ЗДАТНІСТЬ ДО СКЛОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ У СИСТЕМІ Sb–Se

В. М. Рубіш, П. П. Штець, В. В. Рубіш
Ужгородський національний університет, фізичний факультет,
вул.Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна
(Отримано 15 жовтня 2002 р.; в остаточному вигляді — 12 червня 2003 р.)

Досліджено умови одержання та деякі фізико-хемічні й термодинамічні параметри стекол у системі Sb–Se. Розраховано "уявні" енерґії активації в'язкої течії E_η та кристалізації E_{CM}. Установлено, що збільшення вмісту сурми у складі стекол $\mathrm{Sb}_x\mathrm{Se}_{1-x}$ приводить до зростання їхньої кристалізаційної здатности. У межах теорії вільного об'єму на основі отриманих експериментальних даних розраховано енерґію утворення E_h та об'єм V_h мікропорожнин у стеклах. Проаналізовано концентраційні залежності досліджених і розрахованих параметрів стекол $\mathrm{Sb}_x\mathrm{Se}_{1-x}$, зроблено висновки про їхню структуру.

Ключові слова: склоутворення, халькогенідне скло, кристалізація, енерґія активації, структура скла.

PACS number(s): 73.61.Jc

I. ВСТУП

Халькогенідні склоподібні напівпровідники й тонкі плівки на їхній основі широко застосовують у волоконній оптиці [1,2], лазерній, голографічній та електронній літографії [3–6]. Особливо цікаві ці матеріяли в ролі активних середовищ компакт-дисків (CD) та цифрових універсальних дисків (DVD) з можливістю багаторазового перезапису інформації.

На сьогодні для реверсивного фототермічного запису найширше застосовують реакції "аморфний стан I ↔ аморфний стан II" та "кристалічний стан ↔ аморфний стан". Під час першої реакції проходить перерозподіл хемічних зв'язків зі зміною ближнього й середнього атомних порядків аморфного стану. При цьому суттєво змінюються оптичні властивості світлочутливих шарів (пропускання, відбивання, показник заломлення). У цьому плані найбільш вивченими є середовища на основі халькогенідів миш'яку, які мають високу здатність до фотостимульованих структурних перетворень [7,8].

Менш вивченими є оптичні середовища, у яких запис інформації здійснюється за реакцією "кристалічний стан ↔ аморфний стан". У цьому плані певний інтерес становлять халькогенідні некристалічні матеріяли в системі Sb–Se.

При дослідженні областей склоутворення в потрійних системах Sb–Se–Ge [9], Sb–Se–As [10], Sb–Se–I(Br) [11,12] вздовж бінарного розрізу Sb–Se у склоподібному стані були отримані сплави, що містять до 5 ат.% сурми. Використовуючи жорсткі умови загартування розплаву автори [13] отримали стекла $\mathrm{Sb}_x\mathrm{Se}_{1-x}$ із умістом сурми до 15 ат.%. Однак, судячи з результатів термографічних досліджень, сплави з $x > 0.03$ мають фазову неоднорідність. Усі ці дані свідчать про певні труднощі одержання стекол у системі сурма–селен, що пов'язано, очевидно, з високою кристалізаційною здатністю сплавів та існуванням розшарування в ділянці $\mathrm{Sb_2Se_3}$–Se діяграми стану Sb–Se [14].

У нашій статті подано результати досліджень ділянки склоутворення, деяких фізико-хемічних та термодинамічних параметрів стекол у системі сурма–селен, на основі композиційних залежностей яких зроблено висновок про структуру стекол.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для того щоб спрогнозувати утворення стекол у системі Sb–Se, встановити ступінь впливу різних кінетичних і термодинамічних чинників на процес склоутворення, а також визначити умови їх отримання, розраховано критичні швидкості охолодження розплавів Q. Розрахунок проведено з урахуванням неізотермічности процесу кристалізації за методикою, наведеною в [15].

Розрахунок показав, що для отримання стекол $\mathrm{Sb}_x\mathrm{Se}_{1-x}$ потрібно різні швидкості охолодження розплавів. Так, якщо $0.01 \le x \le 0.05$, то величина Q становить ~10–30 К/с. Зі збільшенням умісту сурми у складі сплавів Q значно зростає. Так, для отримання скла $\mathrm{Sb}_{0.10}\mathrm{Se}_{0.90}$ необхідна швидкість охолодження розплаву ~80 К/с, а скла $\mathrm{Sb}_{0.25}\mathrm{Se}_{0.75}$ — ~250 К/с.

