

УДК 541.123.5

ДИАГОНАЛЬНОЕ СЕЧЕНИЕ PbTe–Cu₂S ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ PbTe + Cu₂S ⇌ PbS + Cu₂Te

© 1994 г. В. И. Грыцив*, П. Ф. Венгель**, З. Ф. Томашик**, В. Н. Томашик**

* Житомирский государственный педагогический институт им. И.Я. Франко

** Институт физики полупроводников Академии наук Украины

Поступила в редакцию 19.08.93 г.

Физико-химическое взаимодействие в системе PbTe–Cu₂Te, являющейся диагональным сечением тройной взаимной системы PbTe + Cu₂S ⇌ PbS + Cu₂Te, не исследовано [1]. В литературе имеются сведения о диаграммах состояния квази-бинарных систем, ограничивающих квадрат этой тройной взаимной системы. В системах PbTe–PbS и Cu₂Te–Cu₂S при высоких температурах образуются непрерывные ряды твердых растворов, а их диаграммы состояния принадлежат к типу III по классификации Розебома с минимумом соответственно при 65 мол. % PbTe, 1144 К [1] и 54 мол. % Cu₂S, 1218 К [2]. Системы PbTe–Cu₂Te и PbS–Cu₂S относятся к эвтектическому типу с эвтектиками соответственно при 38.8 мол. % PbTe, 922 К и 37.5 мол. % PbS, 798 К [1].

В настоящей работе с помощью дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного анализов (МСА) изучен характер взаимодействия PbTe и Cu₂S, образующих одно из диагональных сечений тройной взаимной системы PbTe + Cu₂S ⇌ PbS + Cu₂Te.

Для синтеза исходных бинарных компонентов использовали элементарные вещества квалификации о. с. ч., взятые в стехиометрических соотношениях. Сплавление PbTe проводили при 1240 К

в течение 24 ч с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Образцы сплавления в вакуумированных до 0.13 Па графитизированных кварцевых ампулах при температурах приблизительно на 70 - 100 К выше соответствующих температур ликвидуса, выдерживали 20 ч и охлаждали со скоростью 60 - 100 К/мин до температуры солидуса, а затем в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Для установления режимов синтеза предварительно выборочно записывали кривые охлаждения.

Полученные образцы отжигали 500 - 600 ч при температуре на 50 К ниже температуры солидуса. Контроль степени гомогенизации проводили выборочной проверкой микроструктуры. Равновесие считали достигнутым, если микроструктура отожженного в течение 400 ч сплава не изменялась после дополнительного 400-часового отжига.

С помощью термодинамических расчетов предварительно оценивали сдвиг равновесия в системе PbTe + Cu₂S ⇌ PbS + Cu₂Te. Необходимые для расчетов значения термодинамических параметров участвующих в обменном взаимодействии веществ приведены в табл. 1. Поскольку в литературе отсутствуют надежные значения энтальпий полиморфных превращений Cu₂S и

Таблица 1. Термодинамические свойства сульфидов и теллуридов меди и свинца

| Соединение | PbTe | Cu ₂ S | PbS | Cu ₂ Te |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| ΔH_{298}^0 , кДж/моль | -68.62 [3] | -79.50 [4] | -103.01 [5] | -38.07 [6] |
| S_{298}^0 , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹ | 110.04 [3] | 120.90 [4] | 91.21 [7] | 166.52 [8] |
| $(C_p, \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}) a + bT$ | 48.13 + 0.098T [4] | 52.84 + 0.079T [4] | 44.35 + 0.010T [4] | 61.40 + 0.053T [4] |
| $T_{пл}$, К | 1197 [4] | 1403 [6] | 1386 [7] | 1398 [4] |
| $\Delta H_{пл}$, кДж/моль | 39.33 [9] | 11.30 [6] | 36.40 [7] | 24.7 [4] |

Таблица 2. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала и константы равновесия обменной реакции PbTe + Cu₂S ⇌ PbS + Cu₂Te

| T, К | 298 | 500 | 700 | 900 | 1100 | 1300 | 1500 | 1600 |
|---------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $-\Delta G_T$, кДж | 0.94 | 6.1 | 10.61 | 14.37 | 17.34 | 16.08 | 14.85 | 15.76 |
| K_p | 1.46 | 4.35 | 6.17 | 6.82 | 6.69 | 4.44 | 3.29 | 3.25 |

