

ОСНОВНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ФАЗОВИЯ ПРЕХОД СЪГЛЮ-КРИСТАЛ НА ХАЛКОГЕНИДНИ СЪГЛЮА ОТ СИСТЕМАТА $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$

Т. Христова-Василева, В. Василев, Л. Алжихмани

Катедра "Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии",
Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. Климент Охридски 8, 1756 София,
България, e-mail: venciv@uctm.edu

ABSTRACT

Chalcogenide glasses from the $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ system are synthesized by direct monotemperature synthesis. The crystallization temperatures (T_{cr}) of the obtained samples are determined by differential thermal analysis at heating rates of 10, 15, 25 and 35 K/min. The T_{cr} change from 610 to 680 K. The activation energy of the crystallization process (E_a) is defined by the Kissinger and the Augis & Bennett models. The E_a values, obtained by these two methods, coincide within the accuracy range. A correlation between the investigated properties and the glasses' composition is established.

Keywords: chalcogenide glasses, differential thermal analysis, crystallization, activation energy.

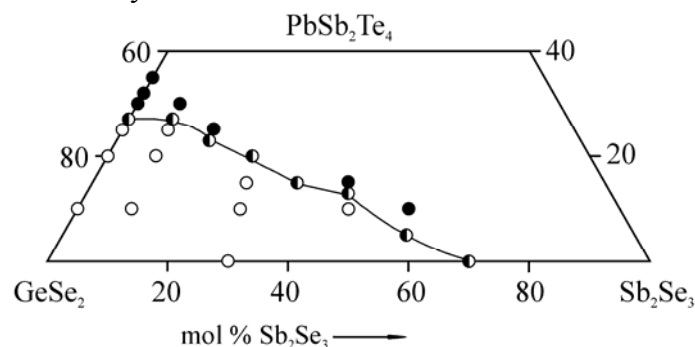
1. Увод

Халкогенидните съглюа проявяват интересни и полезни в практическо отношение физични свойства [7]. Възможностите за приложение на тези съглюобразни полупроводници за прагови превключватели и елементи на памет зависи от тяхната склонност към кристализация. Съглюата, при които не протича кристализация след температурата на размекване или температурната разлика между двете температури е по-голяма от 100 K са подходящи за прагови превключватели. От друга страна, лесно кристализиращите съглюа са подходящ материал за изработване на запамятаващи елементи [8,9].

За определяне на температурите на кристализация на халкогенидни съглюа, както и на други основни характеристики на прехода съглю-кристал, изследователите използват диференциална сканираща калориметрия или диференциалнотермичен анализ [1,10].

Кристализацията може да протече както при постоянно нагриване от ниска температура (неизотермичен режим), така и при отгряване при зададена температура (изостатичен режим). В зависимост от режима на нагриване са разработени различни модели за описване на резултатите. За изследване на кинетиката на кристализация на аморфни материали при неизотермични условия се използват моделите на Ozawa-Flynn-Wall [6], Friedman [2], Kissinger [5], Augis-Bennett [12], Gao-Wang [3] и Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [11].

Областта на съглюобразуване в трикомпонентната система $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ е очертана и описана в наша предишна работа [13]. Тя е изтеглена към областта богата на GeSe_2 и лежи частично върху страните $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ (от 0 до 70% Sb_2Se_3) и $\text{GeSe}_2\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ (от 0 до 27 mol % PbSb_2Te_4) на концентрационния триъгълник на Гибс (фиг. 1). Върху страната $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ не са получени съглюа.



Фиг. 1. Област на съглюобразуване в системата $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$.

Целта на настоящата работа е да се определят температурите на кристализация на серия халкогенидни стъкла от системата $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ при различни скорости на нагриване, както и активиращата енергия като основен кинетичен параметър, характеризиращ този процес.

