ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 663-669

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 663-669

PACS: 61.43.FS; 61.82.FK

ISSN 1729-4428

І.М. Ліщинський[1], І.Г.Кабан[2], В. Гоєр[2]

Калориметрія аморфних сплавів As-Te

[1]*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: igorlim@pu.if.ua*
[2]*Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, D-09107 Chemnitz, Germany*

За допомогою диференційного скануючого калориметра визначено температури переходу в скло і температури кристалізації аморфних халькогенідів As_xTe_{100-x} (x = 20, 34, 40, 50, 60 ат.%). Оцінено енергію активації процесу переходу в скло для сполук $As_{40}Te_{60}$, $As_{50}Te_{50}$, $As_{60}Te_{40}$ використовуючи формулу Кісінджера.

Ключові слова: аморфні халькогеніди, As-Te, диференційна скануюча калориметрія, енергія активації.

Стаття поступила до редакції 03.08.2006; прийнята до друку 15.09.2006.

Вступ

Аморфні халькогенідні сполуки є цікавими об'єктами досліджень, оскільки, завдяки таким своїм властивостям, як висока прозорість в інфрачервоній області спектру, надіонна провідність, зміни оптичних характеристик при фазових переходах [1,2], багато з них широко застосовуються в інфрачервоній оптиці, лазерних технологіях, системах копіювання, сучасних пристроях оптичного зберігання даних, скловолоконних оптичних системах передачі даних. Завдяки наявності в деяких халькогенідних аморфних сполуках (наприклад, в Ge-Sb-Te, As-Te-Ag) переходу метал-напівпровідник, їх можна використати в дешевих пристроях збереження даних нового покоління, які б не вимагали постійного живлення [3, 4].

Хоча, на даний момент фізико-хімічним властивостям аморфних халькогенідів присвячено досить багато публікацій у світовій науковій періодиці, а також пристрої на їх основі випускаються у промислових масштабах, проте вплив структурних змін у цих матеріалах на зміну їх фізичних властивостей недостатньо вивчені.

Метою даної роботи є отримання аморфних халькогенідних сполук на основі As-Te різного стехіометричного складу, дослідження в них термодинаміки процесів переходу з аморфного в кристалічний стан, а також зв'язку між їх структурою і температурою переходу в скло.

I. Експериментальні методи

Аморфні сполуки As-Te, отримані згідно фазових діаграм [5], при сплавлянні відповідних кількостей вихідних матеріалів напівпровідникового ступеня чистоти в кварцових ампулах, екстрагованих до 10^{-3} мм.рт.ст., з витримкою, при температурі 1150 К в спеціальних печах. Для забезпечення гомогенності матеріалу проводилося активне перемішування компонентів протягом чотирьох годин при температурі 1000 К.

Аморфізація матеріалу відбувалася при охолодженні ампул у крижаній воді або рідкому азоті, в залежності від здатності до переходу в скло. Критерієм аморфності сплавів були: відсутність мікровключень і неоднорідностей при огляді сколів зразків на мікроскопі, відсутність ліній на дебаєграмах, дифузний характер розсіювання х-променів.

Фазові переходи і температури переходу в склоподібний стан (температури остекленіння) досліджувалися за допомогою диференційного скануючого калориметра NETZSCH DSC 404 (з точністю ±0,5 К), за відомими методиками [7]. Калориметричні вимірювання проводилися на порошкоподібних зразках масами ~20 мг в

атмосфері аргону, при змінах температури 40 – 250 ^{0}C. Температурні і енергетичні калібрування калориметра проводилися при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Pb, Al, Cu з відомими точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

II. Результати та їх обговорення

Термограми сплавів As-Te знімалися при швидкості нагрівання 20 К/хв. Деякі з них, показані на рис. 1. В таблиці 1 наведено температури переходу в аморфний стан T_g, визначені за допомогою програмного комплексу NETZSCH.

З результатів дослідження (таб. 1, рис. 2) видно, що в сполуках As-Te температура переходу в скло зростає при збільшенні вмісту миш'яку в сплаві, що, можливо, феноменологічно пояснюється, згідно теорії нерівноважних процесів Адама-Гіббса [8, 9]. Можна припустити, що, оскільки, згідно з результатами роботи [10], в аморфних сплавах As-Te спостерігається суттєве структурне розу порядкування, яке стає більш

Таблиця 1

Температури переходу в скло T_g і кристалізації T_c для сполук As_xTe_{100-x} різного складу.

