ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 4 (1999) с. 463–467

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 4 (1999) p. 463–467

# АТОМНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Pb–Te В ОКОЛІ ЕКВІАТОМНОГО СКЛАДУ

М. М. Клим, А. В. Королишин, С. І. Мудрий
*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 3 червня 1998 р.; в остаточному вигляді — 24 вересня 1999 р.)

Методом дифракції рентґенівських променів досліджена структура ближнього порядку рідких сплавів системи Pb–Te при концентраціях, близьких до стехеометричного складу хемічної сполуки PbTe. Установлено, що ближній порядок цих розплавів характеризується наявністю хемічних комплексів типу PbTe. Додавання атомів свинцю до розплаву еквіатомного складу приводить до формування мікронеоднорідної структури типу PbTe+Pb, а надлишок атомів Te порівняно зі складом, що відповідає сполуці PbTe, не викликає значних змін у характері атомного розподілу. Результати аналізу структурних факторів та їхньої концентраційної залежности підтверджуються даними розрахунку конфіґураційної ентропії змішування та модельними розрахунками. Установлено, що модель асоціятів задовільно описує ближній порядок в околі існування хемічної сполуки PbTe.

**Ключові слова**: ближній порядок, структурний фактор, рідкі метали, хемічне впорядкування.

PACS number(s): 61.25.Mv

У подвійній системі Pb–Te фізичні властивості і структура сплавів із різним умістом компонентів визначаються хемічною сполукою PbTe конґруентного типу, якій на лінії ліквідус діяграми фазової рівноваги відповідає максимум пологої форми [1, 2]. З термодинамічної точки зору це свідчить про незначну стабільність у розплавах Pb–Te структурних одиниць на основі квазімолекул типу PbTe. У зв'язку з цим можна передбачити, що поблизу температури кристалізації рідкі сплави володітимуть мікронеоднорідною структурою, яка відображатиметься і на їхніх фізичних властивостях. Так, згідно з працями [3–5], максимум ізотерми концентраційної залежности електроопору розплавів Pb–Te дещо зміщений щодо еквіатомного складу в бік телуру (55 ат.% Te). При підвищенні температури він зсувається до значення 60 ат.% Te. Аналізом експериментальних даних з електроопору [4] встановлено, що комплекси типу хемічної сполуки PbTe існують у рідкому стані і їхня частка при еквіатомному складі дорівнює 1/3 від загальної кількости структурних одиниць розплаву.

У нашій роботі методом рентґенівської дифрактометрії досліджено розплави Pb–Te в околі існування хемічної сполуки PbTe при температурах, які на 5 K вищі за температуру кривої ліквідусу. Дифрактограми одержували в монохроматичному $Cu_{K_\alpha}$–випромінюванні з використанням $\Theta-\Theta$ умов фокусування. Для зменшення летучости парів компонент, а особливо телуру, в камері створювався надлишковий тиск газоподібного гелію 0.3 атм. За кривими інтенсивности розсіяних поверхнею розплавів рентґенівських променів побудовано стуктурні фактори (СФ), які наведені на рис. 1. При аналізі СФ рідких сплавів Pb–Te з умістом 30, 35, 40, 46, 48, 52 і 54 ат.% Te враховувались особливості функцій $a(k)$ рідких свинцю, телуру й телуриду свинцю. Графіки цих функцій зображені також на рис. 1.

СФ рідкого Pb при $T = 613$ K має вигляд структурного фактора рідких щільноупакованих металів. Його основні максимуми симетричні й розміщені при $k_1 = 2.28$ Å$^{-1}$ і $k_2 = 4.23$ Å$^{-1}$. Експериментальна крива СФ збігається з теоретичною функцією $a(k)$, побудованою за допомогою моделі рідини твердих кульок з коефіцієнтом пакування $\eta = 0.48$ [6].