2. Материали и методи

Изходните съединения (GeSe_2 , Sb_2Se_3 и PbSb_2Te_4), както и стъклообразни фази от системата $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$, са получени чрез пряк еднотемпературен синтез във вакуумирани (до остатъчно налягане $1 \cdot 10^{-3}$ Pa) и запоеани кварцови ампули. За целта са използвани: Ge, Se, Te с чистота 5N и Sb, Pb с чистота 4N, както и електросъпротивителна тиглова пещ, снабдена с вибрационно устройство за хомогенизиране на стопилката.

При синтеза на GeSe_2 са проведени три температурни задръжки с продължителност 1 h, съответно при 300, 800 и 975 °C, съобразени с температурите на топене на изходните компоненти. Стопилката е охладена в режим на изключена пещ. С помощта на рентгенофазов анализ е доказано, че полученото вещество е кристално и съответства на GeSe_2 [4].

Sb_2Se_3 е синтезиран при условия, подобни на използваните при синтеза на GeSe_2 , като температурните задръжки са съответно при 300 и 700 °C. Полученият Sb_2Se_3 също е доказан рентгенографски.

PbSb_2Te_4 е синтезиран с четири температурни задръжки при 300, 500, 700 и 800 °C с продължителност съответно 1, 2, 1 и 2 часа.

Образците от системата $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ са получени при следните условия: триетапно повишаване на температурата до 400, 650 и 800 °C, съответно със скорост 3-4, 2-3 и 2-3 °C min⁻¹ и хомогенизиращо отгряване при тези температури, респективно 0.5, 1.0 и 3.0 h, съчетано с непрекъснато вибрационно разбъркване на стопилката в продължение на 2 часа при най-високата температура на синтеза. След приключване на синтеза стопилката е temperирана при 770 °C (0,5 h) и закалена в смес вода+лед. Получените стъклообразни образци са черни на цвят, с блестяща повърхност и добре изразен раковист лом.

За определяне на термичните характеристики на стъклата е използвана апаратура за ДТА от системата F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey снабдена с триканален Y-τ записвач на фирмата "Kutesz", Hungary, Type: 1040. Точността на измерване на температурите на фазовите превръщания с тази апаратура е $\leq \pm 5$ °C. Като еталонно вещество е използван Al_2O_3 (предварително накален при температура 1000 °C). Изследваните състави, под формата на фин прах с едрина на частиците 63-125 μm са поставени в кварцови съдчета на Степанов, след което са вакуумирани и запоеани при остатъчно налягане $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa.

За определяне активиращата енергия на кристализация (E_a) на изследваните стъкла са използвани два независими модела, базиращи се на данни от ДТА:

1. По метода на Kissinger [5]:

$$\ln \frac{b}{T_{cr}^2} = -\frac{E_a}{RT_{cr}} + \text{const}, \quad (1)$$

където b - скорост на нагриване, T_{cr} - температура на кристализация, E_a - активираща енергия.

2. По метода на Augis и Bennett [12]:

$$\ln \frac{b}{T_{cr} - T_0} = -\frac{E_a}{RT_{cr}} + \text{const}, \quad (2)$$

където T_0 е началната температура на ДТА ($T_0 = 298$ K).

3. Резултати и обсъждане

За определяне на активиращата енергия на процеса кристализация са необходими данни за температурите, характеризиращи този процес, при различни скорости на нагриване.

При това изследване температурите на кристализация са определени при различни скорости на нагряване (10, 15, 25 и 35 K/min). Резултатите са представени в табл. 1.

