

RELACIONS ENTRE PROPIETATS DE L'EQUILIBRI ESTABLE I METASTABLE EN MATERIALS SEMICONDUCTORS BONS FORMADORS DE VIDRE

per

*S. BORDAS, M. D. BARÓ, N. CLAVAGUERA, M. T. MORA
i S. SURINACH*

Grup de Propietats Tèrmiques, Departament de Física,
Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra.

1. INTRODUCCIÓ

Els materials semiconductors calcogenurs estan constituïts per elements del grup VIa del sistema periòdic com, per exemple, S, Se i Te; del grup Va com, per exemple, P, As i Sb; del grup IVa, Si i Ge, i, en alguns casos, per elements del grup IIIa com, per exemple, Ga, In, Tl i llurs combinacions.

El 1955 B. T. Kolomiets¹ manifestà que alguns semiconductors cristal·lins en la seva forma vítria també podien actuar com a semiconductors, aïllants o metalls, i, fins i tot en alguns casos com a superconductors a temperatures molt baixes.

El 1960 Ioffe i Regel suggeriren que les propietats electròniques dels vidres calcogenurs tenien l'origen en l'ordre a curta distància, en comptes de tenir-lo en l'ordre a llarga distància. Aquest fet actualment està confirmat del tot i esdevé evident, amb la qual cosa la clau de la comprensió de les propietats dels sòlids no rau en llur estructura periòdica o ordre a llarga distància, sinó en la natura de llurs àtoms constituents i en llur forma d'enllaçar-se, és a dir, en les unitats estructurals que poden formar. Per tant, cal esperar que les propietats de les formes cristal·lina i vítria d'una determinada composició estiguin relacionades entre elles.

És evident que en els sòlids cristal·lins la periodicitat simplifica molt els càlculs quantitius; en canvi, la complexitat matemàtica del tractament

d'un sistema no periòdic ha dificultat la comprensió teòrica de les propietats macroscòpiques dels semiconductors vitris, tot retardant llur possible utilització com a dispositius electrònics.

Les aplicacions tecnològiques dels semiconductors cristal·lins són innumbrables i conegudes, però també ho són les possibilitats dels semiconductors vitris, els quals, a més a més, tenen l'avantatge d'ésser insensibles al dopatge i, consegüentment, llur producció industrial pot esdevenir considerablement menys costosa perquè no requereix l'elevadíssima puresa que requereixen els cristal·lins.

2. FORMACIÓ DE VIDRES I CRISTALLS

Quan es refreda una substància a partir d'una temperatura superior a la del seu punt de fusió, arriba un moment que l'ultrapassa, passa a una situació de no equilibri i tendeix a cristal·litzar. Segons G. Tammann, aquesta cristal·lització s'ha d'iniciar amb la formació d'uns nuclis o gèrmens que provoquen l'inici i la propagació del creixement del cristall. Tanmateix, en funció de les característiques del mateix material, de la velocitat de refredament i d'altres paràmetres, pot ésser que no es formin nuclis i, per tant, que no es produeixi el creixement cristal·lí. En aquest cas la viscositat va augmentant fins a arribar a una temperatura que anomenem T_g , en la qual el fluid viscos adquireix una gran rigidesa, i aleshores es produeix un salt brusc de la viscositat i d'altres propietats com, per exemple, la calor específica, la densitat, la conductivitat tèrmica i elèctrica, etc., canvis coneguts com a transició vítria; el material obtingut és anomenat vidre.

Si tornem a escalfar aquest vidre passarà, a través de la transició vítria, a líquid subrefredat; després, en funció de la velocitat d'escalfament i/o de les característiques pròpies del material pot cristal·litzar o bé passar a líquid en equilibri si és superada la temperatura de *liquidus*.

La formació d'un cristall a partir d'un líquid exigeix la minva de l'energia lliure total del sistema ΔG . Si anomenem ΔG_v la diferència d'energia lliure per unitat de volum entre el sòlid i el líquid, ΔG minvarà en aquesta quantitat per cada unitat de volum solidificat, mentre que augmentarà en una quantitat per unitat d'àrea de la interfase sòlid-líquid, de tal manera que

$$\Delta G = - V\Delta G_v + A\sigma \quad (1)$$

el dos termes del segon membre creixen en valor absolut en augmentar la mida del nucli: per tant aquest haurà d'ésser superior a un valor crític perquè ΔG sigui negatiu, i aleshores predominarà el terme de volum.

La formació homogènia de nuclis cristal·lins de mida igual o superior al crític, requereix que es reuneixin en una configuració anàloga a la cris-

tal·lina un nombre $i \geq i_c$ d'àtoms o molècules i que romanguin en aquesta configuració durant un temps mínim $t_m = i\tau_i$, en el qual i varia amb la temperatura i τ_i amb la viscositat. Només seran capaços de subsistir en el si del fluid aquells nuclis la mida dels quals sigui superior al crític; com que, d'altra banda, els nuclis necessaris per a iniciar el procés de cristal·lització, segons l'equació (1), hauran d'ésser de mida superior al crític, el qual minva amb la temperatura, per tal que proliferin els nuclis cristal·lins i pugui iniciar-se el creixement del cristall caldrà situar-se per dessota d'una temperatura T_n .

Un cop iniciada la nucleació, el creixement del cristall és un procés ràpid; tanmateix, tot i que hauria de començar, teòricament, a la temperatura T_n , no acostuma a fer-ho perquè les condicions experimentals poden variar fins i tot durant una mateixa experiència. Efectivament, les partícules estranyes en el si del fluid, o bé les irregularitats que puguin presentar les mateixes parets del recipient, poden ésser capaces de catalitzar i originar nuclis, la qual cosa desplaça la cristal·lització vers temperatures superiors a T_n ; això és anomenat nucleació heterogènia.

Suposant nucleació homogènia, el nombre de nuclis n que apareixen durant el temps δt en un volum V_1 a temperatura constant pot ésser expressat així:

$$\delta n = I V_1 \delta t$$

on I , freqüència de nucleació per unitat de volum i de temps, és funció de la temperatura i de la mobilitat dels àtoms. En el procés de refredament durant un període de temps t s'esdevé

$$n = V_1 \int_0^t I dt \quad (2)$$

ja que V_1 no varia sensiblement amb t . La probabilitat de nucleació augmenta amb el volum i el temps esmerçat en el refredament. Perquè es formi un vidre cal que n sigui petita o bé, és el mateix, que V_1 i t també ho siguin. Aquest últim requisit consisteix a utilitzar velocitats elevades quan hom desitgi obtenir vidres i reduïdes quan hom desitgi obtenir cristalls.

