

Metallographische Untersuchungen über das System



Von

Z. Bontschewa-Mladenowa, St. Karbanov und N. Martschewa

Lehrstuhl für Chemie und Technologie der Halbleitermaterialien des
Chemisch-technologischen Instituts Sofia-Darwenitzza, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1971)

Metallographic Investigation of the System $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$

The system $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ has metallographically been investigated for x from 0 to 1 and $\Delta x = 0.1$. For developing the micro-structure, an etching mixture of composition $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 3$ is proposed. Micro-hardness of the samples also has been established. On the basis of the results from the X-ray-phase-analysis, the micro-structure and micro-hardness, the presence of a discontinuous solid solution is assumed at 120 °C.

Das System $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ wurde im Bereich $0 < x < 1$ mit $\Delta x = 0,1$ metallographisch untersucht. Zur Entwicklung der Mikrostruktur ist ein Ätzmittel mit der Zusammensetzung $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 3$ vorgeschlagen worden; auch die Mikrohärtigkeit der Proben wurde ermittelt. Auf Grund der Ergebnisse der Röntgen-Phasenanalyse, der Mikrostruktur und Mikrohärtigkeit wird bei 120 °C die Anwesenheit einer diskontinuierlichen festen Lösung angenommen.

Halbleitermaterialien mit kleiner Breite der verbotenen Zone ($\Delta \varepsilon$) sind vom praktischen wie auch vom theoretischen Standpunkt aus von außerordentlich großem Interesse. Die Anwendung solcher Materialien in der Praxis führt zur Erhöhung des Koeffizienten der thermoelektrischen Qualität (Z) und entsprechend zur Erhöhung des Effektivitätskoeffizienten der thermoelektrischen Umwandler¹. In diesen Halbleitermaterialien, nämlich mit kleiner $\Delta \varepsilon$ und hoher Mobilität der Stromträger (μ) wurden die Existenz der Magnetophonon-Resonanz und andere interessante physikalische Effekte² theoretisch vorausgesagt und später auch experimentell beobachtet.

Ein noch größeres Interesse gebührt festen Lösungen auf Basis dieser Verbindungen. Diese festen Lösungen bieten die Möglichkeit der

Herstellung von Materialien mit vorausbestimmten und sich gleichmäßig ändernden Eigenschaften. Sie erhielten eine ganz besondere Beachtung, nachdem der Effekt „Zoneninversion“ nachgewiesen wurde, infolge dessen bei der Bildung von festen Lösungen aus zwei Materialien mit gegenseitig invertierten Zonenstrukturen die Breite der verbotenen Zone über Null verläuft³.

Die Untersuchung des Systems $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ ist eine aktuelle und aussichtsreiche Aufgabe der Halbleitertechnik, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Die Endglieder des Systems ($x = 0$ und $x = 1$) also Ag_2Te und Ag_2Se bzw. der Tieftemperatur- β -Form derselben, stellen aussichtsreiche thermoelektrische und optische Materialien dar, mit kleinen $\Delta\varepsilon$ - und hohen μ -Werten⁴⁻⁶. 2. Auf Grund von vorläufigen Ergebnissen unserer Untersuchungen zeigen sich in diesem System Gebiete von festen Lösungen.

Die physikalisch-chemischen und elektrischen Eigenschaften der binären Verbindungen dieses Systems sind weitgehend studiert worden⁴⁻⁸, an den restlichen Legierungen sind nur gewisse elektrische Eigenschaften untersucht worden⁹. Es ist bekannt, daß nur die Tieftemperatur-Modifikation (β -Form) von Ag_2Te und Ag_2Se , entsprechend einer polymorphen Umwandlung bei 150 bzw. 133 °C Halbleiter-Eigenschaften besitzt^{5, 6, 8, 10, 11}. Oberhalb der polymorphen Umwandlung zeigen die Materialien nur metallische Leitfähigkeit. Es fehlen Daten über die Umwandlungspunkte der restlichen Probenarten. Das Zustandsdiagramm des ternären Systems $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ ist nicht studiert worden. Es sind auch keine metallographischen Untersuchungen darüber durchgeführt worden. Die Daten, die zur Verfügung stehen, betreffen nur die Mikrostruktur und Mikrohärtigkeit der binären Verbindungen Ag_2Te und Ag_2Se .

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Phasenzusammensetzung des Systems $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ mittels der Methoden der metallographischen und der Röntgen-Phasenanalyse.