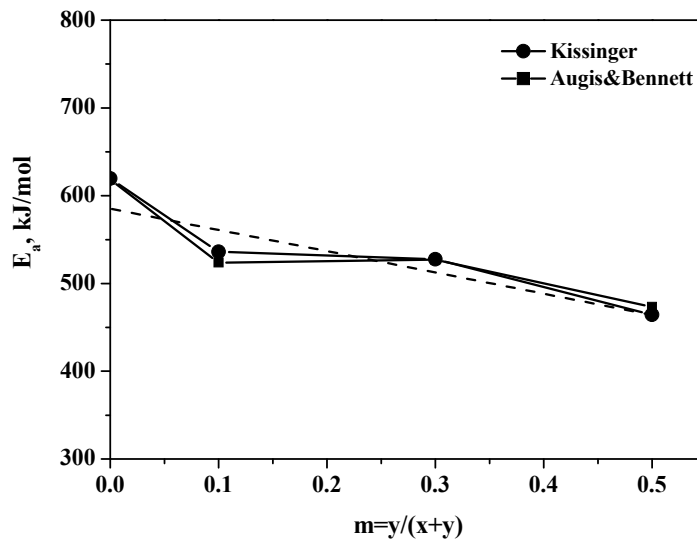
За удобство при анализите на зависимостите състав-свойство са въведени коефициентите z и m . z е молното съдържание на третия компонент в стъклата ($z = \text{mol \% PbSb}_2\text{Te}_4$), а m отчита отношението между концентрациите на другите два компонента $m = \text{Sb}_2\text{Se}_3 / (\text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3)$.

Табл. 1. Температури на кристализация, определени при различни скорости на нагряване.

Точка	Състав	m	b	T_{cr}, K
1	$(\text{GeSe}_2)_{90}(\text{PbSb}_2\text{Te}_4)_{10}$	0.0	10	672
			15	675
			25	677
			36	680
2	$(\text{GeSe}_2)_{81}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_9(\text{PbSb}_2\text{Te}_4)_{10}$	0.1	10	665
			15	668
			25	670
			36	674
3	$(\text{GeSe}_2)_{63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{27}(\text{PbSb}_2\text{Te}_4)_{10}$	0.3	10	621
			15	624
			25	626
			36	629
4	$(\text{GeSe}_2)_{45}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{45}(\text{PbSb}_2\text{Te}_4)_{10}$	0.5	10	665
			15	669
			25	672
			36	675
5	$(\text{GeSe}_2)_{59.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{25.5}(\text{PbSb}_2\text{Te}_4)_{15}$	0.3	10	610
			15	613
			25	616
			36	619

Стойностите на енергията на активация E_a на процеса кристализация, определени по два независими метода (на Kissinger и Augis & Bennett) практически съвпадат – фиг. 2. С увеличаване съдържанието на Sb_2Se_3 при постоянна концентрация на PbSb_2Te_4 ($z = 10 \text{ mol \%}$) в първо приближение може да се каже, че енергията на активация E_a намалява линейно в интервала $0.0 \leq m \leq 0.5$: $E_a = -251.45 \cdot m + 592.92$ [kJ/mol]. По-прецизното анализиране на зависимостта $E_a(m)$, отчитайки точността на определяне на E_a , дава основание за наличие на „плато“ в тази зависимост в границите $0.1 \leq m \leq 0.3$. Подобна интерпретация се базира на следните съображения. В границите $0.0 \leq m \leq 0.1$ (вляво от „платото“) кристализацията е затруднена поради отсъствието на Sb_2Se_3 - състав $(\text{GeSe}_2)_{90}(\text{PbSb}_2\text{Te}_4)_{10}$ или от незначителното му присъствие $0.0 < m \leq 0.1$ - $(\text{GeSe}_2)_{81}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_9(\text{PbSb}_2\text{Te}_4)_{10}$. В дясно от това плато ($0.3 < m \leq 0.5$) намаляването на E_a е свързано с приближаването към границата на стъклообразуване и значителното намаляване съдържанието на GeSe_2 . В интервала $0.1 \leq m \leq 0.3$ в стъклообразуването участват два типа структурни единици – $\text{GeSe}_{4/2}$ и $\text{SbSe}_{3/2}$ с приблизително еднакво въздействие (по абсолютна стойност) върху способността за стъклообразуване. Двата подхода изглеждат напълно логични и вероятни дотолкова, доколкото при увеличаване на съдържанието на кристалния компонент Sb_2Se_3 (m нараства; $z = \text{const}$) кристализационната способност на стъклата по това сечение нараства, в резултат на което е напълно логично, величината E_a , която е пряко свързана с нея и количествено я характеризира – да намалява.