A partir de (1) i (2) i suposant nucleació homogènia, D. Turnbull² i D.R. Uhlman³ per a nuclis esfèrics obtenen l'expressió de la freqüència de nucleació

$$I = \{(N_v^0 kT)/(3\pi a_0^3 \eta)\} \exp \{-(16\pi\sigma_g^3)/(3\Delta H_f^2 RT_1 \theta \Delta\theta^2)\} \quad (3)$$

i de la velocitat de creixement del cristall

$$u = (fkT)/(3\pi a^2 \eta) \{1 - \exp\{-(\Delta H_f \Delta\theta)/(RT_1 \theta)\}\} \quad (4)$$

que, en definitiva, és la velocitat amb la qual es propaga la interfase cristall-líquid, essent la fracció cristal·litzada x

$$x = \pi I u^3 t^4 / 3 \quad (5)$$

equació que només és vàlida per a valors petits de x . En aquestes expressions N_V^0 és el nombre mitjà d'àtoms per unitat de volum, a_0 és el diàmetre atòmic, η la viscositat, σ_g és l'entalpia lliure molar de la interfase nucli-líquid i f és la fracció de llocs de la interfase líquid-cristall on poden col·locar-se preferentment els àtoms, θ la temperatura reduïda T/T_1 i $\Delta\theta = 1 - \theta$ on T_1 és la temperatura de *liquidus*.

A la figura 1 poden ésser observats els resultats obtinguts per a la mostra ternària $\text{Ge}_{2.5}\text{Te}_{6.0}\text{Se}_{1.5}$, de la freqüència de nucleació i la velocitat de creixement en funció de la temperatura a partir de mesures tèrmiques. Hom pot observar-hi la separació dels màxims d'ambdues corbes segons el model de Tammann. Evidentment la cristal·lització s'esdevindrà a una temperatura intermèdia entre ambdós màxims.

En les expressions de I i u apareix la viscositat η com un paràmetre determinant, importància que volem remarcar per la seva influència sobre τ i n . En les mostres que hem estudiat, la viscositat creix exponencialment amb

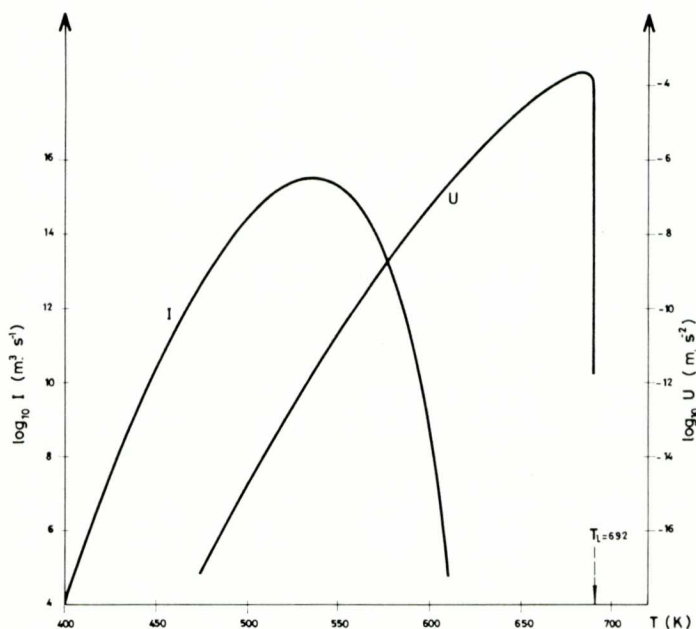


Figura 1. Freqüència de nucleació (I) i velocitat de creixement del cristall (u) en funció de la temperatura de la mostra $\text{Ge}_{2.5}\text{Te}_{6.0}\text{Se}_{1.5}$.

la minva de la temperatura i pot ésser calculada per mitjà d'equacions fenomenològiques com la d'Arrhenius

$$\eta = A \exp (a/T) \quad (6)$$

o la de Vogel i Fulcher

$$\eta = A \{ \exp a/(T-T_0) \} \quad (7)$$

on A , a i T_0 són constants per determinar.

Una anàlisi de les equacions (2) — (7) permet de deduir que la tendència d'una mostra a formar vidre serà major com majors siguin $-\dot{T}$, η i menors V_l , ρ i f , i viceversa quan es tracti d'obtenir-la en forma cristal·lina. Diversos paràmetres d'aquests poden ésser controlats en el laboratori, sobretot la velocitat de refredament $-\dot{T}$. En efecte, si hom escull un material en el qual el temps que transcorre entre la temperatura de la seva solidificació i la de la transició vítria és menor que t_m , aleshores hom obté una mostra vítria. Hom anomena velocitat crítica de refredament (CCR, *Critical Cooling Rate*), la mínima velocitat sota la qual el material és obtingut en forma vítria.

En definitiva, quan controlem la velocitat de refredament «congelem» a l'estat vitri un líquid metastable a una temperatura tant més elevada com major sigui la velocitat de refredament utilitzada: per conseqüent obtenim una estructura vítria amb més desordre com més ràpid hagi estat el refredament, la qual cosa implica la possibilitat que puguin ésser obtinguts materials amb propietats lleugerament diferents per a una mateixa composició i amb les mateixes condicions de P , V i T .

A partir d'aquests raonaments fenomenològics també hom dedueix que una mostra tindrà més probabilitats d'ésser obtinguda en forma vítria no tan sols com més grans siguin $-\dot{T}$ i η sinó també com més petit sigui l'interval entre T_f (més exactament T_l , temperatura de *liquidus*) i T_g .

Les tècniques actuals no permeten d'obtenir qualsevol composició en forma vítria. Les que utilitzem en les nostres preparacions són el tremp en aigua, en aire i en nitrogen líquid i, a vegades, les velocitats de refredament controlades, és a dir velocitats entre 10^2 i 10^{-3} °C/s. De tota manera, existeixen tècniques molt més sofisticades com ara la *flash evaporation*, la *melt-spinning* i la polvorització catòdica, amb les quals hom aconsegueix velocitats de 10^6 °C/s.

Nosaltres hem dut a terme un estudi sistemàtic de l'extensió de les regions de les composicions que formen vidres en ésser refredats per tremp en l'aire en barrejar els elements Ge, Sb, Te i Se en totes les proporcions possibles. El diagrama corresponent és anomenat regió de formació de vidres.

A la figura 2 hom observa el tetràedre de composicions del sistema quaternari esmentat, en el qual destaquem en un ratllat sobre els plans d'equi-

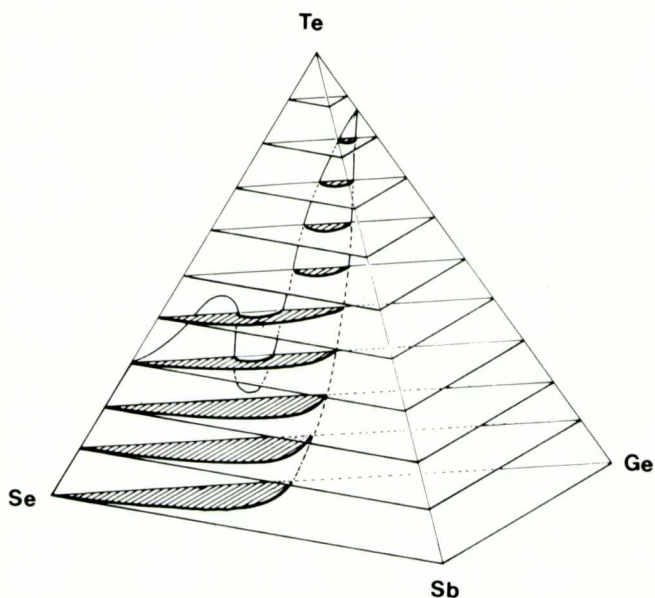


Figura 2. Regió de formació de vidres del sistema Ge-Sb-Te-Se.