Arbeitsweise

Proben des Systems $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ im Bereich $0 < x < 1$ mit $\Delta x = 0,1$ wurden durch direkte Monotemperatursynthese in evakuierten Quarzampullen (10^{-3} mm Hg Restdruck) bei 1000—1050 °C mit darauffolgender Härtung in Eiswasser hergestellt. Zunächst wurden polykristalline Proben aus Ag_2Te und Ag_2Se synthetisiert und daraus — bei entsprechenden Verhältnissen der Komponenten — die anderen Proben erhalten. Zu diesem Zweck benutzten wir Silber p. a. (S-166 Fischer) und Tellur bzw. Selen vom Reinheitsgrad puriss. der Firma Fluka AG. Alle Proben wurden zuvor 40 Tage lang im Thermostat in Silikonöl bei 115 ± 5 °C stehengelassen, um die β -Modifikation des Ag_2Te bzw. Ag_2Se zu erhalten. Letztere wurden röntgenographisch (Diffraktometer „TUR“-M61, CuK_α -Strahlung, Ni-Filter und den Bedingungen: $U = 35$ kV, $I = 20$ mA, Empfindlichkeit $18 \cdot 10^3$ Imp./min) bestimmt. Unsere für Ag_2Te und Ag_2Se erhaltenen Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Angaben¹² der Literatur. Unsere Ergebnisse über die röntgenographische Analyse zeigt in Form von Strich-Diagrammen die Abb. 1.

Von allen Proben wurden Schiffe hergestellt, welche dann mit Hilfe eines metallographischen Mikroskops MIM-7 (UdSSR) beobachtet wurden. Zur Entwicklung der Mikrostruktur wurde ein Ätzmittel von der Zusammensetzung $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 3$ benutzt. Dieses Mittel zeigte

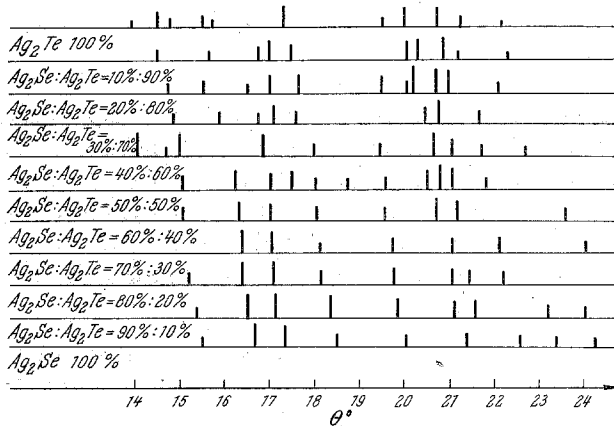


Abb. 1. Strichdiagramm der Proben vom System $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$

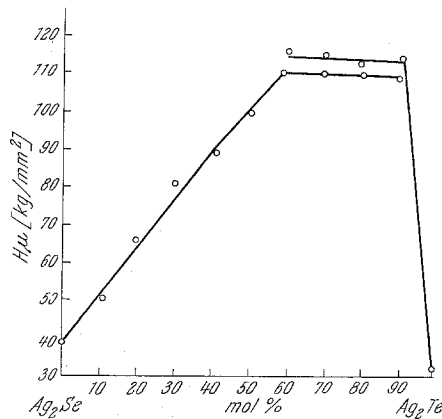


Abb. 2. Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit (H_μ) von der Zusammensetzung

ein besseres Verhalten als die in der Literatur bekannten (40% NH_3 , 40% H_2O_2 und 20% H_2O ¹³ oder HF , und $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$ ⁶).

Die Mikrohärtigkeit untersuchten wir mit dem Mikrometer PMT-3 (UdSSR) bei einer Belastung von 50 g. Es wurden je 10 Eindrücke gemacht und der Mittelwert genommen. Die Mikrohärtigkeit (H_μ) wurde auf Grund folgender Abhängigkeit¹⁴ ermittelt:

$$H_\mu = \frac{1864 P}{d^2} \quad [\text{kg/mm}^2]$$

Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 veranschaulicht worden.