При незначително увеличаване съдържанието на PbSb_2Te_4 от 10 на 15 mol % E_a на процеса кристализация намалява от 528 до 450 kJ/mol (с около 15 %), което най-вероятно е свързано с близостта на този състав до границата на стъклообразуване.



Фиг. 2. Зависимост на E_a от състава на стъклата.

4. Изводи

Температурите на кристализация на халкохалидни стъкла от системата $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ са определени при скорости на нагриване 10, 15, 25 и 35 K/min. Те варират в границите 610-680 K. Активиращите енергии на този процес, определени по два независими модела (на Kissinger и на Augis & Bennett), съвпадат. Стойностите на E_a са в границите 432-660 kJ/mol. Предложени са два варианта на зависимостта $E_a(m)$: с „плато“ в интервала $0.1 \leq m \leq 0.3$ при $z = 10$ и линеен характер ($E_a = -251.45.m + 592.92$ [kJ/mol]).

Благодарности

Авторският колектив си позволява да изкаже благодарност на Министерството на образованието, младежта и науката (Национален фонд „Научни изследвания“) за финансирането на настоящото изследване чрез договор ДО 02-123/15.12.2008.

ЛИТЕРАТУРА

1. Al-Heniti, S.H., 2009. Kinetic Study of Non-Isothermal Crystallization in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ Metallic Glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 177-184.
2. Friedman, H.L., 1964. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry, *Journal of Polymer Science C*, 6, 183-195.
3. Gao, Y.Q., W. Wang, 1986. On the activation energy of crystallization in metallic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81, 129-134.
4. Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File 42-1104.
5. Kissinger, H.E., 1957. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*, 29, 1702-1706.
6. Lad, K.N., R.T. Savalia, A. Pratap, G.K. Dey, S. Banerjee, 2008. Isokinetic and isoconversional study of crystallization kinetics of a Zr-based metallic glass, *Thermochimica Acta*, 473, 74-80.

7. Lokesh, R., N.K. Udayashankar, S. Asokan, 2010. Electrical switching behavior of bulk $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85-x}\text{Sb}_x$ chalcogenide glasses – A study of compositional dependence, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 321-325.
8. Madhu, B.J., H.S. Jayanna, S. Asokan, 2009. The composition dependence of electrical switching behavior of $\text{Ge}_7\text{Se}_{93-x}\text{Sb}_x$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 2630-2633.
9. Prashanth, S.B.B., S. Asokan, 2008. Composition dependent electrical switching in $\text{Ge}_x\text{Se}_{35-x}\text{Te}_{65}$ $18 \leq x \leq 25$ glasses—the influence of network rigidity and thermal properties, *Solid State Communications*, 147, 452-456.
10. Prashanth, K.G., S. Scudino, K.B. Surreddi, M. Sakaliyska, B.S. Murty, J. Eckert, 2009. Crystallization kinetics of $\text{Zr}_{65}\text{Ag}_5\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ glassy powders produced by ball milling of pre-alloyed ingots, *Materials Science and Engineering A*, 513–514, 279-285.
11. Savalia, R.T, K.N. Lad, A. Pratap, G.K. Dey, S. Banerjee, 2004. Study of formation of nano-quasicrystals and crystallization kinetics of Zr-Al-Ni-Cu metallic glass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78, 745-751.
12. Stoica M., S. Kumar, S. Roth, S. Ram, J. Eckert, G. Vaughan, A.R. Yavari, 2009. Crystallization kinetics and magnetic properties of $\text{Fe}_{66}\text{Nb}_4\text{B}_{30}$ bulk metallic glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 632-637.
13. Vassilev G., V. Vassilev, L. Aljihmani, Mechanical properties of new chalcogenide glasses from the $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ system, *Phys. Stat. Solidi* (2011) in press