

**OŚRODEK  
NAUKOWO-  
PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW  
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH  
WARSZAWA**

# **PRACE ONPMP**

**NIKTÓRE ZAGADNIENIA TWORZENIA  
I STABILNOŚCI NIEKRystalicznego  
STANU STAŁEGO NA PRZYKŁADZIE  
UKŁADÓW CHALKOGENIDOWYCH**

1977

NR 14



OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Maria Lasocka

**NIEKTÓRE ZAGADNIENIA TWORZENIA  
I STABILNOŚCI NIEKRystalicznego  
STANU STAŁEGO NA PRZYKŁADZIE  
UKŁADÓW CHALKOGENIDOWYCH**

WYDAWNICTWA PRZEMYSŁU MASZYNOWEGO „WEMA”

<http://rcin.org.pl>

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew  
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

### Redaktorzy Działowi:

Jan Bekisz  
Bohdan Ciszewski  
Zenon Horubała  
Andrzej Hruban  
Czesław Jaworski  
Edward Szabelski  
Andrzej Taczanowski  
Władysław Włosiński

Sekretarz redakcji: Katarzyna Adamiak-Lenartowicz

### Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa  
tel. 43-74-61, 43-54-24

## GENEZA, CEL I ZAKRES BADAŃ

W dziedzinie niekryształicznego stanu stałego wiele podstawowych zagadnień pozostaje niewyjaśnionych /np. rzęduowości przemiany/ nawet w odniesieniu do klasycznych układów szkłotwórczych.

Im mniej konwencjonalne są układy poddawane zeszkleniu i im mniej konwencjonalne metody zeszklenia, tym więcej wyłania się problemów i tym trudniej uzyskać na nie jednoznaczny odpowiedź. Stosunkowo najlepiej poznaną grupę materiałów niekryształicznych stanowią nieorganiczne układy tlenkowe oraz, ostatnio, polimery organiczne. Wspólną cechą tych dwóch rodzajów układów jest możliwość prowadzenia przemiany ciecz-szkło oraz badań nad stanem szklistym w warunkach zbliżonych do metastabilnej równowagi ciecz-przechłodzona - szkło. Znacznie trudniejsze jest badanie i interpretacja wyników dla układów, w których wysoka szybkość krytyczna przemiany ciecz-szkło wyklucza przyjęcie założenia o odwracalności przemiany. Do tego rodzaju układów należą układy metaliczne oraz niektóre układy chalcogenidowe /np. stopy podwójne telluru/. Zastosowanie tych ostatnich /elementy pamięci/ znacznie wyprzedziło wiedzę o warunkach ich tworzenia i o mechanizmie przemian dokonujących się w procesie dewitryfikacji.

Prace, które złożyły się na prezentowany dorobek<sup>x/</sup>, służyły wyjaśnieniu prawidłowości zeszklenia i stabilności szkieł w podwójnych układach chalcogenidowych na bazie telluru. Bezpośrednim celem podjętych badań było uzyskanie odpowiedzi na następujące pytania:

1. Jaki czynnik w sposób istotny determinuje stabilność szkieł tellurowych?
2. Czy i jak wpływa metoda prowadzenia przemiany ciecz-szkło na stabilność uzyskanego produktu oraz, ewentualnie, na mechanizm przemiany szkło-kryształ?
3. W jaki sposób można jednoznacznie i w sposób porównywalny określić stabilność szkła oraz wyrazić ilościowo zdolność zeszklenia badanego układu?
4. Jaki sens fizyczny posiada wartość wyznaczana kalorymetrycznie jako temperatura zeszklenia w przypadku układów, dla których krytyczna szybkość chłodzenia cieczy znacznie przewyższa szybkość ogrzewania/chłodzenia próbki w kalorymetrze?

Obiektem badań były podwójne stopy telluru z pierwiastkami grup IV i V układu okresowego. Wybrano je w wyniku analizy własności czystych składników oraz utworzonych przez nie układów równowagowych. Kierowano się zarówno dążeniem do eliminacji mniej istotnych bądź znanych czynników, jak i możliwością zebrania jak największej liczby danych z literatury. Podstawowe badania nad przemianą zeszklenia i mechanizmem dewitryfikacji prowadzono dla układu modelowego Te-Ge /o stężeniu eutektycznym/. O wyborze tego układu zadecydowały następujące jego własności:

<sup>x/</sup> Odsyłacze do prac własnych oznaczono w tekście gwiazdką

- wykazuje wyraźnie zdefiniowaną i czytelną na krzywych kalorymetrycznych temperaturę zeszklenia,
- wykazuje szeroki przedział temperaturowy pomiędzy temperaturą zeszklenia a temperaturą początku przemian w stanie szklistym,
- nie ulega łatwo zeszkleniu /nie tworzy szkła w warunkach chłodzenia ciekłego stopu w powietrzu/,
- ma ogromne znaczenie praktyczne jako układ wyjściowy dla syntezy amorficznych elementów aktywnych w elektronice i optyce.

# 1. WPROWADZENIE

## 1.1. Ewolucja pojęcia stanu szklistego

W ostatnich latach pojęcie szkła podlegało ciągłej ewolucji wraz z rozwojem metod otrzymywania materiałów w stanie niekryształicznym. Klasyczna definicja utożsamia szkło z produktem przechłodzenia cieczy. Definicja materiału nie powinna jednak zawierać elementów informacji o historii jego powstania, a powinna być konstruktywna i wiążąca ilościowo stan strukturalny danego materiału ze stanami odmiennej agregacji - gazowym, ciekłym, kryształicznym. Postulaty te spełnia jedynie funkcja korelacji czas - przestrzeń  $G(\vec{r}, t)$ , uzyskiwana z danych doświadczalnych rozpraszania. Takie określenia szkła jak: niekryształiczne ciało stałe, ciało stałe nie wykazujące dalekiego uporządkowania, ciecz o nieograniczonym w skali doświadczalnej czasie relaksacji, amorficzne ciało stałe - chociaż nie uwzględniają historii powstania - nie mają charakteru ilościowego i tym samym nie definiują szkła w sposób jednoznaczny.

$G(\vec{r}, t) d\vec{r}$  wyraża prawdopodobieństwo warunkowe znalezienia środka atomu w elemencie  $d\vec{r}$  w położeniu  $\vec{r}$  w czasie  $t$  (początek układu współrzędnych:  $\vec{O}$  w środku atomu w czasie 0). Oznacza to, że w dowolnym czasie  $t'$  wartość  $G(\vec{r}, t)$ , uśredniona na wszystkie  $\vec{r}$ , dąży do gęstości atomowej  $\rho$ . Ponieważ trudno jest uzyskać wszystkie wartości  $G(\vec{r}, t)$ , rozważa się przede wszystkim wartości w czasie 0, tj.  $G(\vec{r}, 0)$ , uzyskane z danych rozpraszania elastycznego. Znormalizowana funkcja korelacji par

$$g(\vec{r}) = \left[ G(\vec{r}, 0) \frac{1}{\rho} - \delta(\vec{r}) \right],$$

gdzie  $\delta$  jest funkcją delta Diraca, obejmuje korelację przestrzenną par różnych atomów i pozwala na dokładne rozróżnienie stanu kryształicznego i niekryształicznego. Dla anizotropowego stanu kryształicznego  $g(\vec{r}) = g(r, \theta, \varphi)$ , dla izotropowego stanu niekryształicznego  $g(\vec{r}) = g(r)$ , gdzie  $g(r)$  - funkcja rozkładu radialnego. Kryterium anizotropii nie jest jednak wystarczające w przypadku, gdy uwzględnia się agregaty polikryształiczne. Uznanie ich za izo- lub anizotropowe będzie bowiem zależało od wielkości rozpatrywanego elementu objętości. Użyteczny staje się tu zakres korelacji  $R$ , definiowany jako

$$R = \frac{1}{4\pi} \int_0^\alpha \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left| g(r, \theta, \varphi) - 1 \right| \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, dr$$

Dla układu izotropowego będzie

$$R = \int_0^\alpha \left| g(r) - 1 \right| dr$$

przy czym znormalizowany zakres korelacji  $\chi$  wyraża się ułamkiem

$$\chi = \frac{R - d}{d}$$

gdzie  $d$  - średnica sztywnej kuli. Dla rozcieńczonych gazów  $\chi \rightarrow 0$ , dla cieczy i szkła  $0 < \chi \leq 1$ . Dla mono- i polikryształów  $\chi$  jest rzędu  $a/d$ , gdzie  $a$  - wielkość ziarna. Jeżeli  $a \gg d$ , wyraźnie można rozróżnić ciało kryształiczne od niekryształicznego.

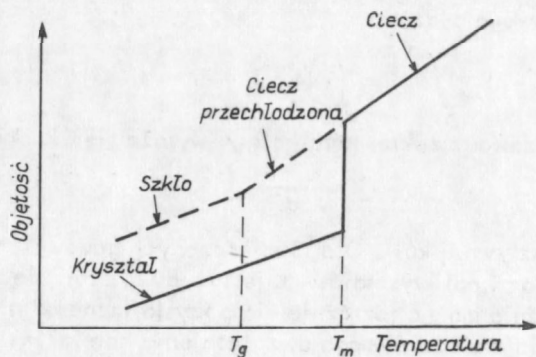
Rozróżnienie szkła - ciecz wymaga uwzględnienia korelacji w czasie. Miarą tej korelacji może być czas relaksacji strukturalnej  $\tau$ . Wybór sensownej skali czasu prowadzi do przyjęcia  $\tau = 10^3$  s dla stanów pośrednich między ciekłym a szklistym. Zwykłe cieczy wykazują czas relaksacji rzędu  $10^{-9}$  s (lub niższy), czas relaksacji szkła w temperaturze pokojowej jest niemierny (nieskończenie długi). Syntetyczna

definicja szkła [1] może być przedstawiona w następujący sposób: szkło jest materiałem izotropowym, wykazującym  $\zeta \gg 10^3$  i  $\alpha \approx 1$ .

## 1.2. Podstawowe cechy stanu szklistego

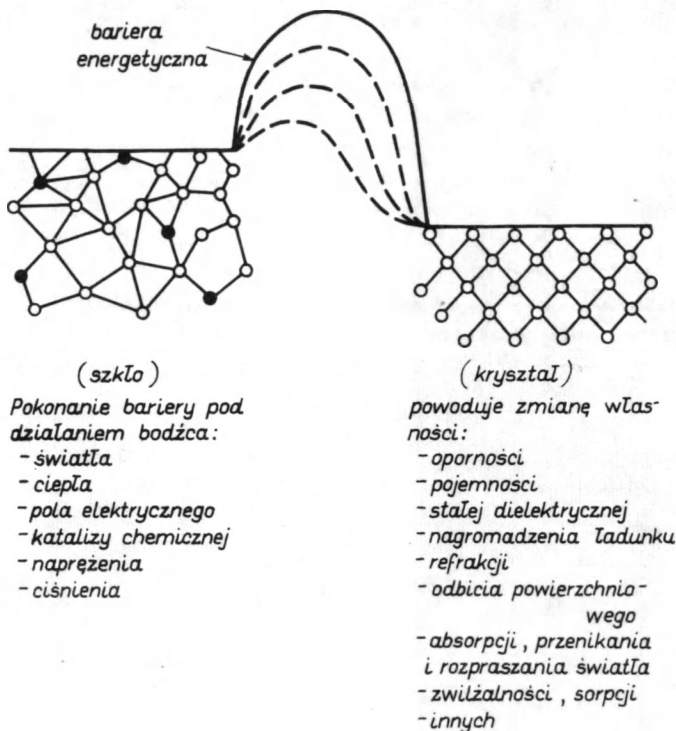
Szkła stanowią specyficzną grupę materiałów o charakterystycznym dla stanów skondensowanych zwartym upakowaniu atomów. Jednak od stanu krystalicznego odróżnia je brak dalekiego uporządkowania, a od stanu ciekłego zdolność zachowania określonego kształtu. Opis ilościowy jest bardzo trudny ze względu na skomplikowane oddziaływanie międzyatomowe. Nie można założyć addytywności oddziaływania par ani symetrii sferycznej potencjału wokół cząstek, jak to czyni się np. w odniesieniu do cieczy prostych. Opis wymaga uwzględnienia czynnika czasu oraz historii cieplnej materiału.

Szkło jest w stanie termodynamicznie nierównowagowym (rys. 1), dokonują się w nim przemiany. Swoją stan termodynamicznie niestabilny utrzymuje dzięki działaniu czynników kinetycznych, uniemożliwiających transport w warunkach niedostatecznej aktywacji cieplnej (rys. 2). O łatwości powrotu do równowagowego stanu krystalicznego decyduje stopień anharmoniczności drgań elementów siatki. Ciepło stałe charakteryzowane jest widmem wibracyjnym, odzwierciedlającym siły kohezji. W sieci doskonale harmonicznej widmo drgań zdefiniowane jest częstością  $\nu_d$ . Natomiast dla sieci nieharmonicznej (zdeformowanej) wyznacza się doświadczalnie (np. metodą spektroskopii w podczerwieni) tzw. wartość centralną  $\nu_{ctr}$ . Współczynnik  $F(A) = \nu_{ctr} / \nu_d$  wyraża nieliniowość sił międzyatomowych, jest miarą zniekształcenia wiązań atomowych [2.]



Rys. 1. Wykres stanu we współrzędnych objętość - temperatura dla hipotetycznego układu ulegającego zeszkleniu



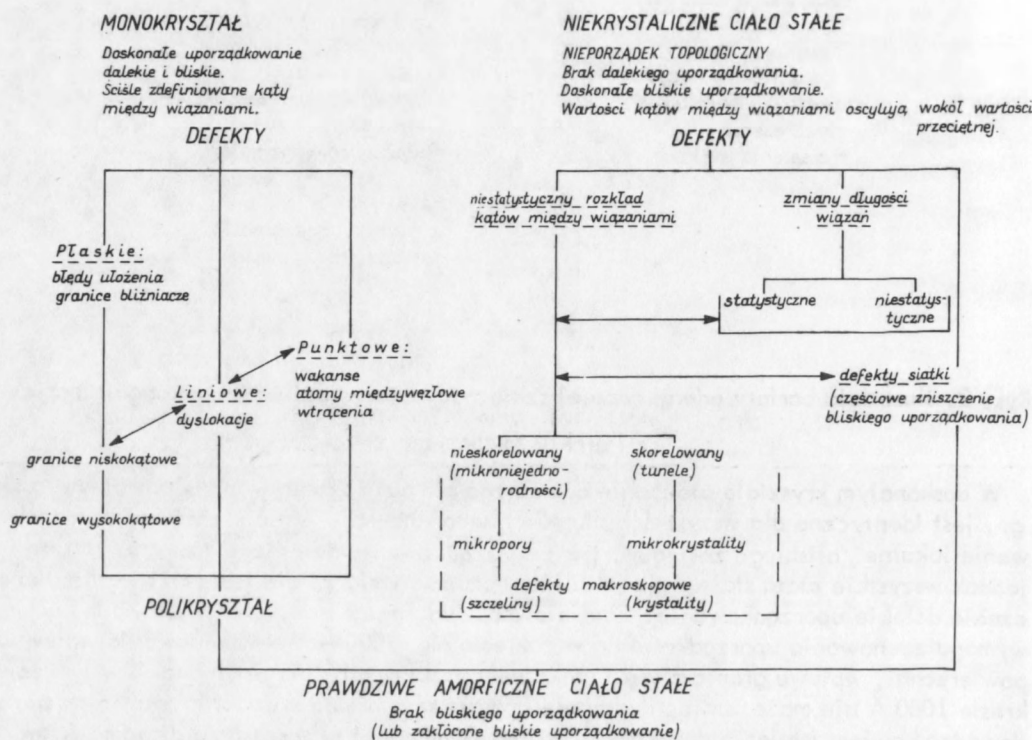


Rys. 2. Ilustracja bariery energetycznej szkło - kryształ; możliwości pokonania bariery i efekty towarzyszące

W doskonałym kryształcie otoczenie dowolnego atomu, rozpatrywane w dowolnym zasięgu, jest identyczne dla wszystkich atomów równoważnych. Istnieje zarówno uporządkowanie lokalne /bliskiego zasięgu/, jak i uporządkowanie dalekiego zasięgu. Ponieważ jednak wszystkie ciała stałe mają jakieś skończone wymiary, nie jest możliwe nieskończone dalekie uporządkowanie. Zdefiniowanie własności transportu w danym materiale wymaga zachowania uporządkowania w zakresie ok. 1000 Å, wyeliminowania wpływu powierzchni, wpływu granic ziarn i efektów kontaktowych. Nawet jednak i w tym zakresie 1000 Å nie może istnieć doskonałe uporządkowanie. Rozważania termodynamiczne dowodzą bowiem istnienia defektów w każdej skończonej temperaturze dla produktów przeniesienia przewodzonych z pewną skończoną szybkością  $[3^x]$ .

