

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Al – Te

Корзун Б.В., Фадеева Е.А.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17

Введение

Халькогениды алюминия представляют практический интерес как материалы, легко образующие пленки, устойчивые в вакууме и обладающие повышенной фоточувствительностью [1], тем не менее, эта группа химических соединений исследована недостаточно. Во многом это объясняется недостаточной изученностью, а зачастую противоречивостью соответствующих диаграмм состояния, в первую очередь это касается диаграммы состояния системы Al - Te. Согласно ранним исследованиям [2], диаграмма состояния характеризуется наличием 2 соединений – Al_2Te_3 и Al_5Te (состав предположительный). Соединение Al_2Te_3 плавится конгруэнтно при 1168 К, имеет превращение, характер которого не установлен, и участвует в двух эвтектических превращениях при температурах 894 и 687 К. Содержание теллура в эвтектике составляет 0.7 и 87.0 ат. %, соответственно. Соединение Al_5Te предположительно образуется по реакции $Al + Al_2Te_3 = Al_5Te$ при температуре 824 К. Дальнейшее изучение диаграммы состояния этой системы привело к принципиально новому ее виду. В соответствии с данными [3, 4], полученными методами дифференциального калориметрического и масспектрометрического анализов, Al и Al_2Te_3 имеют область несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическая горизонталь при температуре 1115 К простирается от 8 до 60 ат. % Te. Координаты критической точки на кривой расслоения соответствуют 1230 К и 41 ат.% Te. Соединение Al_2Te_3 участвует в двух эвтектических превращениях при температуре 924 К и содержании 1.5 ат. % Te и при 705 К и 89 ат. % Te. Указывается на возможное существование превращения при температуре 735 К, появление которого авторы связывают с образованием нового соединения, более богатого Te, чем Al_2Te_3 . Термических эффектов в области температуры 824 К получено не было, поэтому протекание перитектоидной реакции, при которой образуется соединение Al_5Te , было поставлено под сомнение, так же как и реакции $Al_2Te_3 = Al_5Te + Te$. Температура плавления Al_2Te_3 составила 1170 К [5].

Целью настоящей работы являлось получение сплавов бинарной системы Al-Te и их исследование с помощью дифференциально-термического анализа.

1. Методика эксперимента.

1.2. Получение образцов.

Было получено 12 сплавов системы Al-Te с содержанием 0.41, 0.444, 0.54, 0.588, 0.60, 0.65, 0.714, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95 ат. доли Al. Состав сплавов с 0.588, 0.60, и 0.714 ат. доли Al соответствует составу соединений Al_7Te_{10} , Al_2Te_3 и Al_2Te_5 , о существовании которых упоминается в литературе. Для получения сплавов применяли непосредственное сплавление элементарных составляющих, взятых в соответствующем соотношении. Использовали компоненты марок А999 (алюминий) и Т-ВЧ (теллур). Исходные компоненты общей массой 1 г загружали в кварцевые сосудики особой формы, что позволяло контролировать ход протекания образования сплавов. С целью предотвращения взаимодействия алюминия с кварцевым стеклом кварцевые сосудики предварительно покрывали пиролитическим графитом. Сосудики вакуумировали до остаточного давления $\approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ гПа и запаивали.

Осуществление синтеза проводили в печи установки дифференциально-термического анализа с одновременной записью дифференциальных кривых нагрева. Повышение температуры производили со скоростью 3 К/мин до температур взаимодействия между элементами и после окончания реакции осуществляли изотермическую выдержку в течение 2-4 ч. По завершении этой процедуры проводили охлаждение до комнатной температуры со скоростью 3-5 К/мин. Изотермический отжиг был проведен при 573 К в течение 200 ч.

1.2. Дифференциально-термический анализ.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на термографической установке повышенной чувствительности с записью зависимости $dT = f(T)$ на двухкоординатном самописце. Для градуировки установки были произведены записи термограмм таких хорошо исследованных веществ, как NaCl ($T_{пл} = 1074$ К), Na_2SO_4 (1157 К), K_2SO_4 (1349 К). Экспериментально определенные температуры фазовых переходов для этих соединений хорошо совпадали с известными из литературы значениями, точность определения температур фазовых переходов составляла ± 2 К.