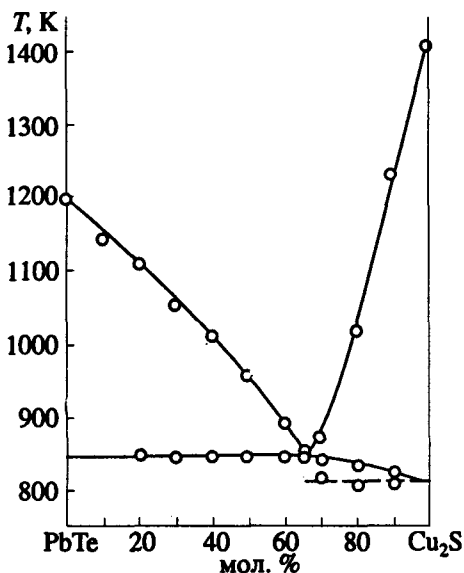


Рис. 1. Политермическое сечение системы PbTe-Cu₂S.

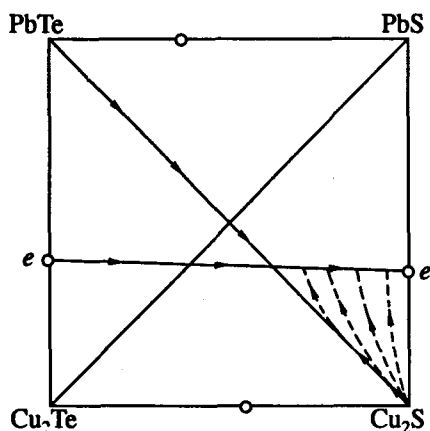


Рис. 2. Схема первичной кристаллизации твердых растворов PbS_xTe_{1-x} и Cu₂S_xTe_{1-x} по сечению PbTe-Cu₂S.

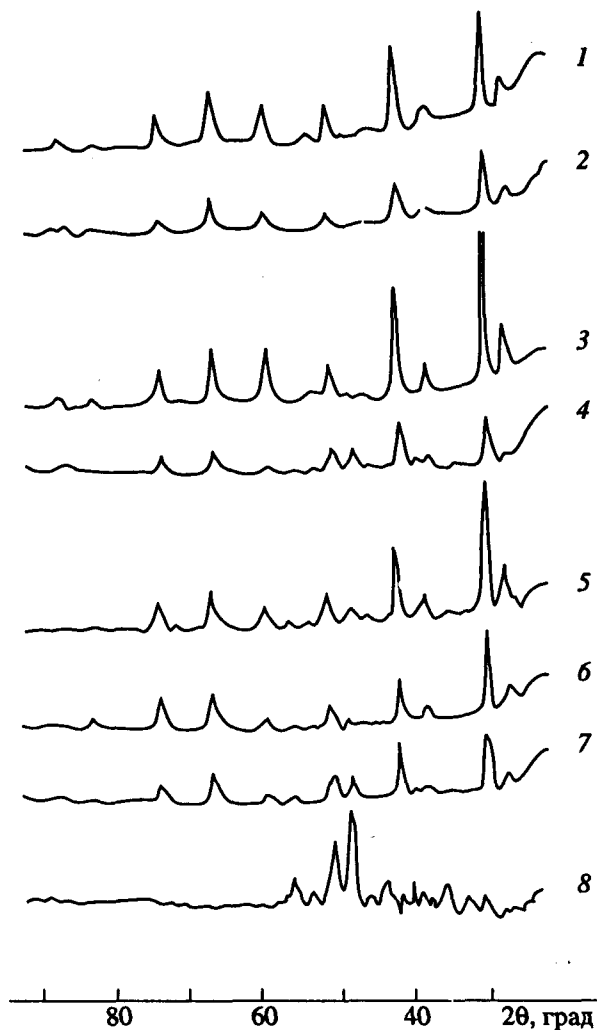


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов системы PbTe-Cu₂S, содержащих 0(1), 10(2), 20(3), 60(4), 65(5), 70(6), 80(7), 100 мол. % Cu₂S (8).

Cu₂Te, расчеты изобарно-изотермического потенциала обменного взаимодействия (ΔG_T) выполняли без их учета в предположении, что это не должно существенно сказаться на полученных результатах.

Как следует из табл. 2, ΔG_T обменной реакции $PbTe + Cu_2S \rightleftharpoons PbS + Cu_2Te$ в области 300 - 1600 К имеет небольшое отрицательное значение, свидетельствуя о том, что указанная реакция в приведенном температурном интервале является практически равновесной. Это подтверждают и значения константы равновесия (K_p), рассчитанные из ΔG_T .