Dowolne ciało stałe może być rozpatrywane jako zbiór rdzeni atomowych, których równowagowe położenia definiują strukturę materiału, oraz gazu elektronowego, charakteryzowanego zmienną w czasie i przestrzeni gęstością ładunku. W przypadku słabych oddziaływań elektron - fonon można stosować przybliżenie Borna-Oppenheimera o niezależnym ruchu fononów i elektronów. W przypadku silnych oddziaływań zmiany stanów elektronowych mogą powodować dynamiczne defekty sieci. Poza nieuporządkowaniem natury elektronowej wyróżnia się jeszcze nieuporządkowanie ilościowe, pozycyjne i magnetyczne. Każde z nich może mieć charakter statyczny lub dynamiczny. Zakłócenie statyczne uporządkowania pozycyjnego wiąże się z obecnością wakansów, atomów międzywęzłowych, dyslokacji, itp. /rys. 3/. W układach o trwałym momencie

magnetycznym może wystąpić statyczne zakłócenie uporządkowania magnetycznego wskutek przeciwnie skierowanego spinu. Statyczne zakłócenie porządku pozycyjnego zmienia oddziaływanie fononów, natomiast statyczne zakłócenie porządku magnetycznego wpływa na oddziaływanie magnonów. Cechą "doskonałego" nieuporządkowania byłoby zupełnie dowolne, przypadkowe rozmieszczenie wszystkich atomów względem dowolnego atomu odniesienia. W takim stanie może być gaz doskonały. Jednak wszystkie materiały rzeczywiste, określone nawet jako nieuporządkowane, będą wykazywały jakieś bliskie uporządkowanie. Można w nich zdefiniować najbliższe otoczenie atomu odniesienia. Materiał określa się umownie jako nieuporządkowany wówczas, gdy zakres uporządkowania nie przekracza  $20 \text{ \AA}$ , tj. gdy nie istnieje dalekie uporządkowanie pozycyjne. Od rodzaju i zakresu bliskiego uporządkowania będą zależały własności strukturalnie wrażliwe.



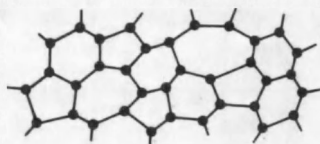
Rys. 3. Zestawienie defektów struktury krystalicznej i niekrystalicznej; strzałki symbolizują oddziaływanie między defektami

Istniejące w stanie niekrystalicznym bliskie uporządkowanie może zostać zakłócone lub zniszczone. Zdefektowanie siatki niekrystalicznej polega na lokalnej zmianie długości wiązań i kątów między wiązaniami /rys. 3/. Jeżeli bliskie uporządkowanie zostanie zakłócone aż do tego stopnia, że nie będzie mogło być zachowane uporządkowanie ilościowe, powstanie prawdziwie amorficzne ciało stałe, cechujące się brakiem zarówno dalekiego, jak i bliskiego uporządkowania. Taki stan można uzyskać w wyniku napromieniowania kryształu, bądź w wyniku bardzo szybkiego chłodzenia cieczy metodą "splat-cooling".

Struktury niekryształicznej nie należy utożsamiać ze zdeformowaną strukturą kryształową. W zdeformowanym kryształcie może bowiem zostać zachowane dalekie uporządkowanie mimo lokalnego zniszczenia bliskiego uporządkowania. Natomiast w strukturze niekryształicznej, nawet niezdeformowanej, nie ma dalekiego uporządkowania, ale brak dalekiego uporządkowania nie wyklucza istnienia bliskiego uporządkowania.

Dla amorficznych pierwiastków i związków półprzewodzących  $[3^x]$  charakterystyczne jest nieuporządkowanie topologiczne /rys. 4/. Jest to szczególny przypadek nieuporządkowania pozycyjnego, ale o zachowanej jednakowej koordynacji najbliższych sąsiadów. Struktura pasmowa niekryształicznych półprzewodników różni się od tej dla półprzewodników kryształicznych nie tyle gęstością stanów, co charakterem stanów. Rozpraszanie fal elektronowych może być i w strukturze niekryształicznej na tyle spójne, że wystąpi zakres energii o zerowej gęstości stanów. Ale stany energetyczne mogą być rozciągnięte poza krawędzie pasm wartościowości i przewodnictwa, a więc zawierać się w zakresie energii wzbronionych dla struktury kryształicznej. Te stany w pasmie wzbronionym mają charakter zlokalizowany i uczestniczą we własnościach transportu według odmiennych mechanizmów  $[3^x]$  -  $[5^x]$ . Najważniejszą użytkowo własnością niekryształicznych półprzewodników jest zdolność odwracalnego przełączania, progowego lub z pamięcią, pod działaniem zewnętrznych bodźców energetycznych. Zdolność przełączania wiąże się ściśle ze zmianami strukturalnymi, typu nieporządek - porządek.

Mechanizm przełączania nie jest jeszcze poznany.



Rys. 4. Schemat siatki nieuporządkowanej topologicznie

### 1.3. Specyfika szkielek chalcogenidowych

Układy chalcogenidowe są to siarczki, selenki, tellurki niektórych pierwiastków grupy IV układu okresowego (Si, Ge), grupy V (P, As, Sb), niekiedy i grupy III /Tl, Ga/, w stopach dwu-, trój-, cztero- lub nawet pięcioskładnikowych. Niektóre z nich tworzą stan szklisty już przy powolnym chłodzeniu ze stanu ciekłego, inne wymagają bardzo szybkiego chłodzenia i można je uzyskać wyłącznie w postaci cienkiej folii - spiatu.

W stanie niekryształicznym charakteryzują się dominującym udziałem wiązań atomowych i stanowią pod tym względem grupę pośrednią między typowymi szkłami nieogranicznymi /tlenkowymi/ o wiązaniach jonowych a polimerami organicznymi o wiązaniach Van der Waalsa.

Wyróżnia się trzy grupy szkielek chalcogenidowych, zależnie od rodzaju zmian bliskiego uporządkowania i charakteru wiązań, towarzyszących przemianie do stanu kryształicznego:

grupa I - związki stechiometryczne, które w procesie krystalizacji ze stanu szklistego nie wykazują istotnych zmian lokalnego uporządkowania (np.  $As_2Se_3$ ),

grupa II - związki stechiometryczne, w których zmiany bliskiego uporządkowania wskutek krystalizacji są znaczne (np.  $GeTe$ ,  $As_2Te_3$ ),

grupa III - stopy o składzie niestechiometrycznym, w których przemiana do stanu krystalicznego obejmuje proces rozdziału faz.

Układy chalkogenidowe wykazują najlepszą powtarzalność parametrów przemiany do stanu krystalicznego. Najważniejszym z tych parametrów jest temperatura początku krystalizacji  $T_x$ , limitująca własności użytkowe, np. jako elementu aktywnego w elektronice.

Powszechne zastosowanie znalazły stopy  $Te_{81}Ge_{15}X_4$  (% at), gdzie X jest pierwiastkiem grupy V lub VI układu okresowego. Stopy te są homologami stopu eutektycznego  $Te_{85}Ge_{15}$ . Wybór stopów na bazie stopu eutektycznego wiąże się ze stwierdzaną na ogół większą ich zdolnością do przechodzenia w stan niekrystaliczny w procesach kondensacji par bądź bardzo szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego. Trzeci składnik pełni rolę stabilizatora struktury niekrystalicznej, wpływa na podwyższenie temperatury początku krystalizacji  $T_x$ .

Przewodnictwo elektryczne szkieł chalkogenidowych zawiera się w dość szerokich granicach ( $10^{-2} \div 10^{-16} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), obejmuje zarówno zakres przewodnictwa "dobrych" izolatorów jak i "dobrych" półprzewodników, Przewodnictwo jest raczej typu elektronowego, a nie jonowego. Współczynnik temperaturowy przewodnictwa jest dodatni, energia aktywacji w przybliżeniu stała w szerokim przedziale temperatur. Własności silnie zależą od składu. Stwierdzono np., że własności przełączania /ang. threshold-switching/ wykazują stopy bezpostaciowe o stężeniu odpowiadającym środkowej części obszaru zeszklenia (np.  $Te_{33}As_{27}Ge_{20}S_{20}$ ), natomiast własność pamięci (ang. memory-switching) wykazują stopy o stężeniach granicznych, tj. leżących na granicy obszaru zeszklenia (np.  $Te_{81}Ge_{15}As_4$ ). Orientacyjne parametry działania takich elementów kształtują się następująco: przełącznik "progowy" - napięcie przełączające ok. 15 V, czas opóźnienia ok.  $10^{-10}$  s, maksymalna częstotliwość  $10^6$  Hz, przewodnictwo w stanie "wyłączone" ok.  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  zakres prądu w stanie "włączone" 1-100 mA; przełącznik z "pamięcią" - napięcie przełączające ok. 15 V, czas opóźnienia ok.  $10^{-3}$  s, przewodnictwo w stanie "wyłączone" ok.  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , przewodnictwo w stanie "włączone" ok.  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , istotna różnica pomiędzy tymi dwoma efektami polega na utrzymaniu się stanu o niskiej oporności również i po usunięciu zewnętrznego pola elektrycznego /pamięć/ bądź też na powrocie do stanu o wysokiej oporności z chwilą obniżenia natężenia prądu poniżej pewnej wartości krytycznej /przełączniki progowe/ [ $3^x$ ] - [ $5^x$ ].

### 1.3.1. Obliczanie wykresów równowagi układów chalkogenidowych potrójnych

Zależność własności, istotnych dla wykorzystania szkieł chalkogenidowych w elektronice, od stężenia mobilizuje do wyznaczenia wykresów równowagi dla jak największej liczby układów. Dokładne określenie zależności stężenia od temperatury możliwe jest bądź na drodze długotrwałych i procochłonnych pomiarów, bądź też - coraz częściej - na drodze teoretycznych wyliczeń linii równowagi w oparciu o termodynamikę roztworów rzeczywistych. Ogólnej metody obliczeń, wspólnej dla dowolnego rodzaju układów, brak. Jednak w odniesieniu do pewnych typów układów przyjęcie uzasadnionych

założeń i wykorzystanie analogii prowadzi do wyników zgodnych z eksperymentalnymi. W ten sposób określono wykresy równowagi dla wielu układów podwójnych, ostatnio metodę adaptuje się i dla układów potrójnych. Opierając się na metodzie Laugiera [6], wykorzystującą teorię regularnych roztworów zasocjowanych i zastosowaną po raz pierwszy do potrójnego układu Te-Sn-Pb, wyliczono ostatnio linie równowagi dla układu Te-Bi-Sb [7<sup>x</sup>].

Układ Te-Bi-Sb jest homologiczny względem układu Te-Sn-Pb. Występuje podobieństwo przebiegu linii równowagowych w cząstkowych układach podwójnych (Te-Bi, Te-Sb, Bi-Sb, i Te-Sn, Te-Pb, Sn-Pb), oraz w układach pseudopodwójnych utworzonych przez związki stechiometryczne  $|\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3 \text{ i } \text{SnTe-PbTe}|$ . W obu układach występuje ciągła zmiana składu związku pseudopodwójnego  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_2 \text{ i } \text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te})$ , której towarzyszy ciągła zmiana własności elektronicznych.

Obydwa układy, Te-Bi-Sb i Te-Sn-Pb, spełniają warunki umożliwiające wykorzystanie teorii regularnych roztworów zasocjowanych do obliczenia wykresu równowagi. Warunki te są następujące:

- brak rozpuszczalności w układach podwójnych z tellurem  $|\text{Te-Bi, Te-Sb i Te-Sn, Te-Pb}|$ , a nieograniczona rozpuszczalność w układach podwójnych Bi-Sb i Sn-Pb,
- układy pseudopodwójne utworzone przez związki stechiometryczne  $|\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3 \text{ i } \text{SnTe-PbTe}|$  spełniają cechy układów doskonałych: wykazują nieograniczoną mieszalność zarówno w stanie ciekłym jak i stałym, tworzą ciągłą serię roztworów spełniających prawo Vegarda, linie liquidus i solidus przebiegają monotonicznie i w niewielkiej odległości od siebie.

Spełnienie powyższych warunków upoważnia do rozpatrywania stanu ciekłego jako równowagowej mieszaniny pięciu rodzajów cząstek  $|\text{Te, Bi, Sb, Bi}_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2\text{Te}_3$  w układzie Te-Bi-Sb oraz  $|\text{Te, Sn, Pb, SnTe, PbTe}|$  w układzie Te-Sn-Pb, a stanu stałego jako równowagowej mieszaniny dwu rodzajów cząstek  $|\text{Bi}_2\text{Te}_3 \text{ i } \text{Sb}_2\text{Te}_3$  w układzie Te-Bi-Sb oraz  $|\text{SnTe i PbTe}|$  w układzie Te-Sn-Pb. Są to podstawowe założenia przyjętej metody obliczeń [7<sup>x</sup>].

## 2. TWORZENIE STANU NIEKRystalicznego

### 2.1. Przegląd metod otrzymywania

Istnieje wiele metod otrzymywania stanu bezpostaciowego. Klasyfikuje się je ogólnie jako metody osadzania i metody chłodzenia cieczy. W grupie metod osadzania najpowszechniejszą jest metoda kondensacji par (naparowywania) oraz metody osadzania chemicznego i elektrolitycznego. W grupie metod chłodzenia cieczy wyróżnia się chłodzenie powolne, zapewniające efekt przechłodzenia do stanu bezpostaciowego wyłączone w odniesieniu do cieczy trudno krystalizujących, oraz chłodzenie bardzo szybkie, rzędu  $10^6\text{-}10^9$  deg/s ("splat-cooling"), niezbędne w przypadku cieczy łatwo krystalizujących. Ponadto można uzyskać również stan bezpostaciowy ze stanu krystalicznego w wyniku działania fali uderzeniowej, impulsu laserowego lub strumienia jonów.

Dotychczas sądzono, że większe możliwości doświadczalne syntezy materiałów niekrystalicznych dają techniki osadzania. Jednakże ostatnio pojawiły się prace wskazujące na wyższość techniki "splat-cooling". Jest ona doświadczalnie prostsza, a jednocześnie prowadzi do uzyskania folii bardziej jednorodnych. Ponadto stwarza większe możliwości teoretycznego przewidywania efektu przejścia w stan bezpostaciowy w oparciu o analizę własności fazy ciekłej i analizę przemiany krzepnięcia.

### 2.1.1. Metoda ultraszybkiego chłodzenia ciekłych stopów /"splat-cooling"/

Metoda splat-cooling jest jedną z metod prowadzenia procesu krzepnięcia. Ponieważ zapewnia znaczną szybkość chłodzenia /rzędu  $10^6$ - $10^9$  deg/s/, wykorzystywana jest do uzyskiwania efektów nierównowagowych w układach łatwo krystalizujących [8<sup>x</sup>], [9<sup>x</sup>]. Znane powszechnie efekty metody, to: znaczne przesylenie w stanie stałym, tworzenie nowych nierównowagowych struktur krystalicznych, tworzenie faz niekrystalicznych. Efekty te miały początkowo znaczenie jedynie poznawcze, ostatnio wykorzystywane są nawet i w skali przemysłowej.

W metodzie splat-cooling szybkość chłodzenia zmienia kinetykę krzepnięcia, wyznaczając bieg przemiany w temperaturach odpowiednio odległych od temperatury równowagowej  $T_m$ . O efekcie metody decyduje przechłodzenie. Nawet stop łatwo krystalizujący, przeniesiony gwałtownie ze stanu ciekłego do obszaru kinetycznej kontroli krystalizacji, będzie zdolny do utworzenia stanu niekrystalicznego [10<sup>x</sup>]. Wiadomo jednak z licznych doświadczeń nad krystalizacją metali, że samo działanie przechłodzenia nie zapewnia tych efektów, które uzyskuje się metodą splat-cooling. Sposób chłodzenia, którego tylko jednym z elementów jest szybkość chłodzenia, jest więc czynnikiem "uaktywniającym" przechłodzenie w omawianej metodzie [9<sup>x</sup>], [11<sup>x</sup>]. Warunkiem przechłodzenia kropli metalu spoczywającego nieruchomo na podłożu jest zapewnienie warunków zarodkowania homogenicznego, Im wyższa czystość metalu, tym wyższe uzyskuje się przechłodzenie. Obecność zanieczyszczeń lub dodatków stopowych daje okazję do zarodkowania heterogenicznego i tym samym zmniejsza przechłodzenie statyczne.

Natomiast w warunkach chłodzenia dynamicznego /w metodzie splat-cooling/ znaczna szybkość chłodzenia powoduje przeniesienie chłodzonego układu poprzez obszar optymalnych temperatur krystalizacji do obszaru kinetycznej kontroli krystalizacji. Zarodki, których powstaniu w chwili przejścia przez obszar kontroli termodynamicznej sprzyał heterogeniczny charakter układu, nie mogą ze względów kinetycznych dalej wzrastać i proces krystalizacji zostaje zatrzymany [10<sup>x</sup>], [12<sup>x</sup>]. Ponieważ w innym obszarze kontroli przebiega proces krzepnięcia, czynniki przeciwdziałające zeszkleniu w warunkach statycznych sprzyają mu w warunkach dynamicznych. Ponadto wzrost zarodków powstałych heterogenicznie wstrzymywany jest efektami "mechanicznymi", towarzyszącymi chłodzeniu metodą splat-cooling /działanie gazu objętego, "atomizacja" cieczy/. Poszczególne kropelki w mgiełce cieczy nie stykają się, w każdej tkwią jakieś zarodki fazy stałej, ale utrudniony jest ich dalszy wspólny wzrost do jednoznacznie zdefiniowanej fazy stałej. Wyjaśnia to możliwość uzyskania stanu niekrystalicznego nawet i w układach łatwo krystalizujących.

2.1.1.1. Stan termodynamiczny szklistej folii-splatu. Otwarte pozostaje zagadnienie, względem jakiego stanu odniesienia należy rozpatrywać własności niekrystalicznych folii-splatów: czy względem folii krystalicznej tego samego materiału, czy też względem niekrystalicznego materiału masywnego [13<sup>x</sup>].