Сполука	T_g, ^{0}C	T_c, ^{0}C
$As_{20}Te_{80}$	102,7	143,5
$As_{34}Te_{76}$	115,6	150,7
$As_{40}Te_{60}$	122,7	159,6
$As_{50}Te_{50}$	151,5	203,2
$As_{60}Te_{40}$	175,5	264,7

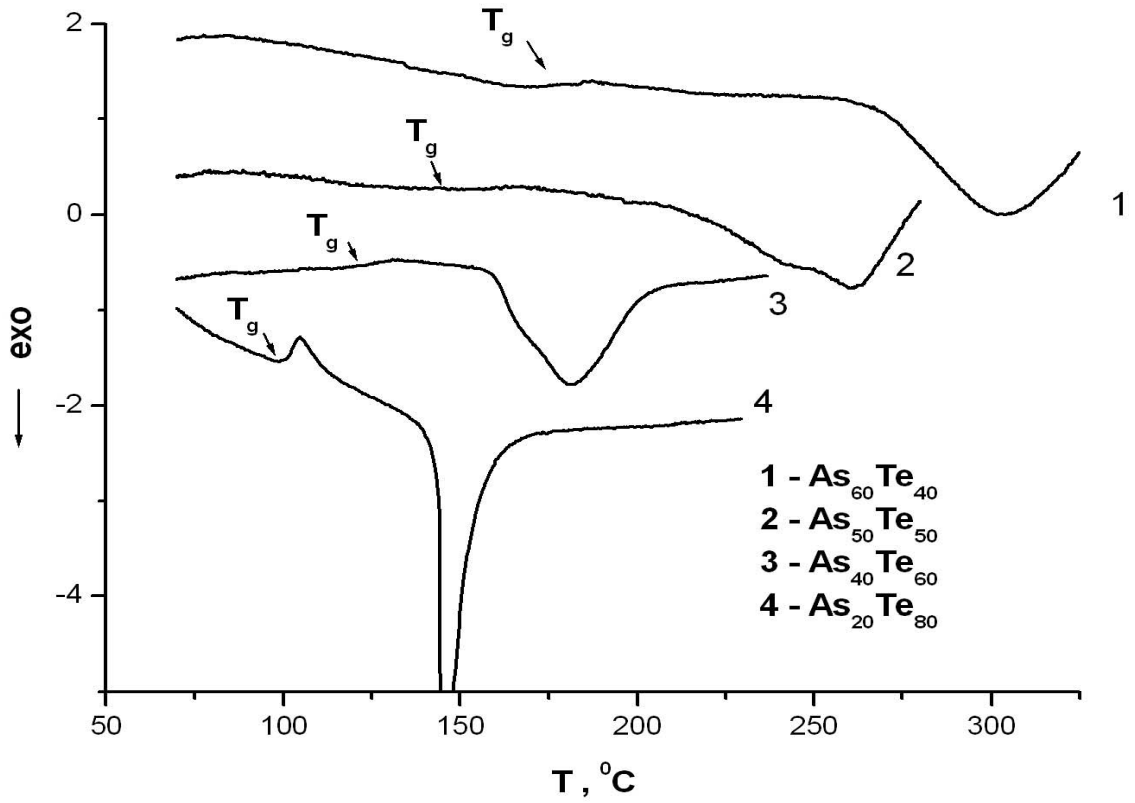

Рис. 1. Термограми As_xTe_{100-x} різного стехіометричного складу, отримані при швидкості нагрівання 20 К/хв. (Криві зсунуті по осі ординат для зручності читання рисунка).