ДТА отожженных сплавов проводили на установке, состоящей из двух спаренных потенциометров КСП-4. Навески массой 10 г нагревали со скоростью 3 - 8 К/мин, температуру измеряли хромель-алюмелевыми термопарами, проградуи-

рованными по температуре плавления NaCl и кипения дистиллированной воды при нормальном давлении; точность определения термических эффектов составляла ± 3 К.

Для построения политермического сечения PbTe-Cu₂S записывали кривые нагревания и охлаждения. Следует отметить, что термические эффекты на кривых нагревания отожженных сплавов в пределах ошибки измерения совпадают с термическими эффектами на кривых повторных нагреваний. Это свидетельствует о том, что в условиях охлаждения в установке для ДТА со скоростью 6 К/мин образцы близки к равновесному состоянию и не закаляются. Однако микроструктура таких литых сплавов существенно отличается от микроструктуры отожженных образцов. На кривых охлаждения образцов системы PbTe-Cu₂S наблюдался эффект переохлаждения,

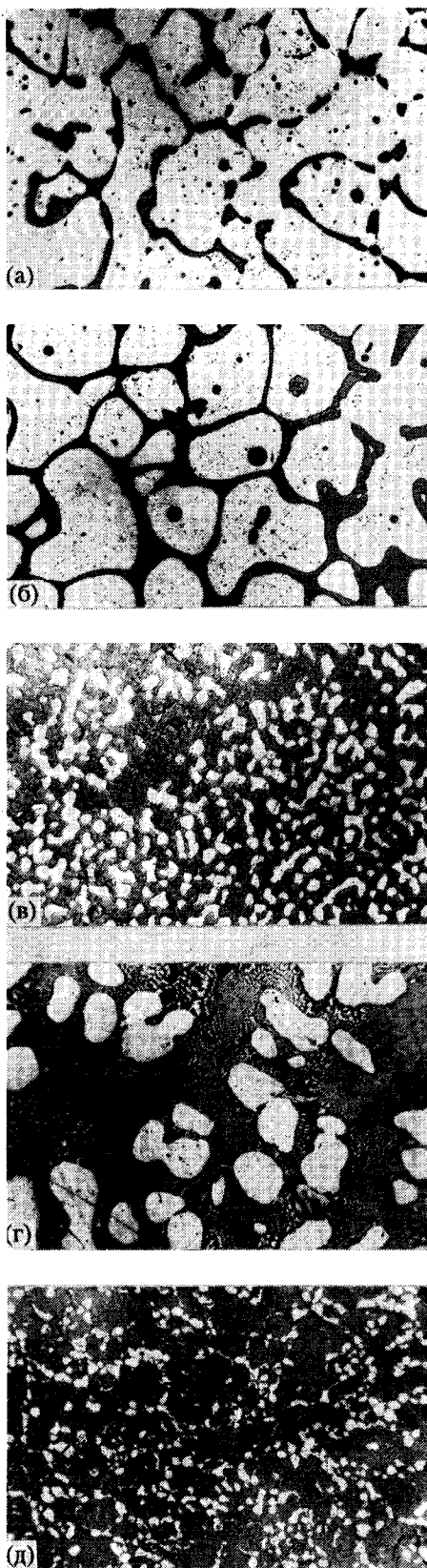


Рис. 4. Микрофотографии отожженных сплавов системы PbTe–Cu₂S, содержащих 10 (а), 20 (б), 65 (в), 70 (г), 80 мол. % Cu₂S (д); $\times 50$.

достигающий в некоторых случаях 20 К, поэтому при построении линии ликвидуса политермического сечения кривые охлаждения не учитывали. Другие термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения в пределах ошибки эксперимента в большинстве случаев совпадали.

Фазовый состав отожженных сплавов исследовали на рентгеновской установке ДРОН-2.0 в медном излучении без фильтра. Для снятия механических напряжений кристаллической решетки порошки отжигали в вакууме при 390 К в течение 150 ч.

Микроструктуру исследовали в белом свете на металлмикроскопе МИМ-6 при 50-кратном увеличении. Поскольку отдельные фазовые поля были контрастными, травление не применяли. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке в 20 г. Перед началом измерений шлифы отжигали в течение 50 ч при 400 К для устранения механических повреждений при поверхностного слоя.

