

УДК 621.315

МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ ЭВТЕКТИК PbTe(PbS)-NiSb

К.Ш.КАХРАМАНОВ^а, А.П.АЛИЕВА^б

НПО «Селен» Института Физики Ан Азербайджана
370143, Баку, пр.Г.Джавида 33^а

Азербайджанский Технический Университет,
370602, Баку, пр. Г.Джавида 25^б

Методом направленной кристаллизации получены ориентированные микроструктуры эвтектик PbTe(PbS)-NiSb, характеризующиеся строгой регулярностью. Электронно-микроскопические и локально рентгеноспектральные исследования показали, что фазы, составляющие эвтектики, расположены упорядоченно с плавным переходом одной фазы в другую. Взаимодействия атомов, приводящие к перераспределению электронной плотности, очевидно, происходят, в основном, на межфазных границах.

Влияние условий кристаллизации на морфологические особенности фаз дисперсность, установление межфазных кристаллографических связей и специфические дефекты в эвтектических сплавах PbS-Sb(NiSb) и PbTe-NiSb явилось основной целью настоящей статьи.

На поверхности границ сопряжения, возникающие несоответствия в расположении атомов связаны с различной ориентацией фаз многофазной системы. Несоответствия границ касаний требуют соответствующей компенсации. Решающее влияние на механизм кристаллизации эвтектических систем имеют дефекты кристаллического строения межфазных границ. Межфазные границы в них обладают рядом особых свойств, которые обеспечивают этим сплавам прочность, сверхпластичность при повышенных температурах и другие уникальные свойства, позволяющие широко использовать эвтектики в различных преобразователях.

В процессе получения ориентированных анизотропных материалов имеется возможность обеспечить заданную структуру и, следовательно особые свойства.

При этом очень важно знать, что межфазная структура определяет свойства эвтектик и поэтому должна быть контролируемой и воспроизводимой. Необходимо изучать параметры, обеспечивающие совершенство структуры фазовых границ.

Возникающие дефекты и разрывы структуры сильно влияют на получение эвтектических сплавов со стабильными параметрами. Так происходит отклонение составляющих фаз от преимущественной ориентировки. Происходит это, в основном, за счет необеспечения макро- и микроскопической плоскости фронта кристаллизации. За счет неправильной кристаллографической ориентировки происходит нерегулярное расположение стержней и пластин. Следующий дефект связан со слабым волнистым изменением морфологии диспергированной фазы (наличие шеек, межзеренные границы). Для их устранения кристаллизацию необходимо проводить с меньшей скоростью охлаждения, точнее регулировать зародышеобразование и конвекцию. Поперечная полосчатость предотвращается

перемещением фронта кристаллизации с постоянной линейной скоростью и предотвращением колебаний теплового потока.

Эвтектические сплавы $PbS, PbTe-Sb(NiSb)$ используются в качестве подслоев в термоэлементах на основе эффективных электрогенерирующих устройств при температурах горячих спаев до $900^{\circ}K$ [1].

Эвтектическая композиция $PbS-NaCl$ (при концентрации $PbS-0,5\text{мол}\%$) обладает свойством преобразовывать рентгеновское излучение в видимое (рентгенолюминесценция). Вторичные электроны образуются в $NaCl$ и особенно интенсивно в PbS . Под их действием матрица $NaCl$ испускает кванты света. Энергетический выход значительно возрастает за счет присутствия PbS [2].

В последние годы изучение структуры кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ [3], связь между составами и температурами плавления в эвтектиках $A^{IV}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ [4] сообщают об актуальности дальнейших исследований морфологии многофазных систем.

Изучения физико-химического взаимодействия в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ с Sb и $NiSb$ позволили определить положения двойных эвтектик [1], имеющих следующие составы: $PbTe5,5\text{моль}\% - Sb94,5\text{моль}\%$, $PbS4,5\text{моль}\% - Sb95,5\text{моль}\%$, $PbTe92\text{моль}\% - NiSb8\text{моль}\%$, $PbS46\text{моль}\% - NiSb54\text{моль}\%$.

