

Untersuchung über das System Silbertellurid—Silberbromid

Von

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

Lehrstuhl für Chemie und Technologie der Halbleitermaterialien
des Chemisch-technologischen Instituts Sofia-Darwenitzka (Bulgarien)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1971)

Investigation of the System Silver Telluride—Silver Bromide

On the basis of the differential-thermal analysis, X-ray-phase-studies, and the results on the micro-hardness, it has been shown that the system silver telluride—silver bromide represents a non-quasibinary section of the ternary system silver—tellurium—bromine. The solubility of silver bromide in silver telluride reaches 45 mole% at 500 °C. The solubility of Ag_2Te in AgBr does not exceed 5 mole% silver telluride at 350 °C. From 80 to 100 mole% silver bromide, one observes the formation of a eutectic (345 °C and about 82 mole% silver bromide). The authors assume the formation of the compounds Ag_3TeBr and Ag_6TeBr_4 .

Auf Grund der differentialthermischen Analyse, Röntgen-Phasenuntersuchungen und der Ergebnisse über die Mikrohärtigkeit wird gezeigt, daß das System Silbertellurid—Silberbromid einen nicht-quasibinären Schnitt des ternären Systems Silber—Tellur—Brom darstellt. Die Löslichkeit des Silberbromids im Silbertellurid erreicht bei 500 °C 45 Mol%. Silberbromid löst andererseits nicht mehr als 5 Mol% Silbertellurid bei 350 °C. Im Gebiet der Zusammensetzungen von 80 bis 100 Mol% Silberbromid beobachtet man die Bildung eines Eutektikums (345 °C, mit etwa 82 Mol% Silberbromid). Die Bildung der Verbindungen Ag_3TeBr und Ag_6TeBr_4 wird angenommen.

Silbertellurid ist ein aussichtsreiches Halbleitermaterial¹⁻³. Bei der Herstellung von Einkristallen dieser Verbindung durch chemischen Transport mit Brom⁴ beobachtet man die Verarmung der Gasphase an Brom zugunsten seiner Bindung an die feste Phase. Dementsprechend wurde zur Klärung der Natur dieses Prozesses und der Fragen über die Legierung des Silbertellurids eine Untersuchung des Systems Silbertellurid—Silberbromid vorgenommen. Das System Silbertellurid—Silberbromid stellt einen Schnitt im ternären System Silber—Tellur—Brom dar. In der Literatur liegen nur wenige Daten über das System Silber—Brom

vor. Es ist bekannt, daß Silberbromid bei 420—434 °C schmilzt⁵. In Abwesenheit von Oxidationsmitteln wird es bis 1100 °C⁶ nicht zersetzt. In dem System Silber—Tellur⁷ existieren zwei Verbindungen: Ag₂Te und Ag₃Te₂. Ag₂Te schmilzt mit einem offenen Maximum bei 959 °C. Die Tieftemperatur-Modifikation des Silbertellurids besitzt Halbleitereigenschaften und kristallisiert rhombisch oder monoklin⁸.

Experimenteller Teil

Zur Herstellung der Legierungen wurden Silbertellurid und Silberbromid verwendet. Das Silbertellurid wurde durch direktes Schmelzen bei 1050 °C synthetisiert, wobei evakuierte (10⁻³ Torr) Quarzampullen, Silber vom Reinheitsgrad p. a. 4N und Tellur TA-1 (UdSSR Standard 9514—60) benutzt wurden. Das Silberbromid wurde auf hydrothermale Wege synthetisiert⁹. Die Synthese der Legierungen geschah durch Schmelzen der Substanzen in evakuierten (10⁻³ Torr) Quarzampullen unter Vibrationsrühren. Die Legierungen bis 40 Mol% AgBr wurden durch langsame Erhöhung der Temp. bis auf 1050 °C während 250 Stdn. synthetisiert; solche mit höherem AgBr-Gehalt wurden nur auf 560 °C erhitzt. Nach Beendigung der Synthese wurden die Ampullen aus dem Ofen genommen und an der Luft gehärtet. Sie wurden sodann bei 350 °C 1400 Stdn. getempert und in Eiswasser abgeschreckt.

Für die Untersuchung der so erhaltenen Proben wurden folgende Methoden benutzt: die differentialthermische Analyse (DTA), Mikrostruktur- und Röntgen-Phasenanalyse, sowie Bestimmung der Mikrohärtigkeit und Dichte.

