

# ТЕРМОКІНЕТИЧНІ ДІАГРАМИ ЧАС-ТЕМПЕРАТУРА- ПЕРЕТВОРЕННЯ ДЛЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ *As-Se*

Т.М. Мельниченко, Я.П. Куценко\*, Я.Я. Коцак\*,  
Т.Д. Мельниченко

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

\*Інститут електронної фізики НАН України,  
294 000, Ужгород, вул. Університетська, 21

В роботі проведені дослідження здатності розплавів системи *As-Se* до склування за допомогою кінетичного підходу шляхом побудови кінетичних діаграм час-температура-перетворення. Разраховані криві Таммана  $I(T)$ ,  $U(T)$ , а також параметри, що характеризують кінетику стаціонарного і нестаціонарного зародкоутворення при температурі максимальної кристалізації. Установлена кореляція між концентраційними залежностями критичних швидкостей охолодження, кривих  $I(T)$ ,  $U(T)$ ,  $\eta(T)$  з кривими ліквідуса діаграм стабільної рівноваги стану.

Із класу халькогенідних скловидних напівпровідників (ХСП) найбільш вивчені стекла системи *As-Se*. Матеріали системи *As - Se - Te* аморфний селен, а також сплави *Se* з *Te* суттєво збільшують чутливість фотографічних, фототермопластичних носіїв запису [1,2]. В зв'язку з цим цікаво було вивчити умови утворення метастабільних станів сплавів в системі *As - Se - Te*. Найбільш зручно було вивчати розрізи: *As - Se* та квазібінарний  $As_2Se_3 - As_2Te_3$ . Фазові переходи і ланцюжкова структура сполук, що утворюються в системі, сприяють можливим сильним переохолодженням, утворенню метастабільних фаз.

При одержанні стекел необхідно враховувати фактори, що сприяють склуванню. Так, за незмінної структури і швидкості охолодження стабілізатором кінетичних факторів служить пониження температури ліквідусу сплавів  $T_L$  рівноважної діаграми стану, оскільки дозволяє скоротити час перебування розплаву в температурному інтервалі утворення зародків. Тому схильність до склування корелює з приведеною температурою склування  $T_{gr} = T_g/T_m$  [3]. Аналіз скловид-

них сплавів систем з різною структурною будовою, характером хімічної взаємодії і властивостями показує, що найбільш стабільні стекла халькогенідних систем мають  $T_{gr} > 0.65$ , а найкращі склоутворювачі в системах  $As(Sb) - S(Se, Te)$  і  $As(Sb) - S(Se, Te) - Br(I) - T_{gr} > 0.70$  [3,4]. В системі *As - Se - Te* мінімальне значення  $T_{gr}$  відповідає сполуці  $As_2Te_3$ , а максимальне - евтектичному сплаву (евтектика, що утворюється в інтервалі концентрацій 15 ÷ 23 ат.% *As*) розрізу *As-Se*.

Развиток процесу кристалізація - склування в кожному конкретному випадку залежить від термодинамічних, кінетичних параметрів розплаву і характеризується кінетичними умовами експерименту, котрі можна визначити, використовуючи найбільш загальну кінетичну теорію [4]. Згідно цієї теорії, здатність розплаву до аморфізації прийнято характеризувати критичною швидкістю охолодження (ШСО) здатною подавити процеси кристалізації і, яку можна оцінити із діаграм частемпература - перетворення (Ч-Т-П - діаграми) для любого складу. Для розрахунку Ч-Т-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 досліджуваних системах визначали з рівняння Колмогорова-Авраамі, яке зв'язує об'ємну долю кристалічної фази  $X$  в момент  $\tau$  із швидкостями гомогенного зародкоутворення  $I$  і росту неоднорідностей складу і структури  $U$  [4,5], представлених в вигляді який передбачає сферичну форму зародка, кінетичний бар'єр утворення зародків близький до потенціального бар'єра в'язкої течії  $E_n$ , флуктуаційний механізм зародження і механізм нормального росту. За високої в'язкості метастабільної фази час установлення стаціонарної концентрації зародків збільшується. Процес нестационарного зародкоутворення характеризується стаціонарною частотою зародкоутворення  $I_0$  і часом запізнення  $\tau_0$  ( $I(t) = I_0 \exp(-\tau_0/\tau)$ ) [4]. Доля закристалізованого об'єму зразка, для практичних розрахунків рівна  $10^{-6}$  [5], в момент часу  $\tau$  визначається інтегралом, приблизна оцінка якого для  $\tau \ll \tau_0$  ( $\tau_0$  - час запізнення установлення стаціонарного стану)