composició de Te, les composicions que són obtingudes en forma vítria.⁵ Les figures 3 i 4 mostren amb més detall les regions de formació de vidres dels sistemes Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se; també hi són indicades les composicions

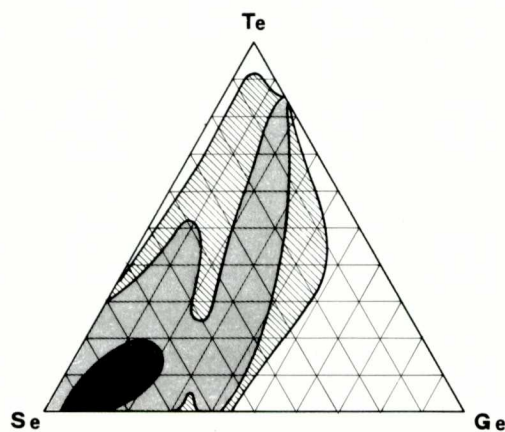


Figura 3. Regió de formació de vidres del sistema Ge-Te-Se

- vidres sense cristal·lització.
- vidres amb cristal·lització.
- ▨ parcialment cristal·lins.
- ▤ cristal·lins.

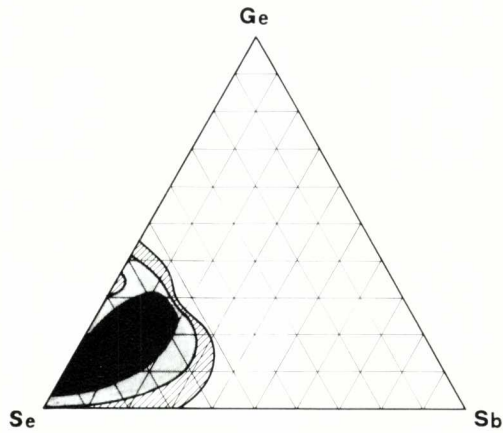


Figura 4. Regió de formació de vidres del sistema Ge-Sb-Se

- vidres sense recristal·lització.
- vidres amb recristal·lització.
- ▨ parcialment cristal·lins.
- cristal·lins.

que hom obté amb aquest tremp en forma parcialment vítria. La informació que contenen aquestes tres figures indica, d'una manera qualitativa i relativa d'unes composicions a altres, el valor dels paràmetres η , f , σ_g , I_g i u als quals hem al·ludit anteriorment.

La major o menor tendència a formar vidres es matisa molt millor mit-

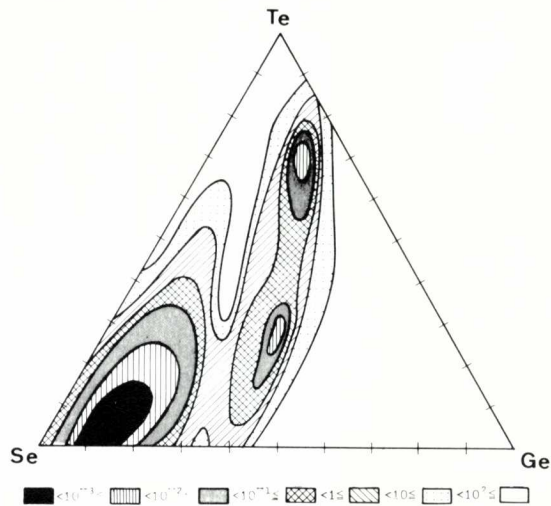


Figura 5. Distribució de velocitats crítiques de refredament (CCR) en °C/s en el sistema Ge-Te-Se.

jançant la velocitat crítica de refredament, que és presentada a les figures 5 i 6. En el sistema Ge-Te-Se hom observa tres nuclis de composicions que són molt bones formadores de vidres, amb una CCR molt baixa, mentre que en el sistema Ge-Sb-Se només n'hi ha un.

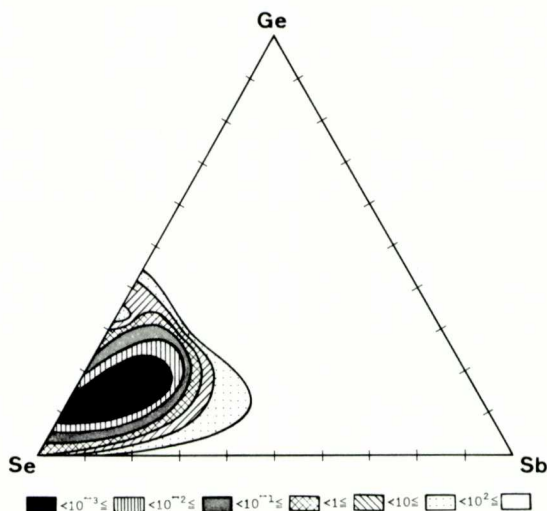


Figura 6. Distribució de velocitats crítiques de refredament (CCR) en °C/s en el sistema Ge-Sb-Se.

Quan les velocitats de refredament que són utilitzades per a cada composició són menors que la seva CCR, hom obté mostres cristal·lines, les fases de les quals són descrites al diagrama de fases. Tanmateix, a més a més de llur interès intrínsec, llur estudi és molt important per les relacions que hom pugui establir amb la regió de formació de vidres i amb les unitats estructurals; també és molt útil per a l'anàlisi de la cristal·lització.

A la figura 7 presentem el diagrama de fases del sistema Ge-Te-Se,⁶ en el qual observem dues línies pseudo-binàries (GeSe₂-Te i GeSe₂-GeTe), dos eutèctics ternaris ξ_1 i ξ_2 , un peritèctic ternari π_1 i tres regions d'immiscibilitat en fase líquida, que corresponen a les zones ombrejades de la figura, una de les quals gairebé no es veu i està situada molt a prop del costat més ric en Se del compost GeSe.

A la figura 8, hom hi observa el diagrama de fases del sistema Ge-Sb-Se;⁷ presenta una línia pseudo-binària (GeSe₂-Sb₂Te₃), un eutèctic ternari ξ_1 , un altre de degenerat situat en el triangle GeSe₂-Sb₂Te₃-Se prop del 8% de Se en la línia Ge-Se (que no ha estat observada a causa de l'enorme tendència d'aquest subsistema a formar vidres de gran estabilitat), tres peritèctics π_1 , π_2 i π_3 i un monotèctic L_m a l'extensa regió d'immiscibilitat en fase