Die differentialthermische Analyse wurde mit einer Einrichtung eigener Konstruktion vorgenommen unter Benutzung eines potentiometrischen Laborschreibers Typ EPP-09 (UdSSR). Die Aufheizgeschwindigkeit war 4,5°/min, die Abkühlungsgeschwindigkeit 2—4°/min. Das Probengewicht war je 2,3—3 g. Die Reproduzierbarkeit betrug ± 5 °C. Die Eichung der Einrichtung geschah jede Woche oder am Anfang und am Ende jeder Versuchsserie mit Messungen der Schmelz- bzw. Kristallisationstemperatur von Standardsubstanzen.

Die Röntgen-Phasenanalyse geschah durch Aufnahme der Diffraktogramme der untersuchten Proben im Pulverzustand auf einem Diffraktometer Typ TUR M 61 mit Geigerzähler und CuK_α-Strahlung.

Die Mikrohärtigkeit und Mikrostruktur wurden auf geschliffenen und mit Paste GOI (UdSSR) polierten Proben mit Hilfe eines MIM-7 Mikroskops und eines PMT-3 Mikrohärtmessers bei einer Belastung von 2 g für die Proben mit 70 Mol% Silberbromidgehalt und 20 g für die restlichen Proben geprüft. Die Legierungen mit 10—35 Mol% AgBr wurden 1 Min. mit einer Mischung aus Salpetersäure, Essigsäure und Wasser (1 : 2 : 6) geätzt, während die Ätzung der Proben mit 40—90 Mol% AgBr mit 25proz. Na₂S₂O₃-Lösung (1 : 3) 30 Sek. lang vorgenommen wurde.

Die Dichte der Proben wurde hydrostatisch durch Wägen in Toluol mit einer Genauigkeit von ± 0,005 g/cm³ bestimmt.

Ergebnisse der Untersuchung

Die erhaltenen Legierungen waren grau-schwarz bis dunkel grün, schwammig, spröde, besonders im Gebiet der Zusammensetzungen

80 und 50 Mol% AgBr, welche einen metallischen Bruch aufweisen. Die Dichte der Proben zeigt eine monotone Änderung mit einer schwachen

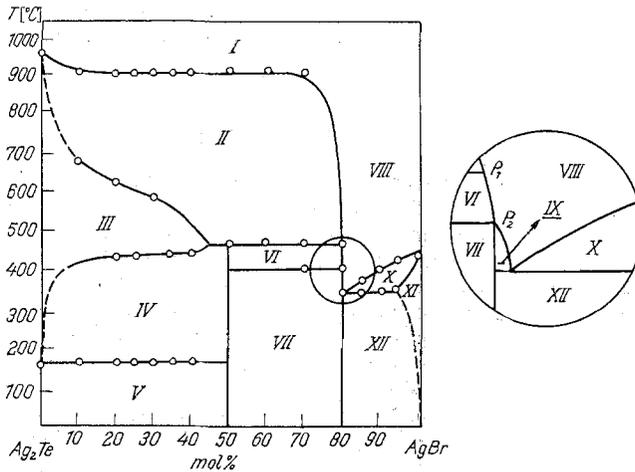


Abb. 1. $T-X$ -Diagramm des Systems Silbertellurid—Silberbromid: I = flüssig; II = flüssig und fest; III = feste Lösung auf Basis des Silbertellurids; IV = festes α - Ag_2Te und festes Ag_3TeBr ; V = festes β - Ag_2Te und festes Ag_3TeBr ; VI = festes Ag_3TeBr und flüssig; VII = festes Ag_3TeBr und festes Ag_6TeBr_4 ; VIII = flüssig; IX = festes Ag_6TeBr_4 und flüssig; X = fest und flüssig; XI = feste Lösung auf Grund des Silberbromids; XII = festes Ag_6TeBr_4 und feste Lösung

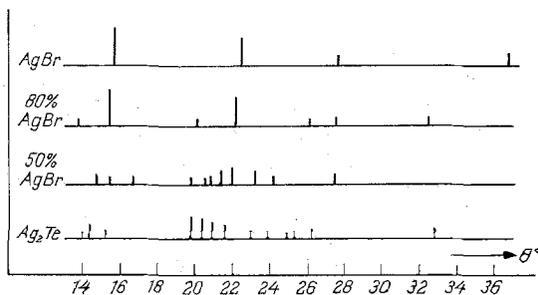


Abb. 2. Strich-Röntgenogramm des Systems Silbertellurid—Silberbromid

Streuung im Gebiet bei 25—30 Mol% AgBr, vermutlich infolge der verschiedenen Porosität.