Для получения направленно-ориентированных эвтектик $PbS, (PbTe)-Sb, (NiSb)$ мы пользовались методом Бриджмена с градиентом температур между нагревателями в $100^{\circ}C$ при скорости кристаллизации $v=0,2\text{см/час}$. При такой скорости кристаллизации были получены ориентированные двухфазные системы с регулярно непрерывной и регулярно дисперсной структурой. Из Рис.1а видно, что эвтектика $PbTe - NiSb$ волокнистого строения с сигарообразной формой с утолщением на одном конце. $PbS - NiSb$ (Рис.1б) имеет пластинчатую структуру.

Эвтектику системы $PbS - Sb$ (Рис.1в) можно отнести к аномальным, ограниченным стержневым с лепестковым строением строжней.

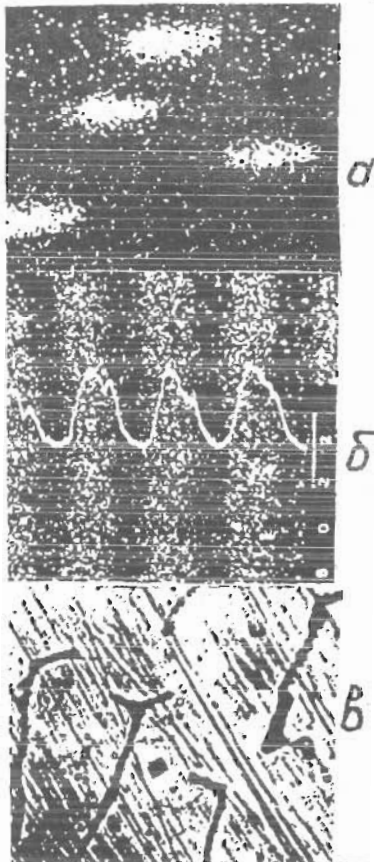


Рис.1

Микроструктуры эвтектических сплавов:

а) продольный шлиф фаз $PbTe-NiSb$ (рентгеновское изображение в лучах сурьмы, увеличение 2000);

б) продольный шлиф фаз $PbS-NiSb$ (рентгеновское изображение с линейным распределением никеля, увеличение 300);

в) микроструктура продольного шлифа фаз эвтектики $PbS-Sb$ (получено на микроскопе МИМ-7, увеличение 200).

Эвтектики формируются посредством одновременного роста в жидкость обеих фаз с общим фронтом кристаллизации. Каждое зерно фазы растет с единым, резко очерченным фронтом кристаллизации, четко выявляется поверхность

соприкосновения. В исследованных нами нормальных микроструктурах между фазами существуют определенные, характерные для данных систем кристаллографические соотношения, что не наблюдается в аномальных, т.е. нерегулярных эвтектиках. Рассмотрение поперечного и продольного шлифов эвтектики PbTe - NiSb наглядно показывает межзеренные границы, образующие двумерные дефекты и являющиеся местами повышенной концентрации волокон диспергированной фазы.

Микроструктуры PbTe - NiSb и PbS - NiSb были исследованы на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с приставкой для рентгеновского микроанализа JSM-50A. Приведенная на Рис.26 фотография распределения атомов никеля между двумя зернами в эвтектике PbTe - NiSb получена локальным рентгеноспектральным анализом. Видно четкое распределение элемента между фазами, в области включений происходит падение сигналов от свинца и теллура и увеличение сигналов от никеля и сурьмы.

