

ETUDE DE VERRES DE Se ET Se–Te (6% AT. Te) PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

J. P. AUDIÈRE, J. C. CARBALLE* et C. MAZIÈRES

Laboratoire de Physico-chimie Minérale, Bâtiment 420, Université Paris-Sud, 91405 Orsay;
*L. C. R. Thomson C. S. F., Domaine de Corbeville, 91405 Orsay, France

(Reçu le 16 Juin 1972)

Glasses of Se and Se–Te (6 at. % Te) have been investigated by semi-micro DTA (samples of a few mg). Crystallization, influence of quenching and annealing at various temperatures around T_g are clearly and conveniently observed on this semi-micro scale.

L'intérêt croissant porté à la physique des solides non cristallins et les progrès réalisés dans les méthodes d'Analyse Thermique Différentielle depuis les travaux classiques de Tool [1] incitent à réexaminer les possibilités offertes par cette technique, sous sa forme "semi-micro" [2], pour le contrôle de la formation et

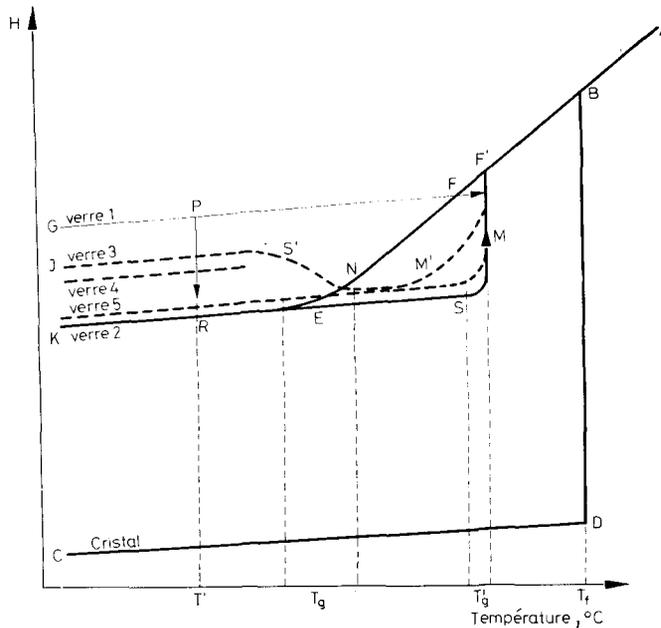


Fig. 1. Variation de l'enthalpie H en fonction de la température T

de l'évolution de matériaux "amorphes" aux rayons X. Cet article concerne le sélénium et le sélénium-tellure (6% at. de Te).

La Figure 1 résume le schéma thermodynamique classique concernant les matériaux vitreux. L'enthalpie H est représentée en fonction de la température T , pour différentes vitesses de refroidissement et de chauffage. AB correspond au liquide, T_f est la température de fusion du matériau lorsqu'on peut l'obtenir sous sa forme cristalline (CD). Dans le cas d'un matériel vitrifiable, le refroidissement à partir de A conduit au prolongement de AB dans la direction ABF. Selon que le refroidissement est très rapide ou très lent, on a schématiquement ABFG ou ABFEK, qu'on peut considérer comme des cas extrêmes. On sait qu'un verre tel que P, maintenu à température T' peut évoluer vers R. Un chauffage des verres P ou R peut correspondre aux parcours du type PFA ou REA, mais s'agissant de matériaux hors d'équilibre, le temps impliqué dans de telles expériences (vitesses de réchauffement) affecte considérablement le parcours et des tracés tels que JS'M'F' ou RESMF' peuvent être envisagés. Les points tels que F ou E correspondent sur les abscisses à des températures "de transition" apparentes T'_g et T_g qui dépendent donc des vitesses de chauffage et de refroidissement. L'ATD est en principe capable de déceler toute rupture de pente dans l'évolution de H en fonction de T , mais naturellement la difficulté est d'autant plus grande que la courbure à déceler est faible. Pour tester la validité du schéma et la possibilité de l'ATD dans ce genre de transformation, une série d'expériences (Figures 2 à 6) sur Se et sur Se-Te (6% at. de Te) a été réalisée, où l'on a fait varier la durée et la température des recuits, ainsi que les vitesses de trempe.