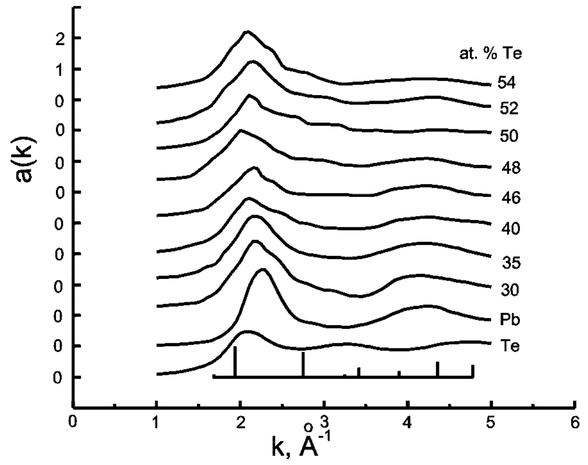


Рис. 1. Структурні фактори розплавів системи Pb–Te.

Крива структурного фактора рідкого телуру має вигляд СФ розплавлених халькогенів (S, Se). Інтерференційний максимум при $k_1 = 2.07$ Å$^{-1}$ не високий і значно розмитий. Його полога права гілка не відділена глибоким мінімумом від лівого боку другого максимуму. Складна форма структурного фактора рідкого Te відображає його структуру ближнього порядку. При плавленні телуру частково руйнуються ковалентні зв'язки між атомними ланцюгами, з яких складається кристалічна ґратка, і координаційне число $Z = 2.6$. При вищих температурах у рідкому Те формуються нові структурні елементи — атомні шари, які приводять до деякого ущільнення його структури [7–8].

Проведеними дослідженнями [9] встановлено, що розплав хемічної сполуки PbTe при $T = 1195$ К не є атомарним розчином на основі чистих компонентів. Його структурний фактор суттєво трансформований і не відображає деталі кривих $a(k)$ рідких свинцю й телуру. Головний максимум при $k_1 = 2.11$ Å$^{-1}$ несиметричний, його права гілка з напливами й побічним максимумом полога в інтервалі значень хвильового вектора $k = 2.4$–$3.5$ Å$^{-1}$. Зіставленням кривої СФ з дифрактограмою полікристалічного PbTe виявлено деяку кореляцію та відмінність між положеннями інтерференційних максимумів та дифракційних ліній. Структурний стан розплаву телуриду свинцю визначається асоціятами з ковалентно–йонним характером хемічного зв'язку та мікроугрупованнями з металічним зв'язком між атомами. Особливості структури рідкої фази PbTe зумовлюють поведінку її фізичних властивостей. Як і інші сполуки $A^{\mathrm{IV}}B^{\mathrm{IV}}$, телурид свинцю плавиться за типом напівпровідник–напівпровідник, не змінюючи характеру хемічного зв'язку. При підвищенні температури на 50–70 К вище температури плавлення сполука PbTe починає помітно дисоціювати,через що екстремуми на ізотермах в'язкости і електропровідности, які відповідають еквіатомному складу, розмиваються [3].

На кривій структурного фактора розплаву Pb–Te з умістом 30 ат.% Te перший та другий максимуми розміщені при $k_1 = 2.18$ Å$^{-1}$ та $k_2 = 4.25$ Å$^{-1}$ відповідно і, таким чином, зсунуті в бік таких максимумів СФ рідкого свинцю. На відміну від Pb, головний максимум широкий і на його правому схилі виражені напливи, які спостерігаємо на спадаючій гілці першого максимуму СФ рідкої сполуки PbTe. Крива $a(k)$ розплаву за формою й положеннями інтерференційних максимумів суттєво відрізняється від структурного фактора рідкого телуру. Так, положення другого максимуму Te при $k_2 = 3.25$ Å$^{-1}$ збігається з мінімумом між першим і другим максимумом розплаву, а третьому максимуму Te відповідає правий бік другого максимуму, висота якого така, як у рідкому Pb. Звідси виходить, що в цьому розплаві особливості структури рідкого телуру не проявляються і його структурний стан, в основному, визначається самоасоційованими групами атомів свинцю та незначними мікрообластями, у яких сусідами є атоми різного сорту. Така картина властива розплаву з концентрацією 35 ат.% Te. Головний максимум СФ фіксується при $k_1 = 2.16$ Å$^{-1}$, а мінімум між першим і другим максимумом дещо зменшується. Зменшення вмісту свинцю з більшою розсіювальною здатністю незначною мірою позначається на висоті головного максимуму.

