

# Le système binaire Pd–Si

R. Massara et P. Feschotte

*Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, 3, place du Château, CH-1005 Lausanne (Switzerland)*

(Reçu le 25 juillet 1992)

## Abstract

The Pd–Si phase diagram has been revised in details (178 alloys) on carefully annealed specimens by microprobe analysis, X-rays diffraction and DTA. The  $\text{Pd}_2\text{Si}$  intermetallic phase (m.p. 1404 °C) is confirmed to be stoichiometric with the C22-structure, but within the ranges of composition 33.3–33.9 and 34.5 at.% Si it diversifies in three very similar crystalline structures formed peritectically at 1053–1083 and  $1072 \pm 2$  °C respectively.  $\text{Pd}_3\text{Si}$  only exists in a very short range of temperature (888–908 °C melting congruently), whereas  $\text{Pd}_5\text{Si}$  (m.p. 856 °C) disappears below 811 °C, likewise producing four very narrow and similar phases at 16 at.% Si (below 811 °C), 17.7 (below 795 °C), 18.2 at.% Si (between 819 and 764 °C) and 21.0 at.% Si (between 792 and 753 °C), all these phases being formed by peritectoid transformations. The only  $\text{Pd}_3\text{Si}$ -phase (congruent m.p. 1074 °C) remains stable at low temperature.

## Résumé

L'étude très détaillée du diagramme de phase Pd–Si (178 alliages) révèle que la phase intermétallique  $\text{Pd}_2\text{Si}$  (Fus. 1404 °C) est stoechiométrique avec une structure C22. Cependant, elle se diversifie en trois structures cristallines ordonnées étroites, qui se forment péritectiquement à 1053–1083 et  $1072 \pm 2$  °C, dans un domaine restreint de composition 33,3–33,9 et 34,5 at.% Si respectivement. Le composé  $\text{Pd}_3\text{Si}$  (Fus. congruente 908 °C) existe dans un très faible domaine de température (888–908 °C).  $\text{Pd}_5\text{Si}$  (Fus. 856 °C) disparaît au-dessous de 811 °C en donnant naissance à quatre phases très proches et très similaires à 16 at.% Si (au-dessous de 811 °C), 17,7 (au-dessous de 795 °C), 18,2 at.% Si ( $\text{Pd}_5\text{Si}_2$ ) (entre 819 et 764 °C) et 21,0 at.% Si (entre 792 et 753 °C), toutes ces phases sont issues de transformations péritectoïdes. Seule la phase  $\text{Pd}_3\text{Si}$  se maintient sans autre modification à basse température (Fus. congruente 1074 °C).

## 1. Introduction et travaux antérieurs

Dans le cadre d'une étude comparative systématique de l'action des éléments de la colonne IV sur les métaux de transition Ni, Pd, Pt, nous avons choisi d'étudier en détail le diagramme de phases très controversé Pd–Si, qui présente encore des lacunes. Au cours de notre travail, une nouvelle compilation de résultats précédemment connus a été publiée en 1990 [1], de sorte que la Fig. 1 résume l'état de la question en tenant compte des résultats obtenus par [2] en 1983 et [3] en 1989.

## 2. Méthode de travail

Les alliages (1.0–2.0 g) ont été préparés par fusion HF sous argon, méthode déjà décrite par [4]. Les recuits de mise en équilibre concernent une plage de températures variant de 600 °C (cinq mois) à 900 °C (quatre

mois), ceci à cause du très faible coefficient de diffusion du silicium. Nous avons de ce fait renoncé à toute mesure aux températures inférieures à 500 °C. Afin d'éviter la formation de phases métastables possibles dans les zones riches en Pd et obtenues par [2] avec de grandes vitesses de trempe, il suffit d'opérer par trempe à l'eau à des vitesses moyennes ( $\Delta T < 10^4$  °C s<sup>-1</sup>).

Les transformations de phases ont été étudiées par ATD comme pour [4] sur des masses faibles d'alliages de 0,05 g à 0,4 g. La montée en température variait de 1,5 °C min<sup>-1</sup> à 6,0 °C min<sup>-1</sup> selon les zones étudiées. Il est ainsi possible de distinguer des paliers thermiques distants de 5 °C à condition de chauffer les échantillons de moins de 0,05 g à la vitesse de 1,5 °C min<sup>-1</sup> pour des zones riches en Pd. Même avec ces précautions, certains effets thermiques peuvent encore se recouvrir.