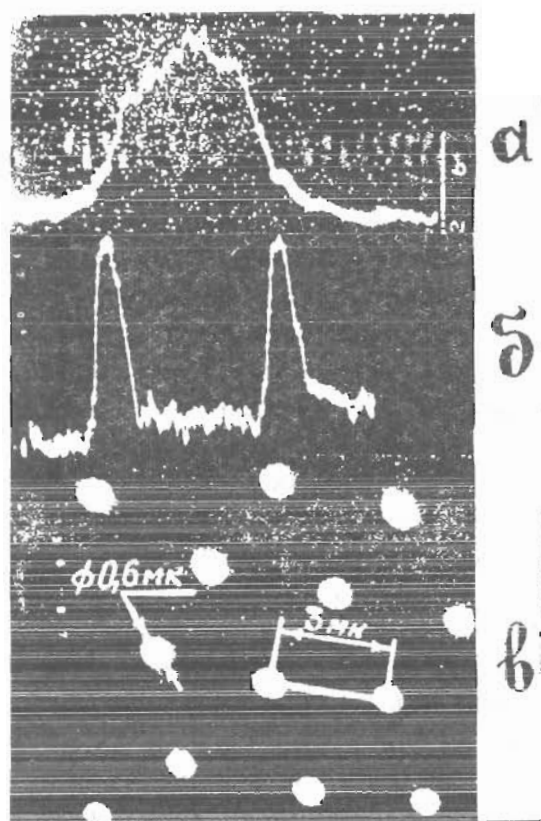


Рис.2

- а) Локальный рентгеноспектральный анализ поперечного шлифа эвтектики PbTe-NiSb (изображение в характеристических лучах сурьмы с линейным распределением) сурьмы, увеличение 14000).
- б) Распределение никеля в эвтектике PbTe-NiSb (поперечный шлиф, увеличение 7000).
- в) Распределение второй фазы NiSb в PbTe ; (поперечный шлиф, электронное изображение в лучах проходящих электронов, увеличение 5000).

На Рис.2(а) и (б) представлены результаты анализа структуры направленно-ориентированной эвтектики PbTe - NiSb . Максимум распределения приходится на иглы диспергированной фазы свинца и теллура и совпадают с минимальным содержанием Ni и Sb . Изображения в характеристических лучах всех четырех элементов показывают, что как матрица, так и включения представляют собой твердые растворы. Данные локального рентгеноспектрального анализа находятся в полном согласии с диаграммой состояния систем PbTe - NiSb и PbS - NiSb [1]. Такие же картины распределения элементов Pb , S , Ni и Sb имеются в эвтектике PbS - NiSb . Распределения одного из них, никеля, дано на Рис.16, на котором четко видны чередования непрерывных и параллельных линий лишь в пределах небольших областей пластин твердых растворов на основе PbS и пластин твердых растворов на

основе NiSb. Эта эвтектика имеет пластинную структуру. По микроструктуре рассчитана толщина пластины PbS~1,8мкм, а NiSb~2,5мкм; межфазная область растянута на расстояние порядка (0,05-0,08)мкм. Изображения в электронных (Рис.2в и Рис.3) и рентгеновских лучах (Рис.1а, 1б) и (Рис.2а) дали возможность изучить границу между фазами и распределение составляющих элементов по образцу. Из Рис.2в видно регулярное распределение стержней предельных твердых растворов (белые пятна — (NiSb98мол%-PbTe2мол%) в твердом растворе — (PbTe99,5мол%-NiSb0,5мол%).



Рис.3

Продольные шлифы фаз эвтектики PbS-NiSb ((РЭМ) увеличение 3000).

