

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМ. ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису.

ПОДОЛБІНЧУК Станіслав Вікторович

ФОРМУВАННЯ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ СТРУКТУРИ  
АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Si-Te

01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:  
доктор фізико-математичних  
наук, професор  
Венгреневич Р. Д.

Чернівці, 1994

УМОВНО НА



АВ 31.078

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Чернівецькому державному університеті ім. Юрія Федьковича.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор Венгреневич Роман Дмитрович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор Елонський Іван Васильович

доктор фізико-математичних наук, професор Савицький Андрій Васильович

Провідна організація: Запорізький державний університет

Захист відбудеться "25" листопада 1994р. о 15 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради ДУВВ.16.01 Чернівецького державного університету ім. Юрія Федьковича.

Адреса: 274012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Чернівецького державного університету ( вул. Лесі Українки, 23).

Автореферат розісланий "18" жовтня 1994р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

Курганецький М. В.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Множина аморфних речовин і склоутворюючих систем суттєво зросла як за рахунок включення до неї аморфних металевих сплавів, так і завдяки великому класу склоподібних\* матеріалів з ковалентним типом зв'язку, і в першу чергу - халькогенідних стекел. Використання методу спінінгування розплаву для їх отримання дало змогу не тільки розширити межі аморфізації вже відомих склоутворюючих систем, але й виявити нові класи аморфних напівпровідників з хімічним впорядкуванням, які можуть стати аналогами проміжних кристалічних фаз.

Система Si-Te в багатьох випадках є базовою при виробництві багатокомпонентних халькогенідних стекел, які широко використовуються в лазерній техніці, інфрачервоній фур'є-спектроскопії а також в якості перемикачів та оптичних елементів з високою роздільною здатністю. Використання великої кількості хімічних елементів в якості легуючих домішок при виробництві багатокомпонентних халькогенідних стекел дало змогу значно розширити спектр їх експлуатаційних характеристик. Більш глибоке розуміння процесу аморфізації (кристалізації) цих матеріалів може стати реальним поштовхом для їх якісно нового застосування.

В зв'язку з цим вивчення закономірностей формування

\* надалі терміни "аморфний" і "склоподібний" будуть вживатись як синоніми слова "некристалічний"

структури, термічних та електричних властивостей аморфних сплавів на основі Si-Te в широкому інтервалі концентрацій, включаючи область хімічного впорядкування, є актуальним завданням сьогодення.

Ступінь дослідженості тематики дисертації.

В літературі до цього часу існують певні розбіжності відносно особливостей будови діаграми стану Si-Te. Зокрема, це відноситься до складу і температури плавлення евтектики та до існування (чи не існування) певних проміжних сполук.

Для аморфізації сплавів Si-Te, включно з потрібними на їх основі, використовувались в основному методи (splat-cooling, гартування ампул в воду, розсіл або рідкий азот), які характеризуються порівняно невисокою швидкістю охолодження ( $\sim 10^2 - 10^5 \text{ K/s}$ ). Навіть при впровадженні останнім часом цілого ряду вдосконалень область аморфізації в цій системі суттєво розширити не вдалось (10-28 ат. % Si). Тому закономірності формування структури, термічна стабільність, електрофізичні властивості аморфних сплавів на основі Si-Te вивчені недостатньо.

Враховуючи всі ці аспекти, сформульована мета роботи і основні задачі, які ставились в процесі її виконання.

Мета роботи. Дослідження закономірностей формування структури, термічної стабільності, кінетики кристалізації та електрофізичних властивостей аморфних сплавів на основі Si-Te, одержаних методом спінінгування розплаву.

Основні завдання наукового дослідження:

- вивчення особливостей метастабільної кристалізації сплавів в системі Si-Te в заданих інтервалах концентрацій;
- вдосконалення методу спінінгування розплаву для отри-

мання аморфних сплавів Si-Te і потрійних некрystalічних сплавів на їх основі:

- встановлення концентраційної залежності температур кристалізації ( $T_{x1}$  і  $T_{x2}$ ) досліджуваних халькогенідних стекл;

- вивчення особливостей хімічного впорядкування в об'ємних некрystalічних сплавах Si-Te;

- встановлення концентраційної залежності електропровідності аморфних сплавів Si-Te в широкому інтервалі температур;

- дослідження кінетики кристалізації подвійних аморфних сплавів Si-Te і потрійних склоподібних сплавів на їх основі.

