

© Цалий В.З., Дремлюженко С.Г., Фочук П.М., 2016

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ПРОМІЖНИЙ ПОРЯДОК В АМОРФНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ In-Te

Методом спінінгування розплаву отримано аморфні сплави системи In-Te та проведено їх рентгено-дифракційний аналіз. Встановлено, що структура отриманих матеріалів має суттєві відмінності від структури In, Te та In_2Te_3 в рідкому стані, тип і просторове розташування структурних одиниць залежить від вмісту In, у межах кількох координаційних сфер існують області локального впорядкування розміром 15–20 Å

Ключові слова: аморфний стан, спінінгування розплаву, система In-Te, проміжний порядок

Вступ

Уже тривалий час не згасає увага до напівпровідників $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ груп. Це пов'язано з використанням цих матеріалів як базових для створення фотоелектричних і термоелектричних елементів, гетеропереходів і бар'єрів Шоткі, метал-діелектрик-напівпровідник структур, їх надвисокою радіаційною стійкістю [1,2]. Однак у літературі на даний час спостерігаються ще значні розбіжності в описуванні їх властивостей.

Згідно з [1,3] діаграма стану системи In-Te характеризується складними фазовими рівновагами: наявність ряду хімічних сполук різної стійкості та складу, евтектик і області незмішування двох різних фаз. Відзначається деяка розбіжність параметрів (характеристик) сполук, представлених різними авторами. Звертається увага на можливі похибки у визначенні стехіометрії, утворених по перитектичній реакції фаз. Ці фактори значно ускладнюють розробку методик отримання матеріалів з відтворюваними властивостями.

За останні кілька десятиріч років активно розробляється новий напрямок отримання металевих і напівпровідникових матеріалів шляхом затвердіння розплавів при надвисоких швидкостях охолодження. Велике початкове переохолодження розплаву і інтенсивне відведення тепла від фронту кристалізації призводять до розширення області існування твердих розчинів, викликають суттєві структурні зміни, які підвищують хімічну однорідність і різко покращують фізико-хімічні властивості, сприяють утворенню аморфних фаз і метастабільних кристалічних структур, дозволяють фіксувати структурний стан розплавів у момент гартування. Це сприяє створенню сплавів із заданими характеристиками на принципово новій технологічній основі.

Тому метою даної роботи було проведення гартування з надвисокою швидкістю від температур ліквідусу сплавів системи In-Te та проведення порівняльної характеристики їх структури.

Методика експерименту

Вихідними матеріалами для виготовлення сплавів слугували In 000 з вмістом домішок менше $3 \cdot 10^{-4}$ ваг.% і Te ТВ-4, додатково очищений зонною плавкою. Зразки синтезували шляхом безпосереднього сплавлення компонентів, зважених з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г і поміщених у вакуумовані до 0,1 Па та промиті аргоном кварцові ампули. Синтез здійснювали при температурах, вищих на 100 К від температури ліквідусу впродовж 3 діб при періодичному вібраційному перемішуванні. По закінченні синтезу ампули гартували у льодяній воді.

Високошвидкісне гартування від температур, на 5–10 К вищих за температури повного ліквідусу, здійснювали методом спінінгування розплаву зовнішньою поверхнею мідного диску. Розрахункова швидкість гартування [4] сягала 10^6 К/с. При кристалізації отримувалися стрічки товщиною 10–12 мкм.

Рентгенографічні дослідження проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3. Використовували монохроматизоване (графіт) $\text{MoK}\alpha$ і $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Для зменшення впливу розсіювання первинного променя рентгенооптична схема гоніометра була дооснащена свинцевими коліматорами типу хвилеводу з прямокутним перерізом. В отримані дифракційні криві вводилася поправка на поляризацію. Приведення до електронних одиниць та усунення некогерентного розсіювання здійснювали аналогічно [5]

Результати й обговорення

Загальний вигляд отриманих структурних факторів (СФ) представлено на рис. 1.

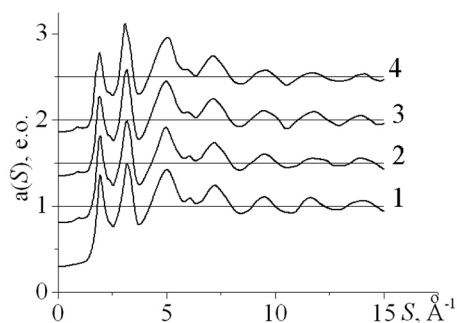


Рис.1. Структурні фактори аморфних сплавів $\text{In}_x\text{Te}_{100-x}$, 1-15; 2-20; 3-25; 4-28,57 ат.% In.