Для записи термограмм использовали то же самое вещество в тех же самых сосудах, в которых получали сплавы. Это было сделано с целью предотвращения гидролиза подверженных этому явлению халькогенидов алюминия. Эталонном при записи служил прокаленный оксид алюминия, который загружали в аналогичный сосудик. Образец и эталон размещали в гнезда держателя из жаропрочной стали. Измерение температуры производили с помощью комбинированной Pt-Pt/Rh термопары, подсоединенной к цифровому вольтметру В7-34.

2. Результаты и их обсуждение.

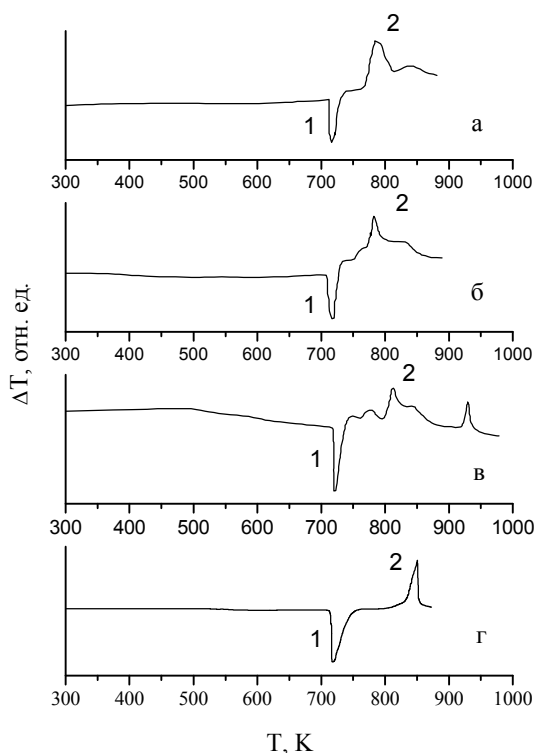


Рис. 1. Термограммы образования сплавов Al-Te из элементов (а – 0.50, б – 0.60, в – 0.65, г – 0.90 ат. дол. Te)

На рис. 1 представлены термограммы образования сплавов Al-Te из элементов. Видно, что до плавления теллура ($T_{пл} = 725$ К, эндотермический пик 1) образования теллуридов не происходит. Образование сплавов начинается сразу же после расплавления теллура и сопровождается выделением тепла (экзотермический пик 2), причем образование происходит в несколько стадий, о чем свидетельствует наличие нескольких максимумов на широком пике. По мере увеличения содержания теллура начало реакции образования сплавов увеличивается (для сплава $Al_{0.50}Te_{0.50}$ температура начала реакции составляет 725 К, для сплава $Al_{0.10}Te_{0.90}$ – 825 К).

На рис. 2 представлены термограммы, включающие как кривые нагрева, так и кривые охлаждения полученных сплавов с составами вблизи состава, соответствующего соединению Al_2Te_5 (0.714 ат. доли Te). Наблюдается 4 вида тепловых пиков, причем пик 1 проявляется только на кривых охлаждения и зачастую происходит с переохлаждением.