Stan materii jest zdefiniowany zespołem wielkości intensywnej i ekstensywnej. Różnica folia - materiał masywny sprowadzi się do różnicy wielkości ekstensywnych, tj. zależnych od całkowitej masy układu /entropia, energia/. Wielkości intensywne, odniesione do jednostki masy układu /potencjał chemiczny/ pozostaną jednakowe, pod warunkiem, że zarówno folia jak i materiał masywny będą w stanie równowagowym. Warunek ten nie jest jednak zachowany w odniesieniu do folii-splatu. W tym przypadku możliwe

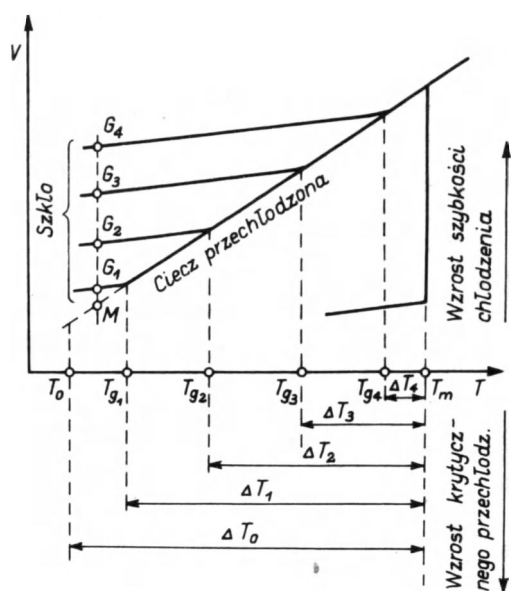
będą jedynie porównania jakościowe. Wszelkie różnice własności będą wynikiem różnic w stopniu nieuporządkowania. Przemiany cienkiej folii reprezentującej ciało stałe nie mogą być rozpatrywane w kategoriach makro, tj. w ujęciu klasycznej termodynamiki. Przy tak małej masie układu istotne stają się czynniki kinetyczne, warunkujące możliwości transportu w fazie stałej. Rola ich przejawia się np. zmianą temperatury topnienia folii czy małych kryształów względem temperatury topnienia materiału masywnego. Także i w rozważaniach nad stanem folii nie można kierować się wyłącznie kryteriami termodynamicznymi.

Jako szkło idealne określa się ciało stałe w stanie równowagi metastabilnej z cieczą przechłodzoną w temperaturze  $T_0$ . Powstaniu szkła idealnego odpowiada maksymalne teoretyczne przechłodzenie  $\Delta T_0 = T_m - T_0$ , gdzie  $T_m$  - temperatura topnienia. Szkło rzeczywiste powstać może w jakiejś temperaturze  $T_g > T_0$ , przy czym różnica  $T_m - T_g$  będzie tym większa, im ciecz łatwiej krystalizuje. Im wyższa będzie szybkość chłodzenia, tym niższa będzie wartość krytycznego przechłodzenia, warunkującego przeniesienie cieczy przechłodzonej - szkła /rys. 5/. Jednocześnie tym większe będą odpowiednie różnice  $T_g - T_0$ , co oznacza, że stan folii szklistej będzie coraz bardziej

$$(T_{g4} - T_0) > (T_{g3} - T_0) > (T_{g2} - T_0) > (T_{g1} - T_0)$$

odległy od stanu szkła idealnego. Odpowiada to wzrostowi nieuporządkowania w kierunku od  $G_1$  do  $G_4$ . Będzie również wzrastała temperatura początku krystalizacji  $T_x$ :

$$T_{x4} > T_{x3} > T_{x2} > T_{x1}$$



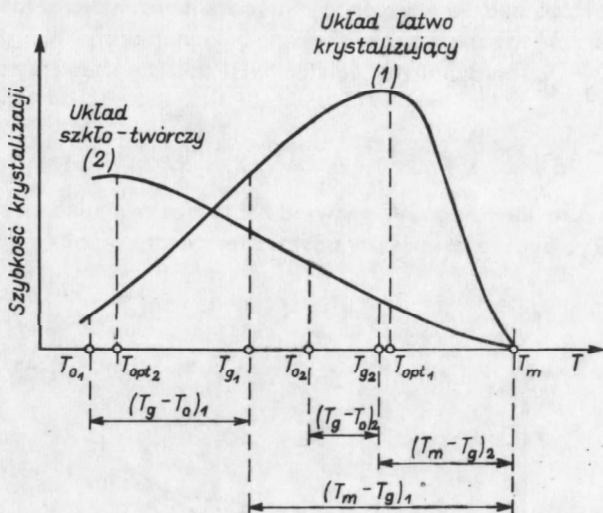
Rys. 5. Schemat do dyskusji wpływu szybkości chłodzenia  $R$  na stan szklistej folii

Linie  $MG_4$  /rys. 5/ poprowadzono, aby przedstawić stan folii w określonej temperaturze względem metastabilnego stanu M. W stałej temperaturze każda z folii  $G_1, G_2, G_3, G_4$  będzie wykazywała tendencję do izotermicznej kontrakcji w kierunku stanu M. Czas relaksacji tego procesu,  $\tau$ , będzie zależał od stopnia nieuporządkowania,

$$\tau_4 > \tau_3 > \tau_2 > \tau_1$$

w rzeczywistości folia może nigdy nie osiągnąć stanu M.

Interesujące może być jakościowe porównanie wartości przechłodzenia krytycznego /rys. 6/ w układzie krystalizującym (1) oraz w układzie łatwo ulegającym zeszkleniu (2). W układzie (1) zeszklenie będzie procesem wymuszonym, wymagającym szczególnych zabiegów doświadczalnych, natomiast w układzie (2) będzie procesem samoistnym, przebiegającym w normalnych warunkach chłodzenia.



Rys. 6. Porównanie parametrów zeszklenia dla układów: (1) łatwo krystalizujących, (2) trudno krystalizujących przy założeniu jednakowej szybkości chłodzenia R

Jako miarę niedoskonałości można przyjąć różnicę temperatur zeszklenia - rzeczywistej i idealnej,  $T_g - T_o$ , a jako krytyczne przechłodzenie różnicę  $T_m - T_g$ . Aby rozważania uprościć, przyjęto jednakową temperaturę topnienia  $T_m$  dla obu układów, co jednak nie zakłada prawdziwości wnioskowania.

W warunkach jednakowej szybkości chłodzenia łatwiej /to znaczy już w wyższej temperaturze/ ulegnie zeszkleniu układ (2), tj.  $T_{g2} > T_{g1}$ . Jednocześnie z charakteru rozpatrywanych układów wynika  $T_{o2} > T_{o1}$ . Folia szklista w układzie (2) będzie więc bardziej doskonała, niż folia w układzie (1), ponieważ szybkie chłodzenie w mniejszym stopniu zmienia konfigurację układu o wysokiej stałej czasowej przemiany, niż konfigurację w układzie, w którym proces zmian konfiguracyjnych przebiega szybciej /tj. w układzie o niskiej stałej czasowej przemiany/. Zależność tę można przedstawić za pomocą nierówności



$$(T_g - T_o)_1 > (T_g - T_o)_2$$

Ponieważ  $T_{g2} > T_{g1}$ , a przyjęto  $T_{m1} = T_{m2} = T_m$ , będzie

$$(T_m - T_g)_1 > (T_m - T_g)_2$$

Nierówność powyższa oznacza, że wyższego przechłodzenia krytycznego wymaga zeszklenie układu łatwiej krystalizującego (1), aniżeli układu trudniej krystalizującego (2).

## 2.2. Analiza teoretyczna możliwości zeszklenia

### 2.2.1. Ujęcie kinetyczne

W rozważaniach kinetycznych, opartych na formalnej teorii przemian fazowych Johnsona-Mehl'a i Avrami, zakłada się możliwość uzyskania stanu szklistego, o ile stężenie zarodków fazy krystalicznej w chłodzonej cieczy nie przewyższa wartości ułamka objętościowego  $x = 10^{-6}$  (jest to najniższe wykrywalne stężenie kryształów w cieczy). Problem zeszklenia sprowadza się do wyznaczenia szybkości, z jaką co najmniej należy chłodzić daną ciecz aby zapobiec krystalizacji, tj. aby wartość  $x$  nie przekroczyła  $10^{-6}$  [12] [14].

Ułamek objętościowy  $x$ , który przekrystalizował w czasie  $t$ , można wyrazić dla małych wartości  $x$  zależnością:

$$x = \frac{1}{3} \pi \cdot l_v \cdot u^3 \cdot t^4,$$

gdzie:  $l_v$  - częstość zarodkowania w jednostce objętości,

$u$  - prędkość przesuwania się granicy faz kryształ - ciecz na jednostkę powierzchni granicy.

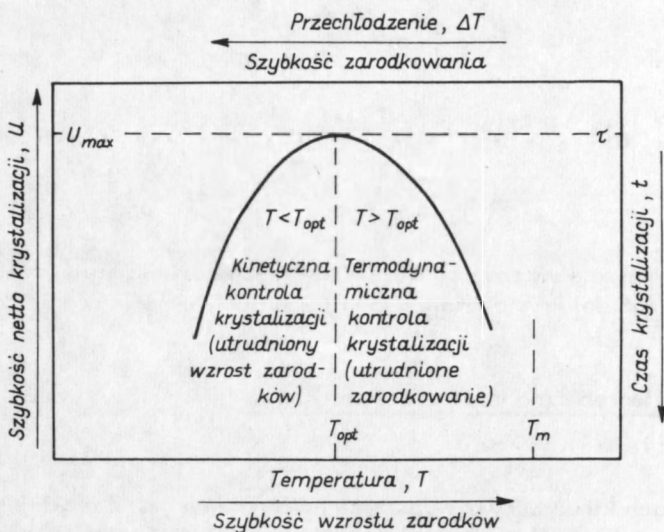
Jednocześnie, w oparciu o krzywe temperatura - czas - przemiana rys. 7; można określić szybkość chłodzenia zapobiegającą krystalizacji danego elementu objętości  $x$ :

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_{opt}}{\tau},$$

gdzie:  $T_{opt}$ ,  $\tau$  - współrzędne temperatura - czas dla ekstremalnego punktu krzywej,

$\Delta T_{opt} = (T_m - T_{opt})$  - przechłodzenie.

Powyższe wyrażenie na szybkość chłodzenia słuszne jest przy założeniu stałej, niezależnej od czasu, szybkości zarodkowania i wzrostu.



Rys. 7. Hipotetyczna krzywa temperatura - czas - przemiana

Brak jest dostatecznych informacji doświadczalnych o zarodkowaniu w fazach skondensowanych, pozwalających na ustalenie przebiegu funkcji  $I_v = f(T)$ . Wyliczenia częstości zarodkowania  $I_v$  w układach tworzących szkło opierają się na standardowym modelu zarodkowania homogenicznego, co prowadzi do oszacowania  $I_v$  z dokładnością zaledwie 5-8 rzędów wielkości, a krytycznej szybkości chłodzenia - z dokładnością do 1-2 rzędów wielkości.

Uzyskana w oparciu o model standardowy zależność  $I_v = f(T)$  ma postać:

$$I_v = N_v^0 \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{1,024}{T_r^3 \Delta T_r^2}\right),$$

gdzie:  $N_v^0$  - liczba pojedynczych cząstek w jednostce objętości,

$T_r = T/T_m$  - temperatura zredukowana,

$\Delta T = (T_m - T)$  - przechłodzenie,

$\Delta T_r = \Delta T/T_m$  - przechłodzenie zredukowane.

Równanie powyższe słuszne jest dla  $\Delta T_r = 0,2$  i energii swobodnej tworzenia krytycznego zarodka  $\Delta G = 50 \text{ kT}$ , przy czym

$$\Delta G = \Delta H \cdot \Delta T_r \cdot T_r,$$

gdzie:  $\Delta H$  - ciepło topnienia.

Warunki te spełnione są jednak dla większości materiałów.

Prędkość postępowania granicy faz kryształ - ciecz na jednostkę powierzchni granicy faz wyraża zależność:

$$v = f \cdot v_g \cdot a_o \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta H \cdot \Delta T_r}{RT} \right) \right].$$

gdzie:  $f$  - ułamek miejsc na granicy faz, zdolnych do uwalniania bądź przyłączania atomów,

$v_g$  - kinetyczny współczynnik transportu na granicy ciecz - kryształ,

$\Delta H$  - ciepło topnienia na gramoatom,

$a_o$  - średnica cząstki.

Wartość liczbowa ułamek  $f$  jest ściśle związana z molową entropią topnienia. Dla niskiej entropii topnienia (poniżej  $2R$ ), a tym samym chropowatej w skali atomowej granicy faz,  $f$  jest rzędu jedności i prawie nie zależy od przechłodzenia.

Kinetyczne współczynniki transportu  $v_i$  i  $v_g$  są odwrotnie proporcjonalne do lepkości  $\eta$ . Współczynnik proporcjonalności  $b$  można przyjąć za równy współczynnikowi w równaniu lepkości Stokesa-Einsteina,  $b = kT / 3\pi \cdot a_o^3$ .

Przebieg krzywej temperatura - czas - przemiana (rys. 7) wskazuje na możliwość zeszklenia (co jest równoważne wysokim wartościom czasu krystalizacji) albo w pobliżu temperatury topnienia, albo przy znacznych przechłodzeniach. W układach łatwo krystalizujących realna jest tylko ta druga możliwość. Ponieważ zakres temperatur poniżej optymalnej temperatury krystalizacji (wyznaczonej przez ekstremum krzywej) odpowiada zakresowi kinetycznej kontroli przemiany ciecz - ciało stałe, wzrost zarodków fazy krystalicznej jest zahamowany, ale tworzenie zarodków jest stymulowane. Wobec tego powstające w tym zakresie szkło będzie potencjalnie niejednorodne i mało stabilne.

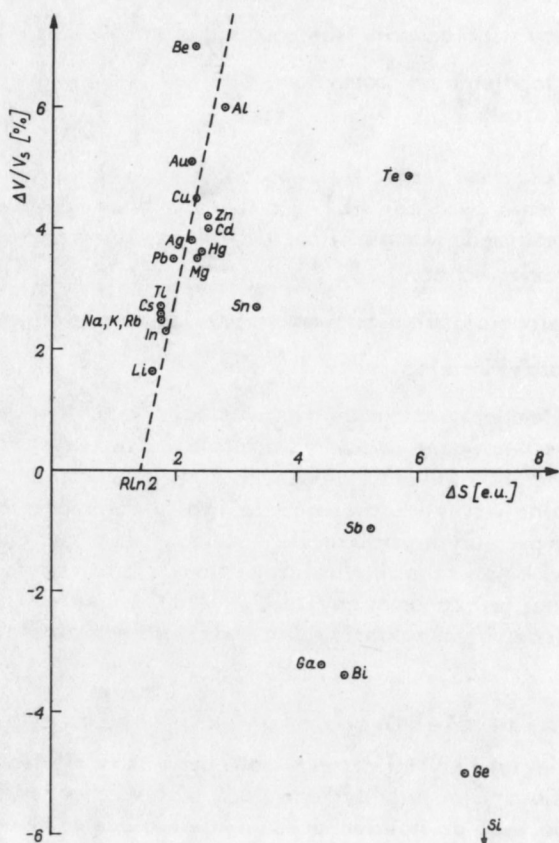
### 2.2.2. Rola zmian niektórych funkcji termodynamicznych

Równowagę faz ciekłej i krystalicznej w dowolnym układzie jednoskładnikowym opisuje równanie Clausiusa-Clapeyrona. Pozwala ono na wyznaczenie nachylenia linii topnienia, wyrażonego współczynnikiem  $dp/dT$ . Interesujące są pewne spostrzeżenia, dotyczące "wyjątkowego" przebiegu linii topnienia, tj.  $dp/dT < 0$ . Do substancji - "wyjątków" należą gal, diament, krzem, german, antymon, bizmut, woda, a niektóre związki typu  $A^{III}-AV$ . Wspólną cechą tych wszystkich substancji jest dominujący udział wiązań atomowych w strukturze krystalicznej. Ze względów kinetycznych powinny więc one najtrudniej krystalizować, a tym samym łatwe powinno być ich zeszklenie podczas chłodzenia cieczy. Substancji tych nie zdołano jednak zeszklić w przemianie ciecz - ciało stałe. Wszystkie natomiast uzyskuje się w stanie szklistym innymi metodami najczęściej w wyniku kondensacji par.

Wyjaśnienie tego faktu możliwe jest jedynie w oparciu o teorię objętości swobodnej, która jest podstawą aktualnego modelu zeszklenia. Zeszklenie interpretuje się jako krytyczne obniżenie objętości swobodnej cieczy, a szkło - jako stan odpowiadający maksymalnej kontrakcji układu.

Ponieważ szkło jest produktem pośrednim w przemianie ciecz - kryształ, możliwe będzie zeszklenie tylko tych układów, którym podczas krzepnięcia towarzyszy kontrakcja objętości, tj. wykazujących  $dp/dT > 0$  [15\*].

