

ОДЕРЖАННЯ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ В СИСТЕМІ *In - Sb - Se*

Т.М. Мельниченко, П.П. Штець, Д. П. Мельниченко*

Ужгородський державний університет, 294 000, Ужгород, вул. Волошина, 54

*Закарпатський Інститут навчання і виховання, підвищення кваліфікації педагогічних кадрів, 294 000, Ужгород, вул. Волошина, 35

За допомогою кінетичного підходу розраховані криві Таммана $I(T)$, $U(T)$, а також параметри, що характеризують кінетику стаціонарного і нестаціонарного зародкоутворення при температурі максимальної кристалізації (в'язкість η , робота утворення кристалічного зародка W , радіус кристалічного зародка r_c , час запізнення τ_0) розплавів $InSb$, Sb_2Se_3 і сплавів системи $Sb - Se$. Визначені межі області склоутворення в системі $In - Sb - Se$ в умовах жорсткого гартування. Досліджені характеристичні температури теплових ефектів сплавів із розрізу $Sb - Se$. Значення критичних швидкостей охолодження, розраховані теоретично, близькі до експериментальних.

При розробці реверсивних запам'ятовуючих середовищ визначилися два основні напрямки: перший - зв'язаний із застосуванням магнітооптичних методів багаторазового перезапису за рахунок зміни магнітної полярності, а другий - заснований на використанні переходу матеріалу активного шару із одного фазового стану в другий, при остролокальному нагріві лазерним пучком. Відмінності в відбивній здатності поверхні двох фазових станів забезпечує можливість запису і зчитування інформації [1].

В даній роботі приведені результати досліджень можливості застосування шарів системи $In - Sb - Se$ в якості активного шару оптичного реверсивного диску.

В системі $In - Sb - Se$ виявлено утворення ряду бінарних сполук, таких як $InSe$, Sb_2Se_3 , In_2Se_3 , $InSe$, In_5Se_6 [2,3], що значною мірою визначають і властивості потрійних сплавів системи. Відомостей про утворення скла в системах $In - Se$, $In - Sb$ в літературі нема. В системі $Sb - Se$ теж при використанні звичайних швидкостей охолодження не вдається отримати скла, але відомо, що можливе одержання тонких

скловидних плівок шляхом розбризування розплаву Sb_2Se_3 .

Крім того згідно [4], в скловидному Sb_2Se_3 існує ближній порядок, подібний до ближнього порядку в халькогеніді миш'яку. Здатність до склоутворення в нього ще менша (його не вдалося отримати в скловидному стані навіть за умови більш жорсткого гартування, тобто $Q_n = 3 \cdot 10^3 \text{ K c}^{-1}$ [5]), ніж в Sb_2S_3 [6] хоч отримання аморфних шарів в Sb_2Se_3 свідчить про принципіальну можливість отримання стекол на основі Sb_2Se_3 .

Згідно кінетичної теорії [7,8] любий розплав повинен за умови охолодження переходити в аморфний стан, якщо подавити процеси кристалізації. А так як критична швидкість охолодження залежить від в'язкості η , температур плавлення T_m і розм'ягчення T_g , то впливаючи на них зовнішніми факторами (перш за все складом) вдається визначити склади, здатні до склоутворення. Критичну швидкість охолодження (ШСО), при досягненні якої вдається подавити процеси кристалізації, можна оцінити із діаграм частотемпература-перетворення (Ч-Т-П - діаграми) для любого складу. Для розрахунку

ЧТ-П - діаграм необхідні дані про температури склування T_g і плавлення T_m , характер взаємодії, вільні енергії всіх стабільних і метастабільних фаз, структуру ближнього порядку і її зміни при твердненні, кінетику неізотермічної кристалізації. Особливо слід вивчити параметри, які за зовнішніх впливів (T_g , T_m , в'язкість) перетворюються в частково регульовані і сприяють склуванню.