Le nombre des phases, parfois même leur nature et leur composition approchée ont été explorés par microsonde électronique (ARL-SEMQ), avec le pro-

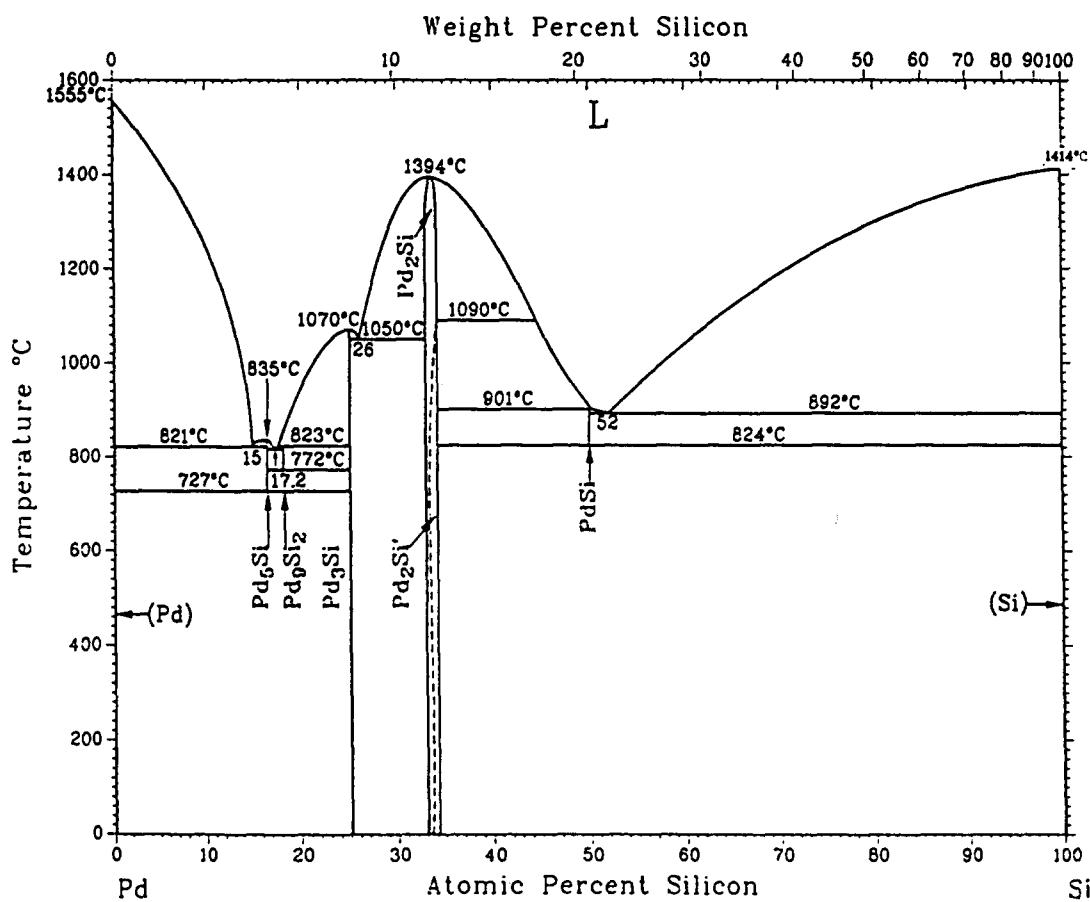


Fig. 1. Diagramme Pd-Si selon études et compilations antérieures [1].