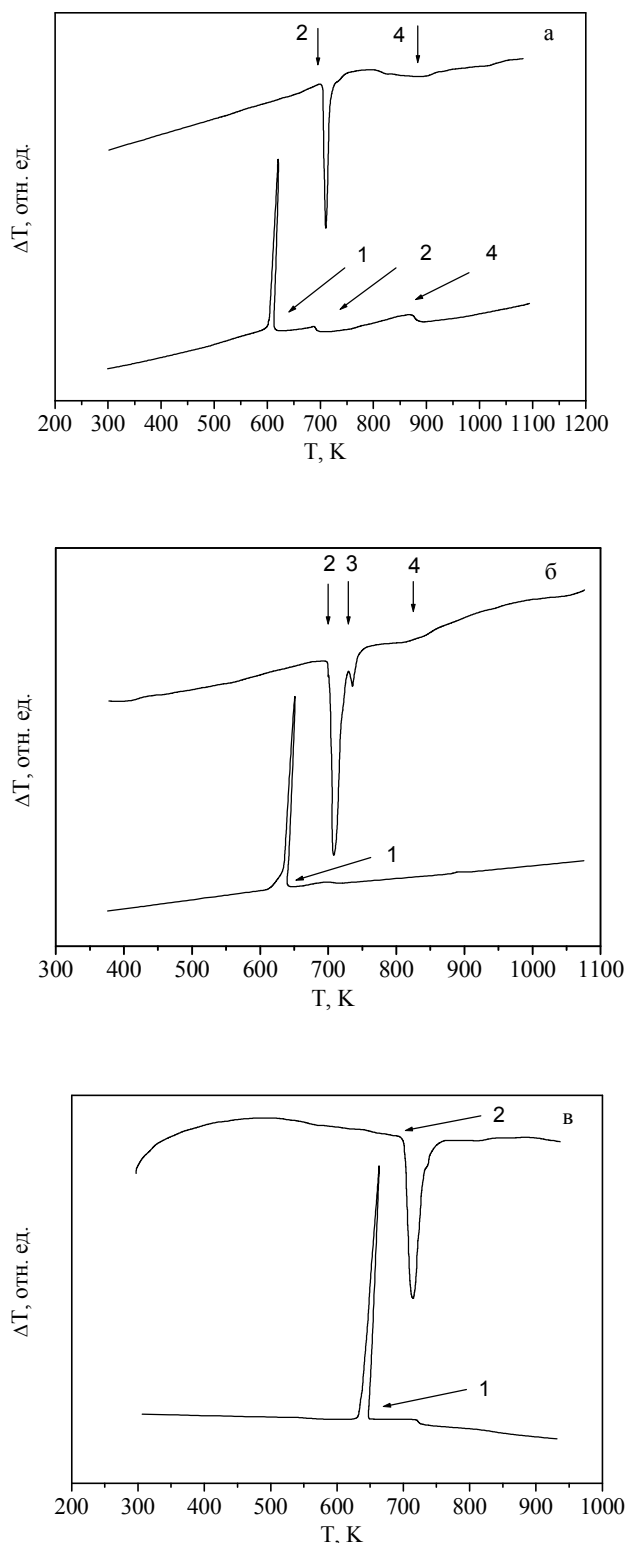


Рис. 2. Кривые нагрева (верхние) и охлаждения (нижние) сплавов Al-Te (а – 0.714, б – 0.85, в – 0.90 ат. дол. Te)

Такое поведение характерно для систем, в которых по перитектической реакции образуются соединения. В этом случае при больших скоростях охлаждения часть вещества не успевает вступить в реакцию и кристаллизуется при температурах, меньших температуры перитектики. Пик 4 характеризует окончание плавления сплава. Тепловые пики 2 и 3 характеризуются узкими температурными интервалами, что характерно для перитектических и эвтектических реакций. В таком случае пик 3, проявляющийся при более высокой температуре (736 К) соответствует перитектике, а пик, проявляющийся при более низкой температуре (706 К) – эвтектике.

Построенные к настоящему времени диаграммы состояния системы Al-Te [2-4] не имеют сведений о существовании соединения Al_2Te_5 . Вместе с тем, проведены рентгеноструктурные исследования [6], обнаружившие, что соединение Al_2Te_5 кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами 13.593, 4.153, 9.839 Å для a , b и c и 127.0° для β и может быть получено с температуры 1073 К путем закалки в холодную воду с последующим гомогенизационным отжигом при 728 К в течение 6 недель. Сопоставляя эти результаты с результатами дифференциально-термического анализа можно сделать вывод, что существование соединения Al_2Te_5 ограничено температурным интервалом 640-736 К, а его плавление происходит по перитектике при 640 К. Определено также, что в интервале