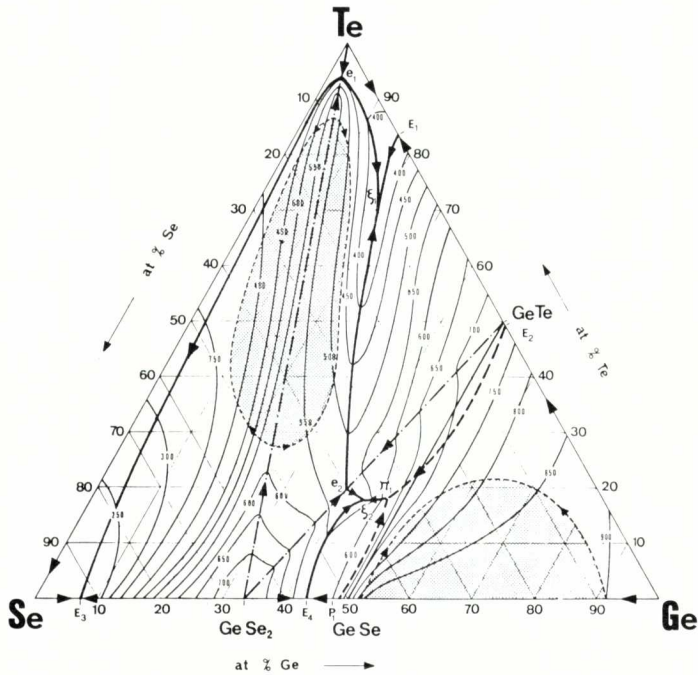


Figura 7. Diagrama de fases del sistema ternari Ge-Te-Se.

líquida, juntament amb una altra de molt petita situada a la zona més rica en Se i propera al compost GeSe . També cal indicar que en aquest sistema existeixen reaccions en estat sòlid, l'una peritectoide i l'altra eutectoide, en les quals intervé la fase d'alta temperatura β del compost GeSe , que s'introdueix en el sistema ternari en minvar la temperatura.

Els sistemes de compatibilitat del sistema quaternari Ge-Sb-Te-Se han estat esquematitzats a la figura 9, on hom observa com el tetràedre de composicions se subdivideix en vuit piràmides triangulars, nou triangles i dues línies ($\text{GeSe-Sb}_2\text{Te}_3$ i $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3$), tots ells invariants quaternaris.

Quan comparem les figures 2 i 9, observem que només les piràmides invariants que contenen en un dels seus vèrtexs el compost GeSe_2 són capaces de formar vidres. En efecte, la relació que hom pot establir entre les figures 5 i 7 és més espectacular encara; a la figura 5 s'observa que en el sistema Ge-Te-Se existeixen tres regions diferenciades de formació de vidres. La primera rau en el sistema $\text{GeSe}_2\text{-Te-Se}$; la seva tendència a formar vidres és màxima i la CCR és mínima per a composicions properes a l'eutèctic E_3 , ric en Se del sistema Ge-Se. Les altres dues zones de formació de vidres rau en el sistema $\text{GeTe-GeSe}_2\text{-Te}$; la seva tendència a formar vidres és màxima per a composicions properes a l'eutèctic ξ_1 d'aquest sistema i a l'eutèctic e_2 del sistema $\text{GeSe}_2\text{-GeTe}$, respectivament.

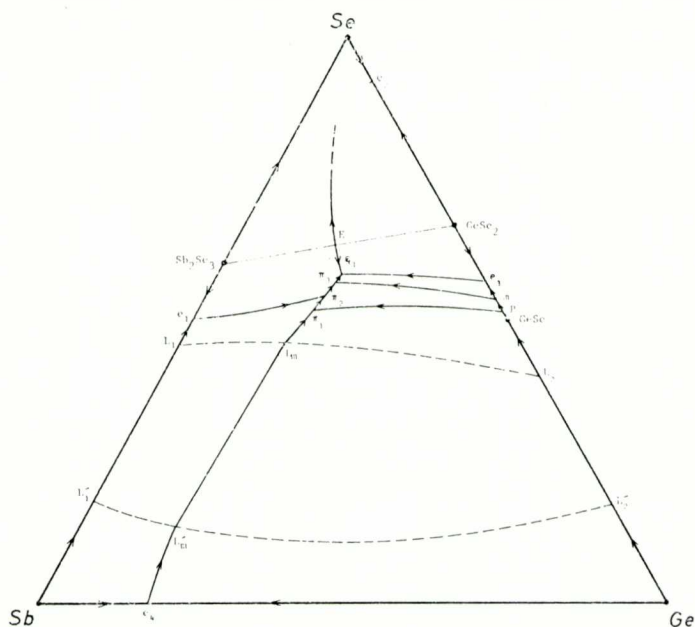


Figura 8. Diagrama de fases del sistema ternari Ge-Sb-Se.

Aquests resultats experimentals confirmen que les composicions eutèctiques tenen més tendència a formar vidres que les composicions pròximes, la qual cosa constitueix l'anomenada llei dels eutèctics, que també ha estat observada per altres autors.^{8,9} Tanmateix, les conclusions que en podem treure són més àmplies, ja que si comparem ambdues figures observarem que les composicions que formen la vall que uneix els eutèctics e_2 i ξ_1 presenten una tendència a vitrificar més gran que les composicions pròximes, la qual cosa fa que les mescles que formen més fàcilment vidres siguin les que presenten l'interval de fusió (temperatura de *liquidus* temperatura de *solidus*) menor, interval que, en el cas de les composicions eutèctiques, és nul.

De tota manera, si hom analitza amb més precisió la relació entre les característiques d'equilibri, diagrama de fases i de no-equilibri, i regió de formació de vidres, hom observa petites divergències. En efecte, a la figura 10, que constitueix una secció vertical del diagrama de fases entre el compost GeSe_2 i la composició GeTe_4 , hom indica, a més, la CCR i les temperatures de transició vítria, T_g , i d'inici de cristallització, T_r , en mostres escalfades a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Si comparem la CCR i l'interval T_1 - T_s , observarem un petit desplaçament de composicions en relació a allò que podem considerar l'exacte acompliment de la llei dels eutèctics. Aquest mateix fenomen és observat en el sistema Ge-Sb-Se, per exemple a la secció GeSe_2 - Sb_2Te_3 , que és representada a la figura 11. Aquestes petites discrepàncies suggereixen la presen-

