

УДК 546.56'815/23'24

ТРОЙНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА Cu, Pb||Se, Te

© 1996 г. В. И. Грыцив*, П. Ф. Венгель**, В. Н. Томашик**

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

**Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 23.01.95 г.

Методами физико-химического анализа изучен характер взаимодействия в тройной взаимной системе Cu, Pb||Se, Te по разрезу PbTe–Cu₂Se. Проведенные термодинамические расчеты показали, что равновесие в системе сдвинуто в сторону образования PbSe и Cu₂Te. Первичная кристаллизация по разрезу PbTe–Cu₂Se протекает вне плоскости этого диагонального сечения и идет по поверхности ликвидуса тройной взаимной системы Cu, Pb||Se, Te, определяя концентрационную зависимость температуры вторичного выделения. Кривая ликвидуса пересекает линию вторичного выделения при 550°C и 64 мол. % Cu₂Se. В системе первично кристаллизуются твердые растворы PbSe_xTe_{1-x} и Cu₂Se_xTe_{1-x}, которые при охлаждении распадаются на твердые растворы, обогащенные соответственно Cu₂Se и Cu₂Te.

Квадрат тройной взаимной системы Cu, Pb||Se, Te ограничен квазибинарными системами PbTe–Cu₂Te, PbSe–Cu₂Se, PbTe–PbSe и Cu₂Te–Cu₂Se. Известно, что система PbTe–Cu₂Te описывается диаграммой состояния эвтектического типа. Эвтектика содержит 38.8 мол. % PbTe и кристаллизуется при 649°C [1]. Взаимная растворимость PbTe и Cu₂Te незначительна.

Диаграмма состояния системы PbTe–PbSe принадлежит к I типу Розебома [1].

В системе Cu₂Se–Cu₂Te фазовое равновесие при высоких температурах описывается диаграммой состояния с неограниченной взаимной растворимостью компонентов как в твердом, так и в жидком состояниях, а также общей точкой минимума на кривых ликвидуса при 53 мол. % Cu₂Se и 1012°C [2]. При низких температурах в системе наблюдается распад образующихся твердых растворов, причем со стороны Cu₂Te область твердых растворов ограничивается составом Cu₂Te_{0.8}Se_{0.2}, а со стороны Cu₂Se – составом Cu₂Se_{0.85}Te_{0.15} [3]. Кроме того, в тройной системе Cu–Te–Se образуется соединение Cu₄TeSe, которое при высоких температурах кристаллизуется в структуре типа CaF₂ [4].

Система PbSe–Cu₂Se до настоящего времени не исследована.

Для определения сдвига химического равновесия в тройной взаимной системе PbTe + Cu₂Se ⇌ PbSe + Cu₂Te проводили расчет температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала. Оказалось, что ΔG_T приведенной выше реакции имеет отрицательное значение и изменяется от –12 кДж/моль при 25°C до

–27.6 кДж/моль при 1175°C. Это свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону образования PbSe и Cu₂Te.

Характер физико-химического взаимодействия между PbTe и Cu₂Se изучали с использованием дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного анализов (МСА), а также при помощи измерения микротвердости.

Исходные образцы готовили сплавлением при температурах, которые превышали соответствующие температуры ликвидуса на 70 - 100°C, с выдержкой в течение 20 ч. Полученные сплавы отжигали в течение 500 - 600 ч при температурах на 50°C ниже температур солидуса. Контроль степени гомогенизации осуществляли выборочной проверкой микроструктуры образцов: равновесие считалось достигнутым, если микроструктура отожженного в течение 400 ч сплава не изменялась после дополнительного 400-часового отжига.

ДТА отожженных сплавов проводили на установке, собранной по схеме пирометра Курнакова. Для записи показаний простой термопары использовали потенциометр с пределом измерений 0 - 50 мВ, а показаний дифференциальной термопары – с пределом 0 - 1 мВ. Температуру измеряли предварительно проградуированными хромель-алюмелевыми термопарами.

Для образцов диагонального сечения PbTe–Cu₂Se тройной взаимной системы Cu, Pb||Se, Te наблюдалось переохлаждение, достигающее в некоторых случаях 20°C. Поэтому при построении

разреза PbTe–Cu₂Se кривые охлаждения не учитывали. Другие термические эффекты в пределах ошибки эксперимента совпадали.

Фазовый состав отожженных сплавов исследовали на рентгеновской установке ДРОН-2.0 (медное излучение с никелевым фильтром). Для снятия механических напряжений кристаллической решетки приготовленные порошки отжигали в вакууме при 120°C в течение 150 ч.