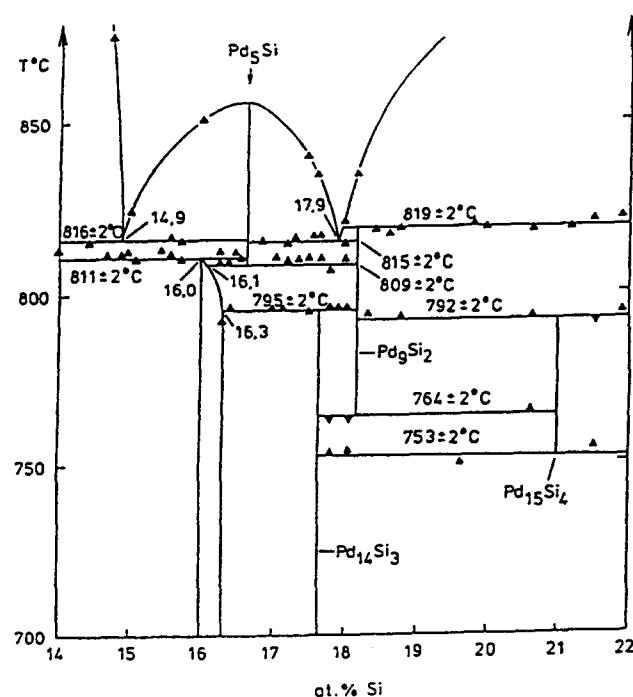


Fig. 2. Zone riche en Pd du diagramme Pd-Si selon le présent travail.

gramme de correction MAGIC IV. Des mesures ne sont en effet pas possibles pour les zones riches en Pd, où les phases existantes ont des compositions très voisines: de 16 à 18 at.% Si, quatre phases autour de 800 °C.

Seule la comparaison systématique des diagrammes de diffraction X (180 essais) pour la zone de 14 à 22 at.% Si permet la distinction entre les cinq phases, souvent mal cristallisées et de compositions proches (0,2 at.% Si). Les domaines de phases ont donc été établis par la méthode d'apparition-disparition des raies caractéristiques permettant de les identifier.

### 3. Résultats

Trois zones du diagramme Pd-Si ont été particulièrement examinées dans la présente étude:

- (i) 14–22 at.% Si, autour de Pd<sub>5</sub>Si (Fig. 2);
- (ii) 23–47 at.% Si, autour de Pd<sub>2</sub>Si (Fig. 3);
- (iii) 47–55 at.% Si, autour de PdSi (Fig. 7).

#### 3.1. Zone 1

Les paliers invariants sont reportés sur la Fig. 2 avec leurs intervalles d'incertitude. Les compositions ca-

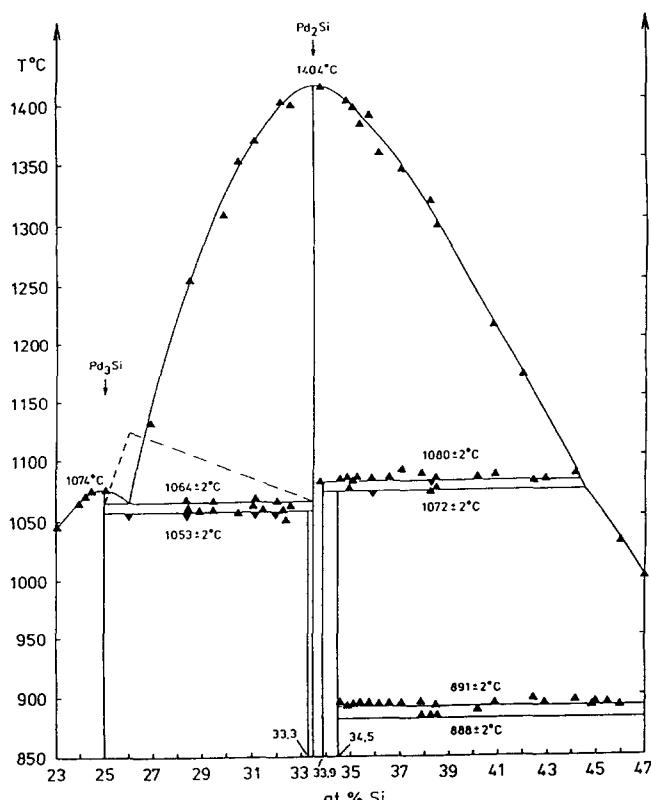


Fig. 3. Zone centrale du diagramme Pd-Si selon le présent travail.

ractéristiques sont données en at.% Si et les phases intermédiaires en formules aussi proches que possible de leur composition chimique.