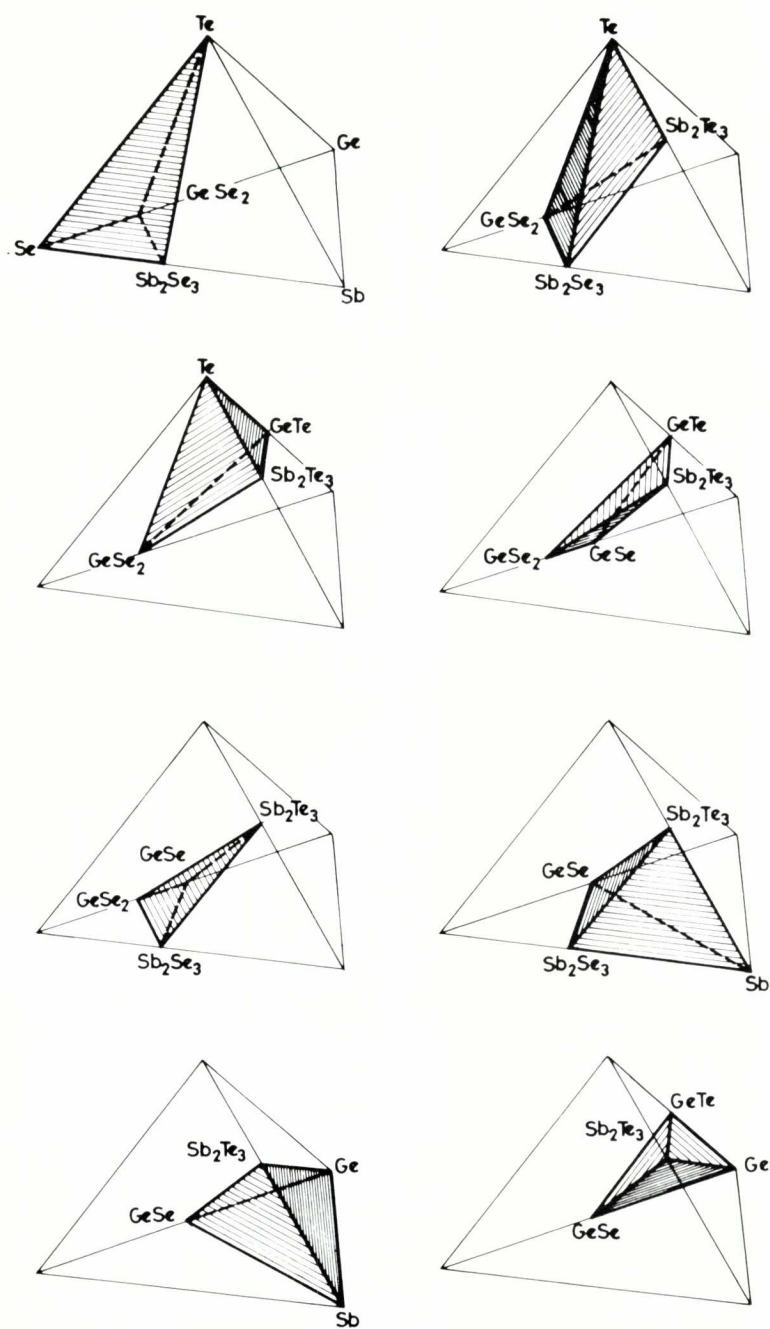


Figura 9. Piràmides triangulars invariants quaternàries del sistema Ge-Sb-Te-Se.

cia d'altres factors, que discutirem més endavant, com les unitats estructurals.

Els autors que han posat de manifest les relacions entre paràmetres d'equilibri i de no-equilibri, han estat molts. Per exemple S. Sakka i J.D. Mackenzie¹⁰ proposen la regla dels dos terços: $T_g/T_l = 2/3$, que, en la majoria de materials, es compleix amb força exactitud; R.F. Fedors¹¹ proposa el quocient $r_T = (T_l + T_s)/(T_g + T_b) = 1,15$ que és vàlid per a líquids de baix pes molecular, en els quals T_b és la temperatura d'ebullició.

Altres autors, per a explicar la major o menor tendència a formar vidres d'unes composicions a unes altres, han proposat expressions que també relacionen paràmetres d'ambdós tipus, com, per exemple, A. Hruby¹² amb el conegut $K_{gl} = (T_l - T_g)/(T_l - T_r)$, el valor del qual augmenta amb l'estabili-

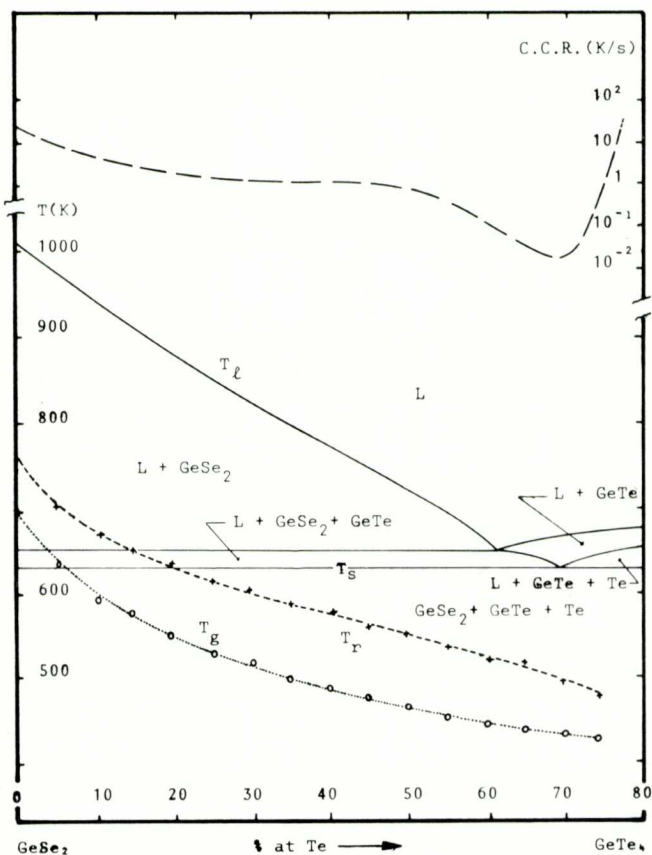


Figura 10. Secció vertical de la línia GeSe₂-GeTe₄. Diagrama de fases i variació de les temperatures de cristal·lització (T_r), de transició vítria (T_g) i de la velocitat crítica de refredament (CCR) en funció de la composició.

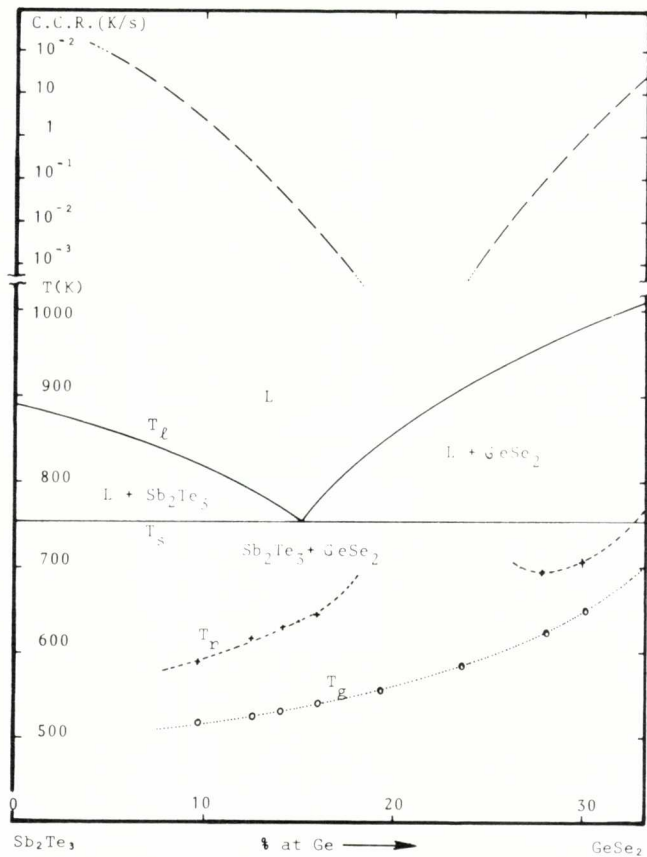


Figura 11. Secció vertical de la línia $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeSe}_2$. Diagrama de fases i variació de les temperatures de cristallització (T_r), de transició vítria (T_g) i de la velocitat crítica de refredament (CCR) en funció de la composició.

tat del vidre, o bé M. Marcus i D. Turnbull¹³ amb el quocient $(T_l - T_i)/T_l$ en el qual $T_l = H^A T_m^A / (\Delta H^A - R \ln(1-x) T_m^A)$ essent ΔH^A i T_m^A la calor i la temperatura de fusió del dissolvent i x la fracció molar del solut, la qual cosa indica que un material és bon formador de vidres quan aquest quocient pren valors positius elevats.