Микроструктуру исследовали в белом свете на металломикроскопе МИМ-6. Ввиду контрастности отдельных фазовых полей травление не применяли. Микрошлифы фотографировали фотоаппаратом “Зенит Е” при 50-кратном увеличении.

Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с ручным нагружением. Перед началом измерений шлифы отжигали при 130°C в течение 50 ч для устранения механических повреждений поверхностного слоя.

Кривая ликвидуса политермического сечения PbTe–Cu₂Se (рис. 1) пересекает линию вторичного выделения эвтектического сплава при 550°C. Для уточнения состава эвтектики обе ветви ликвидуса представлены в виде полиномов. Совместное решение полученной системы уравнений позволило рассчитать состав эвтектики (64 мол. % Cu₂Se). Термические эффекты при 540°C соответствуют фазовому превращению образующихся твердых растворов Cu₂Te_xSe_{1-x}.

Из рис. 1 видно, что первичная кристаллизация по разрезу PbTe–Cu₂Se протекает неравновесно. Как и в случае сечения PbTe–Cu₂S тройной взаимной системы Cu, Pb||Se, Te [5], первичная кристаллизация происходит не в плоскости сечения PbTe–Cu₂Se, а идет по поверхности ликвидуса тройной взаимной системы Cu, Pb||Se, Te, что представлено схематически на рис. 2. Этим и объясняется расположение линии вторичного выделения на рис. 1: со стороны PbTe эта линия стремится к температуре эвтектики квазибинарной системы PbTe–Cu₂Te (649°C), а со стороны Cu₂Se – к температуре эвтектики системы PbSe–Cu₂Se, которую можно оценить приблизительно в 588°C. Из рис. 2 можно приблизительно установить и состав эвтектики разреза PbSe–Cu₂Se: она содержит 43 мол. % PbSe.

Дифрактограммы отожженных в течение 600 ч при 780°C сплавов представлены на рис. 3. При увеличении содержания в сплавах Cu₂Se рефлексы исходных компонентов сохраняются, причем интенсивность линий PbTe закономерно уменьшается. Поскольку в системах PbTe–PbSe и Cu₂Te–Cu₂Se существуют протяженные ряды твердых растворов, то получающиеся в результате обменного взаимодействия PbSe и Cu₂Te растворяются соответственно в PbTe и Cu₂Se, образуя твердые растворы PbSe_xTe_{1-x} и Cu₂Se_xTe_{1-x}.

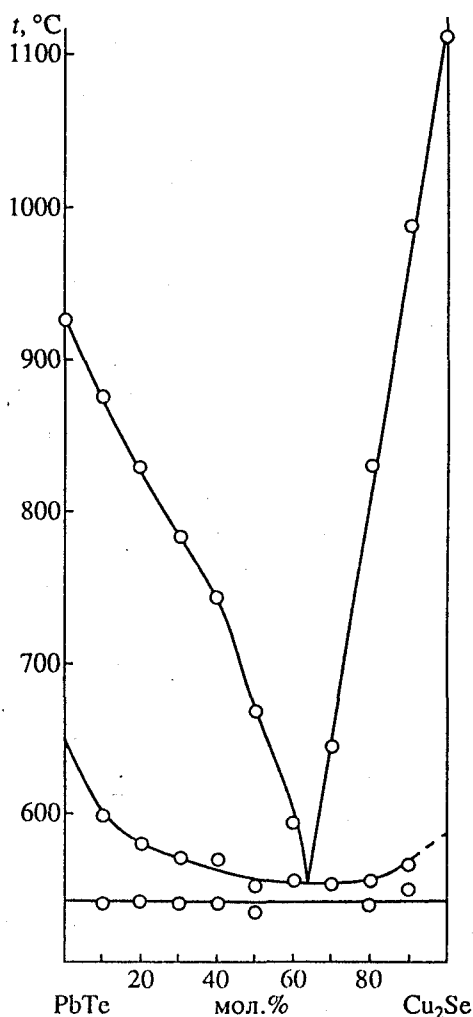


Рис. 1. Политермическое сечение PbTe–Cu₂Se тройной взаимной системы Cu, Pb||Se, Te.