Як видно з рис. 1, на СФ чітко виділяється сім основних інтерференційних максимумів. На перший погляд СФ для всіх складів за загальним виглядом і положенням інтерференційних максимумів практично співпадають, що вказує на подібність загальної структури. Однак наявність побічних максимумів (напливів) на правому схилі головного максимуму, між III і IV, роздвоєння першого і другого максимумів у деяких СФ свідчить про існування в досліджених аморфних матеріалах частки структурних фрагментів із своїм типом атомного розподілу.

Сплав стехіометрією $\text{In}_{40}\text{Te}_{60}$, як і чистий телур, методом спінігування в аморфний стан перевести не вдається. Тому порівняльний аналіз отриманих СФ проводився з даними, представленими іншими авторами.

Що ж до представлених у [6] і [7] СФ телуру в рідкому й аморфному стані, то отримані СФ відрізняються (не враховуючи напливів) появою в області $S=6,0 \text{ Å}^{-1}$ (де хвильовий вектор $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ – кут розсіювання (дифракції), а λ – довжина хвилі) невеликого підмаксимуму, зміщенням положень максимумів в сторону менших S і тим, що другий максимум інтенсивніший за перший. Отже, як і випадку для $\text{Ga}_x\text{Te}_{100-x}$ [8], можна зробити висновок про відмінність структури в межах першої координаційної сфери та зменшення щільності упаковки в другій і вище координаційних сферах.

На СФ розплавів з 10, 20, 35, 40 ат.% In [9], хоча і другий максимум інтенсивніший за перший, однак підмаксимум при $6,0 \text{ Å}^{-1}$ відсутній. Відсутній він також й на приведеному СФ чистого In. Тому можна

вважати, що поява цього підмаксимуму зумовлена саме взаємодією атомів Te та In.

При аналізі змін положення та інтенсивностей перших двох максимумів СФ з концентрацією (рис. 2) видно, що хоча положення головного максимуму монотонно зменшується (якщо не враховувати наплив на лівому схилі у In_2Te_5), то його інтенсивність, початково зменшуючись і досягаючи мінімального значення при 25 ат.% In, потім зростає. Другий максимум СФ після незначного зменшення в бік менших S і ослаблення інтенсивності (20 ат.% In) розщеплюється на два (25 ат.% In). При збільшенні вмісту In розділення другого максимуму зростає, при цьому інтенсивність ближчого підпіку зростає, а другий підпік виглядає у формі напливу на правому схилі. Вид СФ і такі зміни перших двох максимумів з концентрацією дозволяє зробити припущення, що при зміні вмісту In від 15 до 28,57 ат.% структура ближнього і середнього порядків суттєво змінюються. Відбуваються процеси як ущільнення, так і розрихлення упаковки атомів. За співвідношенням $r_1^{\text{молек}} = 7,73/S_1$ для сплавів з 15; 20; 25 і 28,57 ат. % In отримується 3,99; 4,00; 4,03; 4,04 Å відповідно. Враховуючи наплив на лівому схилі першого максимуму в In_2Te_5 , отримується 4,42 Å. Загалом $r_1^{\text{молек}}$ зі збільшенням

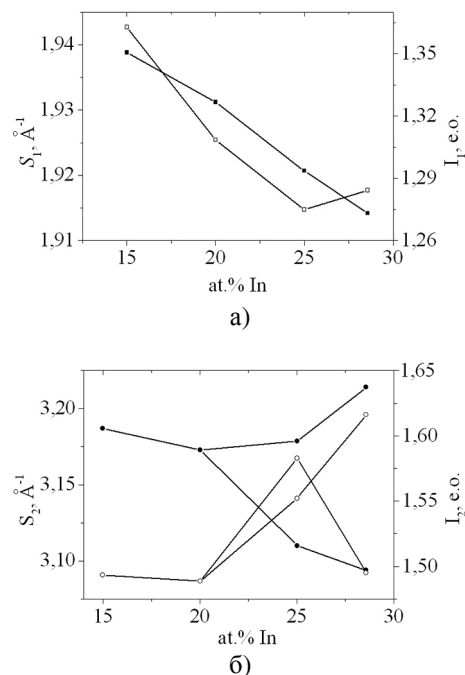


Рис.2. Концентраційні залежності положення (■) та інтенсивності (□) перших максимумів структурних факторів аморфних сплавів $\text{In}_x\text{Te}_{100-x}$. а) першого, б) другого максимумів

вмісту In зростає, однак швидкість зростання змінюється при 20 і 25 ат.% In. Така поведінка також свідчить, що кожний склад може характеризуватись якоюсь індивідуальною особливістю.