La phase  $Pd_5Si$  apparaît au chauffage à 809 °C, disparaît par fusion congruente à 856 °C. Elle est entourée par deux eutectiques, le premier avec  $\alpha$ -Pd (palladium avec env. 1 at.% Si à 800 °C), situé à 816 °C, 14,9 at.% Si, le deuxième avec  $Pd_3Si$ , à 815 °C 17,9 at.% Si. Les diagrammes de diffraction X montrent que  $Pd_5Si$  n'existe plus au-dessous de 809 °C. Sa décomposition péricrystalline donne naissance à  $Pd_9Si_2$  et à une nouvelle phase  $Pd_{21}Si_4$ , formule déduite de la composition (at.% Si).  $Pd_9Si_2$  se forme péricrystallinement à 819 °C. Stable jusqu'à 764 °C, cette phase se transforme ensuite en  $Pd_{14}Si_3$  et  $Pd_{15}Si_4$ . La comparaison des spectres de diffraction X pour des alliages recuits cinq mois à la température de 800 °C entre 18,5 et 24,5 at.% Si montre que  $Pd_{15}Si_4$  n'existe qu'entre 792 et 753 °C. Voir Fig. 2. La distinction entre les paliers (811 °C et 809 °C) vers 16,2 et 16,7 at.% Si se révèle par ATD avec une descente lente en température ( $1,5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Seuls les phénomènes de retard à la transformation et de surfusion permettent de détecter et de compter les phases en formation par de faibles effets thermiques, pourtant reproductibles. Pour obéir à la règle des phases, le palier entre  $Pd_{21}Si_4$  et  $Pd_9Si_2$  doit être au-dessous du palier entre (Pd) et  $Pd_5Si$ . La

stoichiométrie de  $Pd_{21}Si_4$  n'est pas garantie en dessous de 0,3 at.%.

### 3.2. Zone 2

La phase dominante du système Pd-Si déjà connue, de formule  $Pd_2Si$ , se maintient par fusion congruente jusqu'à 1404 °C. Elle donne un eutectique avec  $Pd_3Si$  à 1064 °C, 26,0 at.% Si et un autre avec  $PdSi$  à 891 °C, 49,5 at.% Si. Les limites de phases de compositions très voisines (Fig. 4) ont été établies par comparaison serrée des spectres de diffractions (Fig. 5).

L'ATD montre nettement deux paliers (1060 °C peu sensible et 1064 °C eutectique) du côté riche en Pd, ainsi que deux fois deux paliers de formation peu sensibles, mais nettement séparés (888 °C, 891 °C eutectique plus net) et (1072 °C, 1080 °C) du côté riche en Si.

Les Figures 5(a) et 5(b) montrent à titre d'exemple la position du sommet des pics de diffraction et les intensités relatives aux angles  $2\theta$  significatifs. Les raies  $K\alpha_2$  n'y sont pas représentées. Aux petits angles, les phases cristallisent comme  $Pd_2Si$  (pics marqués d'un X sur la Fig. 5(a)), ce qui montre une modification mineure de l'arrangement cristallin dans la maille élémentaire, typique d'une structure, mais apparue à une température bien définie.

### 3.3. Zone 3

Le composé  $PdSi$  possède enfin un très modeste domaine d'existence tant en composition qu'en température. Il disparaît par fusion congruente à 908 °C. Sa décomposition donne naissance au-dessous de 888 °C à Si pur et  $Pd_{64,5}Si_{34,5}$ . Les points de mesure par ATD et la règle des phases confirment la présence de 2 eutectiques. Le premier avec  $Pd_{64,5}Si_{34,5}$  (891 °C à

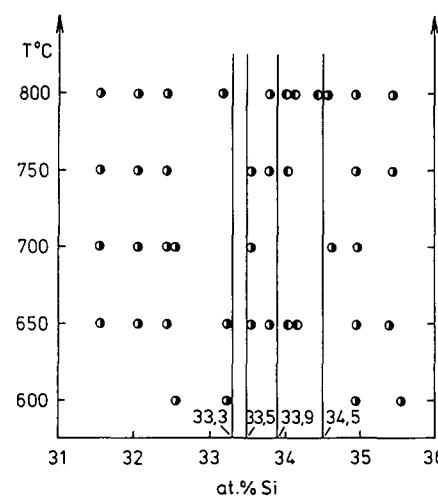


Fig. 4. Comparaison des domaines de phases obtenus par les spectres de diffraction X dans la zone centrale du diagramme Pd-Si. ●: domaine diphasé.