3. CARACTERÍSTIQUES ESTRUCTURALS

Tal com ja hem indicat en la Introducció, l'ordre a curt abast el determina la tendència dels àtoms a satisfer llur valència i, per tant, el desordre a llarg abast és afavorit per la saturació d'aquests enllaços de valència, la qual

cosa permet als àtoms de prendre llur propi nombre de coordinació; a això és degut que esdevinguin químicament inerts i relativament insensibles a les impureses. Així, els materials en els quals predominen els elements del grup VIa tendeixen a presentar estructures preferentment lineals; els del grup Va tendeixen a presentar-les planes, i els del grup IVA tridimensionals. La manca de periodicitat i d'ordre en un vidre no ha d'ésser interpretada com si es tractés d'imperficcions en un cristall, sinó com una deformació contínua dels angles d'enllaç; és a dir als vidres els manca un ordre a llarga distància, però no un de local.

L'absència de periodicitat a llarga distància pot ésser observada per difracció de raigs X, la qual cosa en principi permet d'establir una frontera entre sòlids cristal·lins i no cristal·lins; tanmateix no permet de determinar la natura de l'ordre local. Un intent per a caracteritzar, si més no qualitativament, el grau de desordre d'una estructura vítria és la funció de distribució radial que proporciona el nombre d'àtoms o electrons en funció de la distància al voltant d'un àtom considerat com a una mitjana de tota l'estructura, de manera que per a un material totalment desordenat serà de tipus parabòlic perquè la probabilitat de trobar un altre àtom a qualsevol distància de l'àtom d'origen només depèn del volum disponible a aquesta distància, mentre que, en el cas d'un cristall, la funció de distribució adquireix un valor gairebé nul llevat d'una sèrie de màxims molt aguts. Tanmateix l'aplicació d'aquest mètode és molt laboriosa i complexa.

Hom ha intentat de determinar si l'ordre a curta distància és el mateix per a un vidre i un cristall de la mateixa composició. Els estudis duts a terme actualment han estat basats en elements o compostos binaris, per exemple els elements S i Se, que formen vidres amb estructures d'anelles o cadenes, i hom ha observat que alguns compostos com As_2S_3 , As_2Se_3 , GeSe_2 presenten estructures vítries que mantenen l'ordre a curta distància corresponent a llur estructura cristal·lina.

Aquest tipus d'estudis sobre materials ternaris i quaternaris pels citats mètodes presenten dificultats gairebé insuperables, per la qual cosa és convenient de basar-se en els resultats obtinguts a partir de les regions de formació de vidres de sistemes d'elements o compostos, ja que això permet d'establir si la formació de vidres és o no determinada pel nombre de coordinació que correspondria a cada element o compost en estat cristal·lí.

Si comparem l'extensió de la regió de formació de vidres del sistema quaternari Ge-Sb-Te-Se (fig. 2) amb els sistemes de compatibilitat de la figura 9, podrem observar, tal com ja hem indicat, que només les composicions incloses en les cinc piràmides que comparteixen el compost GeSe_2 , al qual correspon la unitat estructural $\text{GeSe}_{4/2}$, són capaces de formar vidres, la qual cosa demostra la presència d'aquesta unitat estructural en els vidres.

Si ens limitem al sistema Ge-Sb-Se (fig. 12), les unitats estructurals $\text{SeSe}_{2/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$, $\text{SbSe}_{3/2}$ i $\text{Sb}_2\text{Se}_{4/2}$ donen lloc a la regió de formació de vidres teòrica que hom mostra a la zona puntejada de la figura, delimitada

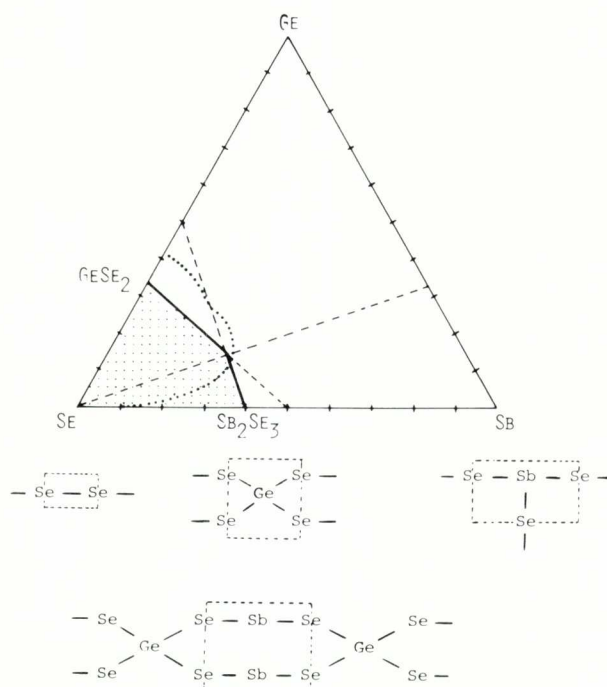


Figura 12. Les unitats estructurals i la regió de formació de vidres teòrica del sistema Ge-Sb-Se.

pel Se, GeSe_2 , Sb_2Se_3 i la composició GeSb_2Se_4 , en la qual acceptem com a poc probable que es produeixin els enllaços Ge-X ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Se}$) en el vidre, i que la unitat estructural $\text{SbSe}_{4/2}$ s'insereixi entre dues cadenes que es formen amb les unitats $\text{GeSe}_{4/2}$ i $\text{SeSe}_{2/2}$. També hem remarcat les lleugeres divergències que existeixen entre la regió de la formació de vidres experimental, indicada per la línia intermitent i la teòrica que hom proposa.

Pel que fa al sistema Ge-Te-Se (fig. 13), els raonaments que hom pot fer-hi són similars: les seves unitats estructurals són $\text{SeSe}_{2/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$, GeTe_4 i $\text{GeSe}_{4/2}\text{Te}_{4/2}$. Tanmateix el Te en estat líquid pot comportar-se com a trivalent i, tot i que experimentalment ha estat trobat que en baixes concentracions el Te entra a formar part de les cadenes d'aliatges riques en Se per substitució, hom només pot fer hipotètiques suposicions sobre si forma altres unitats estructurals.

Cal remarcar que les unitats $\text{Sb}_2\text{Se}_{4/2}$ i $\text{GeSe}_{4/2}\text{Te}_{4/2}$ no presenten unitats homòlogues cristal·lines i que totes les unitats estructurals esmentades generen la regió de formació de vidres del sistema quaternari.