Одержання стекол $\mathrm{Sb}_x\mathrm{Se}_{1-x}$ проводили двома етапами. 1. Шляхом сплавлення у вакуумованих (до тиску 133 Па) кварцевих ампулах особливо чистих сурми й селену готували шихту відповідного складу. Температуру гомогенізації розплавів вибирали на 50–70 К вище від температур плавлення (визначених із діяграми стану системи Sb–Se [6]) відповідних сплавів. При цих температурах розплави витримували протягом 5–10 годин. Періодично їх перемішували. Охолоджували в режимі вимкнутої печі. 2. Синтезовану шихту подрібнювали (розмір зерен ~1–3 мм) і розфасовували в спеціяльні тонкостінні кварцеві ампули, які знову вакуумували. Маса наважки становила, залежно від складу, 0.1–4.0 г. Слід відзначити, що при вмісті Sb до 5 ат.% у склоподібному вигляді можна отримати більшу масу речовини

(5–10 г). Подрібнену шихту нагрівали до температур гомогенізації відповідних сплавів. Охолоджувались розплави від температур гомогенізації в холодну воду (для сплавів з $x \leq 0.05$) і переохолоджені сольові розчини (для сплавів з $x > 0.05$). Цим досягали високих швидкостей охолодження розплавів.

Використання цієї методики синтезу дало змогу одержати у склоподібному вигляді сплави Sb_xSe_{1-x} із умістом сурми до 25 ат.%. Рентґенофазовий і мікроструктурний аналізи показали відсутність кристалічних включень в отриманих матеріялах.

Сполуку Sb_2Se_3 у склоподібному стані описаним методом одержати не вдалося. Розрахунок Q показав, що для цього потрібні швидкості охолодження розплаву $\sim 10^3$ K/c. Їх можна досягнути спінінґуванням розплаву або термічним напиленням на холодну підкладку [16,17]. Методом термічного напилення отримано аморфні плівки Sb_2Se_3. Вивчення їхньої структури [17,18] показало, що вони мають подібний ближній порядок зі склоподібними халькогенідами миш'яку (As_2S_3, As_2Se_3). Структура аморфних плівок Sb_2Se_3 побудована, в основному, тригональними пірамідами $SbSe_3$, пов'язаними між собою двічі координованими атомами селену.

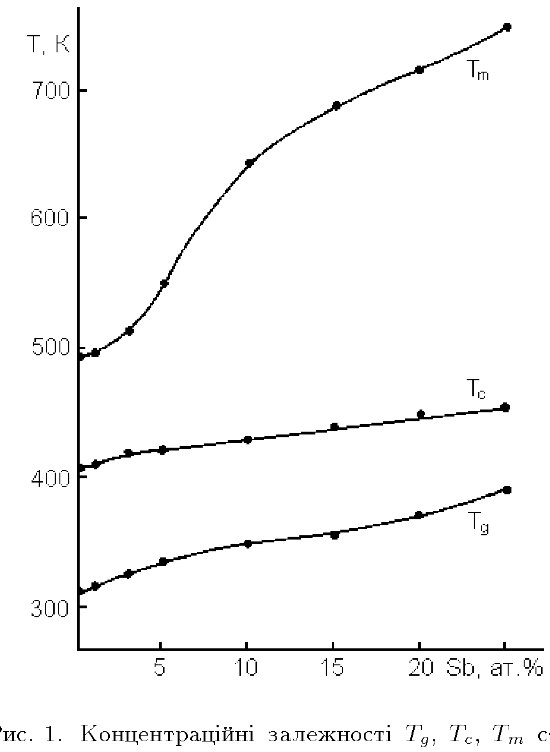

Рис. 1. Концентраційні залежності T_g, T_c, T_m стекол системи Sb–Se

Методом диференціяльно-термічного аналізу (ДТА) досліджено характеристичні температури теплових ефектів T_g (температура склування), T_c (температура кристалізації), T_m (температура плавлення) стекол Sb_xSe_{1-x}, попередньо відпалених при температурах на 10–20 K нижче від T_g відповідних складів. Значення T_g, T_c і T_m, концентраційні залежності яких наведено на рис. 1, виміряні при швидкості нагрівання зразків $q = 5$ K/хв. Точність визначення температур теплових ефектів — $\pm$ 0.5 K. Густину зразків (ρ) визначали методом гідростатичного зважування в толуолі (похибка визначення — 3–5 %), а мікротвердість (H) — методом Вікерса (похибка — 5–10 %). Результати вимірювань ρ і H наведено на рис. 2.

