

УДК 539.231

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФИЗАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Zn—Sb

О. И. Баркалов, И. Т. Белаиш, А. И. Большаков,  
Е. Г. Понятовский

Методом сканирующей калориметрии исследован процесс аморфизации и последующей кристаллизации  $\delta$ -фазы высокого давления ( $Zn_{43}Sb_{57}$  ат. %), термически устойчивой в метастабильном состоянии при атмосферном давлении и температуре жидкого азота. Аморфизация  $\delta$ -фазы происходит при нагреве в интервале температур 170—290 К и идет с выделением тепла  $450 \pm 50$  кал/г·атом с энергией активации  $6.6 \pm \pm 0.5$  ккал/г·атом. Процесс аморфизации не контролируется объемной диффузией. Переход аморфного сплава в равновесное кристаллическое состояние происходит в интервале температур 420—500 К с выделением тепла  $1600 \pm 150$  кал/г·атом.

Под действием высокого давления фазовая  $T$ — $C$  диаграмма системы цинк—сурьма изменяется существенным образом. Исходные полупроводниковые соединения  $ZnSb$ ,  $Zn_4Sb_3$ ,  $Zn_3Sb_2$  распадаются, и при давлении  $P \approx 63$  кбар образуется новая металлическая  $\delta$ -фаза [1, 2]. Используя метод «закалки под давлением» [3, 4], можно получить  $\delta$ -фазу в метастабильном состоянии при атмосферном давлении и температуре жидкого азота [2]. Эта фаза имеет ромбически искаженную гексагональную структуру (параметры орторомбической псевдоячейки:  $a=2.82$  Å,  $b=3.25$  Å,  $c=5.05$  Å при  $T=90$  К), соответствует составу  $\approx 55 \div 60$  ат. % Sb и является сверхпроводником с критической температурой  $T_c=6.7$  К [2]. При медленном нагреве до комнатной температуры закаленная  $\delta$ -фаза спонтанно переходит в аморфное состояние, которое неопределенно долго (больше года) устойчиво при комнатной температуре. Переход аморфных сплавов в исходное равновесное кристаллическое состояние происходит после 2-часового отжига при  $T \approx 480$  К [2].

Спонтанная аморфизация при нагреве закаленной фазы высокого давления была впервые обнаружена в системах Zn—Sb и Cd—Sb [2, 3], а затем в системе Al—Ge [4]. Аморфное состояние, по-видимому, является характерной ступенью процессов распада закаленных фаз высокого давления в двойных системах В-элементов.

В настоящей работе при атмосферном давлении проведено изучение процессов аморфизации и последующей кристаллизации закаленной  $\delta$ -фазы системы Zn—Sb с целью определения температурных интервалов превращений, величин тепловых эффектов и энергий их активации.

Для измерений были выбраны сплавы двух составов:  $Zn_{50}Sb_{50}$  и  $Zn_{43}Sb_{57}$ . Первый сплав однофазен при нормальных условиях и является полупроводником со сложной орторомбической структурой [5], а второй сплав переходит в однофазное состояние при высоком давлении ( $\delta$ -фаза).

# 1. Приготовление образцов и методика экспериментов

Необходимые количества цинка и сурьмы чистоты 99.999 % сплавляли при температуре 1100 К в вакуумированных кварцевых ампулах и закаливали в воде. Из полученных цилиндрических слитков на электроискровом станке вырезали образцы диаметром 7 и высотой 2—5 мм. Поверхность образцов шлифовали и промывали этиловым спиртом. Термобарическую обработку проводили в квазигидростатической ячейке высокого давления [6], помещаемой в профилированные наковальни типа «тороид». Параметры обработки:  $P=85 \pm 4$  кбар,  $T=620 \pm 10$  К,  $\tau=1.5$  ч; среда, передающая давление, — тефлон. После такого синтеза, не снижая давления, камеру охлаждали до температуры  $\approx 90$  К и только затем разгружали. Подробности методики закалок приведены в [7]. В дальнейшем образцы между измерениями хранили в жидком азоте.