#### На захист виносяться:

1. Закономірності кристалізації аморфних сплавів Si-Te і потрійних некрystalічних сплавів на їх основі в процесі неперервного нагріву та ізотермічної витримки.

2. Закономірності хімічного впорядкування в склоподібних сплавах Si-Te.

3. Особливості метастабільної кристалізації в системі Si-Te.

4. Особливості концентраційної залежності електропровідності та коефіцієнта термо-е.р.с. аморфних сплавів Si-Te.

Теоретична і практична цінність дослідження. Встановлені закономірності аморфізації досліджуваних сплавів Si-Te дозволять значно полегшити пошук оптимальних технологічних параметрів для отримання методом спінінгування розплаву інших халькогенідних стекл. Це може стати основою для розробки нових методів одержання склоподібних матеріалів.

Досліджені закономірності формування структури і особли-

вості термічної стабільності та електропровідності аморфних сплавів Si-Te, виключаючи хімічно впорядковані сполуки, дозволяють поглибити існуючі уявлення про фізичні властивості та особливості структурних перетворень, що мають місце в склоподібних матеріалах з ковалентним типом зв'язку.

Встановлений для потрібних некристалічних сплавів Si-Bi-Te і Si-Sb-Te з постійним співвідношенням двох компонентів лінійний характер коїцентраційної залежності температури кристалізації  $T_{x1}$  може стати основою для розробки багатокомпонентних склоподібних матеріалів з новим спектром фізичних властивостей.

Визначені склади, на яких в системі Si-Te реалізується хімічне впорядкування (20 і 33,3 ат. % Si).

Наукова новизна. Методами термічного та металографічного аналізу уточнено склад евтектики в системі Si-Te (16 ат. % Si). Підтверджена можливість існування сполуки  $k\text{-Si}_2\text{Te}_3$  у вигляді двох модифікацій - ромбоєдричної і гексагональної.

Використовуючи метод спінювання розплаву розширені області аморфізації сплавів в системах Si-Te (8-33,3 ат. % Si) і Si-Sb-Te (до 17 ат. % Sb) та вперше отримані об'ємні стекла в системі Si-Bi-Te (до 9 ат. % Bi).

Методами термічного та рентгенофазового аналізу вивчені закономірності формування структури та особливості кінетики кристалізації аморфних сплавів Si-Te в широкому інтервалі коїцентрацій в умовах їх неперераного нагріву та ізотермічної витримки. Показано, що процес кристалізації, за виключенням зразків з 20 і 33,3 ат. % Si, протікає в дві стадії, характеризуєчись відповідними температурами  $T_{x1}$  і  $T_{x2}$ . Температура першого екзопіку лінійно залежить від

складу сплавів. Температура другого екзопіку для зразків з вмістом кремнію менше 20 ат. % від складу сплавів не залежить. Показано, що характер кристалізації аморфних сплавів Si-Te залежить від концентрації компонентів.

На основі численних аномалій фізико-хімічних властивостей встановлено, що хімічне впорядкування в системі Si-Te реалізується на складі 20 ат. % Si з утворенням хімічно впорядкованої сполуки  $\alpha$ -SiTe<sub>4</sub>. Подібні аномалії характерні і для сплаву з 33,3 ат. % Si. Це може бути підтвердженням можливості існування хімічного впорядкування на цьому складі з утворенням хімічно впорядкованої сполуки  $\alpha$ -SiTe<sub>2</sub>.

Резистивним двоохлодовим методом досліджений характер поведінки електропровідності аморфних сплавів Si-Te в широкому інтервалі концентрацій і температур. Показано існування локальних мінімумів електропровідності на складах, що відповідають хімічно впорядкованим сполукам.

Вперше встановлено, що концентраційна залежність температури кристалізації першого екзопіку T<sub>x1</sub> потрібних аморфних сплавів Si-Bi-Te та Si-Sb-Te з постійним співвідношенням двох компонентів (Si і Bi чи Si і Sb) носить лінійний характер.