помітним при збільшенні вмісту As, то це в цілому

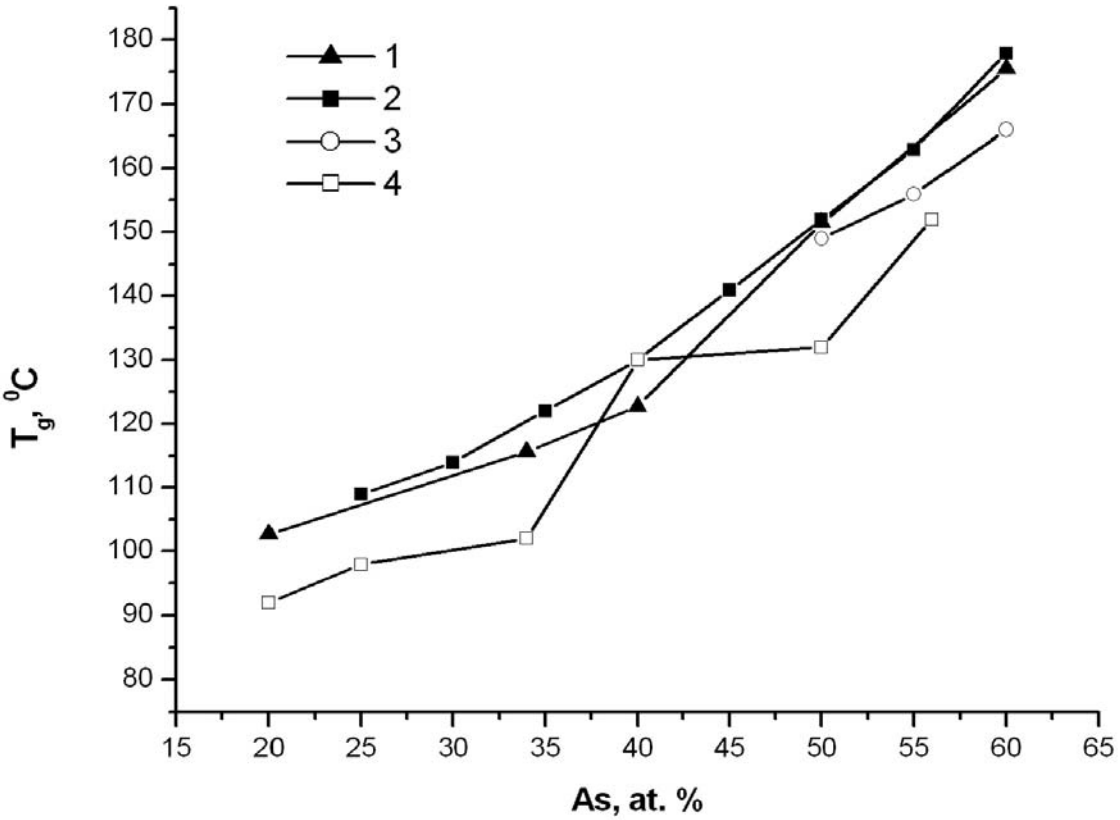

Рис. 2. Залежність температури переходу в скло для As_xTe_{100-x} від вмісту миш'яку. 1 – експериментальні дані отримані нами, 2 – дані роботи [10], 3 – дані роботи [6], 4 – [2].

приводить до зміни ентропії системи в сторону збільшення.

Для якісного аналітичного опису залежності часу релаксації при переході в скло можна використати формулу Вогеля-Фулчера-Таммана [9]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \qquad (1)$$

де T_0 характерна для конкретного сплаву температура (як правило на практиці на 30-50 К нижча температури переходу в скло T_g), B - параметр, який зменшується при збільшенні

Таблиця 2

Температури переходу в скло для сполук As_xTe_{100-x} за даними робіт [1,6,10].

Сполука	T_g, ^{0}C	Посилання
$As_{25}Te_{75}$	90	[1]
$As_{45}Te_{55}$	123	[1]
$As_{50}Te_{50}$	149	[6]
$As_{55}Te_{45}$	156	[6]
$As_{60}Te_{40}$	166	[6]
$As_{25}Te_{75}$	109	[10]
$As_{30}Te_{70}$	114	[10]
$As_{35}Te_{65}$	122	[10]
$As_{40}Te_{60}$	130	[10]
$As_{45}Te_{55}$	141	[10]
$As_{50}Te_{50}$	152	[10]
$As_{55}Te_{45}$	163	[10]
$As_{60}Te_{40}$	178	[10]

ентропії системи. Якщо вважати час релаксації незмінним в ході експерименту, то T_0, а отже і T_g, повинна зростати при збільшенні вмісту миш'яку, що і спостерігається на практиці як у нашому дослідженні, так і в роботах [1, 6].

Аналіз робіт різних авторів звертає увагу на деякі особливості росту температури переходу в склоподібний стан від вмісту миш'яку (табл. 2, рис.2).