Структурні фактори розплавів з концентрацією 40 і 46 ат.% Te подібні за формою, висотою й положенням їхніх інтерференційних максимумів. Пологий правий бік головного максимуму більш "дефектний", ніж у попередніх розплавах. Його деталі, зокрема напливи, наближують СФ розплавів до кривої $a(k)$ розплаву телуриду свинцю. Отже, загальні особливості структури, характерні для попередніх розплавів, зберігаються.

Збільшення вмісту Te до 48 ат.% викликає зміщення першого максимуму в малокутову область разом із незначним зростанням висоти. Побічний максимум на правому схилі головного ліпше виділяється. Другий максимум є достатньо широким і не відділяється мінімумом. У цьому випадку маємо також вплив хемічного ближнього порядку рідкої сполуки PbTe на атомний розподіл у межах найближчих сусідів.

| ат.%Te | $k_1$, Å$^{-1}$ | $k_2$, Å$^{-1}$ | $r_1$, Å |
|---|---|---|---|
| 30 | 2.18 | 4.15 | 3.30 |
| 35 | 2.26 | 4.20 | 3.10 |
| 40 | 2.08 | 4.10 | 3.50 |
| 46 | 2.17 | 4.25 | 3.35 |
| 48 | 2.01 | 4.15 | 3.50 |
| 50 | 2.11 | 4.10 | 3.60 |
| 52 | 2.15 | 4.30 | 3.11 |
| 54 | 2.08 | 3.75 | 3.15 |

Таблиця 1. Структурні параметри розплавів системи Pb–Te.

Отже, структурні фактори розплавів Pb–Te в концентраційному інтервалі 30–48 ат.% Te за положеннями інтерференційних максимумів корелюють із кривою $a(k)$ рідкого свинцю, розсіювальна здатність якого зумовлює зміну висоти головного максимуму. За формою максимумів, деталями їхніх сторін криві СФ наближаються до структурного фактора розплаву телуриду свинцю. Можна стверджувати, що при відхиленні концентрації від складу PbTe в бік свинцю структурна мікронеоднорідність визначається самоасоційованими мікрообластями Pb та мікроугрупованнями з атомів різного сорту з атомним розподілом асоціятів сполуки PbTe.

Структурні фактори розплавів з умістом 52 і 54 ат.% Te мають вигляд, близький до $a(k)$ рідкого телуриду свинцю. Положення першого піка відповідають значенням $k_1' = 2.15$ Å$^{-1}$ і $k_1'' = 2.10$ Å$^{-1}$ і, таким чином, дещо змістилися в бік головного максимуму рідкого телуру. Його висота не зменшилася, як це повинно бути, а навпаки, збільшилась порівняно з розплавами, що вміщують 40–48 ат.% Te. За наявности в розплавах мікроугруповань на основі чистих компонентів системи або формування середньостатистичного атомного розчину висота максимуму повинна зменшуватись. Можна вважати, що збільшення інтенсивности першого інтерференційного максимуму зумовлено збільшенням ступеня впорядкованости у ближньому оточенні атомів. Другий максимум СФ розплаву з 52 ат.% Te дуже низький і слабо розділяється, а при концентрації 54 ат.% Te він практично не проявляється. Права гілка головного максимуму цих розплавів змінює свій наплив так, що він наближається до другого максимуму кривої СФ рідкого телуру. Телур трансформує структурний фактор розплавів за власним типом. Така зміна найбільш характерна для першого максимуму, оскільки дальні максимуми згладжуються через перекривання максимумів кривої $a(k)$ рідкого свинцю мінімумами, що розділяють максимуми СФ телуру, і навпаки.