#### Рівень реалізації, впровадження наукових розробок.

Розроблена та вдосконалена методика одержання аморфних сплавів Si-Te методом сплінування розплаву використовується при проведенні фундаментальних наукових досліджень з проблем нерівноважної кристалізації в Чернівецькому, Дніпропетровському та Запорізькому держуніверситетах. Одержані на основі Si-Te багачкомпонентні аморфні сплави знаходяться на стадії випробувань з метою подальшого застосування в ІЧ-тех-

ніці. Встановлені закономірності формування та стабільності структури в умовах високих швидкостей охолодження використовуються при викладанні спецкурсів в процесі підготовки спеціалістів відповідного профілю в Чернівецькому, Дніпропетровському, Ужгородському та Запорізькому держуніверситетах.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались і обговорювались на таких конференціях і симпозиумах:

1. III Всесоюзна конференція "Матеріалознавство калкогенідних напівпровідників", Чернівці, 1991р.

2. IV Всесоюзна конференція "Проблеми дослідження структури аморфних матеріалів", Іжевськ, 1992р.

3. Симпозиум "Фізико-механічні властивості металевих і неметалевих стекл", Іжевськ, 1992р.

4. IV Міжнародна конференція "Фізика та технологія тонких плівок", Івано-Франківськ, 1993р.

5. I Українська конференція "Структура та фізичні властивості неупорядкованих систем", Львів, 1993р.

Публікації. Матеріал дисертації опублікований в десяти роботах. Список статей наведений в кінці автореферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти глав, загального обговорення, основних результатів і висновків та списку літератури. Загальний об'єм роботи - 198 сторінок, включаючи 57 рисунків і 17 таблиць. Список літератури, надрукований на 17 сторінках, включає 181 найменування.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист.

Дисертантом отримані подвійні та потрійні аморфні сплави на основі Si-Te в широких інтервалах концентрацій. Досліджа-

ні термічна стабільність, кінетика кристалізації, мікро-структура та електрофізичні властивості як швидкогозагартованих, так і вихідних сплавів на основі Si-Te. Проведена статистична обробка та здійснені систематизація і узагальнення отриманих результатів. Участь в науково-практичних конференціях, підготовка та оформлення статей, тез доповідей.

Характеристика методології, методу дослідження предмету і об'єкта.

Використовуючи методології фізики твердого тіла, в роботі були проведені експериментальні дослідження по вивченню закономірностей формування структури і стабільності аморфних сплавів на основі Si-Te. Аморфізація арааків здійснювалась методом спінювання розплаву. Дослідження сплавів проводилось з використанням термічного, рентген-дифрактометричного, електронграфічного, резистивного двозондового методів та мікроструктурного аналізу.

### ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтована актуальність вибраної теми, сформульовані мета і основні завдання роботи, її наукова новизна, практична цінність дослідження, представлені положення, що виносяться на захист та відомості про апробацію.

В першій главі зроблений короткий огляд літературних даних про закономірності утворення та особливості структури аморфних напівпровідників. Приведені основні моделі, які описують процес формування скла. Викладені сучасні уявлення про фактори і критерії склоутворення. Розглянуті сучасні методи отримання, фізико-хімічні властивості та область засто-

сування аморфних халькогенідних напівпровідників.

В другій главі описані методи одержання та подальшого дослідження сплавів на основі Si-Te.

Аморфізація зразків здійснювалась методом спінювання розплаву, модифікованим для одержання скловидних халькогенідів. Термічну поведінку зразків та характер їх кристалізації вивчали за допомогою диференціально-термічного аналізу. Енергію активації кристалізації  $E_a$  визначали методом Кісінджера по зміщенню температури  $T_x$  в залежності від швидкості нагріву  $V$ . Аналіз фасового складу досліджуваних зразків здійснювався рентген-дифрактометричним методом за допомогою дифрактометрів ДРОН-3М і ДРОН-2,0. Електроннографічний аналіз проводився на електроннографі ЕР-100М. Шліфи для мікроструктурного аналізу виготовлялись шляхом механічної поліровки з подальшим травленням. Визначення величини електропровідності на постійному струмі як вихідних, так і аморфних сплавів проводилось з використанням двооксидного методу.

В третій главі приведені експериментальні результати дослідження вихідних сплавів системи Si-Te та обговорені деякі особливості їх аморфізації.

За допомогою методу ДТА встановлено, що навіть при відносно повільному охолодженні сплави  $Si_xTe_{1-x}$  схильні до переохолодження в досить широкому інтервалі концентрацій ( $x=0,1-0,33$ ). Його максимум, що складає  $\Delta T=135K$ , припадає на склад  $x=0,16$ . Присутня в більшості вихідних зразків аморфна фаза після відпаду зберігається лише в сплаві вказаної концентрації. Останні дві обставини можуть бути підтвердженням евтектичного складу ( $x=0,16$ ), оскільки в околі нього спостерігається максимальна тенденція до склоутворення.