Критичні швидкості охолодження сполук і сплавів в досліджуваній системі визначали з рівняння Колмогорова-Авраамі, яке зв'язує об'ємну долю кристалічної фази X в момент τ із швидкостями гомогенного зародкоутворення I і росту неоднорідностей складу і структури U . Якщо в розплаві немає центрів кристалізації, треба враховувати швидкість самовільного їх утворення. В цьому випадку зародження неоднорідностей відбувається флуктуаційним шляхом і супроводжується зазвичай невеликими тимчасовими підвищеннями вільної енергії системи із-за утворення поверхні розділу фаз. Таке підвищення вільної енергії може інколи перевищувати зменшення її, зв'язане з кристалізацією, тобто зародки можуть бути нестійкі. Стійкі зародки утворюються з помітною швидкістю за сильного переохолодження, яке залежить від відносних величин вільної енергії кристалізації.

Припускаючи сферичну форму зародка, кінетичний бар'єр утворення зародків близький до потенціального бар'єра в'язкої течії E_η , флуктуаційний механізм зародження і механізм нормального росту, швидкість флуктуаційного зародження приймає вигляд :

$$I = \frac{nRT}{3\pi a_0^3 \eta} \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3}{3RT^3} \cdot \frac{\Delta H_m T^4}{\Delta T^2}\right) \quad (1)$$

а швидкість росту, згідно [7], запишеться в вигляді:

$$U = \frac{RT}{3\pi a_0^3 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T}{TRT_m}\right)\right] \quad (2)$$

В цих виразах n - кількість атомів в одиниці об'єму, R - газова стала, a_0 - елементарне зміщення поверхні розділу кри-

стал - скло, тобто віддаль перескоку кінетичної одиниці, ΔH_m - мольна ентальпія плавлення, α - постійна (для халькогенідів ~ 0.2 [8]), T_m - температура плавлення, $\Delta T = T_m - T$ - переохолодження розплаву, η - в'язкість неасоційованої рідини з сферичними частинками діаметра a_0 . За високої в'язкості метастабільної фази час устанавлення стаціонарної концентрації зародків збільшується. Процес нестационарного зародкоутворення характеризується стаціонарною частотою зародкоутворення I_0 і часом запізнення τ_0 ($I(t) = I_0 \exp(-\tau_0/t)$) [7]. Доля закристалізованого об'єму зразка, для практичних розрахунків рівна 10^{-6} [9], в момент часу τ визначається інтегралом, приблизна оцінка якого для $\tau \ll \tau_0$ (τ_0 - час запізнення устанавлення стаціонарного стану)

$$X(\tau) = (\pi/24) I U^3 (\tau^5/\tau_0) \exp(-\tau_0/\tau). \quad (3)$$

Величина і температурний хід в'язкості неасоційованої рідини з частинками сферичної форми, діаметр яких a_0 , апроксимувалися в досліджуваному інтервалі температур рівнянням Вільямса-Ландела-Феррі (ВЛФ) [8].

Побудовані на основі розв'язків рівняння (3) кінетичні діаграми частота-температура-перетворення (Ч-Т-П) дають можливість визначити ШСО, достатні для переведення рідини в скловидний стан з наперед заданою долею кристалічної фази [7,9].

Враховуючи квазівтектичний характер структури стекел навіть стехіометричних сполук $As_2(Sb_2)S_3(Se_3)$, $As(Sb)S(Se,Te)I$ [8] можна в першому наближенні поширити на проміжкові склади системи $Sb-Se$ метод розрахунку ШСО, справедливий тільки для сплавів з неструктуривною кристалізацією.

При розрахунку ШСО використовувались літературні дані [2,3] про температури плавлення T_m , а також про теплоти плавлення ΔH_m . Значення теплот плавлення і молярні маси проміжкових сплавів в досліджуваних системах визначались як

аддитивні суми теплот плавлення і молярних мас відповідних вихідних компонент систем. Величина параметра a_0 оцінювалась з врахуванням структури кристалів, які ростуть.

Дослідження залежності стаціонарної частоти зародкоутворення I і лінійного росту кристалів U від переохолодження ΔT рідини носять екстремальний характер. Практичне значення мають положення і величини максимальних значень цих параметрів, область температур перекриття кривих Таммана $I(\Delta T)$ і $U(\Delta T)$, а також значення інших параметрів, які характеризують кінетику кристалізації стекл (робота утворення кристалічного включення W , радіус критичного зародка r_c , за максимальної швидкості зародкоутворення I_{max} установленого стаціонарного процесу, час запізнення τ_0 і час витримки τ , за який при температурі T доля кристалічної фази досягає величини X).