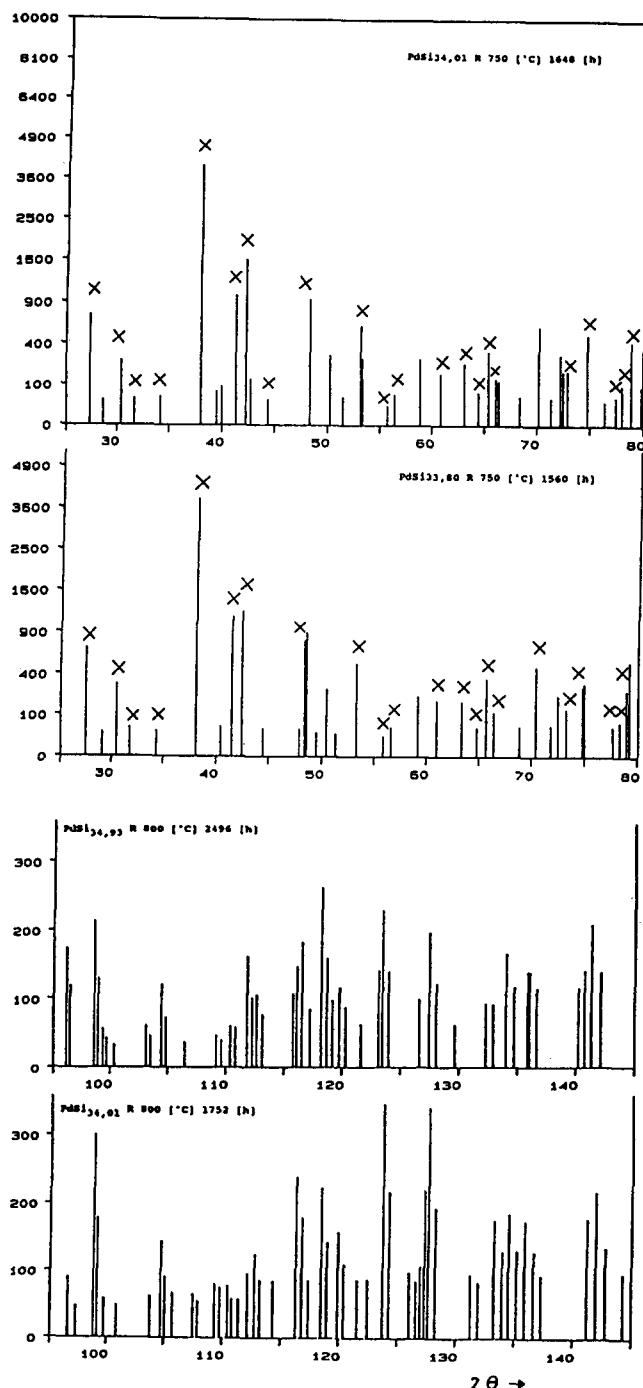


Fig. 5. (a) Spectres de diffraction X aux petits angles des alliages Pd<sub>66</sub>Si<sub>34</sub> et Pd<sub>66,2</sub>Si<sub>33,8</sub> (recuits à 750 °C env. deux mois). Les pics marqués d'un X représentent les raies de Pd<sub>2</sub>Si communes à toutes les phases situées entre 33,3 et 34,5 at.% Si. Les autres pics sont caractéristiques des phases elles-mêmes (raies de sous-structures non identifiées). (b) Spectres de diffraction X aux grands angles de Pd<sub>66</sub>Si<sub>34</sub> ( $R$  750 °C, 1648 h) et de Pd<sub>66,2</sub>Si<sub>33,8</sub> ( $R$  750 °C, 1560 h).

49,3 at.% Si), le deuxième avec Si pur (892 °C à 51,6 at.% Si).