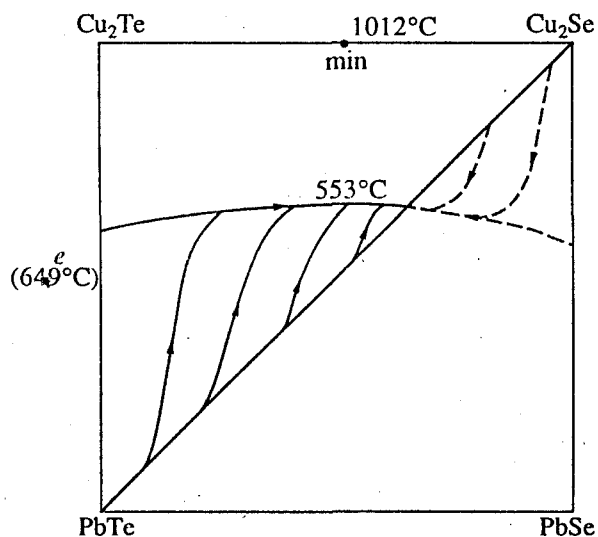


Рис. 2. Схема первичной кристаллизации твердых растворов в тройной взаимной системе Cu, Pb||Se, Te по сечению PbTe–Cu₂Se.

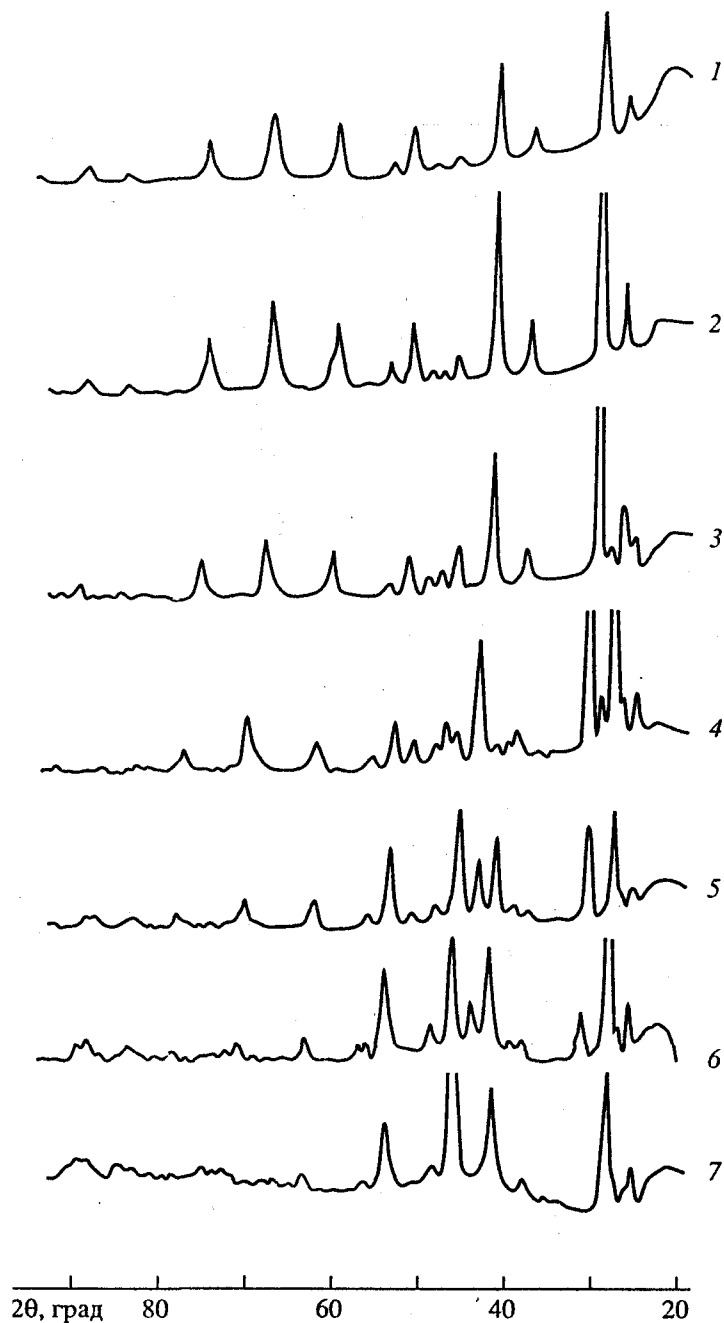


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов разреза PbTe–Cu₂Se, содержащих 0 (1), 10 (2), 30 (3), 60 (4), 80 (5), 90 (6), 100 мол. % Cu₂Se (7).

Об этом свидетельствует и некоторое смещение линий на дифрактограммах образцов.