Максимальный диаметр волокон в середине стержня - 0,6мкм, расстояние между серединами стержней - 3мкм. Более четкое распределение элементов дает Рис.2а с рентгеновским изображением пятен — (NiSb98мол%-PbTe2мол%) поперечного шлифа в лучах никеля совместно с его линейным распределением. Вокруг пятна распределены редкие точки никеля в предельном твердом растворе

(PbTe99,5мол%-NiSb0,5мол%). Из рисунка видно, что максимальное количество Ni и Sb приходится на стержни этой фазы, здесь минимальное содержание свинца и теллура. Такое же чередование пластин предельных растворов (PbS97мол%-NiSb3мол%) и (NiSb99мол%-PbS1мол%) показывает рентгеновское изображение Рис.1б. Регулярная структура формируется не в момент зарождения, а в процессе кристаллизации. Ведущей фазой является более тугоплавкий компонент — предельный твердый раствор состава (PbS97мол%-NiSb3мол%). Причем переориентация происходит в процессе роста. Когда происходит нарушение плоского фронта кристаллизации получается колонийная структура, в которой фазы отклоняются от оси роста в центре колонии минимально и максимально на периферии. Идеальные параллельные пластины очень трудно получать, даже на одном и том же составе. Так на продольном шлифе эвтектики PbS-NiSb, представленном на Рис.3 наглядно видна высокая концентрация дефектов несовпадения. Такая концентрация дефектов несовпадения, видимо, связана с тем, что ориентация фаз не совпадает с наиболее выгодной. Для реализации минимума межфазной энергии пластины поворачиваются друг относительно друга вокруг оси роста на небольшие углы, соприкасаясь в области изгибов более удачным образом. По мере расширения области изгибов (линии С-С) увеличивается смещение пластин относительно друг друга. В результате дальнейшего расширения в области изгибов происходит разрыв пластин с образованием линий (А-А) несовпадения. Образовавшиеся поверхности несовпадения в энергетическом смысле удобные места для зарождения пластинных дефектов (экстра-пластин) (указано стрелкой Б). Таким

образом, пластины обеих фаз непрерывны и параллельны лишь в пределах небольших областей, на одной из сторон присутствует избыточная пластина одной фазы. С данными лишними фазами в эвтектике PbS-NiSb связаны поверхности несовпадения. Некоторые пластины в областях (б) изгибаются и сливаются с другими. Характерная область разрывов пластин показана кругом (А) на Рис.3. Возможно, что плотность дефектов связана не условиями кристаллизации, а кристаллографическим фактором. Ориентация же, благоприятная для роста совершенных фаз, возникает в процессе зарождения. Поскольку данная эвтектика имеет пластинчатое строение, то условие закономерного срастания фаз является наиболее вероятным и между срастающимися плоскостями фаз должны существовать не только ориентационные соотношения, но и размерные соответствия.

На межфазной границе плоскость (111) сульфида свинца срастается с плоскостью (001) антимонида никеля таким образом, что моноатомный слой сурьмы находится под моноатомным слоем серы. Атомы серы и сурьмы стремятся к взаимодействию и развитию больших напряжений. Кристаллическая решетка сульфида свинца на границе находится под воздействием сжимающего, а кристаллическая решетка NiSb растягивающего напряжений.

Чем больше различие параметров кристаллических решеток фаз на границах сопряжения, тем большее напряжение должно развиваться на межфазной границе и тем большее влияние должно оказывать возникновение приграничного взаимодействия на ослабление связи между атомами внутри каждой фазы эвтектики. Это хорошо подтверждается соответствующим снижением температуры плавления эвтектик в ряду PbS→PbTe [например, температура плавления эвтектики (PbS - NiSb)- $T_{пл}=1420^{\circ}\text{K}$, а (PbTe-NiSb)- $T_{пл}=1143^{\circ}\text{K}$. Различие параметров решетки фаз, составляющих эвтектики составляет для (PbS-NiSb) - $\Delta a=6,35\%$, а для (PbTe-NiSb) - $\Delta a=13,9\%$ ($\Delta a=a-a'$) где a' - расстояние между атомами халькогена в направлении $\langle 111 \rangle$, расстояние между атомами Sb в антимониде никеля совпадает с параметрами элементарной ячейки [5]

Из приведенных выше рисунков (1, 2, и 3) видно, что протяженность межфазных границ высока, одни фазы твердых растворов переходят в другие твердые растворы. И естественно, что вся граница перехода находится в напряженном состоянии, это способствует пересыщению эвтектических сплавов не только атомными вакансиями, дислокациями, но и появлением макродефектов таких как: границ несовпадения фаз, лишних экстра- пластин, изгибов, безволоконных областей, колонийных структур и др. В создании межфазных границ эвтектик участвуют кроме них другие дефекты кристаллического строения.