На основі даних металографії показано, що всі зразки з вмістом Si від  $x=0,1$  до  $x=0,2$  мають квазіевтектичну структуру. Крім того, процес плавлення сплавів  $Si_xTe_{1-x}$  в інтервалі концентрацій від  $x=0,15$  до  $x=0,2$  відбувається так, як плавиться евтектика - в одну стадію. Це означає, що в системі Si-Te можливе формування квазіевтектичних структур в досить широкому інтервалі концентрацій. Показано, що в залежності від швидкості охолодження і умов кристалізації замість рівноважної гексагональної фази  $Si_2Te_3$ , може утворюватись її ромбодрична модифікація з параметрами  $a=2,55 \text{ \AA}$  і  $\alpha=93^\circ$ .

Застосування методу спінтингування розплаву дозволило значно розширити межі аморфізації в системі Si-Te від  $x=0,06$  до  $x=0,33$ . Аморфні зразки одержували у вигляді стрічки шириною 5-6мм і товщиною 20-40мкм, довжина якої лімітувалась величиною завантаження вихідного сплаву в кварцеву ампулу. Швидкість охолодження складала  $\sim 10^5-10^6 \text{ K/s}$ . Полеження двох галб, максимуми яких  $2\theta$  складають  $27^\circ$  і  $48^\circ$  в Si- $K_\alpha$ -випромінюванні, не залежать від складу сплавів. Можливо, це обумовлено збереженням в склоподібному стані переважно ковалентного типу зв'язку, доля якого складає 96%.

Дослідження аморфних сплавів  $Si_xTe_{1-x}$  методом ДТА показало, що за виключенням двох концентрацій ( $x=0,2$  і  $x=0,33$ ), процес їх кристалізації протікає в дві стадії, характеризується двома екзотермічними піками. Якої-небудь кореляції між наявністю двох галб на дифрактограмах і двох піків на кривих ДТА встановити не вдалося, оскільки навіть на складах  $x=0,2$  і  $x=0,33$ , де спостерігається кристалізація в одну стадію, також присутні два галб. Крім того, переведення сплавів Si-Te в аморфний стан значно підвищує їх корозійну стій-

кість.

В четвертій главі приведені експериментальні результати дослідження хімічного впорядкування в системі Si-Te.

Встановлено, що залежність температури кристалізації першого екзопіку  $T_{x1}$  від концентрації  $x$  аморфних сплавів  $Si_xTe_{1-x}$  в інтервалі від  $x=0,06$  до  $x=0,33$  носить лінійний характер. Її екстраполяція на нульову концентрацію Si ( $x=0$ ) для даної швидкості нагріву дозволяє визначити температуру кристалізації чистого телуру або сплавів з невисоким вмістом кремнію, які методом спінінгування розплаву в аморфний стан не переводяться. Згідно з результатами наших досліджень  $T_{x1}$  для телуру складає  $\sim 315,6\text{K}$ , що досить точно узгоджується з даними, одержаними при дослідженні інших телуридних систем. Температура другого екзопіку  $T_{x2}$  при  $x < 0,2$  від концентрації сплавів практично не залежить і в межах похибки експерименту складає  $\sim 552\text{K}$ . Аналіз концентраційної залежності енергії активації кристалізації показав, що крива, яка пов'язується з кристалізацією телуру, проходить через максимум при  $x=0,2$ .

Одержані результати можуть бути пояснені з точки зору моделі з хімічно впорядкованою сіткою, в рамках якої двох-стадійний процес кристалізації пов'язується з гетерофазністю структури, наявністю в ній двох аморфних фаз з різним ближнім порядком і різними температурами кристалізації  $T_{x1}$  і  $T_{x2}$ . Враховуючи характер концентраційної залежності  $T_{x1}$ , хімічне впорядкування в системі Si-Te може бути реалізоване на складі  $x=0,2$  з утворенням хімічно впорядкованої ополуки  $\alpha\text{-SiTe}_4$ .