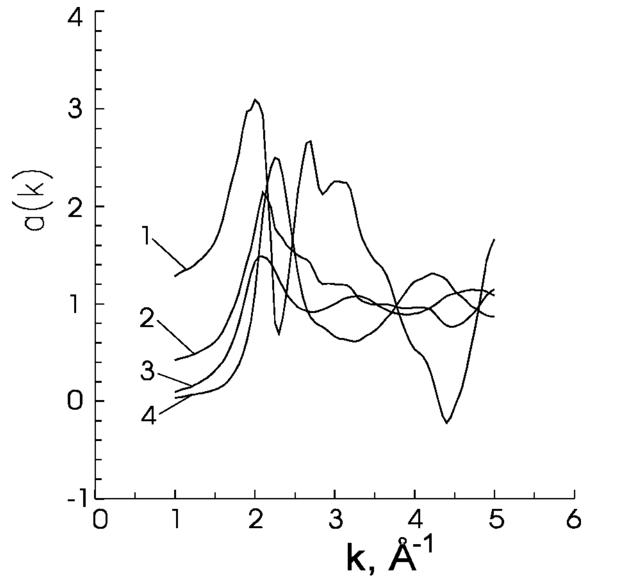


Рис. 2. $a_{\mathrm{PbTe}}(k)$ розплаву еквіатомного складу (1 — розрахунок, 2 — експеримент, 3 — Te, 4 — Pb).

Термодинамічною величиною, яка чутлива до конфіґурації атомного розподілу є конфіґураційна ентропія змішування. Ми розраховували надлишкову конфіґураційну ентропію згідно зі співвідношенням:

$$\Delta S_k = S_k^p - c_{\mathrm{Pb}} S_k^{\mathrm{Pb}} - c_{\mathrm{Te}} S_k^{\mathrm{Te}} \qquad (1)$$

де $S_k^p$ — конфіґураційна ентропія розплаву, $S_k^{\mathrm{Pb}}$, $S_k^{\mathrm{Te}}$ — конфіґураційні ентропії компонент, $c_{\mathrm{Pb}}$, $c_{\mathrm{Te}}$ — атомні частки свинцю й телуру в розплаві.

Величини $S_k^p$, $S_k^{\mathrm{Pb}}$ і $S_k^{\mathrm{Te}}$ обчислювали за бінарними функціями розподілу $g(r)$, які розраховували за експериментальними структурними факторами:

$$S_k = 2\pi\rho \int_0^\infty g(r) r^2 \ln g(r) dr \qquad (2)$$

Розрахунок за цією формулою передбачає інтеґрування від 0 до $\infty$, що відповідно вимагає, щоб функція $g(r)$ була розрахована також у цих межах. Насправді, межі інтеґрування були від 1 Å до 35 Å. Проведені розрахунки, а також дані праці [10] показали, що після 30 Å інтеґрал у виразі (2) дуже слабо залежить від верхньої межі інтеґрування, осцилюючи поблизу істинного значення, яке відповідає значенню верхньої межі $\infty$.

Отримане значення конфіґураційної ентропії розплаву еквіатомного складу є негативним ($\Delta S_k / K_{\text{Б}} = -1.1$), що вказує на більшу топологічну впорядкованість порівняно з атомним розподілом у чистих компонентах системи.

Таким чином, переважаюча взаємодія атомів різного сорту, яка проявляється на структурних факторах і вказує на існування хемічно впорядкованих мікрообластей, підтверджується розрахунками термодинамічної величини — конфіґураційної ентропії змішування.

Для оцінки характеру атомного розподілу в асоційованих структурних одиницях типу хемічної сполуки PbTe, а також впливу цих структурних одиниць на ближній порядок розплавів іншої концентрації ми розраховували парціяльні структурні складові, які відповідають цим хемічно впорядкованим мікрообластям [11]. Для оцінки частки структурних одиниць використовували результати вимірювання електроопору, тобто вважали, що хемічно впорядковані мікрообласті складають 1/3 від загальної кількости всіх структурних одиниць. Для розрахунку парціяльного структурного фактора використовували наближення адитивности інтенсивностей розсіяння від окремих структурних одиниць. Тобто структурний фактор для розплаву ми представляли у вигляді:

$$a(k) = C_{\mathrm{Pb}} a_{\mathrm{Pb}}(k) + C_{\mathrm{Te}} a_{\mathrm{Te}}(k) + C_{\mathrm{PbTe}} a_{\mathrm{PbTe}}(k) \qquad (3)$$