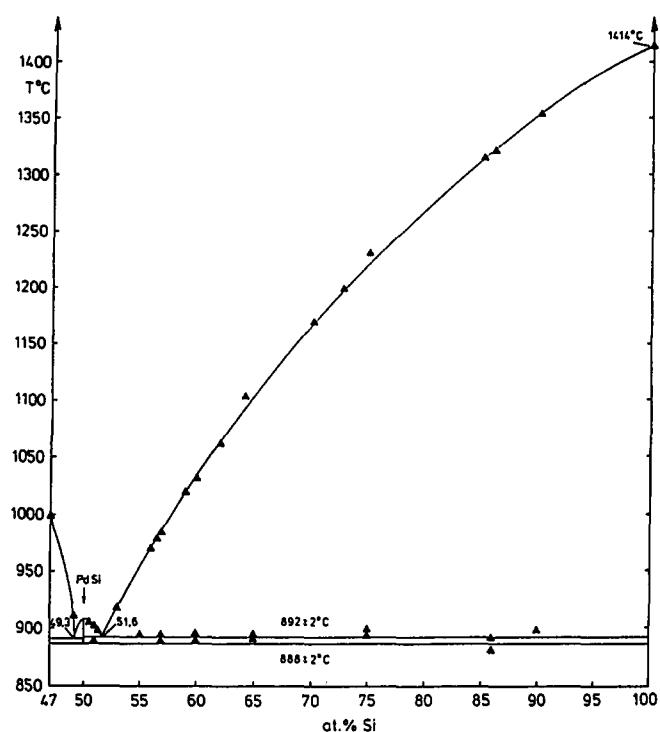


Fig. 6. Zone rich en Si du diagramme Pd-Si selon le présent travail.

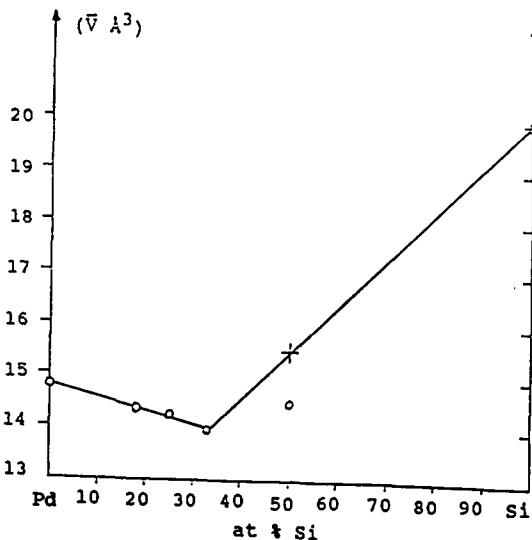


Fig. 7. Volumes atomiques moyens  $\bar{V}$  ( $\text{\AA}^3$ ) dans le système Pd-Si d'après la compilation des structures faites par ref. 1. La disparition du composé PdSi fait passer ce volume de 14,5 à 15,5  $\text{\AA}^3$ .

#### 4. Discussion et conclusion

##### 4.1. Mesures des températures de transformation

Ainsi que l'ont déjà signalé [5], les températures de transformation dans le diagramme Pd-Si ont systématiquement augmenté au cours des années en raison de pureté croissante des métaux utilisés, puis de l'affinement des techniques de mesure par ATD sur de

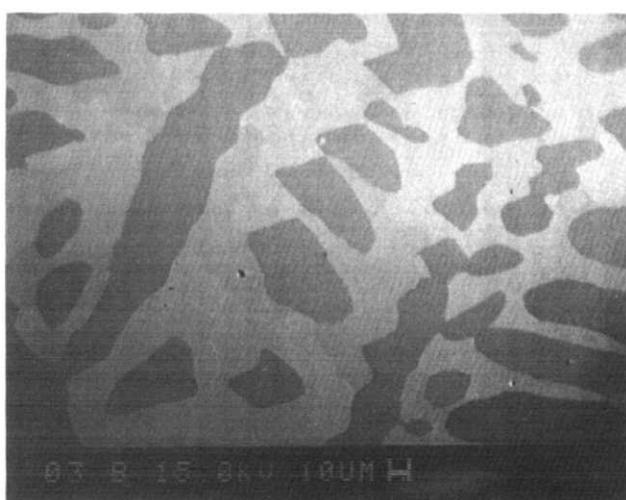


Fig. 8. Alliage  $Pd_{79.53}Si_{20.47}$  recuit 475 h à 600 °C. Fond peu contrasté: milieu diphasé primaire  $Pd_9Si_2 + Pd_3Si$  (stable de 819 à 792 °C) remplacé en dessous de 753 °C par  $Pd_{14}Si_3$  (clair), bien distinct de  $Pd_3Si$  (foncé). (BSE:  $\times 500$ .)