Так автори [10, 11] подають монотонний ріст T_g, а з [1, 6] видно, що температура остекленіння має різні тенденції росту при різних концентраціях миш'яку, а саме, до і після 40 – 50 ат. % As. Результати нашого експерименту теж дають різні тенденції росту, причому ріст T_g після 50 ат. %

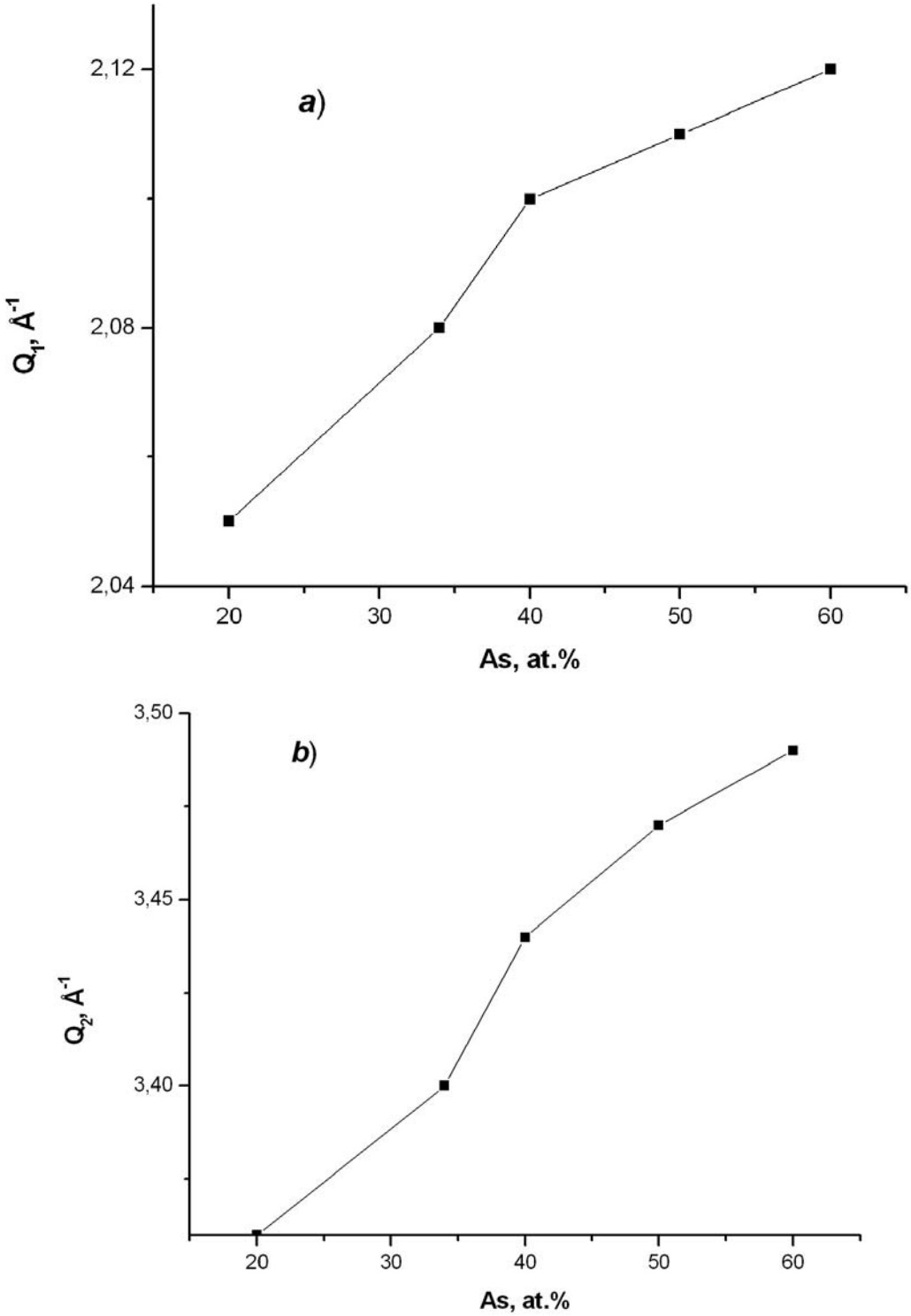

Рис. 3. Залежність положення першого Q_1 (a), і другого Q_2 (b) максимумів на структурному факторі аморфних сполук As_xTe_{100-x} від вмісту миш'яку [12].

Таблиця 3

Температури та енергії активації переходу в скло для сполук As_xTe_{100-x}.