Die Daten aus der DTA erlauben, das in Abb. 1 gezeigte $T-X$ -Diagramm vorzuschlagen. Bei allen Zusammensetzungen beobachtet man

eine bedeutende Neigung zu Unterkühlung. Die Liquidus-Linie innerhalb der Konzentrationsgrenzen von 10 bis 70 Mol% AgBr stellt fast eine Gerade dar, was die Anwesenheit einer Schichtung des Systems im flüssigen Zustand in diesem Gebiet vermuten läßt. Die speziell durch-

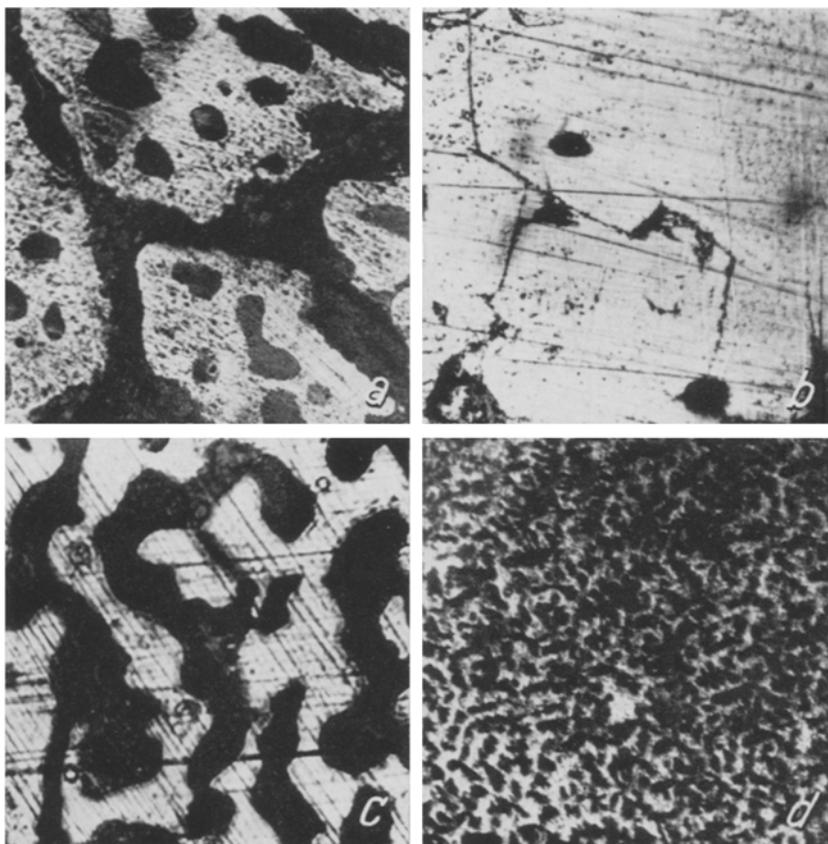


Abb. 3. Mikrostruktur der Legierungen im System Silbertellurid—Silberbromid: a = 30; b = 50; c = 70; d = 85 Mol% AgBr; Vergrößerung 140 ×

geführten Versuche zur Klärung dieser Frage haben aber diese Vermutung nicht bestätigt. Die Abwesenheit eines Schichtungseffektes wurde auch bei allen Legierungen im oben angezeigten Gebiet beobachtet, bei denen man sonst (Erhitzung bis 1050 °C und starkes Abschrecken) eine Schichtung erwarten könnte. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Feststellung einer Schichtung wegen der vielleicht

großen Viskosität bei ähnlichem spezifischen Gewicht der zwei vermutlich nicht-mischbaren Flüssigkeiten erschwert wird.

Es wird eine bedeutende Löslichkeit des AgBr in Ag₂Te bei erhöhter Temperatur beobachtet. Es kann auch Bildung von festen Lösungen des Silberbromids angenommen werden, worin allerdings die Silbertelluridkonzentration 5 Mol% nicht überschreitet. Ferner wird die Bildung der Verbindungen Ag₂Te · AgBr und Ag₂Te · 4 AgBr angenommen. Diese wurden aber, wegen des peritektischen Charakters ihrer Bildung, nicht eindeutig bestätigt. Ihre Untersuchung wird Gegenstand einer künftigen Arbeit sein.