Фазовый состав образцов определяли рентгенографически в низкотемпературной приставке к дифрактометру ДРОН-2.0 [8]. Съемку дебаеграмм проводили фотометодом с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения при  $T=100$  К. Образцы помещали в приставку без нагрева.

Калориметрические измерения в интервале температур 77—300 К проводили в дифференциальном сканирующем калориметре, описанном в [9].

Скорость нагрева 0.5 К/мин, масса образца 3—4 г. Образцы загружали в рабочую камеру калориметра без нагрева выше 77 К.

Для измерений при температуре выше комнатной использовали калориметр ДСМ-2М. Скорость нагрева 4 К/мин, масса образца 50—100 мг.

## 2. Результаты

**Аморфизация.** Калориметрические кривые нагрева «закаленных» сплавов  $\text{Zn}_{50}\text{Sb}_{50}$ ,  $\text{Zn}_{43}\text{Sb}_{57}$  приведены на рис. 1. Интегральные величины тепловых эффектов превращений даны в таблице. Из рис. 1 видно, что в температурном интервале 170—290 К наблюдается тепловыделение, сопровождающее процесс аморфизации, который, согласно данным рентгеновского фазового анализа, происходит в этом температурном интервале. Начальные участки кривых — зависимость мощности тепловыделения от температуры — хорошо спрямляются в аррениусовских координатах (см. вставку на рис. 1), что позволило определить энергию активации процесса аморфизации. Она оказалась равной  $6.6 \pm 0.5$  ккал/г·атом.

Рис. 1. Зависимость мощности тепловыделения от температуры. Аморфизация закаленных сплавов цинк—сурьма.

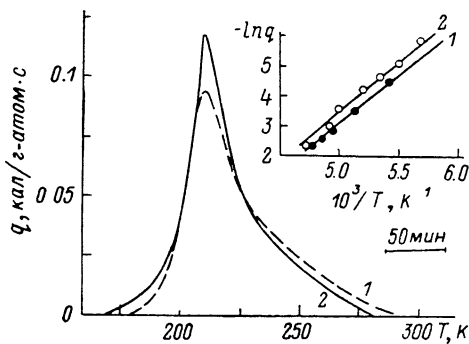
1 —  $\text{Zn}_{50}\text{Sb}_{50}$ , 2 —  $\text{Zn}_{43}\text{Sb}_{57}$ .

**Кристаллизация.** Аморфные образцы кристаллизуются с заметной скоростью лишь при температурах свыше 420 К (см. рис. 2 и таблицу). Обращает на себя внимание наличие двух максимумов на кривой кристаллизации сплава  $\text{Zn}_{43}\text{Sb}_{57}$ . Были проведены промежуточные закалки (температура закалки указана стрелкой на рис. 3, скорость охлаждения

Тепловые эффекты закаленных сплавов цинк—сурьма

Состав сплава, ат. %	Тепловой эффект аморфизации, кал/г·атом	Тепловой эффект кристаллизации, кал/г·атом
$\text{Zn}_{50}\text{Sb}_{50}$	$440 \pm 50$	$1400 \pm 150$
$\text{Zn}_{43}\text{Sb}_{57}$	$450 \pm 50$	$1600 \pm 150$

Примечание. Приведены результаты, усредненные по трем измерениям на каждом составе.



60—70 К/мин). На рентгенограммах закаленных образцов присутствуют линии равновесной фазы ZnSb, однако нет линий избыточной сурьмы. Можно предположить, что сначала происходит кристаллизация фазы ZnSb. Избыточная сурьма при этом находится в рентгеноаморфном состоянии, кристаллизуется же она при более высокой температуре.

### 3. Обсуждение результатов

Итак, аморфизация метастабильной  $\delta$ -фазы высокого давления состава  $Zn_{43}Sb_{57}$  происходит при весьма низкой температуре (рис. 1), что можно объяснить малой величиной энергии активации этого превращения, которая составляет  $6.6 \pm 0.5$  ккал/г·атом. Она значительно меньше энергии активации самодиффузии в цинке ( $23.0 \pm 0.1$  ккал/моль при 240—418 °C) и сурьме ( $48.0 \pm 0.5$  ккал/моль при 500—630 °C) [10]. Это позволяет сделать вывод, что процесс спонтанной аморфизации не контролируется объемной диффузией.