Deutung der Ergebnisse

Die Untersuchung der Mikrostruktur zeigte die Anwesenheit einer festen Lösung im System $\text{Ag}_2\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ bei Konzentrationen an Silbertellurid von 10 bis 50 Mol%. Dafür sprechen die bei dieser Konzentration der Komponenten erhaltenen einphasigen Proben (z. B. Abb. 3 a). Einphasig sind auch die Ausgangsverbindungen Silbertellurid und Silber-

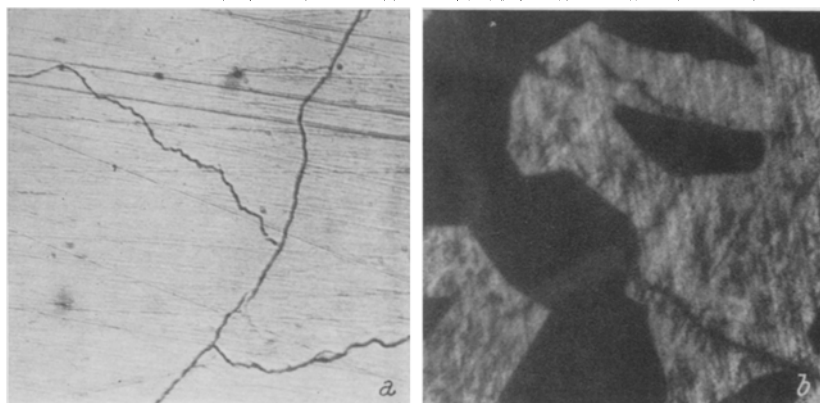


Abb. 3. Mikrostruktur im System Silbertellurid/Silberselenid:
a) 10 Mol% Ag_2Te ; b) 70 Mol% Ag_2Te

selenid. Die restlichen Proben sind zweiphasig (z. B. Abb. 3 b) und weisen auf Unterbrechung der festen Lösung hin. Dasselbe Ergebnis zeigen auch die Kurven Mikrohärtigkeit/Zusammensetzung, welche zwei einzelne, nicht in einem Punkt zusammenlaufende Kurven darstellen. Die Unterbrechung der Kurven entspricht dem Zweiphasengebiet. Die röntgenographische Analyse bestätigte die auf Grund der obigen Untersuchungen gemachten Schlußfolgerungen. Die Proben mit einer Zusammensetzung von 10 bis 50 Mol% Silbertellurid zeigen gleiche Reflexe, etwas verschoben gegenüber jeder nachfolgenden Zusammensetzung. Das sind die Reflexe des Silberselenids. Umgekehrt beobachtet man bei Proben mit einer Zusammensetzung nahe der des Silbertellurids die Linien des Silbertellurids.

Die erhaltenen Daten beweisen die Anwesenheit einer festen Lösung mit begrenzter Löslichkeit bei der Temperatur 120°C . Das Zustandsdiagramm werden wir veröffentlichen, sobald unsere Untersuchungen dieses Systems mittels der Differentialthermoanalyse abgeschlossen sein werden.

Literatur

- ¹ *A. I. Burstein*, Fisitscheskie osnovy rasstscheta poluprowodnikow'ih termoelektritscheskih usstrojstw. Moskau: Fismatgis. 1962.
- ² *W. L. Gurewitsch* und *Ju. A. Firssov*, J. Exper. Theor. Phys. [UdSSR] **47**, 2008 (1964).
- ³ *S. Groves* und *W. Paul*, Compt. Rend. Congrès Internat. Phys. Semi-cond., S. 41. Paris. 1964.
- ⁴ *R. Dalven* und *R. Gill*, J. Appl. Phys. **38**, 753 (1967).
- ⁵ *G. E. Gottlieb*, *W. M. Kane*, *J. F. Walsh* und *C. Wood*, J. Phys. Chem. Sol. **15**, 183 (1960).
- ⁶ *R. Dalven* und *R. Gill*, Physic. Rev. **159**, 645 (1967).
- ⁷ *P. F. Taylor* und *C. Wood*, J. Appl. Phys. **32**, 1 (1961).
- ⁸ *J. B. Conn* und *R. C. Taylor*, J. Electrochem. Soc. **107**, 977 (1960).
- ⁹ *S. Mijatani*, Phys. Soc. Japan **15**, 1586 (1960).
- ¹⁰ *J. Appel*, Z. Naturforsch. **10 A**, 530 (1955).
- ¹¹ *G. Busch* und *P. Jamod*, Helv. Phys. Acta **30**, 470 (1957).
- ¹² *W. A. Kotowitz*, Utschen'ie sapiski, Leningr. Gos. Un., Serija Geol. Nauk Nr. 8, 135 (1955).
- ¹³ *A. N. Krestownikov*, *N. M. Mahmudowa* und *W. M. Glasov*, Isw. Akad. Nauk UdSSR, Serija Neorg. Mat. IV, Nr. 4, 615 (1968).
- ¹⁴ *W. M. Glasov* und *W. N. Wigdorowitsch*, Mikrotwerdost metallov, Isd. Metallurgii, Moskau. 1969.