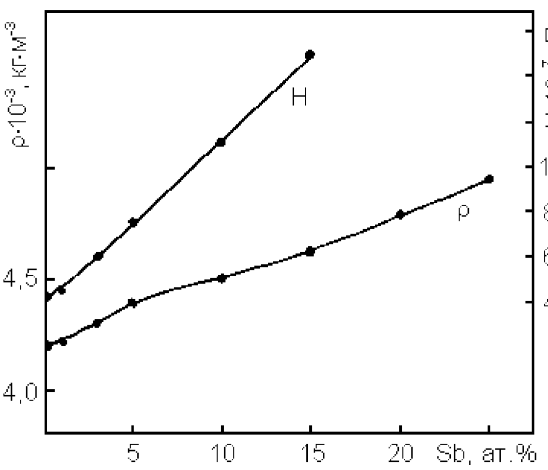

Рис. 2. Концентраційні залежності ρ і H стекол системи Sb–Se.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Тенденція розплавів до склоутворення відображає "силу інерції", яка зберігає склоутворювальний розплав при певних порівнюваних умовах у рідкому стані, уповільнюючи процеси кристалізації. Стабілізуючу роль кінетичних чинників при незмінній структурі у процесі охолодження відіграють температури T_m і T_g. Переходу у склоподібний стан сприяє як зниження рівноважного ліквідусу, так і високі значення T_g, оскільки при цьому можливо скоротити час перебування розплаву в температурному інтервалі утворення кристалічних зародків. Схильність до склоутворення корелює з наведеною температурою склування $T_{\rm gr} = T_g/T_m$ [19].

Згідно з емпіричним правилом, яке сформулював Каузман [20], у склоутворювальних системах у широкому інтервалі температур і для багатьох класів сполук при швидкостях загартування 10–100 K/c параметр $T_{\rm gr} \sim 2/3$. Проведений аналіз значної кількості склоутворювальних сплавів систем із різним характером хемічної взаємодії, будовою і властивостями показує, що більшість легкоотримуваних халькогенідних стекол задовольняє правило Каузмана, хоча для деяких склоутворювачів у системах A–B–C (A — As; B — S, Se, Te; C — I, Br) параметр $T_{\rm gr} \geq 0.67$. Якщо $T_{\rm gr} < 0.57$, то скло можна отримати тільки при досить жорстких умовах загартування (Q повинні сягати значень 10^2–10^3 K/c).

На основі отриманих результатів розрахованј значення $T_{\rm gr}$ стекол Sb_xSe_{1-x}. Із таблиці 1 видно, що з введенням сурми в селен параметр T_{gr} дещо зменшується, а подальше збільшення x (інтервал $0.05 \le x \le 0.10$) приводить до його різкого зменшення. Існує ще один параметр, який увів Груби [20], що характеризує тенденцію сплавів до склування. Він зв'язує температури T_g і T_m з температурою кристалізації T_c в ділянці переохолодженого розплаву:

$$K_G = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c}.$$

Чим більша різниця $T_c - T_g$ і менший температурний інтервал $T_m - T_c$, тим сильніше загальмовані процеси зародкоутворення і кристалізації, а відповідно вища здатність до склоутворення. Розраховані значення параметра K_G стекол Sb_xSe_{1-x} вказані в таблиці 1. Видно, що, як і T_{gr}, він зменшується зі збільшенням умісту Sb у складі стекол (причому суттєві зміни K_G спостерігаються в ділянці складів $x < 0.10$), що свідчить про зниження склоутворювальної або про підвищення кристалізаційної здатности сплавів.