Результати кінетики кристалізації показали, що процес перетворення сплавів з  $x > 0,2$  і  $x < 0,2$  помітно відрізняється один від одного. В сплавах з  $x < 0,2$  при температурі  $T_{x1}$  з

аморфної матриці виділяється кристалічний телур. Лінії другої фази, що виділяється при температурі  $T_{x2}$ , вкладаються в ромбоєдричну ґратку  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ . Присутність в структурі  $\kappa$ -кристалізованих сплавів  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$  в вигляді двох кристалічних модифікацій (ромбоєдричній і гексагональній), очевидно, пов'язана з різними механізмами його виділення з аморфної матриці або з неточністю діаграми стану Si-Te, оскільки в вихідних сплавах спостерігається аналогічна картина.

На початку кристалізації аморфного сплаву з  $x=0,2$  аморфна матриця перетворюється в твердий розчин кремнію в телурі. Із збільшенням часу витримки або температури твердий розчин, який формується в гексагональній сингонії, розпадається на  $\kappa$ -Te і ромбоєдричний  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ .

В аморфних сплавах з  $0,2 < x < 0,33$  при температурі першого екзопіку з аморфної матриці також виділяється твердий розчин Si в Te, проте ступінь пересичення кремнію в ньому помітно менший. При температурі другого екзопіку має місце виділення дріб деформованого  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ , відомої гексагональної модифікації. Кристалізація аморфного сплаву з  $x=0,33$  характеризується одночасним виділенням  $\kappa$ -Te і гексагонального  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ .

Дослідження електричних властивостей сплавів Si-Te показало, що переведення їх в аморфний стан зменшує величину електропровідності  $\sigma$  в середньому на 1-2 порядки. Встановлено, що при температурі першого екзопіку спостерігається різке зростання  $\sigma$ . Одержана при різних температурах концентраційна залежність  $\ln \sigma$  аморфних сплавів  $\text{Si}_x\text{Te}_{1-x}$  виявила існування локального мінімуму на складі  $x=0,2$  в усьому досліджуваному інтервалі: (від 78K до 373K), а при низьких температурах - тенденцію до утворення другого мінімуму на складі

$x=0,33$ . Слід також відзначити існування локального мінімуму коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$  при  $x=0,2$ .

Таким чином, аналіз одержаних результатів показує, що на складі  $x=0,2$  спостерігаються численні аномалії: максимум приведеної температури  $T_{кр}$  і енергії активації кристалізації, утворення пересиченого твердого розчину кремнію в телури, зміна типу морфології структури, локальний мінімум електропровідності  $\sigma$  і коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$ , максимум енергії активації електропровідності. Цей же склад є граничним для існування (чи не існування) ромбоєдричного  $\kappa$ - $Si_3Te_5$ .

Отже, можна зробити висновок про те, що кристалізація аморфних сплавів при  $x=0,2$  в одну стадію не пов'язана з швидкістю гартування та іншими технологічними особливостями експерименту, а обумовлена більш глибокими змінами структури. Тому, враховуючи можливість зміни координаційного числа телуру, приведені численні аномалії можна пояснити утворенням хімічно впорядкованої сполуки  $\alpha$ - $Si_3Te_4$ .

Одностадійний процес кристалізації спостерігається також і на складі  $x=0,33$ . Слід відзначити, що цей сплав є крайньою межею аморфізації в системі  $Si-Te$  і, природньо, що характер кристалізації аморфних сплавів з  $x>0,33$  поки що не відомий. Проте в рамках моделі з хімічно впорядкованою сіткою цей склад відповідає правилу 8-N для звичайного ковалентного зв'язку. З пониженням температури на ньому спостерігається тенденція до утворення другого мінімуму на кривих електропровідності. Крім того, температура перетворення аморфного сплаву з  $x=0,33$ , яка складає  $\sim 708K$ , перевищує температуру плавлення евтектики на рівноважній діаграмі стану  $Si-Te$ . Останній феномен може бути пояснений лише існуванням хіміч-

ного впорядкування на складі  $x=0,33$  з утворенням  $a\text{-Si}_3\text{Te}_2$ , хоча, безумовно, цей висновок вимагає додаткових досліджень.

В п'ятій главі розглянуті особливості аморфізації сплавів потрійних систем на основі Si-Te.

Використовуючи метод спінювання розплаву, вдалося значно розширити область аморфізації в системі Si-Sb-Te (до 17 ат. % Sb) і вперше одержати аморфні стекла в системі Si-Bi-Te (до 9 ат. % Bi). Положення двох присутніх на рентгенограмах гало не залежать від складу сплавів. Можливо, і у випадку потрійних систем цей факт можна пояснити збереженням в склоподібному стані переважно ковалентного типу зв'язку.