O odmiennym zachowaniu się substancji - "wyjątków" w przemianie fazowej ciec - ciało stałe świadczy m.in. uogólniony wykres zmian entropii topnienia w funkcji objętości topnienia (rys. 8, wg [16<sup>X</sup>]). Do sporządzenia tego wykresu wykorzystano wszystkie dostępne aktualnie dane doświadczalne (tabl. 1). Wykres stanowi podstawę do dyskusji nad stwierdzoną przez Stishova [17] prawidłowością zmian entropii, prowadzącą do jednakowej wartości asymptotycznej entropii topnienia,



Rys. 8. Zależność między entropią topnienia a względną objętością topnienia

$$\Delta S/R \rightarrow \ln 2 \quad \text{dla} \quad \Delta V/V_s \rightarrow 0,$$

dla tak odmiennych chemicznie i strukturalnie pierwiastków jak sód i argon. Na wykresie zadziwia prawidłowość układania się punktów o współrzędnych  $(\Delta V/V_s, \Delta S)$

wzdłuż linii prostej dla szeregu pierwiastków o odmiennej strukturze, pod warunkiem jednak, że wykazują dodatnią objętość topnienia. Prosta przecina oś odciętych w punkcie  $(0; 1,4)$ , udział składowej nieuporządkowania jest więc równy  $R \ln 2$ . Uwagę zwraca brak ciągłości przy przejściu do ujemnych wartości objętości topnienia. Sugeruje to istotną rolę zależnej od struktury części energii przemiany kryształ - ciec.

## ZESTAWIENIE DANYCH ENTROPII TOPNIENIA I OBJĘTOŚCI TOPNIENIA CZYSTYCH PIERWIĄSTKÓW

Pierwiastek	Względna objętość topnienia %			Entropia topnienia, e.u.		
	$(\Delta V/V_s)$			$\Delta S$		
	Ubbelohde (a)	Faber (b)	Miodownik (c)	Ubbelohde (a)	Faber (b) <sup>x</sup>	Barin, Knacke (d)
A	-	14,3	-	-	1,7	-
Kr	-	15,1	-	-	1,7	-
Xe	-	15,3	-	-	1,7	-
Li	1,65	1,6	1,7	1,53	0,80	1,580
Na	2,5	2,5	2,5	1,70	0,85	1,671
K	2,55	2,5	2,5	1,70	0,84	1,665
Rb	2,5	2,5	2,5	1,68	0,87	1,731
Cs	2,6	2,6	2,6	1,65	0,87	1,723
Cu	4,51	4,4	-	2,29	1,16	2,299
Ag	3,30	3,8	3,8	2,22	1,13	2,131
Au	5,1	5,1	5,1	2,29	1,11	2,212
Be	-	7,0	-	-	1,13	2,249
Mg	3,05	3,1	4,1	2,25	1,17	2,319
Zn	4,2	4,2	4,2	2,48	1,28	2,548
Cd	4,7	4,0	4,0	2,57	1,24	2,575
Hg	3,7	3,6	-	2,37	1,18	-
Al	6,0	6,0	6,0	2,70	1,39	2,790
Ga	-3,2	-3,2	-	4,42	2,2	4,407
In	2,7	2,0	-	1,82	0,92	1,817
Tl	3,2	2,2	-	1,79	0,85	1,690
Si	-	-9,6	-	-	3,6	7,122
Ge	-	-5,0	-5,0	-	3,2	7,255
Sn	-	2,6	2,8	-	1,67	3,307
Pb	-	3,5	3,5	1,98	0,96	1,900
Sb	-0,95	-0,9	-1,0	5,25	2,61	5,194
Bi	-3,35	-3,4	-3,35	4,78	2,40	4,775
Te	-	4,9	-	-	3,0	5,781

\* W tej kolumnie podano wartości  $\Delta S/N$  k.

Dane według:

- (a) Melting and Crystal structure, Oxford Univ. Press 1965, rozdz. 8, str. 171
- (b) Introduction to the Theory of Liquid Metals, Cambridge Univ. Press 1972, rozdz. 2, str. 80,
- (c) w tomie: Metallurgical Chemistry, wyd. O. Kubaschewski, London HMSO, 1972, rozdz. 2.6, str. 241,

(d) Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin 1973.

Gdy zanika udział objętościowy energii dla  $\Delta V/V_s = 0$ , tym wyraźniej zaznacza się wpływ różnic energetycznych wynikających z odmiennej konfiguracji, a ściślej - z kierunku zmian gęstości upakowania w przemianie fazowej topnienia. Substancje, których objętość molowa maleje po stopnieniu tj. ("wyjątki", o ujemnym nachyleniu linii topnienia,  $dp/dT < 0$ ) nie są uwzględniane w żadnej z dotychczasowych teorii topnienia. "Mieszczą" się one jednak w prawidłowościach zmian liniowych przerwy energetycznej ze zmianą niektórych wielkości termodynamicznych, np. entropii topnienia. Tym bardziej wymaga wyjaśnienia istota zmian konfiguracyjnych w przemianie topnienia. Przyuszczalnie stronę energetyczną przemiany zakłóca w przypadku "wyjątków" delokalizacja elektronów przebiegająca skokowo w temperaturze topnienia. Ilościowa interpretacja zmian przewodnictwa elektrycznego w zakresie temperatur obejmującym temperaturę topnienia mogłaby pomóc w ustaleniu opisu energetycznego przemiany topnienia i wskazaniu charakterystycznego udziału energii.

W przypadku argonu energię krystalizacji kształtują oddziaływania międzycząsteczkowe bliskiego zasięgu, w przypadku sodu - oddziaływania coulombowskie dalekiego zasięgu. Mimo to zaznacza się zbieżność asymptotycznej wartości entropii. Widocznie zakres i rodzaj oddziaływań nie decydują o ogólnym bilansie energetycznym. Prosta poprowadzona dla "wyjątków" przecięłaby oś odciętych dla  $\Delta S > 5$ . Wartość ta znacznie przewyższa  $R \ln 2$ . Dla warunku jednakowej objętości molowej fazy ciekłej i stałej (czemu odpowiada  $\Delta V/V_s = 0$ ) różnice konfiguracyjne ciecz - kryształ są więc znacznie wyższe dla "wyjątków", możliwe, że w wyniku udziału energii stanów elektronowych. Dynamika zmian strukturalnych w punkcie topnienia różnicuje te substancje względem substancji o normalnym przebiegu linii topnienia. Konieczna staje się ogólna interpretacja przemiany topnienia, uwzględniająca także i pierwiastki o ujemnym nachyleniu linii topnienia,  $dp/dT < 0$ .

### 2.2.3. Rola wielkości zarodka krytycznego

Przeprowadzone dla układów Te-Sn, Te-Pb i Te-Bi próby zeszklenia stopów eutektycznych metodą splat-cooling pozwoliły na uzyskanie i zidentyfikowanie fazy szklistej w układach Te-Sn, Te-Pb i Te-Bi. Nie uzyskano fazy szklistej w układzie Te-Sb [18<sup>X</sup>] [19<sup>X</sup>].

Powyższe cztery układy wykazują zbliżony przebieg wykresów równowagi, szczególnie w zakresie wysokich stężeń telluru. Fakt ten, oraz wybór do badań stopów o stężeniu eutektycznym (ok. 85 - 90 % at Te), umożliwia "znormalizowanie" stanu wyjściowego. Pozwala to na zawężenie poszukiwań czynników zeszklenia jedynie wśród własności czystych składników. Niektóre własności odczytać można z położenia pierwiastka w układzie okresowym, jednak te własności dotyczą przede wszystkim izolowanych atomów i jako takie nie będą decydowały o zachowaniu się fazy jako całości. Wypadkowe własności faz czystych składników, ciekłej i krystalicznej, mogą być wyrażone takimi wielkościami jak gęstość, napięcie powierzchniowe, przechłodzenie, wielkość zarodka krytycznego. Nadzrędnym czynnikiem określającym własności fazy ciekłej jest struktura molekularna; można oczekiwać korelacji między wielkościami, które te własności reprezentują, np. między przechłodzeniem a napięciem powierzchniowym czy gęstością. I tak najwyższe przechłodzenie uzyskuje się dla najmniejszych kropelek (tabl. 2), a wiadomo, że ciecz utworzy wiele małych kropelek zamiast jednej dużej tylko wówczas, gdy niska jest jej energia powierzchniowa. Stąd niska

wartość napięcia powierzchniowego powinna sprzyjać przechłodzeniu. Podobnie i niska gęstość. Tym samym składniki o najniższej gęstości w stanie ciekłym i najniższym napięciu powierzchniowym powinny sprzyjać zeszkleniu układów dwuskładnikowych. Gdyby te własności uznać za decydujące, zeszklenie telluru powinien ułatwiać przede wszystkim antymon (gęstość i napięcie powierzchniowe antymonu są najniższe, a przechłodzenie najwyższe). Tymczasem rzeczywisty efekt jest przeciwny. O możliwości zeszklenia układu nie można więc wnioskować na podstawie własności faz ciekłych jego składników.

Spośród własności czystych składników w stanie krystalicznym najistotniejsze różnice dotyczą wielkości zarodka krytycznego. Dla antymonu jest on zdecydowanie najmniejszy, co jest ściśle związane z najwyższym napięciem powierzchniowym antymonu w stanie krystalicznym. Te właśnie różnice musiały zadecydować o odmiennym zachowaniu się układu Te-Sb.

Tablica 2

PRZECHŁODZENIE, WIELKOŚĆ ZARODKA KRYTYCZNEGO I NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE WYBRANYCH PIERWIASTKÓW, WEDŁUG [19]

Pierwiastek	Przechłodzenie			Zarodek krytyczny		Napięcie powierzchniowe cząstek o promieniu $1,25 \cdot 10^{-6}$ cm	
	krople		film	promień $\cdot 10^{-7}$ cm	liczba atomów	ciecz	kryształ
	$r=1,25 \cdot 10^{-6}$ cm	$r > 1 \mu$	$50 \text{ \AA}$				
Sn	132	118	192	1,07	187	526	-
Pb	77	80	157	1,86	888	453	3560
Sb	190	135	-	0,88	95	350	11750
Bi	101	90	147	1,19	362	388	6620

### 2.3. Wyrażanie zdolności zeszklenia

#### 2.3.1. Normalizacja warunków wyznaczania charakterystycznych temperatur $T_g$ i $T_x$

Zarówno zdolność zeszklenia, jak i stabilność termiczna szkiele są ukształtowane przez wzajemne relacje między trzema podstawowymi temperaturami: temperaturą topnienia  $T_m$ , temperaturą zeszklenia  $T_g$  i temperaturą początku krystalizacji szkła  $T_x$ .

Sposób wyznaczania tych ostatnich dwóch wielkości jest jednak dość dowolny, co znacznie utrudnia nie tylko interpretację, ale i wykorzystanie ich dla oceny własności szkiele. Nie były dotychczas prowadzone systematyczne badania nad wpływem np. szybkości ogrzewania badanej próbki w kalorymetrze na uzyskane wartości. Niektórzy z autorów przyjął niezależność temperatury zeszklenia od szybkości ogrzewania  $\beta$ , w toku badań kalorymetrycznych, inni stwierdzają pewną zależność, jednak tylko dla bardzo niskich wartości  $\beta$ , jeszcze inni sugerują ekstrapolację danych doświadczalnych  $T_g$  do wartości  $\beta = 0$  w celu uzyskania tzw. "poprawnej temperatury zeszklenia".

Najczęściej jednak spotyka się prace, których autorzy uzyskali i interpretują wartości  $T_g$  dla dowolnie przyjętej wartości  $\beta$ , najczęściej poniżej 20 deg/min. Wiadomo tymczasem, że pewne materiały wykazują obserwowalną kalorymetrycznie przemianę zeszklenia dopiero po przekroczeniu 20 deg/min. Wyłaniają się wobec tego podstawowe problemy: 1/ czy istnieje jakaś określona zależność funkcjonalna  $T_g(\beta)$ , 2/ dla jakiej wartości  $\beta$  uzyskane wartości  $T_g$  stają się poprawne i porównywalne, 3/ czy słuszna jest ekstrapolacja do  $\beta = 0$  wartości  $T_g$  uzyskanych dla znacznie wyższych szybkości ogrzewania, 4/ jaki jest sens fizyczny wielkości  $T_g$  wyznaczanej kalorymetrycznie dla splatów, skoro wiadomo, że szybkość chłodzenia cieczy zapewniająca zeszklenie znacznie przewyższa szybkość badania próbki w kalorymetrze, a wobec tego traci tu sens pojęcie odwracalności procesu ciecz przechłodzona - szkło. Wydawało się celowe wybranie do badań doświadczalnych układu o wyraźnie przejawiającej się na krzywych kalorymetrycznych temperaturze zeszklenia, wystarczająco odległej od temperatury początku krystalizacji szkła, a zarazem układu o stosunkowo dobrze poznanych innych własnościach fizyko-chemicznych. Uznano za najodpowiedniejszy układ Te-Ge o składzie eutektycznym, wyjściowy dla produkcji elementów przełączających (progowo i z pamięcią) dla elektroniki. W warunkach opisanych szczegółowo w pracy [20<sup>x</sup>] uzyskano wyraźną zależność temperatury zeszklenia od szybkości ogrzewania (tabl. 3, rys. 9, 10, 11) w całym zakresie doświadczalnym  $\beta$  (od 1,25 do 80 deg/min). Zależność tę można ująć matematycznie w postaci

$$T_g = A + B \log \beta ,$$

przy czym dla badanego materiału  $A = 336$ ,  $B = 14$ . Tym samym uzyskana zależność przeczy możliwości ekstrapolacji funkcji  $T_g(\beta)$  do  $\beta = 0$  i otrzymania tą drogą porównywalnej wartości  $T_g$ . Wartością porównywalną może być natomiast  $T_g = A$ , tj. wartość temperatury zeszklenia dla szybkości ogrzewania 1 deg/min. Należy teraz zastanowić się nad sensem fizycznym tej wielkości. Wiadomo, że przemiana zeszklenia nie dokonuje się w jednej, ściśle zdefiniowanej temperaturze, lecz w pewnym zakresie temperatur, odpowiadającym obszarowi przemiany (rys. 12). Rozciągłość tego zakresu będzie wyrażała zarówno własności badanego materiału, jak i jego historię cieplną (szybkość chłodzenia cieczy w procesie zeszklenia itp.). Im szybciej ciecz jest chłodzona, tym w wyższej temperaturze może ulec zeszkleniu. Tym samym rzeczywiście temperatura zeszklenia (w której szkło powstało, a nie którą obserwuje się na krzywej kalorymetrycznej) będzie zmieniała się w przedziale  $T_{gmin} - T_{gmax}$ , zależnie od warunków chłodzenia cieczy. W odniesieniu do materiałów tworzących szkło jedynie w warunkach maksymalnych szybkości chłodzenia  $R$  (np. metodą splat-cooling) szybkość ogrzewania szkła w kalorymetrze będzie znacznie niższa od szybkości chłodzenia cieczy. Stąd wartości  $T_g$  wyznaczone kalorymetrycznie mogą być umiejscowione jedynie w pobliżu dolnej granicy temperaturowej obszaru zeszklenia, tj.  $T_{gmin}$ .

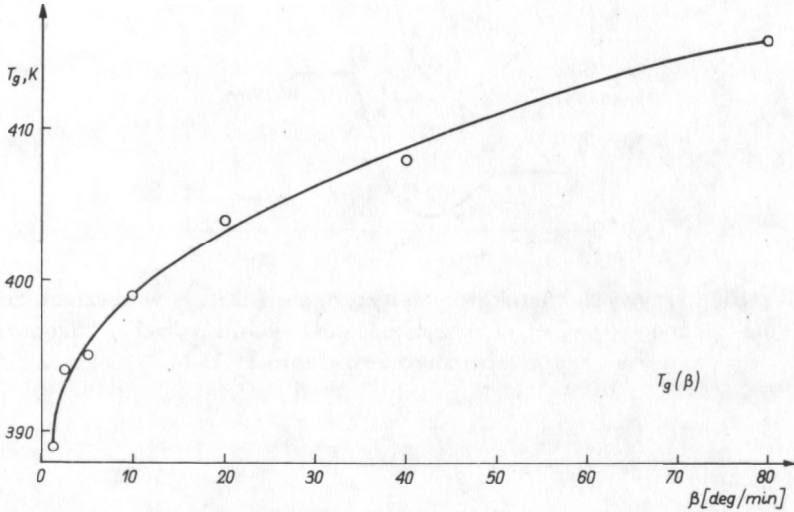
Gdyby tę ciecz chłodzić z taką szybkością  $R = \beta$ , która na hipotetycznym wykresie objętość - temperatura odpowiadałaby wartości  $T_{gmin}$ , ciecz nie uległaby zeszkleniu.