A fi de justificar la regió de formació de vidres i les composicions que tenen una major tendència a formar-ne a partir dels possibles enllaços o for-

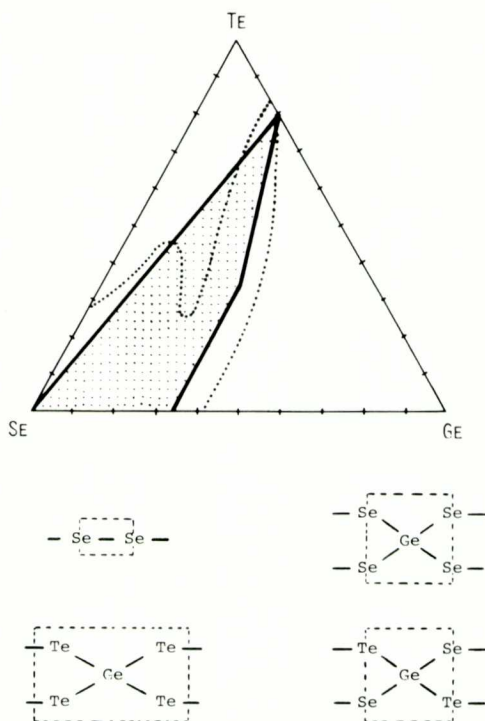


Figura 13. Les unitats estructurals i la regió de formació de vidres teòrica del sistema Ge-Te-Se.

ces d'interacció a curt abast, han estat proposats diversos models estructurals. Un dels més simples i suggestius és el proposat per J.C. Phillips,¹⁴ que té en compte només la curta distància, és a dir la natura dels elements que intervenen i els enllaços més propers que formen, que descriu com a *valence-force-fields*.

Si designem el nombre de coordinació d'un àtom A per $N_{nc}(A)$ i introduïm el paràmetre m com a la mitjana del nombre de coordinació d'un aliatge o mescla d'àtoms A i B, en la proporció d' x àtoms d'A per $(1-x)$ àtoms de B com a

$$m = x N_{nc}(A) + (1-x) N_{nc}(B) \quad (8)$$

és evident que la condició perquè aquest aliatge formi vidres cal que sigui

$$2 \leq m \leq 3 \quad (9)$$

ja que si m adquireix valors inferiors a 2 no podrà formar cadenes i, al contrari, si és superior a 3 la xarxa vítria o *network* estaria totalment fixada en

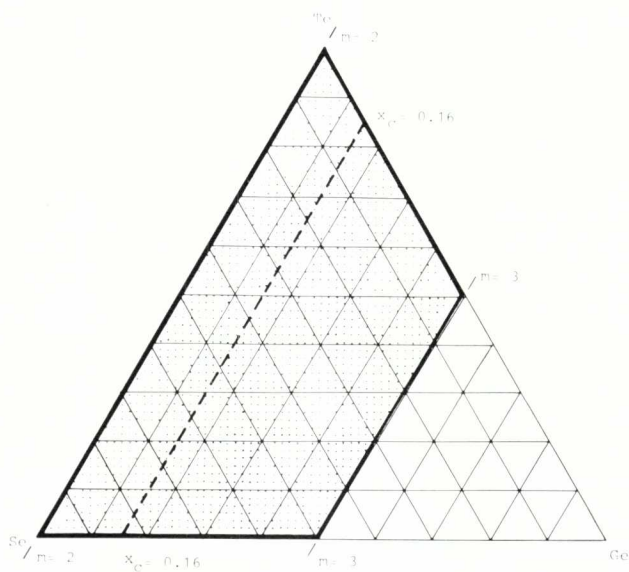


Figura 14. Regió de possibles formadors de vidres ($2 \leq m \leq 3$) i composicions centrals (x_c) del sistema Ge-Te-Se.

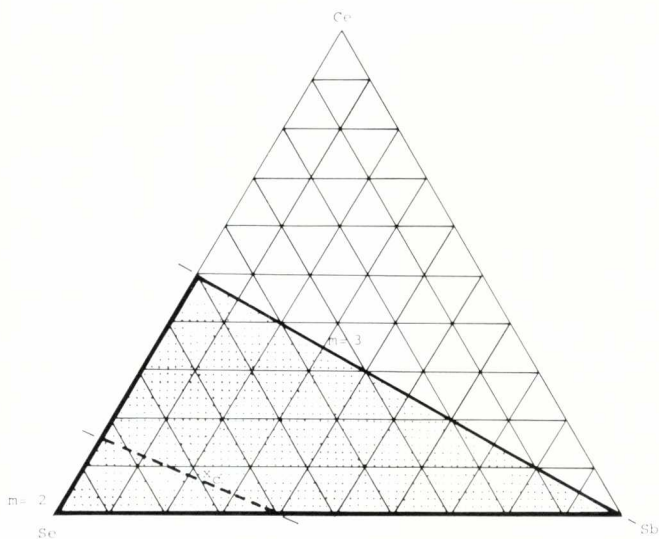


Figura 15. Regió de possibles formadors de vidres ($2 \leq m \leq 3$) i composicions centrals (x_c) del sistema Ge-Sb-Se.

l'espai de tres dimensions, perquè tots els enllaços quedarien perfectament situats en l'espai. En ambdós casos extrems la xarxa vítria no tindria la possibilitat d'embullar-se, provocant enllaços amb distàncies o angles lleugerament diferents als de mínima energia que corresponen al cristall. La zona puntejada de les figures 14 i 15 indica les composicions que compleixen la condició (9) en els sistemes Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se.

El nombre de lligams N_l als quals serà sotmès un àtom pot ésser calculat a partir de la mitjana del nombre de coordinació

$$N_l = m/2 + m(m-1)/2 = m^2/2 \quad (10)$$

en la qual el primer sumand del segon membre expressa que només la meitat dels m lligams pertany a l'àtom, ja que estan compartits amb altres m àtoms; el segon sumand expressa els lligams que existeixen entre aquests m àtoms, que seran $m(m-1)$ lligams, amb què, en ésser compartits, li correspondran $m(m-1)/2$ lligams.

La hipòtesi essencial d'aquest model és considerar que el material que tingui una major tendència a formar vidres serà el que posseeixi un acoblament total entre el nombre de lligams N_l per àtom i el nombre de graus de llibertat per àtom o, és a dir, la dimensionalitat de l'espai en el qual el *network* està encaixat, i que designarem N_d ; per tant, en un sistema tridimensional,

$$N_l = N_d = 3 \quad (11)$$

La composició que compleix aquesta condició serà anomenada composició central o composició més favorable per a ésser obtinguda en forma vítria.

En els sistemes Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se, $N_l(\text{Se}) = N_l(\text{Te}) = 2$, $N_l(\text{Sb}) = 3$ i $N_l(\text{Ge}) = 4$; i si utilitzem, per al càlcul de la mitjana de lligadures en un sistema binari format per x àtoms d'A i $(1-x)$ àtoms de B, l'equació

$$\bar{N}_l(x) = N_l(A)x + N_l(B)(1-x) \quad (12)$$

obtenim que en els sistemes Ge-Te i Ge-Sb no hi ha cap composició central si exceptuem el mateix Sb, mentre que en els sistemes Ge-Se i Ge-Te està situat a $x_c = 0.16$ amb Ge, i al sistema Sb-Se a $x_c = 0.40$ amb Sb. Aquests resultats poden ésser estesos als sistemes Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se (figs. 13 i 14). Una primera anàlisi d'aquestes figures comparant-les amb la 3 o la 5 i la 4 o la 6, respectivament, permet d'observar això següent: a) que la condició de l'equació (9) es compleix del tot; b) que el valor central del sistema Ge-Se, $x_c = 0.16$ amb Ge es compleix amb tota exactitud, i només aproximadament en el sistema Ge-Te, la qual cosa també és observada a l'interior dels dos sistemes Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se.