Слід відзначити, що в інтервалі концентрацій 5–15 ат.% Sb фізико-хемічні параметри стекол системи Sb–Se значною мірою залежать від умов синтезу. Так, якщо температура гомогенізації розплаву підвищувалась до 1100–1150 K, значення параметрів ρ, H, T_g, T_c і T_m отриманих склоподібних сплавів значно нижчі, ніж наведені на рис. 1 і 2. Аналогічні результати отримано в [13]. Криві ДТА таких стекол характеризуються наявністю двох-трьох ендотермічних ефектів розмягчення, що свідчить про їхню фазову неоднорідність. Дифузійна перебудова атомів, яка передує виділенню кристалічної фази, починається також при нижчих температурах.

Параметр	x							
	0	0.01	0.03	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
T_{gr}	0.64	0.63	0.62	0.61	0.54	0.53	0.52	0.52
K_G	1.06	1.05	1.02	0.64	0.37	0.34	0.28	0.22

Таблиця 1. Розраховані параметри T_{gr} і K_G стекол Sb_xSe_{1-x}.

Порівнянням кривих ДТА, виміряних при різних швидкостях нагрівання зразків q, встановлено, що T_g і T_c стекол Sb_xSe_{1-x} суттєво залежать від q. На рис. 3 наведено типові для всієї системи Sb–Se криві ДТА скла $Sb_{0.10}Se_{0.90}$ виміряні при $q = 5$, 10, 20 і 30 К/хв. Видно, що зі збільшенням швидкости нагрівання T_g і T_c зсуваються в ділянку вищих температур. Значення T_m практично не залежать від q. Така різниця в залежностях T_g, T_c і T_m зумовлена різною тривалістю цих процесів.

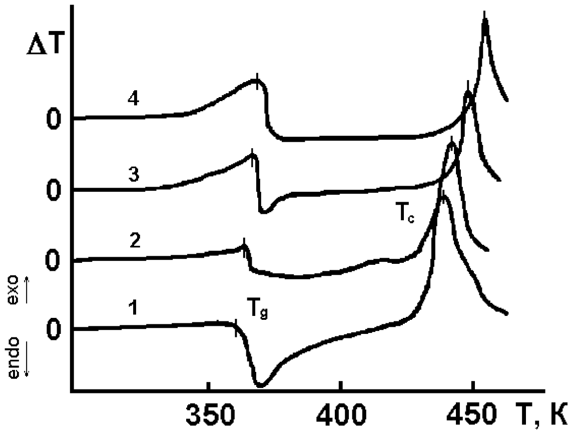

Рис. 3. Криві ДТА скла $Sb_{0.10}Se_{0.90}$ при різних швидкостях нагрівання.

Оскільки кінетичним процесам властива залежність характеристик від швидкости нагрівання, то для певних точок кривих ДТА склоподібних сплавів можна з достатнім наближенням оцінювати "уявні" енерґії активації процесів, які в них проходять [19,21]. Так, визначаючи T_g і T_c при різних q, можна розрахувати, відповідно, енерґію активації в'язкої течії E_η при розм'якшенні та енерґію активації певної стадії кристалізації E_c стекол.

Залежність T_g від q описується виразом [19]

$$q = q_0 \exp(-E\eta/RT_g), \qquad (1)$$

а температура T_M, яка відповідає максимуму ефекту кристалізації на кривій ДТА, — виразом [22]

$$\frac{1}{T_M} = C_M - \frac{R}{E_{CM}} \ln \frac{q}{T_M^2}. \qquad (2)$$

Тут R — газова стала, C_M — константа, яка залежить від складу.

Залежності $\ln q$ від $1/T$ і $1/T_M$ від $\ln(q/T_M^2)$ являють собою прямі, з нахилу яких можна знайти значення енерґій активацій E_η і E_{CM}. Визначене таким способом значення E_η для склоподібного As_2Se_3, наприклад, узгоджується з даними, отриманими іншими методами [19,23]. Значення E_η та E_{CM} стекол Sb_xSe_{1-x}, розраховані за (1) і (2), перебувають у межах 51.2–73.6 кДж/моль і 60.1–104.1 кДж/моль відповідно. Збільшення концентрації сурми у складі стекол супроводжується зростанням енерґії активацій в'язкої течії і зменшенням енерґії активації кристалізації (рис. 4). У ділянці складів $x = 0.05$ спостерігаються певні особливості на композиційних залежностях E_η і E_{CM}, зумовлені перебудовою структури стекол Sb_xSe_{1-x}. Збільшення E_η з ростом x свідчить про зміцнювальну дію сурми на склоутворювальний селеновий каркас. Це підтверджується зростанням ρ і H з підвищенням концентрації Sb у складі стекол.