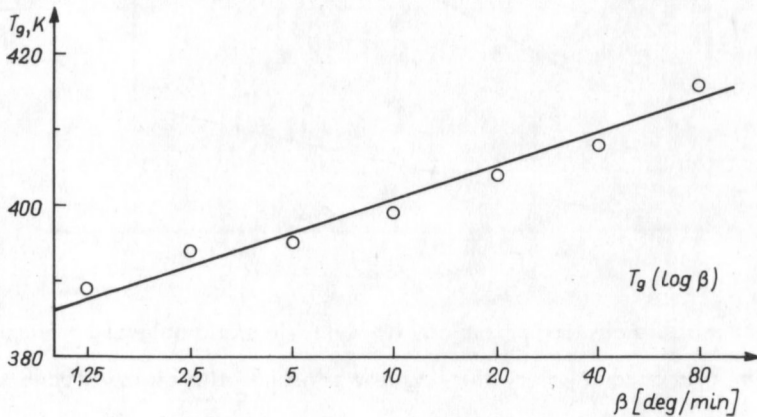
Tablica 3

ZALEŻNOŚĆ TEMPERATURY ZESZKLENIA  $T_g$  OD SZYBKOŚCI OGRZEWANIA PRÓBK  
 I W KALORYMETRZE  $[\beta]$ , DLA STOPU EUTEKTYCZNEGO Te-Ge PRZEPROWA-  
 DZONEGO W STAN SZKLISTY METODĄ SPLAT-COOLING WG  $[20^x]$

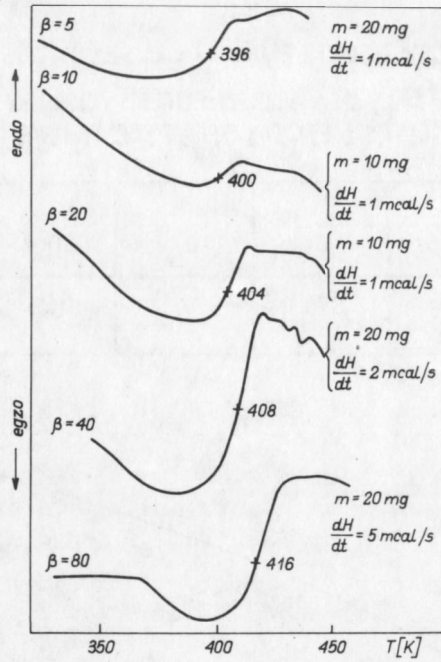
$\beta$ deg/min	1,25	2,5	5	10	20	40	80
$T_g$ , K	389	394	395	399	404	408	416



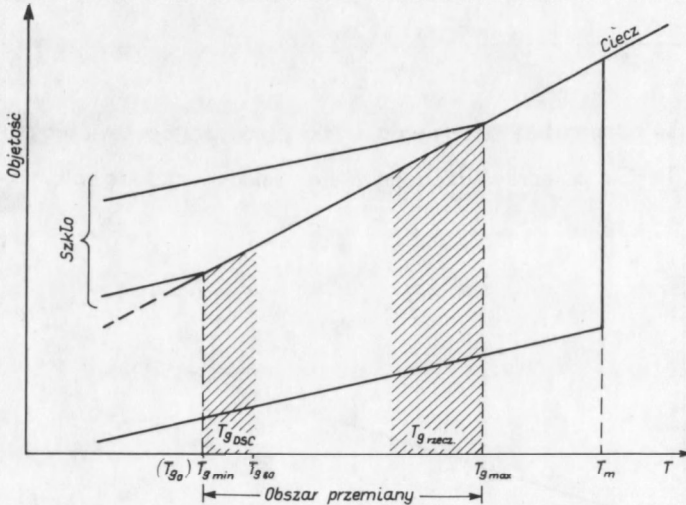
Rys. 9. Zależność temperatury zeszklenia  $T_g$  od szybkości ogrzewania  $\beta$  dla stopu eutektycznego Te-Ge przeprowadzonego w stan szklisty metodą splat-cooling



Rys. 10. Zależność temperatury zeszklenia od logarytmu szybkości ogrzewania próbki



Rys. 11. Przebieg krzywych mikrokalometrycznych (DSC) w obszarze zeszklenia dla stopu eutektycznego Te-Ge;  $\beta$  - szybkość ogrzewania próbki (zaznaczona temperatura zeszklenia  $T_g$ )



Rys. 12. Ilustracja obszaru przemiany na wykresie stanu objętość - temperatura

Tym samym wyznaczane kalorymetrycznie wartości  $T_g$  dla cieczy trudno ulegających zeszkleniu nie mogą być rozpatrywane jako rzeczywiste temperatury zeszklenia, a jedynie jako pewne wartości odniesienia, przydatne dla porównań poszczególnych

materiałów. Celowe byłoby rozróżnianie tych wartości  $T_g$  np. przez przypisanie im odpowiednich indeksów (rzeczywista i kalorymetryczna<sup>g</sup>,  $T_{g,real}$ ,  $T_{g,DSC}$ ). Dla szkła-splatów nie można w sposób odwracalny wyznaczyć  $T_g$  podczas badań kalorymetrycznych. Maksymalna szybkość, jaką oferuje skala przyrzędu (320 deg/min) nie zapewni zeszklenia cieczy uzyskanej po przekroczeniu temperatury zeszklenia w kierunku wzrostu temperatury. Skoro cały zbiór wartości  $T_g$  uzyskanych dla różnych wartości  $\beta$  w zakresie 1,25 - 80 deg/min stanowi zaledwie znikomą część obszaru zeszklenia, wartość  $A$  (uzyskana z ekstrapolacji  $\beta$  do jedności) reprezentuje dolną krawędź tego zakresu. Ponieważ zależność  $T_g(\beta)$  jest liniowa w układzie współrzędnych  $(T_g, \log \beta)$ , można na podstawie dowolnych dwu oznaczeń (przeprowadzonych w warunkach  $\beta_1$  i  $\beta_2$ ) uzyskać porównywalną wartość  $T_g = A$ , którą można by wykorzystać jako stałą materiałową. Natomiast współczynnik kątowy tej prostej, wyrażony przez  $B$ , mógłby charakteryzować metodę zeszklenia. Przepuszczalnie różne materiały, ale zeszkłone tą samą metodą, będą wykazywały jednakową wartość  $B$ , natomiast ten sam materiał, ale zeszkłony różnymi metodami, wykaże jednakową, stałą wartość  $A$ , a różne wartości  $B$  (rys. 13). Tę hipotezę należałoby jednak potwierdzić doświadczalnie. Przemawiają za nią następujące przesłanki: w toku ogrzewania szkła w kalorymetrze osiągane są różne stany konfiguracyjne przechłodzonej cieczy, zależnie od poprzedniej "historii" materiału. Im bardziej drastycznie ciecz była chłodzona w celu przeprowadzenia jej w stan szklisty, tym czulsze powinny być te zmiany konfiguracyjne na zmianę szybkości ogrzewania. Prowadzi to do odpowiednio wyższej wartości współczynnika nachylenia  $B$ . Analiza przebiegu zależności  $T_g(\beta)$  może więc, ponadto, wnieść pewien udział do dziedziny poznania kinetyki przemian w stanie szklistym, dokonujących się przed osiągnięciem temperatury zeszklenia. Przeprowadzone badania dla modelowego układu eutektycznego Te-Ge w zakresie dość wąskich różnic szybkości chłodzenia cieczy (chłodzenie do temperatury ciekłego azotu i do temperatury otoczenia) nie wykazały różnic  $B$  przekraczających błąd pomiaru, może to jednak wynikać ze zbyt zbliżonych wartości  $R$ . Chociaż inna była temperatura końcowa, ta sama była metoda (splat-cooling) i w tej sytuacji różnice w temperaturze produktu końcowego, nawet rzędu 200 deg, nie spowodują już dodatkowo uchwytanych doświadczalnie różnic strukturalnych, a więc i różnic w kinetyce przemiany szkło - ciecz przechłodzona. Natomiast te same próbki zdołano uzyskać w odmiennym stanie szklistym, chłodząc wyjściowy ciekły stop bezpośrednio w wodzie (szybkość chłodzenia względem osiągniętej w metodzie splat-cooling niższa o kilka rzędów wielkości) [21<sup>x</sup>].

Podobnie nie były dotychczas systematycznie badane zmiany temperatury początku krystalizacji  $T_x$  (będącej miarą stabilności termicznej) w zależności od szybkości ogrzewania próbki w kalorymetrze. Badania takie, podjęte również dla modelowego stopu Te-Ge [21<sup>x</sup>], doprowadziły do uzyskania następujących zależności (tabl. 4, rys. 14) dla próbek chłodzonych metodą splat-cooling (S) i chłodzonych w wodzie (W):

$$T_{xS} = 432 + 19,46 \log \beta,$$

$$T_{xW} = 442 + 23,25 \log \beta.$$

Dla  $\beta = 1$  uzyskuje się znormalizowane wartości stabilności, równe odpowiednio 432 K dla splatów i 442 K dla próbek chłodzonych w wodzie.

Wykazanie konieczności normalizacji warunków badań kalorymetrycznych i przyjęcia jako wartości charakteryzujących dany materiał temperatur uzyskanych z ekstrapolacji danych do  $\beta = 1$  ma znaczenie dla porównywania własności różnych układów pod względem zdolności zeszklenia, co jest niezwykle ważne praktycznie.

Tablica 4

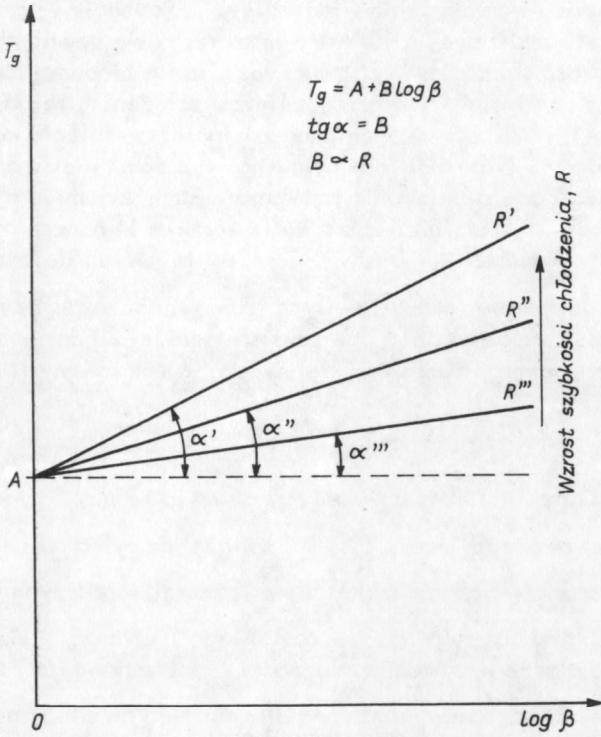
ZALEŻNOŚĆ TEMPERATURY PRZEMIAN W STANIE SZKLISTYM OD METODY ZESZKLENIA (WPŁYW R) I WARUNKÓW BADANIA (WPŁYW  $\beta$ ) DLA STOPU EUTEKTYCZNEGO Te-Ge wg [21<sup>x</sup>] (S - SPLAT-COOLING, W - CHŁODZENIE W WODZIE)

Przemiana				Temperatura przemiany T, K dla $1,25 \leq \beta \leq 80$ deg/min						
Oznaczenie	Stadium	Nr linii na wykresie	metoda zeszklenia	1,25	2,5	5	10	20	40	80
I	początek	1	S	438	439	443	451	455	464	472
		2	W	-	-	458	463	472	480	492
	pik	3	S	450	456	460	467	474	481	492
		-	W	-	-	-	482	-	-	-
	koniec	-	S	-	468	475 <sup>x</sup>	478 <sup>x</sup>	487 <sup>x</sup>	494 <sup>x</sup>	507 <sup>x</sup>
		-	W	-	-	-	-	-	-	-
II	początek	-	S	-	477	479 <sup>x</sup>	486 <sup>x</sup>	489 <sup>x</sup>	498 <sup>x</sup>	506 <sup>x</sup>
		-	W	-	-	482 <sup>x</sup>	488 <sup>x</sup>	494 <sup>x</sup>	498 <sup>x</sup>	506 <sup>x</sup>
	pik	4	S	477	481	486	492	498	504	514
		5	W	-	-	490	498	506	510	522
	koniec	-	S	-	490	494	500	504	512	522
		-	W	-	-	498	507	514	522	535

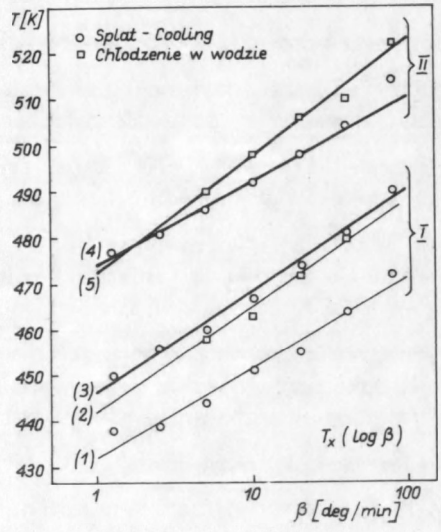
\* Odczyt przybliżony z powodu słabej rozdzielczości pików.

Postępowanie takie pozwala również na uzyskanie właściwych temperatur zeszklenia i początku krystalizacji, a więc daje podstawy głębszej interpretacji fizycznej tych wielkości. Stają się one bowiem nie obciążone czynnikami przypadkowymi (warunkami eksperymentu), a stanowią wyłącznie cechę rozpatrywanego materiału. Możliwości

dokładnego wyznaczania zależności temperatur  $T_g$  i  $T_x$  od szybkości ogrzewania stwarza jednak wyłącznie wysokiej klasy aparatura pomiarowa. Warunki takie zapewnia np. mikrokalorymetr różnicowy Perkin-Elmer DSC-2.



Rys. 13. Hipotetyczny przebieg prostych  $T_g(\log \beta)$  dla różnych szybkości chłodzenia R



Rys. 14. Zależność temperatury przemian I i II od szybkości ogrzewania  $\beta$ . Proste (1) i (2) wyrażają odpowiednio stabilność termiczną szkła uzyskanego metodą splat-cooling (S) i metodą chłodzenia w wodzie (W)

### 2.3.2. Normalizacja parametru zdolności zeszklenia $K_{g1}$

Pojęcie zdolności zeszklenia jest nieco abstrakcyjne i trudno je dokładnie zdefiniować. Reprezentowane są poglądy, że dowolny materiał można przeprowadzić w stan szklisty w odpowiednich warunkach doświadczalnych. Podobnie i każdą ciecz można przechodzić do stanu szklistego, o ile tylko przekroczy się pewną charakterystyczną dla tej cieczy szybkość chłodzenia. Ostatnio rozwija się tendencja wyliczania, na drodze przybliżonych obliczeń i w oparciu o liczne założenia, tej krytycznej szybkości chłodzenia [14]. Wartość bezwzględna zdolności zeszklenia ma znaczenie dla rozważań teoretycznych. Natomiast dla celów praktycznych niezbędna jest jakaś umowna miara skłonności danego układu do przejścia w stan szklisty. Próbę taką podjął ostatnio m.in. Hruby [22], definiując zdolność zeszklenia danego materiału za pomocą charakterystycznych temperatur  $T_m$ ,  $T_g$ ,  $T_x$ . Jest to jedyne ilościowe kryterium zeszklenia. Wartości temperatur charakterystycznych wyznacza Hruby dla pewnej dowolnie przyjętej szybkości ogrzewania  $\beta$ , w zakresie poniżej 20 deg/min. Wprowadzony przez Hruby'ego parametr zdolności zeszklenia  $K_{g1}$ , zdefiniowany jako

$$K_{g1} = (T_x - T_g) / (T_m - T_x),$$

ujmuje zależność między wielkościami, z których tylko jedna,  $T_m$ , jest stałą termodynamiczną, natomiast pozostałe dwie,  $T_g$  i  $T_x$ , zależą nie tylko od cech materiału badanego, ale i od warunków badania. Na fakt zależności współczynnika  $K_{g1}$  od szybkości ogrzewania próbki w kalorymetrze zwrócił uwagę Thornburg [23], przypisywał jednak tę zależność przede wszystkim zmienności  $T_x$  ze zmianą  $\beta$ , za stałe uznając  $T_g$ . Tymczasem wyniki badań dla układu Te-Ge wskazują na silną zależność  $T_g$  od  $\beta$  [20<sup>x</sup>], nawet w tak wąskim zakresie jak  $1,25 \pm 10$  deg/min (rys. 9). Stwierdzono, że zarówno  $T_g$  jak i  $T_x$  spełniają zależność  $T = A + B \log \beta$  ( $1,25 \leq \beta \leq 80$ ) [20] [21<sup>x</sup>]. Do ciekawych spostrzeżeń prowadzi porównanie wyników  $K_{g1}(\beta)$  dla próbek tego samego eutektycznego stopu Te-Ge, uzyskanych w stanie szklistym dwiema różnymi metodami [24]: chłodzenia w wodzie (szybkość chłodzenia rzędu  $10^2$  deg/s) i splat-cooling (szybkość chłodzenia rzędu  $10^6$ - $10^9$  deg/s (rys. 15.) Dla całego doświadczalnego zakresu zmian szybkości grzania  $\beta$  uzyskuje się różne wartości  $K_{g1}$ , przy czym różnice wzrastają znacznie ze wzrostem szybkości ogrzewania. Określona dla dowolnej wartości  $\beta$  tendencja zeszklenia jest więc fikcją, skoro ten sam stop wyjściowy wykazuje różne wartości  $K_{g1}$ . Fakt ten stanowi dalszy dowód konieczności normalizacji warunków wyznaczania charakterystycznych dla szkła temperatur zeszklenia i początku krystalizacji. Jako porównywalne sugerowano poprzednio [20<sup>x</sup>] [21<sup>x</sup>] wartości  $T_g$  i  $T_x$  uzyskane (metodą ekstrapolacji) dla  $\beta = 1$ . Potwierdzeniem słuszności takiego postępowania jest przecięcie się prostych  $K_{g1}(\beta)$  w punkcie o odciętej  $\beta = 1$  [24<sup>x</sup>]. Ekstrapolacja danych do  $\beta = 1$  pozwala na wyeliminowanie wpływu warunków badania na charakterystykę termiczną szkła, a także na uzyskanie porównywalnej, charakteryzującej dany materiał, wartości liczbowej zdolności (skłonności, tendencji) zeszklenia.