De totes les correlacions que poden establir-se, d'una banda entre la regió de formació de vidres o la distribució de la CCR i el diagrama de fases, i, de l'altra, les unitats estructurals, es pot observar que, considerades independentment totes dues presenten algunes divergències, però si les estudiem en conjunt, és a dir, les composicions que en un determinat sistema presentessin CCR menors, són, no les més properes a un eutèctic sinó les que a més a més simultàniament satisfan les relacions de compatibilitat de les unitats estructurals dels vidres.

Existeixen altres paràmetres per a caracteritzar l'estructura d'un sòlid, vidre o cristall. Entre ells cal remarcar el coeficient de repetició en l'espai, CRS, i el nombre de repetició, RN, tots dos deguts a J.M. Stevels.¹⁵ Consideren un àtom central i tenen com a paràmetre unitat la distància que el separa del veí més proper. La probabilitat de trobar àtoms a distàncies que siguin múltiples del paràmetre unitat serà igual a u per al cristall perfecte (en un model unidimensional) i gairebé nul·la per a un sòlid totalment desordenat. La mitjana d'aquestes probabilitats realitzada sobre tots els àtoms continguts en una esfera de radi r , prenent successivament cadascun d'ells com a central i estès a totes les direccions en un sistema tridimensional, constitueix el coeficient de repetició en l'espai CRS, que, evidentment, depèn de r . Si fem una mitjana de tots els possibles valors a l'interior d'un determinat volum, obtindrem el RN, que constitueix una mesura del grau de desordre de tota l'estructura. Per a cristalls perfectes, ambdós paràmetres, el CRS i el RN, prenen el valor unitat independentment de la distància i el volum considerats. En els cristalls gairebé perfectes, ambdós paràmetres es mantenen lleugerament per sota de la unitat. Al contrari, en els cristalls reals prendran valors molt propers a la unitat per a petites distàncies i volums atòmics, i decreixeran progressivament en augmentar la distància, minva que serà més gran per a materials policristal·lins. En els vidres recuits, en els quals l'estructura estarà reorganitzada localment, aquests paràmetres s'aproparan a la unitat per a distàncies del voltant de 20 Å, i decreixeran ràpidament amb la distància. Per a vidres més desordenats, aquests paràmetres prendran valors menors fins a arribar a «gairebé» zero a partir de dues distàncies atòmiques. En realitat no existeix ni el cristall perfecte ni el vidre totalment desordenat i, per tant, totes les possibles estructures es caracteritzaran per valors entre zero i un. Tanmateix, el CRS o el RN, així com també altres mètodes que han estat proposats per a caracteritzar l'estructura dels sòlids tant si són cristal·lins com vitris, a partir de llurs propietats microscòpiques són purament teòrics, ja que actualment no existeix cap instrumentació adequada per a dur a terme aquestes mesures.

Davant aquestes dificultats, per a indicar aproximadament i d'una forma qualitativa l'«ordre» estructural assolit per un material, proposem el quocient entre la velocitat de refredament utilitzada per a obtenir aquest material i la seva CCR, que serà un paràmetre adimensional. En efecte, un vidre obtingut a una velocitat de refredament igual a la seva CCR tindrà una es-

tractura que serà, dins les vítries, la més ordenada. Si la velocitat de refredament utilitzada és major que la CCR podem assegurar que l'estructura obtinguda serà més desordenada, ja que correspon a la del vidre refredat a la CCR, mentre que si és menor que la CCR correspondrà a un cristall tant més perfecte com menor sia aquesta velocitat de refredament.

4. CONCLUSIONS

1. Han estat discutits els paràmetres que intervenen en la formació de vidres i cristalls, sobretot la velocitat de refredament, la viscositat i la magnitud de l'interval entre la temperatura de *liquidus* i de la transició vítria.

2. Han estat presentats els resultats experimentals de les regions de formació de vidres del sistema Ge-Sb-Te-Se, i la distribució de les velocitats crítiques de refredament dels sistemes Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se, així com també els sistemes de compatibilitat del sistema Ge-Sb-Te-Se i els diagrames de fases Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se. D'aquesta anàlisi s'ha generalitzat la llei dels eutèctics, per bé que cal considerar simultàniament les unitats estructurals compatibles.

3. Han estat proposades les unitats estructurals del sistema Ge-Sb-Se-Te, i aplicat el model *valence-force-fields* als sistemes Ge-Te-Se i Ge-Sb-Se; justificant les discrepàncies respecte als resultats experimentals.

4. Ha estat proposat un paràmetre adimensional com a índex qualitatiu de l'ordre o desordre estructural d'un material, el quocient entre la velocitat de refredament amb el qual ha estat obtingut i la seva velocitat crítica de refredament.

REFERÈNCIES

1. KOLOMIETS, B.T.: Phys. Stat. Sol., 7, (1965), 359.
2. TURNBULL, D.: Contemp. Phys., Vol. 10, núm. 5 (1969), 473.
3. UHLMAN, D.R.: Mat. Sci. Res., 4, (1969), 172.
4. BARÓ, M.D., CLAVAGUERA, N., BORDAS, S., CLAVAGUERA-MORA, M.T., CASAS-VÁZQUEZ, J.: J. of Ther. Analisis, 11 (1977) 271.
5. BORDAS, S., CASAS-VÁZQUEZ, J., CLAVAGUERA-MORA, M.T., CLAVAGUERA, N.: Thermochim. Acta, 28, (1979), 387.
6. BORDAS, S., GELI, M., CASAS-VÁZQUEZ, J., CLAVAGUERA, N., CLAVAGUERA-MORA, M.T.: Thermochim. Acta, 37, (1980), 197.
7. BORDAS, S., CLAVAGUERA-MORA, M.T., LEGENDRE, B.: Thermochim. Acta, 56, (1982), 161.
8. CORNET, J.: Amm. Chim., 10, (1975), 239.
9. TAKAYAMA, S.: J. of Mat. Sci., 11 (1976), 164.
10. SAKKA, S., MACKENZIE, J.D.: J. Non-Cryst. Solids, 6, (1971) 145.

11. FEDORS, R. F.: J. of Poly. Sci., 17, (1979), 719.
12. HRUBY, A.: Czech. J. Phys., B22, (1972), 1187.
13. MARCUS, M., TURNBULL, D.: Mat. Sci. Eng., 23, (1976), 211.
14. PHILLIPS, J.C.: J. Non Cryst. Solids, 34, (1979), 153.
15. STEVELS, J.M.: J. Non Cryst. Solids, 6, (1971), 307.