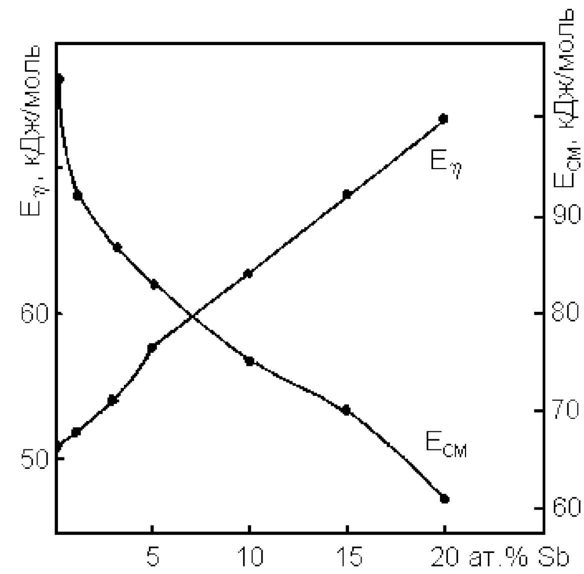

Рис. 4. Концентраційні залежності E_η і E_{CM} стекол системи Sb–Se.

Згідно з концепцією флуктуаційного вільного об'єму [24,25] зв'язність (жорсткість) сітки скла пов'язана з наявністю в її об'ємі значної кількости мікропорожнин ("дірок") атомних або молекулярних розмірів, які характеризуються об'ємом V_h та енерґією утворення E_h. Аналіз експериментальних даних (деформації, теплового розширення, ущільнення під тиском) для силікатних стекол показує [25], що процеси утворення й міґрації мікропорожнин зв'язані, в основному, з деформацією сітки скла в результаті теплових флуктуацій. Енерґію утворення й об'єм "дірок" можна оцінити з відомих співвідношень [25,26]:

$$E_h = 3kT_g, \tag{3}$$

$$V_h = 3kT_g/H, \tag{4}$$

де k — стала Больцмана, H — мікротвердість. Композиційні залежності розрахованих значень V_h і E_h стекол Sb_xSe_{1-x} наведені на рис. 5. Об'єм "дірок" у досліджуваних матеріялах у декілька разів більший від об'єму мікропорожнин у силікатних стеклах (4–8 Å^3) [25], що свідчить про меншу зв'язність сітки стекол Sb_xSe_{1-x}. Як видно з рис. 5, значення V_h і E_h стекол системи сурма–селен змінюються зі зміною складу в ширших межах, ніж у випадку силікатних чи боратних стекол, які характеризуються тривимірною сітчастою структурою. Це свідчить, очевидно, про суттєвішу перебудову сітки стекол Sb_xSe_{1-x} при введенні сурми в селен і збільшенні її кількости в їхньому складі.

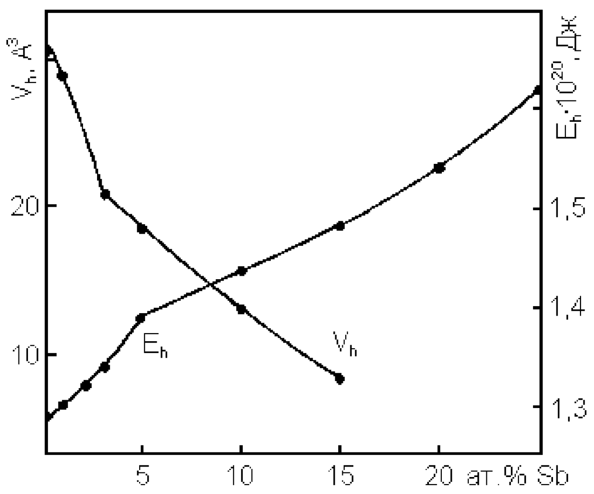

Рис. 5. Концентраційні залежності E_h і V_h стекол системи Sb–Se.