Зразок	Швидкість нагрівання, К/хв	T_g, ^{0}C	E_a, Дж/моль
$As_{40}Te_{60}$	10 20 30	116,2 122,7 127,7	115,5 ± 9,6
$As_{50}Te_{50}$	10 20 30	149,2 151,5 160,4	152,9 ± 72,8
$As_{60}Te_{40}$	10 20 30	170,6 175,5 177,4	253,8 ± 26,9

миш'яку практично співпадає з даними робіт [6, 11]. Такий хід температури переходу в склоподібний стан можливо пояснюється перевагою в сплаві телуру, який як відомо є досить нестабільним у аморфному стані і має температуру остекленіння порядку кімнатної [1].

Нелінійна зміна залежності T_g від складу сполуки, узгоджується також з залежністю положення першого і другого максимумів на структурному факторі від вмісту миш'яку (рис. 3) [12], де також спостерігається перегин при 40 ат. % As.

Зроблено спробу знайти відповідність між вмістом миш'яку вище 40 ат. % і температурою переходу в склоподібний стан (Рис. 4.) За результатами експерименту, отримано емпіричну формулу

$$T(^0C)=(16,12\pm0,81)+(2,70\pm0,36)\cdot x(\text{ат.}\%) \quad (2)$$

залежності температури переходу в скло від кількості миш'яку в сплаві (рис. 4). Вираз із схожими коефіцієнтами

$$T(^0C)=(5,70\pm0,40)+(2,72\pm0,59)\cdot x(\text{ат.}\%) \quad (3)$$

можна, також, отримати із результатів робіт [1, 6] (таб. 2). Співпадіння результатів, а також аналіз стандартних відхилень свідчить, можливо, про застосовність обраного підходу, при вмісті миш'яку більше як 40 ат. % рис. 4.

Залежність температури переходу в скло та кристалізації для зразків з різним вмістом As при різних швидкостях нагрівання подано в таб. 3. За даними експерименту, використовуючи формулу

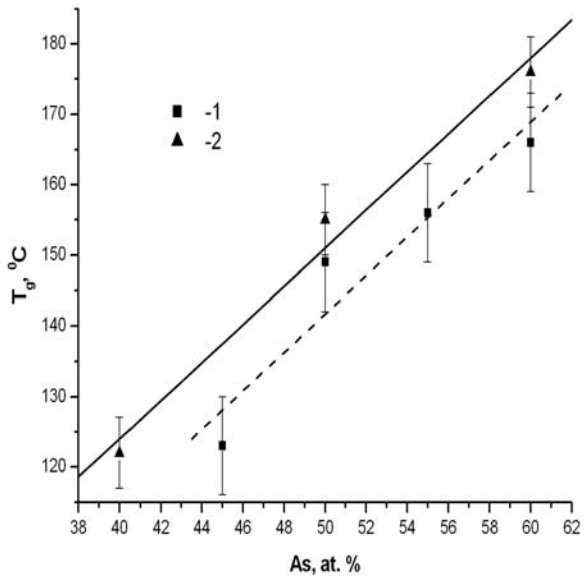

Рис. 4. Залежність температури переходу в скло для сплавів As_xTe_{100-x} від вмісту миш'яку. *1* – дані робіт [1, 6]; 2 – наші експериментальні дані, прямі – лінійна апроксимація.

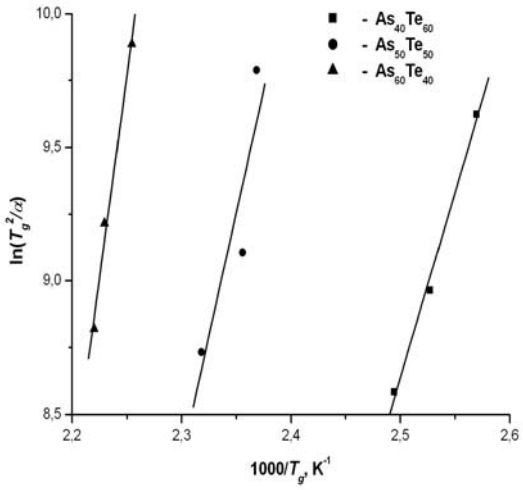

Рис. 5. Залежність $\ln(T^2_g/\alpha)$ від $1/T_g$ для сполук As_xTe_{100-x}.