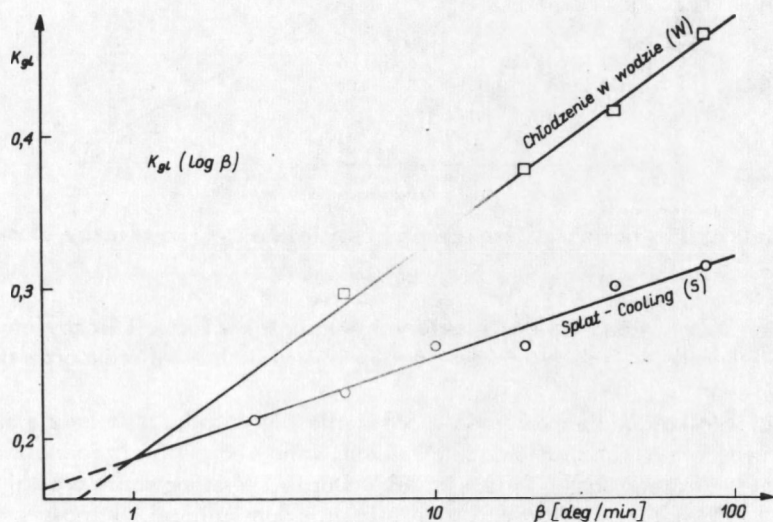
Dla badanego stopu eutektycznego Te-Ge uzyskano równania:

$$>K_{g1S} = 0,186 + 0,068 \log \beta \quad (\text{odchylenie standardowe } 0,0067) <$$

dla szkieł uzyskanych metodą splat-cooling, oraz

$$>K_{g1W} = 0,187 + 0,146 \log \beta \quad (\text{odchylenie standardowe } 0,0068) <$$

dla szkieł otrzymanych w wyniku chłodzenia ciekłego stopu w wodzie. Stąd stop eutektyczny Te-Ge można scharakteryzować zdolnością zeszklenia równą 0,18. Znaczne różnice nachylenia prostych, tj. współczynnika B, można wyjaśnić wpływem warunków zeszklenia na mechanizm zmian konfiguracyjnych dokonujących się w szkłe podczas badania kalorymetrycznego, co sprowadza się do odmiennej czułości tych zmian względem  $\beta$ . Należy jednak zwrócić uwagę, że pomimo normalizacji i pełnienia roli kryterium porównawczego zdolności zeszklenia współczynnik  $K_{g1}$  nie ma ścisłego sensu fizycznego, co wynika z dyskutowanego już charakteru wyznaczonej kalorymetrycznie temperatury  $T_g$  dla szkieł-splatów [20]. Ponieważ  $T_g$  nie jest wówczas wartością rzeczywistą temperatury w której następuje zeszklenie cieczy chłodzonej z ogromną prędkością, nie może być wartością rzeczywistą i  $K_{g1}$ .

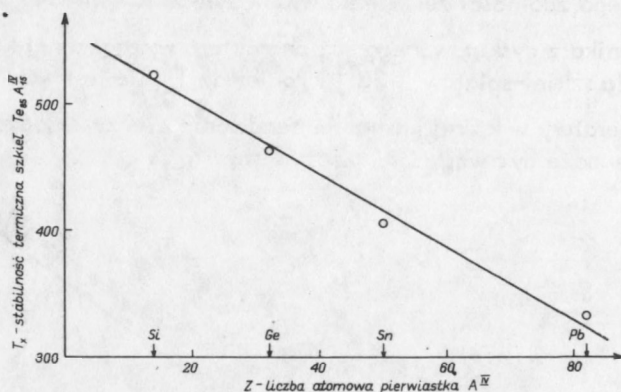


Rys. 15. Wartości parametru  $K_{g1}$  dla stopu eutektycznego Te-Ge wprowadzonego w stan szklisty metodą splat-cooling (S) i metodą chłodzenia w wodzie (W)

### 3. STABILNOŚĆ STANU NIEKRystalicznego

#### 3.1. Doświadczalna korelacja własności składników stabilności szkieł w podwójnych układach chalcogenidowych Te-A<sup>IV</sup>

Dla stopów eutektycznych Te-A<sup>IV</sup> (A<sup>IV</sup> = Si, Ge, Sn, Pb) stwierdzono doświadczalnie [25<sup>x</sup>] prawidłowość wzrostu stabilności termicznej (wyrażonej jako temperatura początku krystalizacji T<sub>x</sub>) z obniżeniem liczby atomowej Z pierwiastka A<sup>IV</sup> (rys. 16). Celem rozważań jest interpretacja obserwowanych zmian, tj. przebiegu funkcji T<sub>x</sub>(Z). Zadanie to sprowadza się do znalezienia wielkości, której zmiany byłyby jednoznacznie określone przez liczbę atomową, a zarazem przebiegały równoległe do obserwowanych zmian T<sub>x</sub>. Oczekiwać można, że będzie to wielkość wyrażająca zakres zmian konfiguracyjnych i możliwość jednoczesnego zachowania różnorodnych konfiguracji w stanie niekryształicznym, przy małej zdolności powrotu do stanu równowagowego.



Rys. 16. Zależność stabilności termicznej T<sub>x</sub> szkieł Te<sub>85</sub>A<sub>15</sub><sup>IV</sup> od liczby atomowej pierwiastka A<sup>IV</sup>

W tabelicy 5 zestawiono zmianę niektórych własności w funkcji liczby atomowej dla czystych pierwiastków, ich związków stechiometrycznych z tellurem oraz stopów eutektycznych Te-A<sup>IV</sup>.

Własności wynikające bezpośrednio z położenia pierwiastka w układzie okresowym dotyczą przede wszystkim atomów izolowanych. Inne będą w fazie jednoskładnikowej, jeszcze inne - dla tego samego pierwiastka w stopie. Występowanie prostej zależności T<sub>x</sub>(Z<sub>A<sup>IV</sup></sub>) dla stopu świadczy o istnieniu jakiejś dominującej własności, charakteryzującej pierwiastek niezależnie od rodzaju i zakresu bliskiego uporządkowania i "kryjącej" wszelkie odstępstwa pozostałych własności od regularnego przebiegu.

Analiza danych liczbowych tabl. 5 wykazuje, że własnością tą jest entropia topnienia. Zależność T<sub>x</sub>(ΔS) przedstawiono na rys. 17.

Wielkość zmian entropii jest miarą zmian stopnia uporządkowania, większe zmiany sugerują możliwość bardziej różnorodnej "zabudowy" na etapie pośrednim przemiany ciecz - kryształ. To z kolei wiąże się z utrudnionym powrotem do stanu o zdefiniowanej krytalograficznie strukturze. Wymagana wyższa energia aktywacji zmian konfiguracyjnych wyznacza początek krystalizacji ze stanu szklistego w odpowiednio wyższej temperaturze T<sub>x</sub>. Należy zastanowić się nad interpretacją roli poszczególnych udziałów w sumarycznej wartości entropii topnienia, z uwzględnieniem cech strukturalnych i charakteru wiązań omawianych pierwiastków IV grupy układu okresowego.

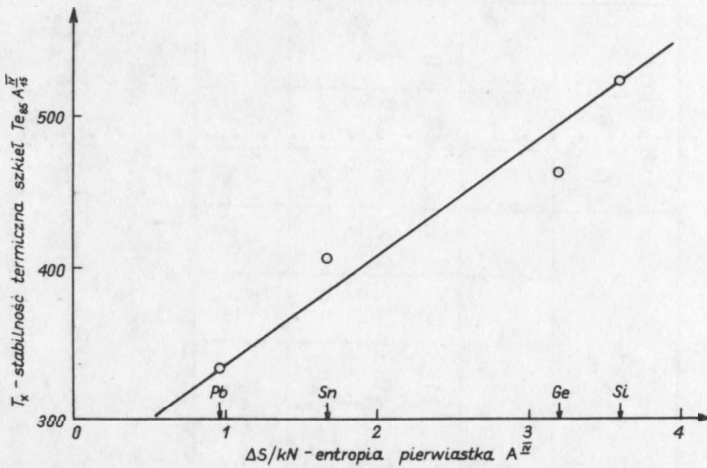


NIEKTÓRE WŁASNOŚCI PIERWIĄTKÓW A<sup>IV</sup> ORAZ ICH ZWIĄZKÓW Z TELLUREM I STOPOW EUTEKTYCZNYCH TE-A<sup>IV</sup>  
/wg [25] /

Symbol	Z	χ	D <sub>AA</sub>	Pierwiastek					Związek					Eutektyka Te <sub>85</sub> -A <sub>15</sub> <sup>IV</sup>				
				T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	T <sub>b</sub> /T <sub>m</sub>	ΔH	ΔV	ΔS / kN	β/β <sub>0</sub>	E <sub>g</sub>	wzór	T <sub>m</sub>	ΔS	E <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>x</sub> /T <sub>m</sub>
Si	14	1,90	42,2	1685	3492	2,1	12,0	-9,6	3,6	0,034	1,153	Si <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1165	-	2,0	523	682	0,7
Ge	32	2,00	37,6	1213	3125	2,5	8,8	-5,0	3,2	0,053	0,744	GeTe	1013	14,6	0,27	463	648	0,7
Sn	50	1,93	34,2	505	2896	5,9	1,67	2,6	1,67	2,10	-	SnTe	1080	7,2	1,7	406	678	0,6
Pb	82	2,45	-	601	2016	3,4	1,14	3,5	0,96	1,94	-	PbTe	1200	7,8	0,19	333	678	0,5
Te	52	-	33	723	1282	1,8	4,18	4,9	3,0	0,091 / 0,048	0,33	-	-	-	-	-	-	-

Oznaczenia:

- χ - elektroujemność,
- D<sub>AA</sub> - energia wiązania,
- ρ - gęstość,
- E<sub>g</sub> - przerwa energetyczna,
- T<sub>b</sub> - temperatura wrzenia.



Rys. 17. Zależność stabilności termicznej  $T_x$  szkielec  $Te_{85}Ge_{15}^{IV}$  od entropii topnienia pierwiastka  $A^{IV}$

Całkowite zmiany entropii w przemianie topnienia kształtują się w pewien systematyczny sposób zależnie od grupy substancji. I tak dla większości substancji monoatomowych entropia topnienia jest rzędu 1 k, dla gazów szlachetnych 1,7 k, dla metali b.c.c. (Li, Na, K, Rb, Cs, Tl) - 0,85 k, dla większości metali c.p.

(Cu, Ag, Au, Be, Mg, etc.) - 1,15 k. Dla substancji o charakterze półprzewodnikowym bądź półmetalicznym w stanie stałym (Ga, Si, Ge, Sb, Bi, Te) wartości te są wyjątkowo wysokie (2,2 k dla Ga, 3,6 k dla Si, 3,2 k dla Ge, 2,61 k dla Sb, 2,40 k dla Bi, 3,0 k dla Te), co wiąże się ze znacznym udziałem wiązań atomowych w stanie stałym.

Według Van Vechtena [26] entropia topnienia substancji półprzewodzącej składa się z czterech członów:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{met}} + S_b + S_1 + \left( \frac{\partial \Delta E_g}{\partial T} \right)_V,$$

które oznaczają odpowiednio:

- $\Delta S_{\text{met}}$  - entropię topnienia fazy stałej metalicznej tego samego materiału,
- $S_b$  - entropię dysocjacji wiązań atomowych w wyniku topnienia ciała stałego o charakterze półprzewodnikowym do cieczy metalicznej,
- $S_1$  - entropię mieszania w fazie ciekłej,

$\left( \frac{\partial \Delta E_g}{\partial T} \right)_V$  - przyrost całkowitej energii materiału spowodowany zależnością temperaturową przerwy energetycznej.

Pierwsze dwa człony,  $\Delta S_{\text{met}} + S_b$ , reprezentują niezależny od stężenia udział, jaki wnosi półprzewodnik o danej strukturze topiąc się do cieczy metalicznej. Udział ten znacznie przewyższa entropię topnienia większości metali. Jeżeli natomiast półprzewo-

dnik po stopnieniu zachowuje nadal własności półprzewodzące (np. Se, SiO<sub>2</sub>), suma tych dwu pierwszych członów jest porównywalna z entropią topnienia metali. Stąd wniosek o istotnej roli udziału dysocjacji wiązań atomowych w entropii topnienia tych materiałów półprzewodnikowych, które w fazie ciekłej są metaliczne. Wywołane dysocjacją wiązań atomowych zmiany stanów elektronowych i zmiany konfiguracji struktur atomowych prowadzą do zmiany objętości w przemianie topnienia.

Chakraverty [27] wyprowadził wyrażenie na różnicę między entropią topnienia półprzewodnika a entropią topnienia metalu, zakładając dla punktu topnienia liniowe nakładanie się udziałów funkcji falowych elektronów zlokalizowanych i elektronów swobodnych. Jeżeli  $f$  stanowi tę część elektronów wartościowości, która w temperaturze topnienia uległa delokalizacji i zachowuje się jak elektrony swobodne, powodując tym samym wzrost przewodnictwa elektrycznego, to różnicę entropii topnienia półprzewodnik - metal można przedstawić jako

$$\Delta S = \alpha \cdot f + (1 - f)\beta ,$$

gdzie:  $(\beta - \alpha)$  wyraża przyrost funkcji dla ciała stałego o wiązaniach całkowicie atomowych względem ciała stałego całkowicie metalicznego.

Ułamek  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ), wyrażający część elektronów wartościowości wzbudzonych termicznie w temperaturze  $T_m$  do pasma przewodnictwa, zdefiniowany jest zależnością

$$f = \exp \left( -\frac{E_g}{2 R T_m} \right) ,$$

gdzie:  $E_g$  jest przerwą energetyczną w temperaturze topnienia.

Wartość  $f = 1$  odpowiada całkowitej delokalizacji. Ogólnie, im wyższa wartość  $f$ , tym niższa entropia topnienia. Niestety brak jest niezbędnych danych dla wyrażenia  $f$  dla kolejnych pierwiastków A<sup>IV</sup> i ich związków z tellurem.

Na rolę zmian dynamicznych w kształtowaniu entropii topnienia wskazują również rozważania przytoczone przez Tillera [28]. Jeżeli przeanalizować różnice entropii między dwoma stanami stałymi: szklistym (o bezładnym ale statycznym rozmieszczeniu atomów) oraz krystalicznym, to okazuje się, że stanowią one zaledwie nieznaczną część entropii topnienia. Istotne natomiast różnice entropii występują między dwoma stanami o przypadkowej konfiguracji atomów: szklistym a ciekłym. Dowodzi to znacznego udziału redystrybucji objętości swobodnej w wartości entropii konfiguracyjnej cieczy. Udział ten określa się mianem "communal entropy" i przyporządkowuje zmianom dynamicznym. Stanowi on nadwyżkę względem tej wartości entropii, która wyraża jedynie różnicę w statycznym rozmieszczeniu atomów. Udział "communal entropy" zanika w przemianie ciec - ciało stałe.

Skład dyskutowanych stopów Te-A<sup>IV</sup> odpowiada w warunkach równowagowych mieszaninie eutektycznej stechiometrycznego związku (odpowiednio Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, GeTe, SnTe, PbTe) i pierwiastkowego telluru. Zarówno związki te jak i czysty tellur są materiałami półprzewodnikowymi. Związki GeTe, SnTe, PbTe są izostrukuralne (f.c.c.) nawet dla nich jednak zmiany przerwy energetycznej nie są regularne ani względem liczby atomowej pierwiastka A<sup>IV</sup>, ani względem stabilności termicznej  $T_x$  stopu niekrystalicznego. Dane przemawiałyby raczej za tym, że ciepło topnienia związków maleje ze wzrostem przerwy energetycznej  $E_g$ , co świadczyłoby o zachowaniu własności półprzewodnikowych również i w stanie ciekłym. Wysokie ciepło topnienia symbolizuje bowiem

znaczne różnice strukturalne ciec - kryształ. Maleje ze wzrostem przerwy energetycznej wówczas, gdy struktura o własnościach półprzewodzących zachowana zostaje także i po stopnieniu (np. związki  $A^V-A^{VI}$ ). Rośnie ze wzrostem przerwy energetycznej wówczas, gdy charakter struktury w wyniku stopienia ulega zmianie z półprzewodzącej do metalicznej (np. Si, Ge,  $A^{III}-A^V$ ).

Własności związków występujących w omawianych stopach określają w sposób pośredni temperaturę topnienia równowagowego stopu. Obserwuje się proporcjonalną zależność między temperaturą topnienia związku i temperaturą topnienia mieszaniny eutektycznej. Własności związków nie mają jednak większego znaczenia dla stabilności termicznej  $T_x$  stopu niekrystalicznego. Obserwuje się brak proporcjonalności między  $T_x$  a temperaturą topnienia eutektyki. Widocznie po stopnieniu, a następnie szybkim ochłodzeniu, przeniesione będą do stanu szklistego cechy poszczególnych pierwiastków  $A^{IV}$  i Te, w stanie niezwiązany. Konsekwentnie więc stratę dalekiego uporządkowania w stanie szklistym należy odnieść do własności czystych pierwiastków w stanie krystalicznym. Wprowadzone w wyniku szybkiego chłodzenia nieuporządkowanie będzie tym większe, im wyższy udział kierunkowych wiązań atomowych w fazie krystalicznej danego pierwiastka. Wobec większych wówczas różnic strukturalnych między fazą krystaliczną a fazą szklistą trudniejszy będzie powrót do konfiguracji równowagowej stanu stałego, trudniej bowiem "odtworzyć" zdysocjowane wiązania atomowe, aniżeli wiązania metaliczne.