$$X(\tau) = (\pi/23) I U^3 (\tau^5/\tau_0) \exp(-\tau_0/\tau).$$

Величина і температурний хід в'язкості неасоційованої рідини з частинками сферичної форми, діаметр яких  $a$ , добре апроксимується в досліджуваному інтервалі температур рівнянням Вільямса-Ландела-Феррі (ВЛФ) [6]. Порівняння експериментальних даних вивчення температурної залежності в'язкості деяких сплавів системи  $As-Se$  [7] з розрахованими із рівняння ВЛФ показує задовільне суміщення кривих  $\eta(T)$  в інтервалі температур  $T_m - T_g$ . Побудовані на основі розв'язків рівняння кінетичні діаграми час-температура-перетворення (Ч-Т-П) дають

можливість визначити ШСО, достатні для переведення рідини в скловидний стан з наперед заданою долею кристалічності фази [4].

Враховуючи квазіевтектичний характер структури стекел навіть стехіометричних сполук  $As_2(Sb_2)S_3(Se_3)$ ,  $As(Sb)S(Se,Te)I$  [6,8] можна в першому наближенні поширити на проміжкові склади системи  $As-Se$  метод розрахунку ШСО, справедливий тільки для сплавів з нереконструктивною кристалізацією, а для розрахунку ШСО проміжкових складів системи  $As_2Se_3 - As_2Te_3$  необхідно буде використати модифіковану класичну теорію зародження [9].

При розрахунку ШСО використовувались експериментальні дані про температури плавлення  $T_m$ , розм'ягчення  $T_g$ , а також літературні дані [10] про теплоти плавлення  $\Delta H_m$ . 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  $a$  оцінювалась з врахуванням структури кристалів, які ростуть.

Дослідження залежності стаціонарної частоти зародкоутворення  $I$  і лінійного росту кристалів  $U$  від переохолодження  $\Delta T$  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 стекел (робота утворення кристалічного включення  $W$ , радіус критичного зародка  $R_c$ , за максимальної швидкості зародкоутворення  $I_{max}$  установленого стаціонарного процесу, час запізнення  $\tau_0$  і час витримки  $\tau$ , за який при температурі  $T$  доля кристалічної фази досягає величини  $X$ ).

Максимум  $U(T)$  досягає максимальних значень за температур рівних  $(0,95 \div 0,98)T_m$ . Швидкість росту кристалів найменша в області утворення евтектики  $Se + As_2Se_3$  і на декілька порядків вища в сплавах близьких за складом до  $As_2Se_3$ .

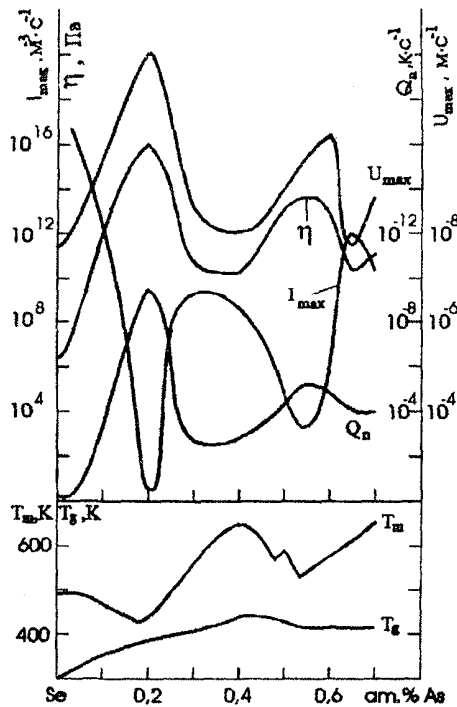
Максимуми температурних залежностей частоти гомогенної нуклеації сплавів системи *As-Se* розміщуються в інтервалі температур  $T_{max} = (0,94 \div 1,24)T_g$ . Найменші значення максимальної частоти гомогенного зародження спостерігаються в розплавах зі складом близьким до евтектичних (мал.1). Аналіз результатів розрахунків досліджуваних кінетичних параметрів подвійних сплавів системи *As - Se* показує, що характер кривих Таммана мало змінюється від зміни складу.