Результати термічного аналізу потрійних аморфних сплавів вказують на складний характер їх кристалізації. Криві нагріву ДТА містять 2-3 екзопіки при різних температурах. І все ж вдалося підмітити дві загальні закономірності. По-перше, криві ДТА нагріву аморфних зразків з вмістом телуру більше 80 ат. % містять, як правило, 2 піки. По-друге, в усіх сплавах з вмістом вісмуту більше 3 ат. %, незалежно від концентрації Si і Te, температура другого піку  $T_{x2}$  залишається незмінною і в межах похибки експерименту складає  $\sim 512\text{K}$ .

Тому для встановлення характеру концентраційної залежності температури кристалізації першого піку  $T_{x1}$  від концентрації  $x$  для аморфних сплавів Si-Bi-Te і Si-Sb-Te необхідно, щоб співвідношення між вмістом двох компонентів (Si і Bi чи Si і Sb) дорівнювало сталому числу  $n$ . В цьому випадку концентраційна залежність  $T_{x1}$  носить лінійний характер. Визначена шляхом екстраполяції температура кристалізації чистого телуру в аморфному стані складає  $\sim 316\text{K}$ , що добре угадується з даними попередніх досліджень. В той же час

якої-небудь кореляції між  $T_{x1}$  і  $x$  для сплавів з постійним вмістом одного з компонентів встановити не вдалось.

Результати кінетики кристалізації аморфних сплавів Si-Sb-Te і Si-Bi-Te вказують на їх порівняно низьку термічну стійкість. Багачиним в усіх досліджуваних зразках є виділення при температурі першого екзопіку  $T_{x1}$  кристалічного Te. Дослідження електричних властивостей аморфних сплавів вказаних потрійних систем показали, що присутність Sb і Bi збільшує величину  $\sigma$  в середньому на 2-3 порядки.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Показана можливість формування квазіевтектичних структур в системі Si-Te в широкому інтервалі концентрацій, що є наслідком схильності сплавів в околі евтектики до значного переохолодження. Орієнтовний склад евтектики припадає на концентрацію 16 ат. % Si.

2. Встановлено, що в структурі як вихідник, так і підданих ізотермічній витримці аморфних сплавів  $Si_xTe_{1-x}$  існування  $k-Si_2Te_3$  можливе у вигляді двох модифікацій: ромбоєдричний і гексагональний, причому ромбоєдричний  $k-Si_2Te_3$  виявлено лише в сплавах з  $x < 0,2$ .

3. Використання методу спінінгування розплаву, модифікуваного для одержання скловидних халькогенідів, дозволило значно розширити область аморфізації в системах Si-Te (від 6 до 33,3 ат. % Si) і Si-Sb-Te (до 17 ат. % Sb) та вперше одержати об'ємні аморфні сплави в системі Si-Bi-Te (до 9 ат. % Bi). Дифрактограми всіх аморфних сплавів характеризуються

двома чітко вираженими гало, максимума яких  $2\Theta$ , що складають  $27^\circ$  і  $48^\circ$  в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -випромінюванні, не залежать від складу сплавів.

4. Дослідження фізико-хімічних властивостей аморфних сплавів Si-Te показало, що на складі  $x=0,2$  спостерігаються їх аномалії, а саме: максимум приведеної температури кристалізації та енергії активації кристалізації, мінімум коефіцієнта термо-е.р.с., локальний мінімум електропровідності в широкому інтервалі температур (78K-373K), зміна типу морфології мікроструктури, можливість існування в сплавах з  $x < 0,2$  ромбоєдричного  $\kappa\text{-Si}_2\text{Te}_3$ . Подібні аномалії спостерігаються і в аморфного сплаву з  $x=0,33$ : тенденція до утворення мінімуму електропровідності при зниженні температури, максимальна термічна стабільність, переважання температури кристалізації над температурою плавлення рівноважної евтектики.

5. Виявлені аномалії фізико-хімічних властивостей для аморфного сплаву з  $x=0,2$  пов'язуються з можливістю хімічного впорядкування в системі Si-Te на цьому складі, і відповідно - з утворенням хімічно впорядкованої сполуки  $\alpha\text{-SiTe}_4$ . Процес кристалізації  $\alpha\text{-SiTe}_4$  протікає в одну стадію при температурі 552K і проходить шляхом утворення твердого розчину кремнію в телурі, який потім розпадається на  $\kappa\text{-Te}$  і ромбоєдричний  $\kappa\text{-Si}_2\text{Te}_3$ .