Інтерпретацію композиційних залежностей досліджених і розрахованих параметрів стекол системи Sb–Se можна дати на основі механізму входження сурми у склоподібний селеновий каркас, який базується на особливостях структури аморфного селену.

Існує декілька моделей структури склоподібного селену. Однак найбільш прийнятною є модель "розупорядкованого ланцюга" [18,27,28], згідно з якою матриця склоподібного Se характеризується нереґулярною послідовністю цис- і трансконфіґурацій. Інакше кажучи, одна молекула може містити як елементи кілець (Se_8), так і елементи спіралевидних ланцюгів (Se_n). Суттєвим чинником, який впливає на структуру склоподібного селену, є квазімолекулярні дефекти і пари зі змінною валентністю [29], концентрацію яких у Se можна порівняти з концентрацією молекул і вона може досягати величини 10^{24}–10^{26} м$^{-3}$. Тому утворення міжмолекулярних зв'язок Se_3^+ суттєво впливає на структуру матеріялу. Крім того, у розплаві селену міститься значна кількість молекул Se_8. При охолодженні можливий розрив цих структурних одиниць з утворенням конфіґурацій, які відповідають фраґментам ланцюгів.

При введенні сурми наявні в розплаві селену обривки ланцюгів і кілець зв'язуються зі сурмою, утворюючи структурні угрупування $SbSe_{3/2}$. Суттєва в цьому процесі і роль міжмолекулярних зв'язок Se_3^+. Зі збільшенням умісту Sb у складі стекол Sb_xSe_{1-x} відбувається перехід від переважно ланцюгової структури селену до випадкової двовимірної сітчастої структури на основі структурних угрупувань $SbSe_{3/2}$. Цей перехід супроводжується зменшенням E_η і V_h і збільшенням E_{CM} і E_h. Зменшення нахилу концентраційних залежностей цих величин при вмісті Sb більше 5 ат.% пов'язане, очевидно, із укороченням довжини селенових ланцюгів, які зв'язують тригональні піраміди $SbSe_3$, у сітці стекол Sb_xSe_{1-x}. Хід концентраційних залежностей E_η, E_{CM}, V_h, E_h, а також ρ і H дає змогу припустити статистичний характер розподілу структурних угрупувань $SbSe_{3/2}$ у матриці стекол.

IV. ВИСНОВКИ

Розрахунок показав, що для одержання стекол у системі Sb–Se потрібні швидкості охолодження розплавів ∼10–300 K/c. Ділянка стійких стекол у вказаній системі лежить в інтервалі концентрацій 0–25 ат.% Sb. Зі збільшенням умісту сурми у складі сплавів здатність до склоутворення в системі Sb–Se зменшується.

Значення розрахованих "уявних" енерґії активації в'язкої течії E_η та кристалізації E_{CM}, енерґія утворення E_h та об'єм V_h мікропорожнин у стеклах Sb_xSe_{1-x}, а також хід їх композиційних залежностей свідчать про зміцнювальну дію сурми на склоутворювальний селеновий каркас. При введенні сурми наявні в розплаві селену обривки ланцюгів і кілець зв'язуються зі сурмою, утворюючи структурні угрупування $SbSe_{3/2}$. Зі збільшенням умісту Sb у складі стекол Sb_xSe_{1-x} відбувається перехід від переважно ланцюгової структури селену до випадкової двовимірної сітчастої структури на основі структурних угрупувань $SbSe_{3/2}$.