Звертає на себе увагу порівняно невелике значення  $I_{max}$  в розплавах близьких по складу до  $As_2Se_3$ . Очевидно це зв'язано з значно більшим значенням в'язкості цих розплавів, а також порівняно великими значеннями термодинамічного бар'єра  $W$  і порівняно високим поверхневим натягом  $\sigma$ .

Час запізнення  $\tau_0$  складає тисячі секунд для  $As_2Se_3$  і збільшується до  $1,2 \cdot 10^{12}$  с в розплаві евтектики між *Se* і  $As_3Se_3$ . В цьому розплаві радіус критичних зародків найбільший ( $R_c = 8,2 \cdot 10^{-10}$  м).

Мінімуми кривих Ч-Т-П для нестационарного зародження зсунуті в область більш високих переохолоджень відносно мінімумів кривих Ч-Т-П для стаціонарного зародкоутворення. Критичні швидкості охолодження (ШСО) сплавів системи *As-Se*, розраховані для умов стаціонарного  $Q$  і нестационарного  $Q_n$  зародження, відрізняються не більш ніж на один порядок і є дуже низькі (Таб.1).

Отримані значення ШСО добре узгоджуються з отриманими експериментально.



**Малюнок. 1.** Криві ліквідуса  $T_m$  і залежності температури склування  $T_g$ , критичної швидкості охолодження для умов нестационарного зародження  $Q_n$ , максимальних значень швидкості росту  $U_{max}$  і зародкоутворення  $I_{max}$ , а також в'язкості розплаву  $\eta$  при температурі максимального зародження  $I_{max}$  від складу для системи *As - Se*.

Концентраційні залежності ШСО сплавів із системи *As-Se* характеризуються наявністю двох мінімумів (мал.1). Перший мінімум, глибокий і вузький співпадає з положенням евтектики між *Se* і  $As_2Se_3$ , а другий менш глибокий і дещо розмитий захоплює область складів, в котрій утворюються евтектики між  $As_2Se_3$  і *AsSe* і *AsSe* і *As*, а також утворюється сполука *AsSe*.

Як показали дослідження параметра  $T_{gr}$  стекол системи *As-Se*, збагачених селеном [2], виділяється область великих значень  $T_{gr}$  (0,65 ÷ 0,74), що збігаються з областю складів, де знаходиться подвійна евтектика. З ростом вмісту *As* в сплавах температура  $T_m$  збільшується, а разом з тим збільшується і область перекриття температурних залежностей параметрів  $I$  і  $U$ , відповідно зростають і критичні швидкості охолодження сплавів.

Таблиця 1. Параметри, які характеризують кінетику процесу кристалізації стекол системи *As-Se*.

Склад, ат. %	$T_m$ , K	$(\Delta T)_n$ K	$T_g T_m$	$\sigma$ , Джс/Н <sup>2</sup>	При $I_{max}$			$Q_n$ , Кс <sup>-1</sup>
					$R_c \cdot 10^{10}$ , м	$W \cdot 10^{18}$ , Джс	$\tau_0$ , с	
<i>Se</i>	493	85	0.63	0.023	5.9	0.05	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^2$
$As_0 Se_{0.9}$	455	90	0.78	0.034	7.1	0.12	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-4}$
$As_{0.2} Se_{0.8}$	440	85	0.86	0.040	8.2	0.19	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{-11}$
$As_{0.3} Se_{0.7}$	575	135	0.70	0.045	7.4	0.19	$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-3}$
$As_{0.4} Se_{0.6}$	648	155	0.69	0.051	7.7	0.23	$5 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-4}$
$As_{0.5} Se_{0.5}$	590	135	0.75	0.051	7.8	0.23	$9 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-6}$
$As_{0.6} Se_{0.4}$	575	130	0.76	0.052	7.4	0.22	$5 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-6}$
$As_{0.7} Se_{0.3}$	650	145	0.73	0.054	7.1	0.20	$3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^{-4}$

Як видно з малюнка, в цих же інтервалах концентрації спостерігаються і екстремуми таких концентраційних залежностей як максимальна швидкість нуклеації  $I_{max}$ , максимальна швидкість росту кристалічних включень  $U_{max}$  і в'язкості  $\eta$  при  $I_{max}$ .