Политермическое сечение PbTe–Cu₂S представлено на рис. 1. Со стороны PbTe первично кристаллизуются твердые растворы PbS_xTe_{1-x}, причем кристаллизация протекает непосредственно по указанному сечению, о чем свидетельствует постоянство эвтектической температуры. Со стороны Cu₂S первичная кристаллизация твердых растворов Cu₂S_xTe_{1-x} протекает так, как это показано на рис. 2: чем ближе к Cu₂S находится конфигуративная точка, тем больше отклоняется процесс первичной кристаллизации от диагонального сечения. После достижения эвтектической линии начинается вторичное выделение эвтектической составляющей, заканчивающееся в точке кристаллизации бинарной эвтектики в системе PbTe–Cu₂S при 798 К. Такой характер первичной и вторичной кристаллизации со стороны Cu₂S подтверждает результаты термодинамических расчетов и свидетельствует о незначительном сдвиге химического равновесия в сторону образования PbS и Cu₂Te. Эвтектическая точка находится при 844 К и 67.5 мол. % Cu₂S.

На рентгенограммах отожженных в течение 600 ч при 1050 К образцов (рис. 3) видно, что при увеличении содержания Cu₂S рефлексы исходных компонентов сохраняются. Следует отметить, что чувствительность РФА по отношению к рефлексам халькогенидов меди на фоне рефлексов PbTe очень низка. Отсутствие рефлексов, принадлежащих PbS и Cu₂Te, подтверждает тот факт, что образующиеся в результате обменного взаимодействия указанные соединения растворяются соответственно в PbTe и Cu₂S, образуя твердые растворы PbS_xTe_{1-x} и Cu₂S_xTe_{1-x}. Об этом же свидетельствует небольшое смещение рефлексов, принадлежащих Cu₂S, при его содержании в образцах более 50 мол. %. На образование соответствующих растворов указывают и результаты

Таблица 3. Микротвердость сплавов системы PbTe-Cu₂S

| Cu ₂ S, мол. % | H × 10 ⁻⁸ , Па | |
|---------------------------|--|---|
| | PbS _x Te _{1-x} (светлая фаза) | Cu ₂ S _x Te _{1-x} (темная фаза) |
| 10 | 73.5 | 73.5 |
| 20 | 70.6 | 63.7 |
| 30 | 64.7 | - |
| 40 | 71.6 | - |
| 50 | 70.6 | - |
| 60 | 64.7 | - |
| 65 | 63.7 | 62.8 |
| 70 | 68.6 | - |
| 80 | 66.7 | 58.8 |

измерения микротвердости, представленные в табл. 3.

На микрофотографиях (рис. 4) сплавов, обогащенных PbTe, наблюдаются две фазы: светлая – твердый раствор на основе халькогенидов свинца и темная – твердый раствор на основе халькогенидов меди.

Таким образом, политемическое сечение PbTe-Cu₂S можно разделить на две части: со стороны PbTe система ведет себя как квазибинарная, а со стороны Cu₂S, из-за неравновесной первичной кристаллизации, ее нельзя считать квазибинарной, что подтверждается протеканием вторичной кристаллизации в некотором интервале температур, нижний предел которого стремится к эвтектической температуре квазибинарной системы PbTe-Cu₂S.

ВЫВОДЫ

С помощью физико-химического анализа и термодинамических расчетов установлено, что обменные взаимодействия в тройной взаимной

системе PbTe + Cu₂S ⇌ PbS + Cu₂Te характеризуются незначительным сдвигом равновесия в сторону образования PbS и Cu₂Te. В этой системе первично кристаллизуются твердые растворы PbS_xTe_{1-x} и Cu₂S_xTe_{1-x}, причем по политемическому сечению PbTe-Cu₂S кристаллизация PbS_xTe_{1-x} протекает в равновесных условиях, а Cu₂S_xTe_{1-x} – в неравновесных. Эвтектическая точка на диагональном сечении PbTe-Cu₂S отвечает 844 К и 67.5 мол. % Cu₂S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 368 с.
2. Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева А.М. Фазовые равновесия в квазибинарных системах, образованных халькогенидами меди // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 7. С. 1658 - 1671.
3. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1974. Т. 6. 312 с.
4. Mills K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. London. Butterworth, 1974. 845 с.
5. Shamsuddin. Thermodynamic Studies on Lead Sulfide // Met. Trans. B. 1977. V. 88. № 2. P. 349 - 352.
6. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979.
7. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}. М.: Наука, 1975. 196 с.
8. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966.
9. Петухов А.П., Корнев Б.Ф., Головченко В.В. Теплоты плавления PbSe, PbTe, SnSe и SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 2. С. 358 - 359.