Крім критичних швидкостей охолодження були обчислені і інші параметри, що характеризують кінетику кристалізації стекл, а іменно : роботу утворення кри-

сталічного включення W , радіус критичного зародка r_c , час запізнення τ_0 (табл.).

Із табл. видно, що для отримання стекл в цій системі необхідно використовувати швидкості охолодження величиною $10^2 - 10^3 K c^{-1}$. Сполуки $InSb$ та Sb_2Se_3 навіть вдаючись до таких швидкостей охолодження, отримати в скловидному стані не вдається. Для цього потрібні швидкості близькі до $10^4 K c^{-1}$.

Характерний час запізнення більший для сплавів з меншим вмістом сурми і індію і зовсім незначні для сполук $InSb$ і Sb_2Se_3 . При використанні жорстких режимів гартування ($10^2 - 10^3 K c^{-1}$) область склоутворення знаходиться в межах трикутника $In_2Se - Se - Sb_2Se_3$. Сполуки In_2Se , Sb_2Se_3 в область не входять. Область склоутворення виходить на бінарні системи $Se - In$ і $Sb - Se$, так, що скловидні сплави системи $In - Sb - Se$ можуть містити до 30 % ат. Sb в системі $Sb - Se$ і до 10 % ат. In в системі $In - Se$. В область склоутворення входять вироджені евтектики між Se і Sb_2Se_3 , Se і In_2Se .

Таблиця. Параметри, які характеризують кінетику процесу кристалізації стекл системи $In - Sb - Se$.

Склад, ат. %	T_m, K	T_g, K	T_g/T_m	T_c, K	При I_{max}			Q_w Kc^{-1}
					$r_c \cdot 10^{10},$ м	$W \cdot 10^{18},$ Дж	τ_0, c	
$InSb$	798	532	-	-	9.5	0.34	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2033
Sb_2Se_3	890	593	-	-	8.8	0.38	$5.1 \cdot 10^{-4}$	5120
$Sb_{0.05}Se_{0.95}$	633	350	0.55	437	20.0	0.20	$4.5 \cdot 10^{-3}$	17
$Sb_{0.1}Se_{0.9}$	673	370	0.55	445	19.0	0.21	$5.6 \cdot 10^{-2}$	103
$Sb_{0.15}Se_{0.85}$	723	383	0.53	451	18.0	0.21	$1.6 \cdot 10^{-2}$	400

Форма ліквідуса між Sb_2Se_3 і Se , Se і In_2Se дозволяє припустити наявність скритої надліквідусної незмішуваності в сплавах з вмістом більше 10 % ат. індію в системі $In - Se$ і більше 30 % ат. сурми в системі $Sb - Se$. Очевидно це накладає обмеження на величину області склоутворення в системі $In - Sb - Se$. Скла, що містять більше 10 ат. % індію схильні до ліквідації з утворенням двох шарів, а сплави з вмістом більше 20 ат. % сурми можуть самочинно кристалізуватися.

Для вивчення меж області склоутворення в концентраційному трикутнику вибиралися відповідні склади через 5 ат.%, а поблизу попередньо визначеної межі - через 1 ат. %. Сплави синтезувалися із елементарних компонентів в кварцевих ампулах, відкачаних до 10^{-4} тор. Для гомогенізації використовувалося вібраційне перемішування. Шихта спікалася за температури на 50 - 10 K вище температури плавлення відповідного складу на протязі 10 - 15 годин.

Синтезована шихта фасувалася по 2 -3 грами в окремі тонкостінні кварцеві ампули. Гартування розплаву проводилося в ледяну воду. Сплави з вмістом сурми $0.3 \leq x \leq 0.4$ і до 7 ат.% індію гартувалися в переохоложені соляні розчини води ($T \approx -25$ C) в плоских ампулах 10 x 15 x (1 ÷ 1.5) мм. Сполуку Sb_2Se_3 в скловидному стані таким способом одержати не вдалося.

За швидкості $T_{min} \geq 10^3 K c^{-1}$ шляхом розбрикування [5] отримані аморфні плівки, рентгенографічні дослідження яких показали, що аморфні плівки [4] мають подібний до розплаву Sb_2Se_3 (що має температуру близьку до T_m) ближній порядок. Координаційне число Sb_2Se_3 в аморфному і рідкому станах відрізняються всього на 5%, але дуже далекі від координаційного числа його кристалічного аналога.