petits échantillons: ainsi  $Pd_2Si$ , découvert en 1906 fond à 1250 °C, puis à 1330 °C (1956, métaux à 99,6–99,8%), à 1394 °C selon [3] (1981), métaux à 99,999%, 1398 °C selon [5] et 1414 °C selon le présent travail. Rappelons que les températures mesurées ici se rapportent à de petits échantillons 0,2 g, avec un étalonnage interne des thermocouples (Au: Fus. 1064 °C) pendant l'analyse thermique, sur la voie opposée.

Sans ces précautions, il était de plus impossible de séparer les deux, sinon même trois pics thermiques lors du chauffage des alliages à 20, 25 et surtout à 40 at.% Si (888–891, puis 1072–1080 °C). L'identification de tels effets n'est possible qu'avec de faibles masses (sinon risque de recouvrement des pics) et sa confirmation utilise les phénomènes de surfusion et de retard lors du refroidissement. Le palier de décomposition périclinoïde de la phase  $Pd_5Si$  (cf. Fig. 2) n'est pratiquement pas distingué de celui où se forme  $Pd_{21}Si_4$  ( $811 \pm 2$  °C): il a été placé à  $809 \pm 2$  °C pour respecter la règle des phases. L'apparition de surstructures ordonnées de  $Pd_2Si$  à partir de 1080 °C et 1072 °C a déjà été signalée par [3] grâce à de fins domaines observés par micrographie en lumière polarisée, mais non expliqués. Notre travail montre que la transformation n'implique pas de changement de structure, sinon par augmentation de l'ordre. La phase  $PdSi$  est à formation congruente, ainsi qu'en témoignent les deux eutectiques situés de part et d'autre à 891 et  $892 \pm 2$  °C nettement en dessous de son point de fusion ( $908 \pm 2$  °C). [3] avaient mesuré la température par mesure directe d'une variation de pente de la susceptibilité magnétique bien moins sensible que la mesure thermique différentielle, surtout dans l'état solide (Fig. 5).

#### 4.2. Composition des phases rencontrées

Le diagramme Pd-Si est caractérisé par la prédominance de trois phases à fusion congruente et de formules simples:  $Pd_5Si$ ,  $Pd_3Si$  et  $Pd_2Si$ , secondairement par une