Структура досліджених сплавів імовірно гетерогенна (мікронеоднорідна), оскільки наплив ($S \sim 2,4 \text{ \AA}^{-1}$) на правій вітці головного максимуму притаманний розплавом і аморфним матеріалам саме з таким типом структури. Крім того, наявність побічного максимуму на правому схилі першого максимуму, як правило, розглядається [10] як свідчення “рихлої” упаковки атомів.

Інтенсивність напливу ($S \sim 2,4 \text{ \AA}^{-1}$) на складі $\text{In}_{15}\text{Te}_{85}$ незначна і сильно зростає на складі $\text{In}_{20}\text{Te}_{80}$ з подальшим незначним зростанням для $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ і $\text{In}_{28,57}\text{Te}_{72,43}$. Відповідно можна очікувати незмінності першого координаційного максимуму, розмиття та розширення в бік менших міжатомних відстаней другого координаційного максимуму. Крім того, збільшення напливу характерне і у випадку зменшення ступеня розчинення структурних фрагментів з певним типом атомного впорядкування (типу кластера) у рідині чи аморфній матриці.

Додатково зауважимо, що оскільки положення напливів при 1,75; 2,4; $6,0 \text{ \AA}^{-1}$ добре узгоджується з положенням дифракційних максимумів від метастабільної фази [11] (примітивна кубічна ґратка з $a = 7,37 \pm 0,04 \text{ \AA}$), то однією і з складових структури (квазі-евтектики) можуть бути “кристалоподібні” області з типом впорядкування, як і у метастабільної фази.

Характерною особливістю усіх СФ аморфних сплавів $\text{In}_x\text{Te}_{100-x}$ є наявність у малокутовій області ($S \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$) так званого першого гострого дифракційного максимуму (ПГДМ), що свідчить про існування деякого впорядкування (областей когерентного розсіювання) в межах кількох координаційних сфер – середнього порядку.

Природа та інтерпретація ПГДМ залишаються суперечливими (за даними [12-15]). Зважаючи на те, що ряд халькогенідів в кристалічному стані мають шарову (As_2Se_3 , GeSe_2 , GeS_2) чи ланцюжкову (SiS_2 , SiSe_2) структуру і на відповідних дифрактограмах проявляється Бреггівський рефлекс при $S \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, робиться висновок про збереження такого типу структури і в аморфному стані. Відповідно величина: $d = 2\pi/S'$ характеризує міжшарову (ланцюжкову) відстань.

З іншого боку, ПГДМ проявляється і у стеклах, структура яких відрізняється від їх кристалічних аналогів (SiO_2). Відповідно відношення $2\pi/S'$ трактується як розмір структурного елемента (структурної одиниці типу тетраедра SiO_4 , молекулярної комірки типу As_4Se_6 чи кластера).

Напівширина ПГДМ ($\Delta S'$) характеризує величину (розмір) середнього порядку – масштаб впорядкування в матеріалах, що не мають дальнього порядку. Від визначається радіусом кореляції (R_c): $2R_c = 2\pi/\Delta S'$ і може характеризувати області хімічної відтворюваності структури.

Очевидно, що відношення: $2R_c/d = S'/\Delta S' = n$ визначатиме кількість (n) розсіюючих фрагментів (структурних одиниць) у таких областях.

Параметри ПГДМ і результати розрахунків представлені в табл.1.

Таблиця 1.

Параметри ПГДМ і результати розрахунків.

ат.% In	$S', \text{ \AA}^{-1}$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta S', \text{ \AA}^{-1}$	$R_c, \text{ \AA}$	n
28,57	0,896	7,01	0,308	10,2	2,9
25	0,910	6,91	0,271	11,6	2,4
20	0,933	6,74	0,334	9,4	2,8
15	0,962	6,54	0,405	7,8	2,4

Зі збільшенням концентрації In розміри областей когерентного розсіювання зростають, однак розміри областей середнього порядку, початково зростаючи від $7,8 \text{ \AA}$ до $11,6 \text{ \AA}$ в $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$, зменшуються до $10,2 \text{ \AA}$ в $\text{In}_{28,57}\text{Te}_{72,43}$. Така поведінка може бути спричинена зміною топології структури при вмісті In понад 25 ат.%.