Interpretacja własności stopów niekrystalicznych  $Te-A^{IV}$  w oparciu o własności czystych pierwiastków  $A^{IV}$  (a takiej właśnie zależności dowodzą wyniki doświadczalne) wydaje się uzasadniona "znormalizowanym" stężeniem badanych stopów ( $Te_{.85}-A_{.15}^{IV}$ ). Stężenie wszystkich czterech stopów jest jednakowe zarówno formalnie (ten sam % atomowy) jak i fizycznie (homologiczne układy równowagi, przyjęte stężenie odpowiada składowi eutektycznemu), w związku z czym jednakowy jest udział własności telluru. Tym samym wszelkie różnice własności przypisać można wpływowi pierwiastka  $A^{IV}$ . Ponadto podstawą interpretacji jest wielkość odniesiona do jednego atomu ( $\Delta S/k N$ ), co daje wartość rzeczywiście porównywalną przy jednakowym stężeniu atomowym. O dominującym wpływie wielkości  $\Delta S/k N$  świadczy fakt, że te własności, którymi różnią się dyskutowane cztery pierwiastki, bądź własności, które zmieniają się w sposób nieregularny, nie zakłócają prawidłowości  $T_x(\Delta S)$ .

Proponowany model powrotu do stanu krystalicznego w temperaturze  $T_x$  zakłada "regenerację" zdysocjowanych wiązań atomowych. Trudniejsze jest spełnienie większych "wymagań" struktury bardziej sztywnej (tj. o wyższym udziale wiązań atomowych i wysokim stopniu lokalizacji elektronów), niż mniejszych "wymagań" struktury mniej sztywnej, metalicznej, o znacznym udziale elektronów swobodnych. Dlatego za temperaturę początku krystalizacji  $T_x$  może być odpowiedzialny udział zdysocjowanych wiązań atomowych  $S_b$  zawarty w  $x\Delta S/k N$ .

Warto zaznaczyć, że na ogół ze wszelkich prawidłowości wyklucza się pierwiastki o charakterze wyjątkowym (tj. o ujemnym nachyleniu linii topnienia,  $dp/dT < 0$ ). Nie "pasują" one do modeli stanu ciekłego (p.2.2.2.). Natomiast dla obserwowanej zależności  $T_x(Z)$ , interpretowanej jako  $T_x(\Delta S/k N)$ , to odmienne zachowanie się Si i Ge wśród pierwiastków IV grupy nie stanowi przeszkody dla wyjaśnienia prawidłowości  $T_x \propto Z$ .

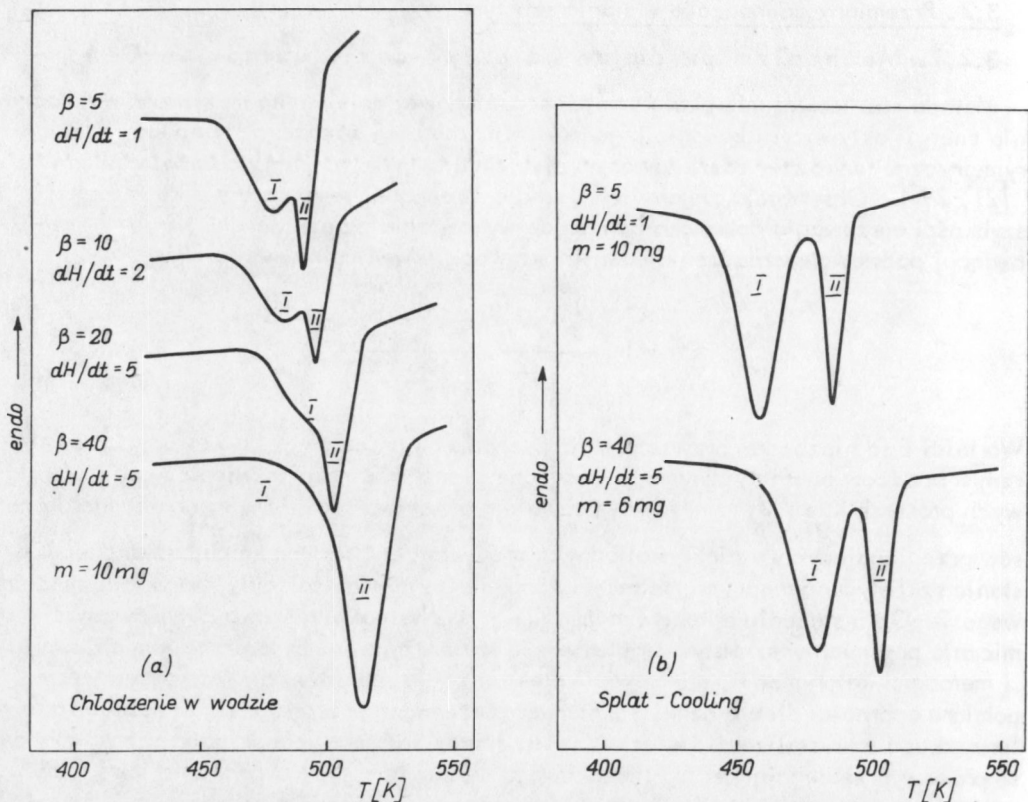
## 3.2. Przemiany zachodzące w stanie szlistem

### 3.2.1. Mechanizm przemian na przykładzie układu Te-Ge

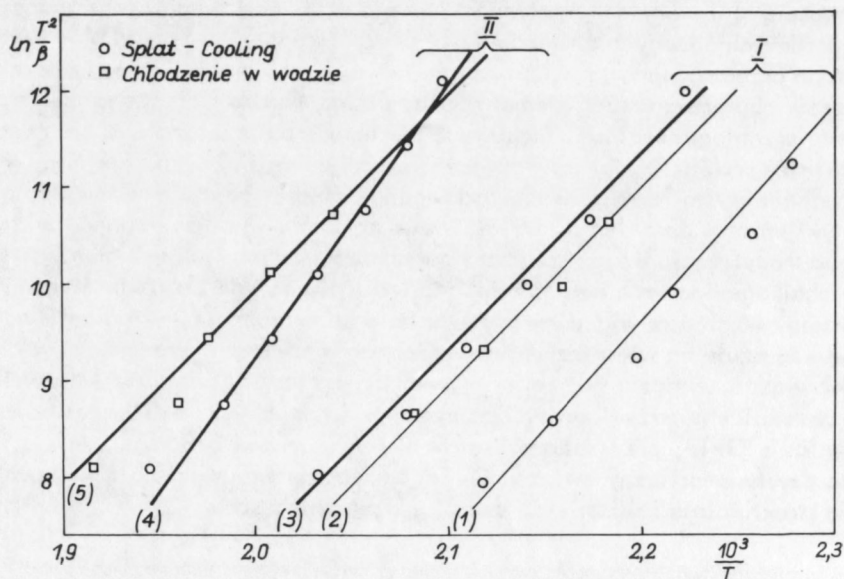
Metoda różnicowej mikrokalorymetrii scanningowej daje cenną możliwość wyznaczania energii aktywacji i badania procesów, których bieg zaznacza się na krzywej kalorymetrycznej wyraźnie zdefiniowanym efektem cieplnym, egzo- lub endotermicznym [21, 29]. Obserwacja zmiany położenia ekstremalnej temperatury pików w funkcji szybkości ogrzewania dostarcza danych do wykreślenia zależności  $\ln(T^2/\beta)$  od  $1/T$ , będącej podstawą wyznaczenia energii aktywacji  $E$  według równania

$$E = k \ln \frac{\beta_1 \cdot T_2^2}{\beta_2 \cdot T_1^2} \frac{T_1 \cdot T_2}{(T_1 - T_2)}$$

Wartości  $E$  są niezbędne przy ustalaniu mechanizmu procesów, aktywowanych zewnętrznym bodźcem energetycznym. Stwierdzone poprzednio różnice współczynników kątowych prostych  $K_{g1}(\beta)$  [24<sup>x</sup>] pozwalają oczekiwać różnic w mechanizmie procesów przebiegających w niekryształicznych próbkach tego samego stopu, uzyskanego w stanie szlistem odmiennymi metodami. Badania kontynuowane były dla układu modelowego Te-Ge o stężeniu eutektycznym [21<sup>x</sup>]. Występowanie dwu aktywowanych termicznie przemian w szlistem stopie Te-Ge stwierdzone już było przez innych badaczy (metodami kalorymetrii, mikroskopii elektronowej, spektroskopii Mössbauerowskiej, pomiaru oporności elektrycznej). Pierwszą przemianę przypisuje się wydzielaniu telluru, drugą - krystalizacji związku GeTe. Nie wyjaśniono jednak dotychczas, czy oba te procesy przebiegają według jednakowego mechanizmu, jak wpływa na ich kinetykę sposób przygotowania szklistej próbki (tj. głównie szybkość chłodzenia wyjściowej cieczy) oraz sposób badania przemian (np. szybkość ogrzewania w badaniach kalorymetrycznych). Wyniki badań [21<sup>x</sup>] wykazały, że próbki stopu eutektycznego Te-Ge, przeprowadzone w stan szlisty metodą chłodzenia ciekłego stopu, różnią się przebiegiem przemian zależnie od tego, czy chłodzone były w wodzie, czy techniką splat-cooling (rys. 18). W obu przypadkach występują dwie przemiany, jednak początek pierwszej zaznacza się w wyższej temperaturze dla próbek chłodzonych z niższą szybkością (w wodzie), natomiast energia aktywacji drugiej przemiany jest wyższa dla próbek chłodzonych z wyższą szybkością (splaty), (rys. 19). Wyniki liczbowe badań przedstawione są w tabl. 6. Ponieważ energia aktywacji pierwszej przemiany jest w obu przypadkach niemal równa, można wnioskować, że proces wydzielania telluru przebiega według jednakowego mechanizmu niezależnie od stanu początkowego szklistej próbki. Natomiast różnice wartości energii aktywacji drugiej przemiany (wydzielania krystalicznego GeTe) dowodzą odmiennego mechanizmu, zależnego od kinetyki procesu zeszklenia. Wnioski te są zgodne z wynikami badań spektroskopowych nad modyfikacją wiązań telluru i germanu w szklach [30]. Okazuje się, że w szklach chalcogenidowych na bazie telluru, tellur zachowuje charakter wiązań niemal niezmienny względem wiązań w czystym tellurze, natomiast wiązania germanu zmieniają się i są czułe na wiele czynników. German w szklach może wykazywać pięć rodzajów wiązań, podczas gdy tellur - tylko jeden rodzaj. Tym samym staje się zrozumiałe, że różnice między badanymi próbkami szlistymi stopu Te-Ge sprowadzają się do różnic w fazie GeTe, przy założeniu struktury dwufazowej badanych szkieł. Tym bardziej, że czysty amorficzny związek GeTe (uzyskany wprawdzie przez naparowanie) różni się strukturalnie znacznie od związku krystalicznego.



Rys. 18. Przebieg krzywych mikrokalorymetrycznych (DSC) w obszarze przemiany szkło - kryształ dla stopu eutektycznego Te-Ge przeprowadzonego w stan szklisty  
 (a) metodą chłodzenia w wodzie,  
 (b) metodą splat-cooling;  
 $\beta$  - szybkość ogrzewania, deg/min,  
 $dH/dt$  - czułość przyrządu, mcal/s



Rys. 19. Wykresy pomocnicze do wyznaczenia energii aktywacji przemian I i II (cienkie linie odnoszą się do temperatury początku przemiany; grube linie - do temperatury pików)

Tablica 6

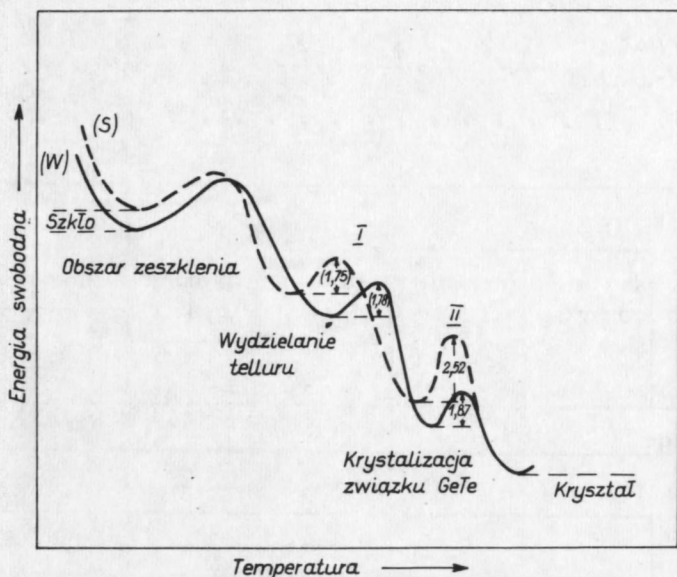
ENERGIA AKTYWACJI PRZEMIAN W STANIE SZKLISTYM I RÓWNIANIA PROSTYCH  $T$  ( $\log \beta$ ) W ZALEŻNOŚCI OD METODY ZESZKLENIA DLA STOPU EUTEKTYCZNEGO Te-Ge / wg [21<sup>x</sup>] / (S - SPLAT-COOLING, W - CHŁODZENIE W WODZIE)

Przemiana				Parametry równania $T = A + B \log \beta$		Energia aktywacji	
Oznaczenie	Stadium	Nr linii na wykresie	Metoda zeszklenia	Parametry równania $T = A + B \log \beta$		E (eV)	odchylenie standardowe
				A	B		
I	początek	1	S	432	19,46	(1,75)	(0,132)
		2	W	442	23,25	(1,78)	(0,119)
	pik	3	S	446	22,54	1,84	0,149
		-	W	-	-	-	-
	końiec	-	S	456 <sup>x</sup>	24,77 <sup>x</sup>	-	-
		-	W	-	-	-	-
II	początek	-	S	466 <sup>x</sup>	19,46 <sup>x</sup>	-	-
		-	W	468 <sup>x</sup>	19,27 <sup>x</sup>	-	-
	pik	4	S	474	18,22	2,52	0,068
		5	W	472	25,25	1,87	0,120
	końiec	-	S	482	17,94	-	-
		-	W	476	29,56	-	-

<sup>x</sup> Wartości przybliżone z powodu słabej rozdzielczości pików.

Model przemiany szkło - kryształ dla próbek eutektycznego stopu Te-Ge przedstawiono na rys. 20; zaznaczone są odpowiednie wartości energii aktywacji (dane uzyskane ze zmian temperatury początku krystalizacji, a nie temperatury ekstremalnej, ujęte są w nawiasy; wobec słabej rozdzielczości pików w przypadku próbek chłodzonych w wodzie - rys. 18 - można było dokładnie uchwycić jedynie początek pierwszej przemiany).

Różnice stabilności termicznej (mierzonej jako temperatura początku przemian w stanie szklistym) są dosyć nieoczekiwane (rys. 14, tabl. 6). Z rozważań teoretycznych, przedstawionych w [13<sup>x</sup>] (p.2.1.1.1.) wynika, że próbki chłodzone w sposób bardziej drastyczny powinny, wobec wyższego stopnia nieuporządkowania, wykazywać wyższą stabilność. Tymczasem uzyskane znormalizowane wartości  $T$  świadczą o wyższej stabilności szkielek otrzymanych przez chłodzenie w wodzie [21<sup>x</sup>].



Rys. 20. Hipotetyczne krzywe energii swobodnej przemiany szkło - kryształ dla stopu eutektycznego Te-Ge przeprowadzonego w stan szklisty metodą splat-cooling (S) i metodą chłodzenia w wodzie (W)

Wyjaśnienie tego faktu wymaga rozważenia zmian zarówno skali jak i intensywności segregacji w wyjściowym stanie szklistym. Miarą intensywności segregacji jest maksymalna różnica między lokalnym składem chemicznym a składem przeciętnym, miarą skali segregacji jest odległość między obszarami o jednakowym składzie. Wiadomo, że wzrost szybkości chłodzenia prowadzi w wyniku do niższego stopnia mikrosegregacji, a także, że segregacja jest łatwiejsza w materiałach proszkowych niż litych. Wobec tego i w próbkach - splatach można oczekiwać mniejszej intensywności i skali segregacji. Ponieważ mechanizm pierwszej przemiany w szkłe Te-Ge jest dyfuzyjny (czego dowodzi zbliżona wartość energii aktywacji do tejże dla procesu dyfuzji), przemiana ta może zajść już w niższej temperaturze w próbkach o niższej segregacji.

### 3.2.2. Możliwości wykorzystania przemian dewitryfikacji w szklach chalcogenidowych

Badania nad mechanizmem i kinetyką przemian w stanie szklistym są szczególnie przydatne w odniesieniu do układów o stwierdzonych ciekawych własnościach elektrycznych. Podstawowym układem dla syntezy szkieł chalcogenidowych wieloskładnikowych jest stop eutektyczny Te-Ge. Szereg opatentowanych materiałów o własnościach przełączania progowego i przełączania z pamięcią sporządzanych jest na bazie tej eutektyki  $[3^x]$   $[5^x]$ . Dlatego też każda informacja o zachowaniu tego układu macierzystego jest szczególnie przydatna dla lepszego wyjaśnienia mechanizmu działania aktywnych elementów przełączających. Mechanizm ten jest nadal kontrowersyjny, nie wiadomo w jakim stopniu jest on termiczny, a w jakim elektroniczny. W układach wieloskładnikowych wykorzystujących jako podstawowy układ Te-Ge mechanizm przełączania wiąże się z powstawaniem tzw. ścieżki przewodzącej w materiale amorficznym. Ta ścieżka tworzy się w wyniku odwracalnego, aktywowanego (np. termicznie bądź elektrycznie) procesu lokalnej krystalizacji. Stwierdzono, że tym "włóknem krystalicznym" jest w szklach typu STAG (Se-Te-As-Ge) krystaliczny związek GeTe.