Кісінджера [13]:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\alpha}\right) = \frac{E_a}{R \cdot T_g} + \text{const} \qquad (4)$$

побудовано залежності $\ln(T_g^2/\alpha)$ від $1/T_g$ (рис. 5), де в якості T_g береться температура кристалізації чи переходу в скло для визначення відповідно енергії активації кристалізації чи переходу в скло, α - швидкість нагрівання зразків. Апроксимація експериментальних даних прямими дозволяє оцінити енергію активації процесу переходу в скло для сплавів з різним вмістом миш'яку (таб. 3). Енергія активації зростає із збільшенням As, що можливо пояснюється стабілізуючою дією додаткових атомів миш'яку в сплавах As-Te.

Висновки

За допомогою диференціальної скануючої калориметрії, визначено температури переходу в скло, для сполук As_xTe_{100-x} з вмістом миш'яку 20, 34, 40, 50 і 60 ат. %. Отримано емпіричні формули залежності температури переходу в скло від складу сплаву.

Зроблено спробу якісно пояснити хід експериментальних залежностей температури переходу в скло, виходячи з поняття ентропії і особливостей динамічного переходу в аморфний стан.

Визначено енергію активації процесу переходу в скло для сплавів As_xTe_{100-x} з вмістом миш'яку 40, 50 та 60 ат. %.

Ліщинський І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики;
Кабан І.Г. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри рентгенівської і нейтронної дифрактометрії, Інститут фізики, TU Chemnitz;
Гоєр В. – професор, завідувач кафедри рентгенівської і нейтронної дифрактометрії, Інститут фізики, TU Chemnitz.

[1] M. Popescu. *Non-Crystalline Chalcogenides*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 377 p. (2000).
[2] Z.U. Borisova. *Glassy Semiconductors.*, Plenum, New York, 430 p. (1981).
[3] M.H.R. Lankhorst, B.W.S.M.M. Ketelaars and R.A.M. Wolters. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips // *Nature Materials*, **4**, p. 347, (2005).
[4] V.C. Servaraju, S. Asokan, V. Srinivasan. Electrical switchihg As-Te-Ag system – composition and temperature dependence // *J. of Non-Crystalline Solids*, **333**, pp. 16-21, (2004).
[5] H. Okamoto, in: T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (Eds.). *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Asm International, OH, p. 326, (1990).
[6] C.-H. Chen, S.-W. Chen, J.-L. Wang. Properties of As-Te alloys and their reaction with Zn substrate //*Mater. Chem. And. Phys.* **70**, pp. 316-325, (2001).
[7] M.J. Richardson. *The Application of Differential Scanning Calorimetry to the Measurement of Specific Heat, in: Compendium of Thermophysycal Property Measurement Methods*. Edited by K.D.Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky. Plenum Press, New York and London, pp. 519-545, (1995).
[8] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, М., (1986).
[9] А.И. Черноуцан. Физические свойства процесса стеклования. // *СОЖ*. **7**, pp. 103-109, (2001).
[10] Q Ma, D. Raoux, S. Benazeth. Local Structure of As_xTe_{100-x} glasses by differential x-ray anomalous scattering and x-ray-absorption spectroscopy //*Physical Review B*. **48**, pp.16332-16346 (2006).
[11] R.K. Quinn. Compositional dependence of structural and thermal properties of As - Te amorphous alloys // *Materials Research Bulletin,* **9**, pp. 803-813, (1974).
[12] P. Jóvári, I. Kaban, S. Yannopoulos, M. Kehr, W. Hoyer, A. Schöps, E. Welter. *Structural studies on As_xTe_{1-x} $(0.2 \le x \le 0.6)$ glasses.* HASYLAB Annual Report, p. 511-512, (2005).
[13] H.E. Kissinger. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis //*Anal. Chem.* **29**, pp. 1702-1706, (1957).

I. Lishchynskyy[1], I. Kaban[2], W. Hoyer[2]

Calorimetrical study of amorphous alloys As-Te

[1]*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,*
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: igorlim@pu.if.ua
[2]*Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, D-09107 Chemnitz, Germany*

Amorphous alloys As_xTe_{100-x} (x = 20, 34, 40, 50, 60 at. %) have been studied by differential scanning calorimetry. The glass transition temperature and crystallization temperature is determined for all compositions. The activation energy of glass transition for the $As_{40}Te_{60}$, $As_{50}Te_{50}$ and $As_{60}Te_{40}$ alloys is estimated with Kissinger's formula.

Keywords*:* amorphous chalcogenides, As-Te alloys; differential scanning calorimetry, activation energy.