6. Можливість хімічного впорядкування на складі з  $x=0,33$ , з утворенням хімічно впорядкованої сполуки  $\alpha\text{-SiTe}_2$ , пояснюється не тільки аномалією фізичних властивостей, але й реалізацією на цьому складі звичайного ковалентного типу зв'язку, що відповідає правилу 8-N. Процес кристалізації  $\alpha\text{-SiTe}_2$  протікає в одну стадію при температурі 709K з одно-

часним виділенням  $\kappa$ -Te і гексагонального  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ .

7. Рентген-дифрактометричні дослідження аморфних сплавів Si-Te показали, що їх кінетика кристалізації залежить від складу. В сплавах з  $x < 0,2$  при температурі першого екаспіку  $T_{x1}$  з аморфної матриці виділяється  $\kappa$ -Te. Лінії другої фази, що виділяється при  $T_{x2}$ , вкладаються в ромбоєдричну ґратку  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ . В сплавах з  $0,2 < x < 0,33$  ступінь пересичення кремнію в телурі зменшується, а другою фазою, що виділяється при  $T_{x2}$ , є гексагональний  $\kappa$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ .

8. Встановлено, що концентраційна залежність температури кристалізації першого екаспіку  $T_{x1}$  потрібних аморфних сплавів Si-Bi-Te і Si-Sb-Te з постійним співвідношенням двох компонентів (кремнію і вісмуту чи кремнію і сурми) носить лінійний характер. Її екстраполяція на нульовий склад домішок дозволяє визначити температуру кристалізації базового елемента в аморфному стані.

По темі дисертації опубліковані такі роботи:

1. Венгреневич Р. Д., Лопатник И. А., Стасик М. О., Подолянчук С. В., Ткачева С. Д. Формирование структуры и кристаллизация химически упорядоченных аморфных сплавов Te-Ge // Физика и химия стекла, 1994, т. 20, №2. - С. 163-170.

2. Венгреневич Р. Д., Лопатник И. О., Подолянчук С. В., Стасик М. О. Отримання та кристалізація аморфних сплавів потрібної системи Si-Te-Bi // УФЖ, 1994. - Т. 39, №7. - С. 853-855.

3. Vengrenovich R. D., Podolyanchuk S. V., Lopatniuk I. A., Stasik M. O. and Tkachova S. D. The preparation of amorphous  $\text{Si}_x\text{Te}_{1-x}$  alloys and their crystallization // J. Non-Crystalline Solids, 1994, V. 171. - P. 243-248.

Podolyanchuk S. V. Formation and stability of amorphous alloys based on Si-Te.

Thesis for a Candidate of Physics and Mathematics in 01.04.07 - Solid-State Physics, Chernivtsi State University, Chernivtsi, 1994.

Ten papers submitted for consideration present results of our research into regularities of the formation and stability of the structure of amorphous alloys based on Si-Te that are obtained by melt-spinning. The chemical order in amorphous Si-Te alloys was observed to take place in compositions from 20 and 33,3 at.% Si. The compositional dependence of the temperature of crystallization of triple amorphous alloys based on Si-Te with a constant correlation between two components was proved to be of a linear character.

Подольнячук С. В. Формирование и стабильность структуры аморфных сплавов на основе Si-Te.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Черновицкий госуниверситет, Черновцы, 1994.

Защищается 10 научных работ, которые содержат результаты исследований закономерностей формирования и стабильности структуры аморфных сплавов на основе Si-Te, полученных методом спиннингования расплава. Установлено, что химическое упорядочение в аморфных сплавах Si-Te реализуется на составах с 20 и 33,3 ат.% Si. Показано, что концентрационная зависимость температуры кристаллизации тройных аморфных сплавов на основе Si-Te с постоянным соотношением двух компонентов носит линейный характер.

Ключові слова:

склоподібний, спінінгування, хімічне впорядкування.

454508

АВ 31.078

Підписано до друку 12.10.1994 р. Формат 60x84 1/16. Умовн. друк.  
арк. 1,0. Зап. № 597. Тираж 100 прим. Відділ поліграфії Чернівець-  
кого ЦНТЕІ. 274000, м. Чернівці, вул. Університетська, 23.