Как было показано в работах [5-6] межатомные взаимодействия Pb-S и Ni-Sb в слоистой эвтектике PbS-NiSb существенно ослабевают, происходит уменьшение энергии связи валентных электронов генетически связанных с атомами всех компонентов. При этом электронная структура фаз PbS и NiSb в эвтектике остается неизменной.

Анализ литературных данных и межфазных границ, приведенных на Рис.1б, Рис.2а и Рис.2б, и Рис.3, дают возможность полагать, что электронная структура эвтектики отличается от электронной структуры предельных твердых растворов, образующих эвтектику данной системы. Электронная плотность перераспределяется, вследствие чего между атомами разных фаз на границе возникает связь, внутри кристаллов каждой фазы связь между атомами, составляющими эту фазу, ослабевает.

Все это приводит к термической устойчивости микроструктуры, установлению благоприятных кристаллографических связей на межфазных границах, сверх-пластичности при температурах выше 100°C.

Таким образом, направленной кристаллизацией эвтектик PbS-NiSb и PbTe-NiSb получают ориентированные микроструктуры, характеризующиеся строгой регулярностью. Но как показали морфологические исследования, межфазные области структурно не упорядочены, и они находятся в напряженном состоянии.

1. М. И. Заргарова, К. Ш. Кахраманов, А.А. Магерамов, Р.М. Рошаль, *Физико-химические основы выбора контактных материалов*, Баку, (1990) глава IV с.141; глава III с. 73.
2. В. Курц, П.Р. Зам, *Направленная кристаллизация эвтектических материалов*, Берлин, (1980) 213.
3. С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова, О.М. Тананаева, В.П.Зломанов, *Известия АН России, Неорганические материалы*, 35 (1999) 927.
4. В.Н. Томашек, *Известия АН России, Неорганические материалы*, 32 (1996) 410.
5. К.Ш. Кахраманов, Р.М. Рошаль, В.В. Дидык, *Известия АН СССР Неорганические материалы*, 19 (1983) 1616.
6. К.Ш. Кахраманов, Р.М. Рошаль, *Известия АН СССР*, 22 (1986) 1615.

PbTe(PbS)-NiSb EVTEKTİKALARINDA FAZALARARASI SƏRHƏDLƏR.

К.Ш. ҚӘHRӘМАНОВ, А. Р. ӘЛІЕВА

İstiqamətləndirilmiş kristallaşma üsulu ilə ciddi düzgünlüklə xarakterizə olunan PbTe(PbS)-NiSb evtektikalarının yönəldilmiş mikrostrukturları alınmışdır. Elektron-mikroskopik və lokal-rentgenospektral tədqiqatlar göstərmişdir ki, evtektikarı təşkil edən fazalar birindən digərinə səlis keçidlə nizamlı şəkildə yerləşmişlər. Ehtimal olunur ki, elektron sıxlığının yenidən paylanmasına gətirib çıxaran atomların qarşılıqlı təsiri əsas e'tibarilə fazalar arası sərhəddə baş verir.

ENTERPHASE INTERFACE OF PbTe(PbS)-NiSb EPHTECTIC

C.Sh. GAHRAMANOW, A.P.ALIYEVA

By method of oriented crystallization oriented microstructures of PbTe(PbS)-NiSb ephitectic with strong regularity are obtained. Electron-microscopic and local-X-ray-spectral researches showed, that phases ephitectic components are located orderly with graded junction of one in other. Enteractions of atoms, that results to redistribution of electron density, undoubtly occur in main on interphase interfaces.