Однак, слід зауважити на тому, що напівширина ПГДМ (у значенні напівширини Бреггівського рефлексу) може характеризувати й розмір кристалів. Припускаючи існування “кристалоподібних” областей типу метастабільної фази [11] (кластерів), то в такому випадку значення $R_c = 2\pi/\Delta S'$ визначатимуть саме розміри таких областей. У реальних сплавах кластери не мають чітко визначених границь. Завжди існують перехідні області кластер – матриця. Крім того, як правило, кластер у центрі щільніший і “розмивається” до країв [12]. За визначенням, R_c характеризує розмір області хімічної відтворюваності структури. У даному випадку

для хімічної відтворюваності структури необхідно приймати розмір такого кластера, область перехідного шару і частину аморфної матриці.

Висновки

Структура аморфних сплавів $\text{In}_x\text{Te}_{100-x}$, де x змінюється від 15 до 28,57 ат.%, має суттєві відмінності від структури In, Te та In_2Te_3 в рідкому стані. Причому, як і домінуючий тип структурних одиниць, так і їх просторове розташування, змінюється зі збільшенням вмісту In. В околі температур ліквідусу існують структурні утворення, подібні до виявленої раніше метастабільної фази. У досліджених аморфних сплавах існують області локального впорядкування в межах кількох координаційних сфер.

Список літератури

1. Медведева З.С. Халькогениды элементов ПБ подгруппы периодической системы. / З.С. Медведева – М.: Наука. – 1968. – 216 с.
2. Кошкин В.М. Материалы и устройства с гигантским радиационным ресурсом / В.М. Кошкин, И.Н.Воловичев, Ю.Г. Гуревич, Л.П.Гальчинецкий, И.М.Паренко в книге Диэлектрики и полупроводники в детекторах излучения. - Харьков.: Инст. монокристаллов. – 2006, сс. 5 – 64.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3. Кн. I / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 782с.
4. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С.Мирошниченко. - М.: Металлургия, - 1982.-168с.
5. Цалий В.З., Особенности ближнего порядка и некоторые физические свойства аморфных сплавов $\text{Ga}_x\text{Te}_{100-x}$ / В.З.Цалий, Р.Д. Венгреневич // Металлофизика и новейшие технологии, 2001. - № 3. – С.407 – 417.
6. Tourand G., Breuil M. Etude Par Diffraction de Neutrons de L'evolution en Temperature de la Structure du Tellure Liquide // Journal de Physique. – 1971. - v.32, №10.- P.813.
7. Ichikawa T. Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement Amorphous Tellurium Films // Phys.Stat.Solidi (B).- 1973.- v.56, №2.- P.707-715.
8. Цалий В.З. Структура аморфних сплавів системи $\text{Ga}_x\text{Te}_{100-x}$ / В.З. Цалий, Р.Д. Венгреневич, З.П.Цалий, М.О. Стасик. // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 32: Фізика. – Чернівці: ЧДУ, 1998. – С. 118 – 121.
9. Hoyer W., Muller A., Thomas E., Wobst M. X-Ray Diffraction Investigation on Molten In-Te Alloys // Phys. Stat. Sol. (A).- 1982.- v.72, №2.- P.585-592.
10. Полтавцев Ю.Г. Структура ближнего порядка расплавленного и аморфного монокристалла индия / Ю.Г.Полтавцев, В.М. Позднякова // ЖФХ. – 1976. – т. 50, №3. – С. 577 - 579.
11. Цалий В.З. Кристалізація аморфних сплавів системи In-Te / В.З. Цалий // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 133: Фізика. Електроніка. –2002, С. 103-104.
12. Дембовский С.А. Стеклообразование / С.А. Дембовский, Е.А. Чечеткина. - М.: Наука, 1990.-279с.
13. Elliot S.R. Medium-range Order in Amorphous Materials: Documented cases / S.R. Elliot // J.Non-Cryst. Sol., 1987. - v. 97-98. - №1. - P. 159-162.
14. Price D.L. Intermediate-range Order in Glasses and Liquids / D.L.Price, S.C.Moss, R.Reijers, M.L.Saboungi, S. Susman // J. Phys. Condens. Matter, 1989. - v. 1. - № 5. - P. 1005-1008.
15. Малиновский В.К. Неупорядоченные твердые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса / В.К. Малиновский // ФТТ, 1999. - т. 41. - № 5. - С. 805-808.

Summary

Tsalyi V.Z., Dremlyuzhenko S.G., Fochuk P.M.

METASTABLE ORDER IN AMORPHOUS ALLOYS OF In-Te SYSTEM

The amorphous alloys of In - Te system are obtained by melt spinning method and its X-ray analysis is conducted. It is established that the structure of obtained materials has substantial differences from the structure of In, Te and In_2Te_3 in the liquid state. Type and spatial location of structural units depend on an In content. Ordering local areas of 15-20 Å size exist within a few coordinating spheres.

Keywords: the amorphous state, melt spinning method, In - Te system, intermediate order.