Dane uzyskane z badań kalorymetrycznych, dotyczące mechanizmu i kinetyki przemian w stanie szklistym, w wyniku których to przemian powstaje krystaliczny GeTe, mogą mieć istotne znaczenie dla dalszego poznania tajników działania elementów pamięci i przełączników wykonanych na bazie stopu Te-Ge.

#### 4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRAC WŁASNYCH

Podjęte poszukiwania ogólnych prawidłowości rządzących tworzeniem i stabilnością niekrystalicznego stanu stałego doprowadziły do następujących rezultatów:

1. Stwierdzono doświadczalnie prostoliniową zależność stabilności termicznej ( $T_x$ ) szkła  $Te-A^{IV}$  od liczby atomowej ( $Z$ ) pierwiastka  $A^{IV}$ : im niższa liczba atomowa pierwiastka  $A^{IV}$ , tym wyższa stabilność termiczna szkła w układzie podwójnym  $Te-A^{IV}$ . Wykazano, że obserwowany charakter zależności zdeteterminowany jest entropią topnienia ( $\Delta S$ ) pierwiastka  $A^{IV}$ .

WYSOKA ENTROPIA TOPNIENIA PIERWIASTKA  $A^{IV}$  JEST CZYNNIKIEM STABILIZUJĄCYM SZKŁA  $Te-A^{IV}$ .

2. Sporządzono uogólniony wykres entropii ( $\Delta S$ ) w funkcji objętości molowej ( $\Delta V$ ) dla przemiany topnienia. Stwierdzono, że pierwiastki  $A^{IV}$  najsilniej stabilizujące stan szklisty: krzem i german, zajmują na tym wykresie położenie ekstremalne. Wykazano, że dla pierwiastków tych, jak również i pozostałych o wiązaniach atomowych i ujemnym nachyleniu linii topnienia ( $dp/dT < 0$ ), graniczna wartość entropii znacznie przewyższa wartość postulowaną przez Stishova,  $\Delta S \gg R \cdot \ln 2$ .

NAJWYŻSZĄ ENTROPIĘ TOPNIENIA WYKAZUJĄ PIERWIASTKI O WIĄZANIACH KIERUNKOWYCH I O UJEMNYM NACHYLENIU LINII TOPNIENIA,  $dp/dT < 0$ . PIERWIASTKI TE NIE SPEŁNIAJĄ POSTULATU STISHOVA O GRANICZNEJ WARTOŚCI ENTROPII ( $R \cdot \ln 2$ .)

3. Zbadano wpływ szybkości chłodzenia cieczy ( $R$ ) na mechanizm przemian w szkłe. Stwierdzono, że próbki stopu Te-Ge chłodzone metodą Splat-Cooling ( $R$  rzędu  $10^6$ - $10^8$  deg/s) wykazują znacznie wyższą energię aktywacji drugiego stadium przemiany ( $E = 2,52$  eV), aniżeli próbki chłodzone w wodzie ( $R$  rzędu  $10^2$  deg/s,  $E = 1,87$  eV). Zmiany te przypisano różnicom lokalnego uporządkowania germanu w obu rodzajach próbek. Jest to pierwszy ilościowy dowód wpływu szybkości chłodzenia cieczy ( $R$ ) na mechanizm dewitryfikacji. Stwierdzona zależność może być m.in. wykorzystana do sterowania własnościami amorficznych elementów przełączających.

ENERGIA AKTYWACJI PRZEMIAN W STANIE SZKLISTYM ZALEŻY OD SZYBKOŚCI CHŁODZENIA CIECZY ( $R$ ).

4. Zbadano wpływ szybkości chłodzenia cieczy ( $R$ ) na stabilność termiczną ( $T_x$ ) uzyskanych próbek niekrystalicznych. Badania prowadzono dla układu modelowego Te-Ge. Stwierdzono różnice temperatury początku przemian w zależności od  $R$ . Wykazano ponadto półlogarytmiczny charakter funkcji  $T_x = f(\beta)$ , gdzie  $\beta$  - szybkość ogrzewania próbki w kalorymetrze.

TEMPERATURA POCZATKU PRZEMIAN W STANIE SZKLISTYM ( $T_x$ ) ZALEŻY OD SZYBKOŚCI CHŁODZENIA CIECZY.

WYZNACZANA KALORYMETRYCZNIE TEMPERATURA POCZĄTKU PRZEMIAN ZALEŻY PONADTO OD SZYBKOŚCI OGRZEWANIA PRÓBKII.

5. Przeprowadzono pierwsze systematyczne badania wpływu szybkości ogrzewania próbki ( $\beta$ ) na wyznaczaną kalorymetrycznie wartość temperatury zeszklenia ( $T_g$ ).

Dla modelowego układu Te-Ge stwierdzono występowanie zależności półlogarytmicznej  $T_g = A + B \log \beta$  (zakres zmian  $\beta$ : 1,25 - 80 deg/min.). Wykazano, że w odniesieniu do układów łatwo krystalizujących (tj. tych, dla których krytyczna szybkość chłodzenia cieczy ( $R$ ) znacznie przewyższa szybkość ogrzewania próbki ( $\beta$ ),  $R \gg \beta$ ) wartość wyznaczanej kalorymetrycznie temperatury zeszklenia będzie zawsze niższa od rzeczywistej temperatury zeszklenia, zdeterminowanej szybkością chłodzenia ( $R$ ). Nadano sens fizyczny wartości  $A$ , uznając ją za niskotemperaturową krawędź obszaru zeszklenia. Zaproponowano przyjęcie wartości  $A$  jako niezależnego od szybkości ogrzewania ( $\beta$ ) parametru charakteryzującego dany materiał. Dotychczasowe wartości  $T_g$  przytaczane w literaturze uzyskiwane były w dowolnych i nieporównywalnych warunkach doświadczalnych.

TEMPERATURA ZESZKLENIA  $T_g$  JEST PÓŁLOGARYTMICZNĄ FUNKCJĄ SZYBKOŚCI OGRZEWANIA PRÓBKII,  $T_g = A + B \log \beta$ .

JEŻELI  $R \gg \beta$ , KALORYMETRYCZNIE WYZNACZA SIĘ DOLNY ZAKRES OBSZARU ZESZKLENIA. KRAWĘDZIĄ NISKOTEMPERATUROWĄ TEGO ZAKRESU JEST WARTOŚĆ  $A$ .

WARTOŚĆ  $A$  MOŻE BYĆ UZNANA ZA PARAMETR CHARAKTERYZUJĄCY DANY MATERIAŁ.

6. Stwierdzone w punktach 4 i 5 zależności  $T = f(\beta)$ , gdzie  $T = T_x, T_g$ , skłoniły do zbadania zmian parametru zdolności zeszklenia  $K_{g1} = (T_x - T_g) / (T_m - T_x)$  w funkcji zarówno szybkości ogrzewania próbki ( $\beta$ ), jak i szybkości chłodzenia cieczy ( $R$ ). Uzyskano zależność liniową w układzie półlogarytmicznym  $K_{g1} = f(\log \beta)$ , ze współczynnikiem kątowym nachylenia prostych zależnym od szybkości chłodzenia ( $R$ ). Zakładając, że zdolność zeszklenia powinna charakteryzować badany układ, a nie metodę, za charakterystyczną dla układu przyjęto wartość  $K_{g1}$  wyznaczoną z przecięcia prostych. Jest ona równa wartości  $K_{g1}$  dla  $\beta = 1$ .

PARAMETR ZDOLNOŚCI ZESZKLENIA  $K_{g1}$  ZALEŻY ZARÓWNO OD SZYBKOŚCI OGRZEWANIA PRÓBKII ( $\beta$ ) JAK I OD SZYBKOŚCI CHŁODZENIA CIECZY ( $R$ ). WZGLĘDNĄ MIARĄ ZDOLNOŚCI ZESZKLENIA JEST WARTOŚĆ PARAMETRU  $K_{g1}$  DLA  $\beta = 1$ .

Prace, które doprowadziły bezpośrednio do sformułowania przedstawionych sześciu podstawowych wniosków łącząc można za najważniejsze w prezentowanym dorobku [25], [16], [21], [20], [24]. Pozostałe prace stanowiły niezbędne uzupełnienie dla podejmowanych i rozwiązywanych kolejno problemów. Są to np. prace dotyczące fizycznej istoty metody Splat-Cooling [8] - [11], [13], własności

termodynamicznych [13] i fizycznych [12] szklistych folii-splatów, termodynamiki [7] i własności [18], [19] stopów telluru, możliwości wykorzystania amorficznych układów chalcogenidowych [3] - [5].

Ujęte łącznie wyniki wszystkich przedłożonych prac pozwalają odnieść zagadnienie tworzenia i stabilności stanu szklistego nie tylko do własności fizycznych i termodynamicznych składników układu (wykazanie roli entropii topnienia), ale również:

- do warunków otrzymywania szkła wykazanie wpływu szybkości chłodzenia cieczy ( $R$ ) na mechanizm przemian w stanie szklistym ( $\beta$ ), oraz
- do warunków badania szkła wykazanie wpływu szybkości ogrzewania próbki ( $\beta$ ) na temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ), temperaturę początku przemian ( $T_x$ ) i parametr zdolności zeszklenia ( $K_{gl}$ ).

Uzyskane wyniki umożliwiły ilościowe sformułowanie zależności oraz wskazanie porównywalnego sposobu wyznaczania wielkości charakterystycznych:  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $K_{gl}$ .

Zamierzeniem dalszych prac własnych jest matematyczne wyrażenie zależności wiążących charakterystyczne dla szkła temperatury: zeszklenia ( $T_g$ ) i początku przemian ( $T_x$ ), z innymi wielkościami fizykochemicznymi, przejawianymi przez dany materiał zarówno w stanie krystalicznym jak i niekrystalicznym (np. niektóre funkcje termodynamiczne, przerwa energetyczna).

## LITERATURA

1. Cooper A.R., Gupta P.K.: An Operational Definition of the Glassy State, *J. Am. Ceram. Soc.* 58, 1975, 350.
2. Bhatia K.L., Bhat P.K.: Effect of Anharmonicity on the Properties of Amorphous Materials. *Phys. Stat. Solidi b* 59, 1973, K83.
3. Lasocka M., Matyja H.: Półprzewodniki amorficzne. *Postępy Fizyki* 35, 1974, 373.
4. Lasocka M., Matyja H.: Podstawy i kierunki wykorzystania materiałów niekryształicznych w elektronice, cz. I. *Biuletyn Informacyjny CEMI*, 4, 1974, 42.
5. Lasocka M., Matyja H.: Podstawy i kierunki wykorzystania materiałów niekryształicznych w elektronice, cz. II. *Biuletyn Informacyjny CEMI* 5, 1974, 21.
6. Laugier A.: Thermodynamics and Phase Diagram Calculations in II-VI and IV-VI Ternary Systems using an Associated Solution Model. *Rev. Phys. Appl.* 8, 1973, 259.
7. Choliński J., Lasocka M., Matyja H.: Phase Diagram Calculation in Te-Bi-Sb Ternary System. *Rev. Phys. Appl.* 12, 1977, 7.
8. Lasocka M., Matyja H.: Wpływ warunków chłodzenia na stan produktu krzepnięcia ciekłych stopów metalicznych. *Prace IMP - Metaloznawstwo i Obróbka Ciepłna* 20, 77/3-A 1972 23.
9. Lasocka M., Matyja H.: Podstawy teoretyczne ultraszybkiego chłodzenia. *Metaloznawstwo i Obróbka Ciepłna* 8, 1974, 16.
10. Lasocka M., Matyja H.: Wyprowadzenie warunków zeszklenia cieczy łatwo krystalizujących. Dyskusja w oparciu o przebieg kinetycznej krzywej krystalizacji. *Archiwum Hutnictwa* 18, 1973, 247.
11. Lasocka M., Matyja H.: Koncepcja przechłodzenia dynamicznego i jej zastosowanie w odniesieniu do metody splat-cooling. *Materiały VIII Konferencji Metaloznawczej, ... " Gliwice-Wiśła, wrzesień 1974*, 49.
12. Lasocka M., Matyja H.: Struktura materiałów niekryształicznych w aspekcie fizyko-chemicznym. *Archiwum Hutnictwa* 21, 1976, 449.
13. Lasocka M., Matyja H.: Thermodynamics of Non-Crystalline splat-cooled Foils. *Mater. Sci. Eng.* 19, 1975, 211.
14. Uhlmann D.R.: A. Kinetic Treatment of Glass Formation. *J. Non-Cryst. Solids* 7, 1972, 337
15. Lasocka M., Matyja H.: Powstawanie faz bezpostaciowych: wykres stanu  $p - T$  a efekt zeszklenia cieczy. *Materiały VII Konferencji Metaloznawczej, tom I, Puławy, wrzesień 1972*, 160.
16. Lasocka M.: On the Entropy of Melting. *Phys. Letters A*, 51, 1975, 137.
17. Stishov S.M., Makarenko I.N., Ivanov V.A., Nikolaenko A.M.: On the Entropy of Melting. *Phys. Letters A*, 45, 1973, 18.
18. Lasocka M., Zieliński P., Matyja H.: Rola dodatków stopowych w procesie tworzenia stanu niekryształicznego. *Metaloznawstwo i Obróbka Ciepłna* 4, 1973, 16.
19. Lasocka M., Zieliński P., Matyja H.: The Effect of the Properties of Alloying Components on the Vitrification Ability as exemplified by some Tellurium Alloys. *Scripta Met.* 9 1975, 873.
20. Lasocka M.: The Effect of Scanning Rate on Glass Transition Temperature of  $Te_{85}Ge_{15}$  Splat-Cooled Alloy. *Mater. Sci. Eng.* 23, 1976 173; *Proc. II<sup>nd</sup> International Conference, Rapidly Quenched Metals, M.I.T. Cambridge, Mass. (U.S.A.)*, 17 - 19 Nov. 1975.
21. Lasocka M., Matyja H.: Mechanism of Crystallization in Glassy Eutectic Tellurium - Germanium Alloy. *Proc. IV<sup>th</sup>. International Conference, Physics of Non-Crystalline Solids, Clausthal-Zellerfeld (RFN)*, 13 - 17 Sept. 1976.
22. Hruby A.: Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means of DTA. *Czech. J. Phys. B* 22, 1972, 1187.
23. Thornburg D.D.: Evaluation of Glass Formation Tendency from Rate Dependent Thermograms. *Mater. Res. Bull.* 9, 1974, 1481.
24. Lasocka M.: Normalized Value of  $K_{g1}$  Parameter of Glass-Formation Ability. *J. Mater. Sci.* 11, 1976, 17 1970.
25. Lasocka M., Matyja H.: Thermal Stability of Chalcogenide Glasses  $Te-A^{IV}$  in Relation to the Atomic Number of the  $A^{IV}$  Element. *Phys. Stat. Solidi a* 26, 1974, 671.

26. Van Vechten J.A.: Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems, part. III. Phys. Rev. B 7, 1973, 1479.
27. Chakraverty B.K.: On the Excess Entropy of Fusion of Semiconducting and Semimetallic Elements. J. Phys. Chem. Solids 30, 1969, 454.
28. Tiller W.A.: On the Energetics, Kinetics and Topography of Interfaces, w tomie: Treatise on Materials Science and Technology, New York, t. I. Wyd. H. Herman, Academic Press, 1972, 56.
29. Lasocka M., Matyja H.: Studies of Structural Relaxation of Some Chalcogenide Binary Glasses using D.S.C. Measurements. J. Non-Cryst. Solids 14, 1974, 41; Proc. III Rolla Ceramic Materials Conference: Relaxation Processes in Glasses, Baden-Baden (RFN), 3-7 June 1973.
30. Waghorne R.M., Bosnell J.P.: An Investigation of the Atomic Bonding present in Amorphous Chalcogenide Materials by Electron Spectroscopy. J. Non-Cryst. Solids 15, 1974, 107.

## Spis treści

Geneza, cel i zakres badań	3
1. Wprowadzenie	5
1.1. Evolucja pojęcia stanu szklistego	5
1.2. Podstawowe cechy stanu szklistego	6
1.3. Specyfika szkielek chalcogenidowych	9
1.3.1. Obliczanie wykresów równowagi porównywalnych układów chalcogenidowych	10
2. Tworzenie stanu niekryształicznego	11
2.1. Przegląd metod otrzymywania	11
2.1.1. Metoda ultraszybkiego chłodzenia ciekłych stopów (splat-cooling)	12
2.1.1.1. Stan termodynamiczny szklistej folii - splatu	12
2.2. Analiza teoretyczna zdolności zeszklenia	15
2.2.1. Ujęcie kinetyczne	15
2.2.2. Rola zmian niektórych funkcji termodynamicznych	17
2.2.3. Rola wielkości zarodka krytycznego	20
2.3. Wyrażanie zdolności zeszklenia	21
2.3.1. Normalizacja warunków wyznaczania charakterystycznych temperatur $T_g$ i $T_x$	21
2.3.2. Normalizacja parametru zdolności zeszklenia $K_{g1}$	28
3. Stabilność stanu niekryształicznego	30
3.1. Doświadczalna korelacja własności składników i stabilności szkielek w podwójnych układach chalcogenidowych $Te-A^{IV}$	30
3.2. Przemiany zachodzące w stanie szklistym	35
3.2.1. Mechanizm przemian na przykładzie układu $Te-Ge$	35
3.2.2. Możliwości wykorzystania przemian dewityfikacji w szkiełach chalcogenidowych.	38
4. Podsumowanie wyników prac własnych	39
Literatura	42