При еквіатомному складі частка асоційованих мікрообластей є максимальною ($c = 0.33$), а зі зростанням умісту свинцю або телуру вона зменшується. Припускали, що таке зменшення відбувається згідно з лінійним законом від $c = 0.33$ до нуля, а інтенсивність розсіяного розплавом рентґенівського випромінювання адитивно складається з інтенсивностей розсіяння від кожної структурної одиниці. У такому припущенні інтенсивність розсіяння еквіатомного розплаву формується певною часткою мікрообластей PbTe й чистими Pb, Te. За структурними факторами чистих компонент і досліджуваного еквіатомного розплаву розраховували парціяльний структурний фактор, який відповідає комплексам PbTe. На рис. 2 наведені результати такого розрахунку. Обчислений структурний фактор $a_{\text{Pb-Te}}(k)$ значно відрізняється від експериментальної кривої. Основний максимум є вищим, що свідчить про більшу щільність пакування атомів у хемічно впорядкованих мікрообластях порівняно з іншими структурними одиницями. Він досить чітко розділяється з боку другого максимуму, що вказує на високий ступінь хемічної впорядкованости. Ліва гілка основного піка є пологою. Можна вважати, що її форма зумовлена існуванням прихованого максимуму, який відповідає парціяльному структурному факторові Бгатія–Торнтона флюктуація–флюктуація і свідчить про існування хемічного впорядкування в межах кількох координаційних сфер, а не лише на рівні найближчих сусідів, тобто так званого проміжного ближнього порядку. З бінарної функції розподілу атомів, побудованої шляхом Фур'є–перетворення структурного фактора, установлено, що віддаль між найближчими сусідами в комплексах PbTe є меншою, ніж середній радіус першої координаційної сфери, отриманий з експериментального структурного фактора еквіатомного розплаву. Таким чином, модельний розрахунок підтверджує, що в асоціятах зростає взаємодія між атомами різного сорту і йонно–ковалентний зв'язок приводить до зменшення відстані між найближчими сусідами атомів різного сорту.

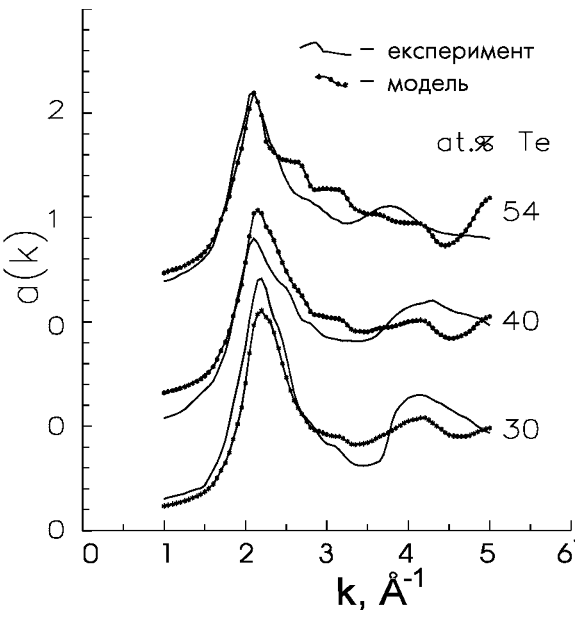


Рис. 3. Розраховані й експериментальні структурні фактори розплавів $Pb_xTe_{1-x}$.

Парціяльний структурний фактор $a_{\mathrm{PbTe}}(k)$ використовували для розрахунку структурних факторів іншої концентрації. Зокрема, розраховували загальні структурні фактори розплавів, що містять 30, 40 і 54 ат.% Te. Модель, яка лежить в основі розрахунку передбачає, що ці розплави складаються з хемічних комплексів типу PbTe і надлишку свинцю й телуру. Спостережувані на експерименті малі концентраційні зміни $a_{\text{експ}}(k)$ пояснюємо тим, що в кожному з розплавів різної концентрації існують однакові структурні одиниці, а саме: PbTe, Pb і Te. Зміна концентрації приводить лише до зміни співвідношення між цими структурними одиницями і не викликає атомного перерозподілу всередині кожної з них.

