления реакции



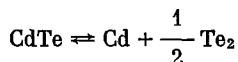
и выделения стабильного сечения тройной системы Pb—Cd—Te рассчитано изменение изобарно-изотермического потенциала Δ*G*. Необходимые термодинамические свойства простых веществ взяты из [5], а PbTe и CdTe — из [6]; Δ*G* изменяется от –30,3 при 298° К до –19,4 кдж/моль при температуре плавления CdTe. Отрицательное значение Δ*G* свидетельствует о прохождении реакции между PbTe и Cd и стабильности сечения CdTe—Pb. Следовательно, разрез PbTe—Cd должен быть неквазибинарным, что и действительно наблюдали (рисунок).

Политермическое сечение системы PbTe—Cd проходит через два частных треугольника. Температура начала кристаллизации сплава, содержащего 50 ат.% Cd, совпадает с температурой, полученной в [7] для соответствующего сплава разреза



Политермическое сечение PbTe—Cd
тройной системы Pb—Cd—Te

CdTe—Pb. Как следует из рассмотрения политермического сечения PbTe—Cd, эта температура не является максимальной и увеличивается при введении Cd в сплав до 60 ат.%. Это свидетельствует о различной степени диссоциации CdTe в областях первичного выделения CdTe по обе стороны от сингулярной секущей, проходящей в направлении CdTe—Pb. Поскольку диссоциация CdTe протекает согласно уравнению



то при введении Cd равновесие смещается вправо. Тепловые эффекты при 248 и 327°С соответствуют кристаллизации тройных эвтектик (CdTe+Pb+Cd) и (CdTe+Pb+PbTe).

Таким образом, методом ДТА и микроструктуры показано, что при введении Cd в PbTe проходит обменная реакция. Экспериментальные результаты находятся в согласии с выводами термодинамического анализа.

Литература

1. Глушков Е. А., Яценко О. Б., Зломанов В. П. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, т. 14, 447 (1978).
2. Linden K. J., J. Electrochem. Soc., v. 120, 1131 (1973).
3. Барчук В. Т., Дубовой П. Г. Укр. хим. ж., т. 41, 94 (1975).
4. Панчук О. Э., Щербак Л. П., Панчук И. Э., Антипов И. Н. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, т. 9, 572 (1973).
5. Свойства элементов. Справочник под ред. Самсонова Г. В., ч. 1. М., «Металлургия», 1976.
6. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1974.
7. Tai Hideo, Hori Shigenori. Nippon Kinzoku Gakkaishi, v. 38, 451 (1974).

Житомирский педагогический институт

Поступила
4 июля 1978 г.