Кристалічна ґратка триселеніду сурми побудована із паралельних ланцюжків, які розміщені вздовж осі \vec{C} . Найближча від-

даць між атомами сурми і селену в середині ланцюжка в кристалі Sb_2Se_3 , рівна 2.58 Å, а в аморфному Sb_2Se_3 і його розплаві менша - 2.45 Å. Зменшення віддалі між найближчими сусідами свідчить про підсилення зв'язку між ними і збільшення тенденції до більш щільного упакування з вираженим переходом до тетраедричної координації, що призводить до підсилення в свою чергу кристалізаційної здатності розплаву, тобто необхідності застосовувати швидкості охолодження $10^4 - 10^5 K c^{-1}$ для подавлення процесу кристалізації.

Дослідження макроскопічних параметрів отриманих стекол (густина ρ , температури склування T_g , кристалізації T_c і плавлення T_m) свідчать, що максимальні значення цих величин відповідають зразкам, які мають стехіометричний склад сполуки Sb_2Se_3 . Це значить, що для Sb_2Se_3 в скловидному стані має місце хімічне впорядкування, яке заключається в проявленні сурмою і селеном максимальної один до одного валентності.

Густина отриманих стекол вивчалася шляхом гідростатичного зважування в толуолі. Вона міняється від $4.40 \cdot 10^{-3}$ в зразку складу Sb_5Se_{95} до $5.07 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ в зразку, що містить 30 ат. % сурми. Ці значення менші за густину відповідних кристалічних зразків. На цих зразках вивчалася і концентраційна залежність характеристичних температур T_c , T_g і T_m (Табл.) які визначалися із даних диференційно-термічного аналізу за швидкості нагрівання зразків $9 \cdot 10^2 K c^{-1}$.

З табл. видно, що введення сурми приводить до різкого підвищення температури плавлення. Температури T_c і T_g міняються більш плавно. Відношення T_{gr} , яке використовується для оцінки схильності до аморфізації сплавів, свідчить про збільшення здатності до кристалізації розплавів з збільшенням вмісту в них сурми. Отримані значення ШСО добре узгоджуються з отриманими експериментально.

Таким чином, недивлячись на те, що деякі параметри задаються наближено,

проведені розрахунки дозволяють визначити реальний порядок величини ШСО, прослідкувати залежність від складу основних кінетичних параметрів процесу

кристалізації, а також прогнозувати склади зразків придатних для використання при розробці запам'ятовуючих середовищ.

1. Томин В.Р., Штец П.П., Тарадай П.А., Стефанишин Т.Д., Кивелюк Р.Б., Мельниченко Т.Н. Физические процессы при регистрации голограмм в регистрирующих средах на основе полимерных полупроводников. Киев. 26 (1987).
2. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. Наука, (1964) 411 с. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Наука, (1984) 256 с.
3. Wood G., Hurych Z, Shaffe J.G., J. Non-Cryst. Solids, **8-10**, 209 (1972).
4. Brasen D., J. Non - Cryst. Solids, **15**, 395 (1974).
5. Cervinka L., Hruby A., J. Non - Cryst. Solids, **48**, 231 (1982).
6. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Наука, (1984) 230 с.
7. Мельниченко Т.Н., Туряница И.Д., Штец П.П., Рубиш В.М., Изв. АН СССР. Неорган. материалы, **22**, 12, 2047 (1986).
8. Uhlmann D.R., J. Non. Cryst.Solids, **7**, 4, 337 (1972).

OBTAINING OF AMORPHOUS In -Sb - Se ALLOYS

T.M. Melnichenko, P.P. Shtets, D.P. Melnichenko*

Uzhgorod State University, 294 000, Uzhgorod, Voloshin st., 54.

* Transcarpathion Institute of Education and Improving of Pedagogical Qualification,

294 000, Uzhgorod, Voloshin st., 35.

Tammann curves $I(Y)$, $U(T)$ are calculated within kinetic approach, and parameters, which are characterize kinetic of steady - state and non - steady - state nucleation at maximum crystallization temperature for the molten InSb, Sb_2Se_3 and Sb - Se alloys. Limits of glass - formation region for the In - Sb - Se alloys are definite in condition of hard quench. There are researched the characteristic temperatures of the thermo - effects Sb - Se alloys. Critical cooling rates, which are calculated theoretically, are near of the experimental data.