составов от 0.60 до 0.95 мол. доли Te наблюдается тепловой пик при 640 К, который вызывается переходами из двухфазной области $Al_2Te_3 + Te$ в двухфазную область $Al_2Te_3 + Al_2Te_5$ в интервале составов 0.60-0.714 мол. доли Te и переходом в двухфазную область $Al_2Te_5 + Te$ в интервале составов 0.714-0.95 мол. доли Te. Подобное строение диаграммы состояния характерно также для системы Ga-Te в области существования соединения Ga_2Te_5 [7]. Состав эвтектики соответствует 0.90 мол. доли Te и температуре 706 К, что близко со значениями 0.87 [2], 0.91 [4], но резко отличается от значения 0.77 мол. доли Te [4].

В литературе сообщается о полиморфном переходе из оранжево-красной α -модификации в желтую β -модификацию Al_2Te_3 при 993 К [8]. Исследования с использованием ДТА не обнаружили такого превращения, что может быть объяснено незначительным изменением энтальпии в процессе его осуществления.

Система Al-Te относится к системам, в которых возможно образование стеклообразных сплавов. В работе [3] был предложен “закон эвтектики”, в соответствии с которым способность к стеклообразованию сплавов Te с элементами III, IV и V групп максимальна для близких к эвтектическим сплавам, а в работе [9] предложена формула для оценки способности к стеклообразованию *GFA* (glass formation ability):

$$GFA = \frac{E_{cib}}{E_{liq}} = \frac{\sum E_i M_i K_i / 2}{T_{liq} \sum M_i}, \quad (1)$$

где E_{cib} энергия химической связи “усредненного” атома, T_{liq} температура ликвидуса в К, E_i энергия связи определенного типа, M_i и K_i - доля атомов, связанных этим типом связи и валентное согласованное число этих атомов, соответственно. Расчет показал, что значение *GFA* максимально для состава эвтектики и составляет 0.28 кДж/моль·К.

Выводы

Синтезом из элементов получены 12 сплавов бинарной системы Al-Te с содержанием 0.41, 0.444, 0.54, 0.588, 0.60, 0.65, 0.714, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95 мол. доли Te и проведены их исследования с помощью дифференциально-термического анализа. Определено, что образование сплавов начинается после расплавления теллура и происходит в интервале температур 725 – 825 К. Установлено, что существование соединения Al_2Te_5 ограничено температурным интервалом 640-736 К, а его плавление происходит по перитектике при 640 К. Обнаружено, что в интервале составов от 0.60 до 0.95 мол. доли Te наблюдается тепловой пик при 640 К, который объясняется переходами из двухфазной области $Al_2Te_3 + Te$ в двухфазную область $Al_2Te_3 + Al_2Te_5$ в интервале составов 0.60-0.714 мол. доли Te и переходом в двухфазную область $Al_2Te_5 + Te$ в интервале составов 0.714-0.95 мол. доли Te. Эвтектика соответствует составу 0.90 мол. доли Te и температуре 706 К.

Литература

1. З.С. Медведева. Халькогениды элементов IIIБ подгруппы периодической системы. Наука, М. (1968).
2. M. Chikashige, J. Nose. Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. **2**, 227 (1917).
3. J. Cornet. Proc. of the Sixth Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, 1975, Ed. B.T. Kolomiets, Leningrad, Nauka Publishers, 1976, p. 72.
4. H. Said, R. Chastel, C. Bergman, R. Castanet. Z. Metallkunde. **72**, 5, 360 (1981).
5. H. Said, R. Castanet, H.V. Kehiain. JLCM **46**, 209 (1976).
6. H.J. Deiseroth, P. Amann, H. Thurn. Z. anorg. Allg. Chem. **622**, 985 (1996).
7. R. Blachnik, E. Irle. JLCM **113**, L1 (1985).
8. O. Conrad, A. Schiemann, B. Krebs. Z. anorg. Allg. Chem. **623**, 1006 (1997).
9. V.S. Minaev, S.P. Timoshenkov, S.A. Oblozhko, P.V. Rodionov. J. Optoelect. and Adv. Mat. **6**, 3, 791 (2004).