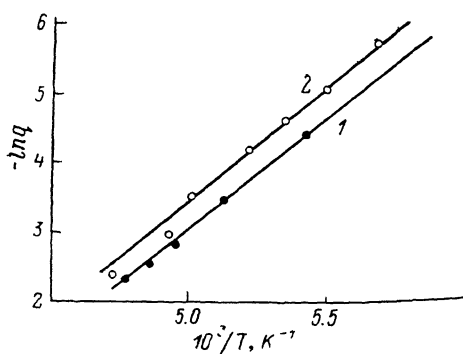


Рис. 2. Зависимость мощности тепловыделения от температуры. Кристаллизация аморфных сплавов цинк—сурьма.

1 —  $Zn_{50}Sb_{50}$ , 2 —  $Zn_{43}Sb_{57}$ .

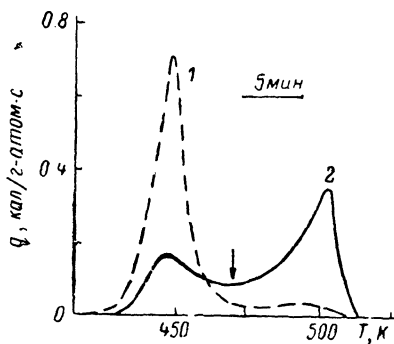


Рис. 3.

Довольно высокая термическая устойчивость аморфного состояния (вплоть до температуры  $\sim 420$  K) определяется тем, что для кристаллизации сплавов обоих составов необходимо диффузионное перераспределение компонентов. Так, в сплаве состава  $Zn_{43}Sb_{57}$  при переходе в равновесное двухфазное состояние  $ZnSb + Sb$  должна выделяться избыточная сурьма, а сплав  $Zn_{50}Sb_{50}$ , наоборот, из метастабильного двухфазного состояния с избыточным цинком должен перейти в однофазное стехиометрическое соединение ZnSb. Энергия активации кристаллизации (оценка по начальным участкам кривых рис. 2) обоих сплавов лежит в пределах 60—70 ккал/г·атом и по порядку величины близка к энергии активации диффузии в полупроводниках [11].

Важно отметить, что при аморфизации  $\delta$ -фазы идет выделение тепла (см. таблицу), причем величина теплового эффекта сравнима с теплотами плавлений компонентов. Значительный тепловой эффект процесса аморфизации можно объяснить тем, что происходит изменение типа межатомной связи: аморфное вещество является полупроводником [3]. Поэтому выделяющееся при образовании ковалентных связей тепло компенсирует затраты энергии на разрушение металлической решетки  $\delta$ -фазы.

Авторы выражают благодарность В. А. Завьяловой за помощь в проведении рентгенографических экспериментов.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Ponyatovskii E. G., Belash I. T. High Temp.—High Press., 1977, vol. 9, N 6, p. 645—650.
- [2] Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И. ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1788—1793.

- [3] *Belash I. T., Ponyatovskii E. G.* High Temp.—High Press., 1977, vol. 9, N 6, p. 651—655.
- [4] *Баркалов О. И., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г.* ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 1975—1978.
- [5] *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962, с. 1483.
- [6] *Антонова Т. Е., Белаш И. Т., Иващенко С. А.* Сб. «Физика и техника высоких давлений». Киев: Наукова думка, 1981, в. 5, с. 85—88.
- [7] *Дегтярева В. Ф., Иващенко С. А., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И.* ФТТ, 1978, т. 20, № 2, с. 412—417.
- [8] *Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г.* ФТТ, 1982, т. 24, № 9, с. 2672—2681.
- [9] *Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.* Высокомолек. соед. (А), 1980, т. 22, № 4, с. 723—738.
- [10] *Смитлз К. Дж.* Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
- [11] *Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина.* М.: Атомиздат, 1976, с. 1008.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
25 марта 1988 г.