[1] J. L. Adam, J. Non-Cryst. Solids **287**, 401 (2001).
[2] I. D. Aggarwal, J. S. Sangera, J. Optoelectron. Adv. Mater. **4**, 665 (2002).
[3] С. А. Костюкевич, П. Е. Шепелявий, Н. Л. Москаленко, Е. Ф. Венгер, С. В. Свечников, В. В. Петров, А. А. Крючин, С. М. Шанойло, Реєстрація, зберігання і обробка даних **3**, 5 (2001).
[4] A. V. Stronsky, M. Vlcek, J. Optoelectron. & Adv. Mater. **4**, 699 (2002).
[5] G. F. Zhou, Mater. Sci. Eng. A **304**–**306**, 73 (2001).
[6] T. Ohta, M. Birukawa, N. Yamada, K. Hirao, J. Magn. Magn. Mater. **242**–**245**, 108 (2002).
[7] Д. Г. Семак, В. М. Різак, І. М. Різак, *Фототермоструктурні перетворення халькогенідів* (Закарпаття, Ужгород, 1999).
[8] В. М. Різак, І. М. Різак, Д. Г. Семак, *Функціональні халькогенідні напівпровідники* (Закарпаття, Ужгород, 2001).
[9] R. W. Haisty, H. Krebs, J. Non-Cryst. Solids **1**, 399 (1969).
[10] Г. М. Орлова, О. З. Расина, Н. П. Кривенкова, Журн. прикл. хим. **47**, 510 (1974).
[11] О. В. Химинец, И. Д. Туряница, В. С. Герасименко, В. В. Химинец, Физ. хим. стекла **2**, 500 (1976).
[12] О. В. Химинец, В. С. Герасименко, В. В. Химинец, И. Д. Туряница, Электронная техника. Материалы. **7**, 91 (1977).
[13] M. M. El-Zaidia, A. El-Shafi, A. A. Ammar, M. Abo-Ghazala, Thermochim. Acta. **116**, 35 (1987).
[14] Г. Г. Господинов, А. С. Пашинкин, Изв. Акад. Наук СССР, неорг. мат. **8**, 1848 (1972).
[15] P. P. Shtets, V. V. Rubish, V. I. Malesh, V. M. Rubish, D. G. Semak, J. Optoelectron. Adv. Mater. **4**, 159 (2002).
[16] L. Cervinka, A. Hruby, J. Non-Cryst. Solids **48**, 231 (231).
[17] Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, Кристаллография **19**, 668 (1974).
[18] В. П. Захаров, В. С. Герасименко, *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии* (Наукова думка, Київ, 1976).
[19] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).
[20] U. Hruby, L. Stourač, Czech. J. Phys. **24**, 1132 (1974).
[21] Я. Шестак, *Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ* (Мир, Москва, 1987).
[22] М. Б. Усвицкий, Изв. Акад. Наук СССР, неорг. мат. **5**, 1589 (1969).
[23] С. В. Немилов, Г. Г. Петровский, Журн. прикл. хим. **36**, 977 (1963).
[24] Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Изд. Акад. Наук СССР, Москва–Ленинград, 1945).
[25] Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев, *Физические свойства неупорядоченных структур* (Наука, Новосибирск, 1982).
[26] Д. С. Сандитов, Журн. физ. химии **47**, 2231 (1973).
[27] G. Lucovsky, in *The Physics of Selenium and Tellurium*, edited by E. Gerlach, P. Grosse, (Springer-Series in Solid-State Science 13, Springer-Verlag, 1979), p. 178.
[28] G. Lucovsky, E. L. Gallener, J. Non-Cryst. Solids **35**–**36**, 1209 (1980).
[29] A. Popov, I. Geller, A. Karalunets, N. Ipatova, J. Non-Cryst. Solids **35**–**36**, 871 (1980).

ЗДАТНІСТЬ ДО СКЛОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ У СИСТЕМІ Sb–Se

GLASS-FORMATION ABILITY AND PROPERTIES OF GLASSES IN Sb–Se SYSTEM

V. M. Rubish, P. P. Shtets, V. V. Rubish
Uzhgorod National University, Physical Faculty,
46 Pidgirna Str., Uzhgorod, UA-88000, Ukraine

Preparation conditions and some physico-chemical and thermodynamic parameters of glasses in Sb–Se system have been studied. The “imaginary” activation energies of viscous flow E_η and crystallization E_{CM} have been calculated. The increase in the content of stibium in the composition of $\mathrm{Sb}_x\mathrm{Se}_{1-x}$ glasses has been established to result in the increase of their crystallization ability. Within the free volume theory based on the experimental data obtained the void formation energy E_h and the void volume V_h in glasses have been calculated. Cincentrational dependences of the studied and calculated parameters of $\mathrm{Sb}_x\mathrm{Se}_{1-x}$ glasses have been analyzed. Some conclusions about their structure have been made.