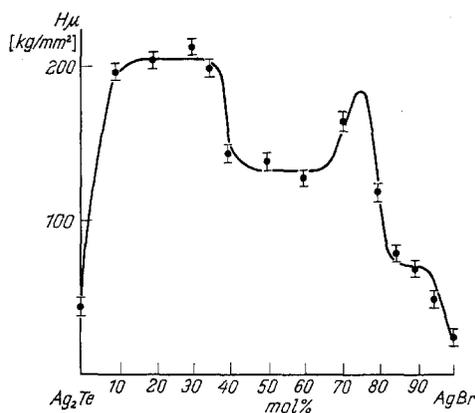


Abb. 4. Mikrohärteänderung im System Silbertellurid—Silberbromid

Die Wechselwirkung zwischen den Komponenten im Gebiet 80 bis 100 Mol% AgBr ist eutektischer Art, wobei der eutektische Punkt nahe der Zusammensetzung 82 Mol% AgBr liegt, welche einer Schmelztemperatur von 345 °C entspricht. Zur Bestätigung der im $T-X$ -Diagramm angezeigten Gebiete wurde auch visuelle thermische Analyse durchgeführt (Tab. 1).

Die Röntgen-Phasenanalyse zeigte, daß bei 50 und 80 Mol% AgBr Reflexe erscheinen, welche sich von den Reflexen der einzelnen Verbindungen, Ag₂Te und AgBr, unterscheiden (Abb. 2). Die Daten über die Mikrostruktur der Proben in diesem System (Abb. 3), sowie der Verlauf der Mikrohärte derselben (Abb. 4) sind in guter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Form des $T-X$ -Diagramms von Ag₂Te—AgBr. Die Mikrostruktur und Mikrohärte der Legierungen mit 50 und 80 Mol% AgBr bestätigen wiederum die Annahme von der Anwesenheit von Verbindungen der oben angeführten Zusammensetzung.

Tabelle 1. Visuell-thermische Analyse des Systems Silbertellurid—Silberbromid

Zusammensetzung, Mol% AgBr	Temp., °C	Zustand der Legierung
10	500	fest
	600	fest
	700	wenig geschmolzen
27	500	fest
	600	wenig geschmolzen
	700	mehr geschmolzen
	800	Schmelze
	1000	Schmelze
50	400	fest
	520	Schmelze
	1000	Schmelze
70	420	wenig geschmolzen
	500	Schmelze
	1000	Schmelze
83	300	fest
	370	angeschmolzen
	700	Schmelze

Schlußfolgerungen

1. Es wurde festgestellt, daß das System Silbertellurid—Silberbromid einen nicht-quasibinären Schnitt des ternären Systems Silber—Tellur—Brom darstellt.

2. Die Bildung neuer Verbindungen peritektischen Typs von der Zusammensetzung Ag_3TeBr und Ag_6TeBr_4 wird angenommen.

3. Es wurde ein bedeutendes Gebiet von festen Lösungen, ausgehend vom Silbertellurid, bei erhöhter Temperatur nachgewiesen.

4. Im Gebiet der Zusammensetzungen 80—100 Mol% AgBr wird ein Eutektikum gebildet, mit einer Schmelztemperatur von 345 °C und einer Zusammensetzung von etwa 82 Mol% AgBr.

Literatur

- ¹ *J. Appel*, Z. Naturforsch. **10 a**, 530 (1955).
- ² *P. F. Taylor* und *C. Wood*, J. Appl. Phys. **32**, 1 (1961).
- ³ *R. Dalven* und *R. Gill*, J. Appl. Phys. **38**, 753 (1967).
- ⁴ *Z. Bontschewa-Mladenowa*, *St. Karbanov* und *M. Mitkova*, C. r. Acad. bulg. Sci. 1971 (im Druck).

- ⁵ *P. Pascal*, Nouveau traité de chimie minérale, t. III, S. 510, 575. 1964.
- ⁶ *R. R. Brooks*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2044 (1958).
- ⁷ *D. M. Tschischikow* und *W. P. Stschastliw'ii*, Tellur i tellurid'i, S. 146. Moskau: Verlag Akad. Nauk UdSSR. (Russ.). 1966.
- ⁸ *D. Le Goff*, Atti. Accad. naz. Lincei, Rend. **41**, 241 (1967).
- ⁹ *Ju. W. Karjakin* und *I. I. Angelov*, Tschistie himitscheskie reaktiv'i. S. 494. Moskau: Goshimisdat. (Russ.). 1955.