Збільшення в'язкості за рахунок зниження температури ліквідусу сприяє подавленню росту зверхкритичних центрів кристалізації. З мал.1 видно, що в'язкість в області температури максимуму швидкості нуклеації найбільша в евтектичному сплаві, де інтервал перекриття  $\Delta T_n$  кривих  $U(T)$  і  $I(T)$  найменший (85 K).

Низькі значення ШСО сплавів в системі *As-Se*, очевидно, обумовлені дестабілі-

зацією кристалічних сумішей в області утворення евтектик і проміжкових фаз стехіометричного складу подвійних сполук *AsSe*,  $As_2Se_3$ .

Дисоціативний характер плавлення і інші причини дозволяють визначити тільки правильний порядок ШСО. Більш точні дані можна отримати після вимірювань молярної теплоти плавлення і інших експериментальних величин, що входять в вирази для  $I(T)$  і  $U(T)$ . Розраховані із кривих Ч-Т-П критичні швидкості охолодження близькі до отриманих із експерименту.

Таким чином, недивлячись на те, що деякі параметри задаються наближено, проведені розрахунки дозволяють визна-

чити реальний порядок величини ШСО, прослідкувати залежність від складу основних кінетичних параметрів процесу кристалізації, а також встановити взаємозв'язок характеру міжатомної взаємодії в системі зі зміною величини кінетичних параметрів процесів кристалізації, які в

свою чергу визначають параметри фотоіндукованих змін в ХСП, відкриває можливість прогнозування їх з врахуванням умов оптичного запису.

1. Черкасов Ю.А. Несеребрянные фотографические процессы. Под ред. Картужанского А.А. Л. : Химия, С.45-101. (1980).
2. Мельниченко Т.Н., Шипляк М.М., Мельниченко Д.П., Кикинеши А.А.
3. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. **25**. N8. С.1371-1375. (1989)
4. Kauzman W. Chem. Rev. **43**, 249 (1948).
5. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, (1984). 230 с.
6. Uhlmann D.R. J. Non. Cryst.Solids. **7**, 4, 337 (1972).
7. Мельниченко Т.Н., Туряница И.Д., Штец П.П., Рубиш В.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. **22**, 12, 2047 (1986).
8. Немилов С.В., Петровский Г.Т. Журн.прикл.хим. **36**, В.4, 977 (1963).
9. Борисова З.Х. Панус В.Р. Образцов А.А. Вестник ЛГУ. Физ. и хим. **22**, 4,121 (1970).
10. Шипилов М.П., Жилин А.А. Физ. и хим. стекла. **17**, 2, 233 (1991).
11. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука. (1979). 350 с.

## THERMOKINETIC DIAGRAMS TIME-TEMPERATURE -TRANSFORMATION FOR MELTS *As-Se*

**T.M. Melnichenko, J.P. Kutsenko\*,  
J.J. Kotsak\*, T.D. Melnichenko**

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

\*Institute of Electron Physics, NAS Ukraine, 294 000 Uzhgorod, str. Universitetska, 21

The ability to glass-formation of *As-Se* melts is researched within kinetic approach by the way of kinetic  $T - T - T$  diagram. Tamman curves  $I(T)$ ,  $U(T)$  calculated, and parameters, which are characterize the kinetic of steady -state and non - steady -state nucleation at maximum crystallization temperature also calculated. Correlation between concentrative dependences of critical cooling rate, curves  $I(T)$ ,  $U(T)$ ,  $\eta(T)$  and curves of diagram liquidus in stable equilibria are estimated.