Микроструктура некоторых образцов системы PbTe–Cu₂Se приведена на рис. 4. Видно, что при увеличении содержания в образцах Cu₂Se закономерно увеличивается и область, занимаемая твердыми растворами Cu₂Se_xTe_{1-x}. При содержании в образцах 60 - 70 мол. % Cu₂Se на микроструктуре наблюдаются три фазы, причем третья фаза появляется на фоне твердых растворов

Cu₂Se_xTe_{1-x}. Учитывая, что при низких температурах в системе Cu₂Se–Cu₂Te существуют ограниченные твердые растворы [3], появление третьей фазы можно объяснить распадом твердых растворов Cu₂Se_xTe_{1-x} при понижении температуры.

Таким образом, данные РФА и МСА подтверждают экспериментальные результаты, полученные с помощью ДТА. В системе PbTe–Cu₂Se первично кристаллизуются твердые растворы PbSe_xTe_{1-x} и Cu₂Se_xTe_{1-x}, причем последние при

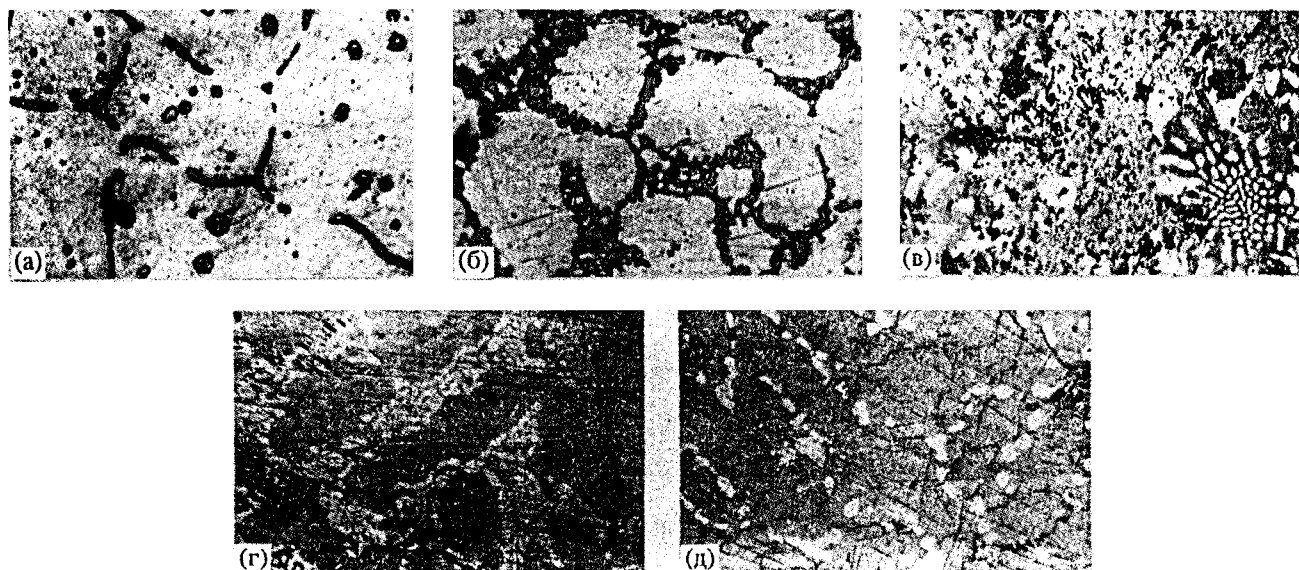


Рис. 4. Микроструктура отожженных образцов разреза PbTe–Cu₂Se, содержащих 10 (а), 30 (б), 60 (в), 80 (г), 90 мол. % Cu₂Se (д); ×50.

охлаждении могут распадаться на твердые растворы, обогащенные соответственно Cu₂Se и Cu₂Te. Как и в случае системы PbTe–Cu₂S, первичная кристаллизация по разрезу PbTe–Cu₂Se протекает вне плоскости данного диагонального сечения, что обуславливает концентрационную зависимость температуры вторичного выделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материальведении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 368 с.
2. Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М. Фазовое равновесие в квазибинарных системах, образованных халькогенидами меди // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 7. С. 1658 - 1661.
3. Кочеткова А.А. Исследование квазибинарной системы Cu₂Se–Cu₂Te // Физика металлов и их соединений. Свердловск, 1974. Вып. 2. С. 62 - 68.
4. Миколайчук А.Г., Романишин Б.М., Тимчишин М.В., Мельник А.И. Исследование структуры высокотемпературной фазы Cu₂TeSe.– М., 1979. 7 с. Деп. в ВИНТИ 6.06.79, № 1995.
5. Грыцив В.И., Венгель П.Ф., Томашик З.Ф., Томашик В.Н. Диагональное сечение PbTe–Cu₂S. тройной взаимной системы PbTe + Cu₂S \rightleftharpoons PbS + Cu₂Te // Неорганич. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 346 - 349.