

ДИСПЕРСНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Санько Е.В.,

научный руководитель доцент, кандидат химических наук Спектор Ю.Е.

Сибирский федеральный университет

Потребность в композиционных материалах стимулировала разработку способов их получения и, в частности, метода направленной кристаллизации. Направленная кристаллизация эвтектических сплавов является одним из перспективных способов изготовления композиционных материалов. При этом методе отпадает необходимость в промежуточных стадиях приготовления материалов, и облегчаются проблемы физико-химической совместимости матрицы и наполнителя.

Электрофизические и металлические свойства эвтектических слитков определяются их структурой и свойствами фаз. Дисперсность эвтектических композиций зависит от условий кристаллизации и от влияния легирующих элементов. Однако физико-химические закономерности поведения легирующих элементов и влияния условий кристаллизации на свойства полупроводниковых эвтектических композиций практически не изучены, что затрудняет и ограничивает поиск и получение сплавов с заданными свойствами.

Физико-химические свойства эвтектических сплавов зависят не только от свойств образующих фаз, но и от структуры слитков. Поэтому исследовали влияние вида и концентрации легирующих примесей и скорости кристаллизации на структуру эвтектических слитков.

Изучены физико-химические условия, определяющие закономерности чередования фаз в эвтектических сплавах $GaSb - Ge$, $YnSb - Ge$, $Ge - GaAs$, $GaAs - Si$ и $PbSe - PbCl_2$. В системе $PbSe - PbCl_2$ значения λ контролировали под микроскопом непосредственно в ходе зонной плавки.

Полученные зависимости описываются уравнением вида:

$$\lg \lambda = \lg A - n \lg v \quad (1)$$

где v - скорость кристаллизации

Используя критерий стационарного роста, Тиллер, Джексон и Чалмерс теоретически обосновали зависимость периода чередования фаз от скорости кристаллизации. Джексон и Чалмерс предложили зависимость:

$$\vartheta \lambda^2 = \frac{32 \gamma_{\alpha\beta} T_y D}{m(1-K) C_E \Lambda} \quad (2)$$

Где $\gamma_{\alpha\beta}$ - удельная межфазная энергия, m - наклон линий ликвидуса, Λ - теплота кристаллизации.

Экспериментальные исследования кристаллизации ряда металлических сплавов показали постоянство произведения $\vartheta \lambda^2$. Однако, имеется целый ряд эвтектических сплавов, для которых эта зависимость не соблюдается. Визуальный контроль $PbSe - PbCl_2$ и исследования полупроводниковых эвтектических слитков показали, что произведение $\vartheta \lambda^2$ увеличивается с ростом скорости кристаллизации. Поэтому вывод уравнения (2) был уточнен и исправлен. При этом учитывали переохлаждение при зародышеобразовании

эвтектических сплавов отдельно для каждой фазы. Полагали, что период чередования фаз связан с радиусом зародыша соотношением $z = A\lambda$, а не равен ему. Изменение коэффициентов распределения со скоростью кристаллизации учитывали по уравнению Бартона-Прима-Слихтера, вводя равновесные коэффициенты распределения K_{012} и K_{021} . Образующихся перед фронтом кристаллизации диффузионный слой δ считали пропорциональным λ ,

$$\delta = \beta\lambda.$$

Используя модель Джексона и Чалмерса, и учитывая проведенный выше анализ, мы получим уравнение:

$$\vartheta\lambda^2 = \frac{1,5\gamma_{12}T_E\left[1 + \frac{K_{021}}{1 - K_{021}} \exp\left(\frac{\vartheta\lambda}{2D}\right)\right]}{A\lambda B A_1 C_2 E m_2 \cos\frac{\theta}{2} \left[\frac{360}{\pi(180-\theta)} - \frac{1}{2} \cos\frac{\theta}{2}\right]} \quad (3)$$

Где θ - средний угол смачивания твердых фаз расплавом, B - коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (3) следует, что в общем случае $\vartheta\lambda^2$ не постоянно, и увеличение произведения $\vartheta\lambda^2$ с ростом скорости кристаллизации на исследуемых эвтектических слитках определяются уменьшением удельной межфазной энергии и ростом отношения D/B .

Расчет удельной межфазной энергии, выполненный в предположении $\theta = 0$, для эвтектики $GaSb - Ge$, $YnSb - Ge$, $GaAs - Si$ показал, что $\gamma \sim (70-320) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Эти значения соответствуют литературным данным, полученными другими способами.

Условлено, что легирующие примеси и скорость кристаллизации изменяют дисперсность микроструктуры направленно кристаллизованных эвтектических слитков. Показано, что период чередования фаз исследованных эвтектических сплавов находящихся в пределах 2,8 – 11 мкм и уменьшается с ростом скорости кристаллизации и концентрации примеси в 1,8 – 2,1 раза. Установлено, что в эвтектических сплавах произведение $\vartheta\lambda^2$ не постоянно, а увеличивается с ростом скорости кристаллизации. Анализ модифицированного нами уравнения Джексона – Чалмерса показал, что возрастание произведения $\vartheta\lambda^2$ с ростом скорости кристаллизации определяется уменьшением межфазной энергии и ростом коэффициента диффузии.