Результати розрахунку модельних структурних факторів $a_{\text{мод}}(k)$ і їх порівняння з $a_{\text{експ}}(k)$ наведені на рис. 3. Видно, що існує задовільне узгодження між положенями максимумів розрахованих й експериментальних кривих СФ. На правому схилі основного максимуму відтворюється також і побічний максимум. Деяке розходження між експериментальними й розрахунковими значеннями $a(k)$ зумовлено тим, що частина атомів Pb заміщує атоми Te в асоціятах PbTe. Із зростанням відхилення від еквіатомного складу розбіжність між $a_{\text{експ}}(k)$ та $a_{\text{мод}}(k)$ стає більшою. Очевидно, кількість структурних одиниць кожного типу дещо відрізняється від тієї, що передбачається лінійним законом. Крім нього, при більших відхиленнях від стехеометричного складу необхідно враховувати зміну розсіювальної здатності асоціятів PbTe внаслідок заміщення атомів телуру атомами свинцю.

Отже, в області концентрацій, збагачених телуром, переважає взаємодія атомів різного сорту, що приводить до формування асоційованих груп атомів, топологія розміщення яких відповідає атомному розподілові хемічної сполуки PbTe. Поряд з цими структурними фраґментами співіснують мікроугруповання на основі "телуроподібної" структури.

[1] Р. П. Эллиот, *Структуры двойных сплавов, т. 1* (Металлургия, Москва, 1970).
[2] T. B. Massalsky, *Binary alloy phase diagrams* (American Society for Metals, Park. Ohio, 1988).
[3] В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. П. Глаголева, *Жидкие полупроводники* (Наука, Москва, 1967).
[4] T. Akasofu, S. Takeda, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2485 (1983).
[5] В. М. Глазов, А.Р. Регель, *Физические свойства электронных расплавов* (Наука, Москва, 1980).
[6] Е. И. Харьков, В. Н. Лысов, В. Е. Федоров, *Физика жидких металлов* (Вища школа, Киев, 1979).
[7] Ю. Г. Полтавцев, *Структура полупроводниковых расплавов* (Металлургия, Москва, 1984).
[8] М. Катлер, *Жидкие полупроводники* (Мир, Москва, 1980).
[9] С. И. Мудрый, А. В. Королышин, Расплавы **6**, 76 (1994).
[10] S. Takeuchi, Trans. Jpn. Inst. Met. **21**, 543 (1980).
[11] M. Komarnytsky, S. Mudry, V. Halchak, J. Alloys Comp. **242**, 157 (1996).

## THE ATOMIC ORDERING OF Pb–Te MOLTEN ALLOYS AT NEAREUTECTIC COMPOSITION

N. Klym, A. Korolyshyn, S. Mudry
*Ivan Franko National University of Lviv, Physics of Metals Department*
*8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–79005, Ukraine*

The short–range order of liquid $Pb_xTe_{1-x}$ alloys of different compositions (30, 35, 40, 46, 48, 50, 52, 54 at.%Te) has been investigated by means of X–ray diffraction method at the temperatures of about 5 K above the liquidus curve of phase diagram. It was found that atomic arrangement in molten chemical compound PbTe is determined by chemical ordering. When Pb atoms are added to equatomic alloy the short–range order becomes more microinhomogeneous and main structural units are both selfassociated atoms of Pb and chemical complexes of PbTe. The ordered atomic arrangement which is observed in liquid PbTe alloys persists when the atoms of Te are added to the equatomic chemical compound.

A tendency towards the formation of a chemically ordered short–range order was confirmed by the estimation of configuration entropy of mixing which was calculated with the use of experimental structural data. The calculated value is negative for the equiatomic alloy and shows that the topological short–range order in this alloy is more ordered than in other alloys of this system. A model of associates was also used to describe the atomic distribution of $Pb_xTe_{1-x}$ alloys. The structure factors estimated with the use of this model are in accordance with the experimental structure factors.