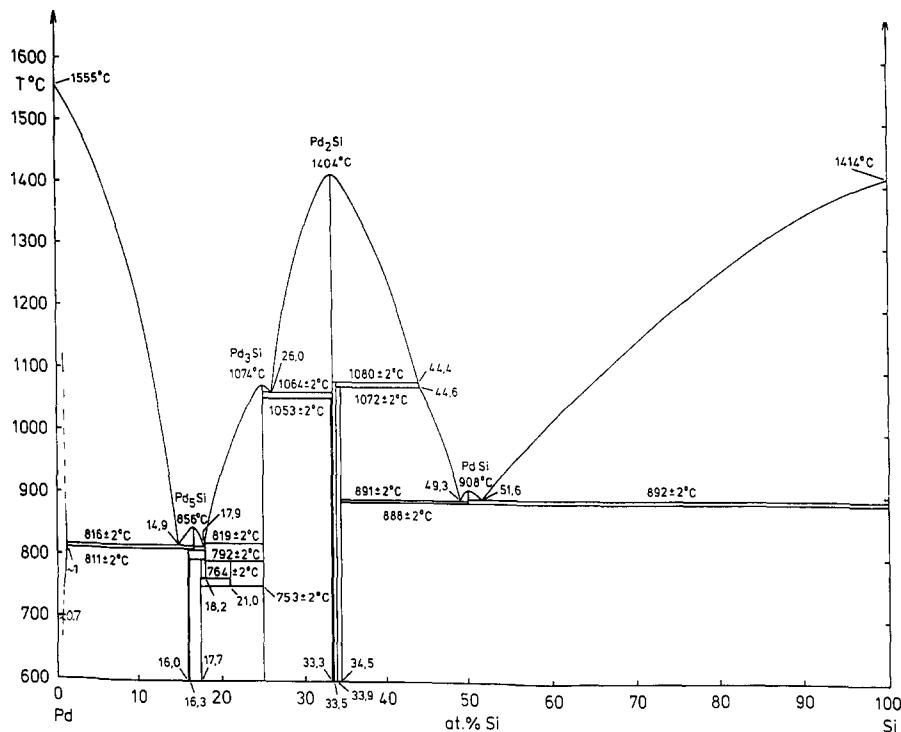


Fig. 9. Diagramme Pd-Si selon le présent travail.



Fig. 10. Alliage  $Pd_{57,55}Si_{42,45}$  recuit 382 h à 800 °C. Phase claire:  $Pd_3Si$  et phase noire Si formés lors de la décomposition eutectoïde des cristaux gris PdSi en dessous de 888 °C. Cette réaction est soumise à un mécanisme de germination qui a épargné certains domaines de PdSi et rendu possible leur identification. Les fentes sont provoquées par une importante augmentation de volume pendant la transformation (+7%).

phase PdSi très limitée en température ( $908-888 \pm 2$  °C). C'est d'ailleurs sa disparition qui provoque la rupture des creusets d'alumine par une expansion de 7%, déduite de la Fig. 9. On voit en effet que le volume atomique moyen passe de 14,5 à 15,5 Å<sup>3</sup>, déduit de la règle des mélanges (voir aussi Fig. 10).

La particularité du silicium est de former avec palladium comme d'ailleurs avec le platine des phases intermédiaires souvent comparables structuralement:

Formule	Structure
PdSi	B31
PtSi	B31
$Pd_2Si$	C22
$Pt_2Si$	C22

alors qu'avec le nickel, les structures et phases intermédiaires sont différentes, ainsi que les domaines de stabilité thermodynamique. Référence 6 ont mesuré

l'enthalpie de mélange à l'état liquide des alliages Pd-Si:  $\Delta H_m^{\text{mél.}}$  passant par un maximum très aigu indique une nette tendance à l'association moléculaire de formule  $Pd_2Si$  avant même la cristallisation à 1404 °C.

Les transitions de phases décelées de part et d'autre (de 33,3 à 34,5 at.% Si) n'impliquent pas une transformation allotropique de  $Pd_2Si$  (h.t.) et  $Pd_2Si$  (b.t.) (Fig. 3), mais bien une série complexes de réarrangements ordonnés du réseau (de 1080 à 1053 °C) sans modification de la structure C22 (type  $Fe_2P$ ). La preuve en est qu'il est impossible de retenir toute autre structure supposée de haute température, même par trempe rapide, preuve confirmée par deux paliers de transformation désordre-ordre très proches, mais à des températures constantes (1080 et 1072 °C).

On notera enfin l'extrême dureté des alliages dans la région du composé  $Pd_5Si$  et de ses dérivés. La phase  $Pd_2Si$  également dure, est cependant beaucoup plus fragile que les composés plus riches en Pd.

### Remerciements

Nous sommes redevables à l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Lausanne pour les difficiles mesures de composition des phases existant en équilibre en dessous de 800 °C, grâce à la patience minutieuse de M. G. Burri et G. Troillet. Un grand merci à M. Beyeler pour son aide indispensable dans la réalisation des figures.

### Références

- 1 H. C. Baxi et T. B. Massalski, The Pd-Si System, *J. Phase Equilibria*, 12 (1991) 349.
- 2 H. Langer et E. Wachtel, Constitution of the binary system Pd-Si in the concentration region 0, -33,33 at.% Si, *Z. Metallkd.*, 74 (1983) 535-544.
- 3 M. S. Chandrasekharaiyah, The Pd-Si Binary System, *J. Alloy Phase Diagrams*, 5 (1989) 105.
- 4 Ph. Durussel et P. Feschotte, Les systèmes binaires Pd-Sb et Pt-Sb, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 173-181.
- 5 E. Röschel et C. J. Raub, *Z. Metallkd.*, 62 (1971) 840.
- 6 R. Castanet et R. Chastel, *J. Chem. Thermodyn.*, 15 (1983) 773.