Matériaux et techniques

Quelques dizaines de grammes de sélénium (Johnson - Mathey 99.99%) sont mis en ampoule de quartz scellée in vacuo, puis portés 24 heures à 570°. La masse est ensuite trempée dans un bain à 25°. Le Se obtenu est étudié par diffraction X sur chambre de Guinier ($K\alpha_1$ du cobalt et $K\alpha_1$ du cuivre) et sur diffractomètre

Tableau 1

ATD courbes	Recuit 24 h à . . .	Trempé eau-glace	Trempé à l'air	Pas de trempe
I { 1 2 3	45°	n° 1	n° 2	n° 3
II { 4 5 6	66°	n° 4	n° 5	n° 6
III { 7 8 9	97°	n° 7	n° 8	n° 9

* toutes les températures sont exprimées en °C.

Siemens ($K\alpha_1$ du cuivre). Pour des temps de pose de quelques heures, suffisant à l'obtention de diagrammes très nets lorsqu'il s'agit de sélénium bien cristallin, on n'observe pratiquement rien. Par contre, en posant 24 heures, on voit apparaître: 1° des halos très flous et pour certains difficiles à distinguer de raies larges; 2° certaines raies (100, 101, 102, 111 . . .) du sélénium cristallin hexagonal. Le sélénium-tellure (6% at. de tellure) est obtenu dans des conditions semblables à partir de Se (J. M.) et de tellure (J. M.) de pureté 99.999%. Comme pour le Se, la masse apparaît non cristalline aux R. X. A partir de cette masse, 9 ampoules de petit diamètre, contenant chacune quelques milligrammes de sélénium-tellure, ont été préparées et scellées sous vide. Le traitement de chaque ampoule est donné plus bas (Tableau 1), avec le résultat de l'ATD correspondant. Les ATD sont faites avec un appareillage "Bureau de Liaison" semi-micro, sur des échantillons de l'ordre de quelques milligrammes. La vitesse d'analyse, paramètre essentiel, est comprise entre 5° et 20° par minute. Les enthalpies de transformation sont estimées à partir des surfaces des pics et de leur comparaison à différentes ΔH connues (transformations de NH_4NO_3^*). L'analyse critique de nombreuses expériences autorise à proposer 10% comme erreur possible, pour les estimations fournies.

Expériences et résultats

Sélénium pur

Figure 2a: l'échantillon prélevé au cœur de la masse vitreuse d'origine est chauffé à 6°/mn. Un net phénomène endothermique se manifeste vers 42° correspondant à une variation d'enthalpie de l'ordre de 52 cal/mole en bon accord avec [3].** La température de début apparent de cet effet dépend de la vitesse de chauffe: 35° à 4°/mn, 32° à 2.5°/mn (courbes thermiques non reproduites). A partir de 55°, l'échantillon est refroidi à -10°/mn dans la zone 60-40°. Figures 2b et 2c: un deuxième et un troisième chauffage à 6°/mn conduit alors à un tracé fort différent mais reproductible. Il est difficile de tirer une estimation quantitative de ce genre de courbe thermique très étalée.

* On a choisi les transitions suivantes du nitrate d'ammonium:

Changement de phase	Température de transition mesurée, °C	ΔH , cal/mol
Phase IV → Phase III	50	380
Phase II → Phase I	122	1008

** Il n'est certainement pas correct de parler de "variation d'enthalpie du T_g ". Il faudrait parler de variations de C_p . L'estimation de ce ΔH apparent en ATD est néanmoins commode pour les comparaisons.

Afin d'estimer le degré "d'idéalité" – au sens de Turnbull [4], Gibbs [5] et Angell [6] – du sélénium vitreux préparé, nous avons procédé à l'expérience suivante: une ampoule de quartz contenant du sélénium et scellée in vacuo est

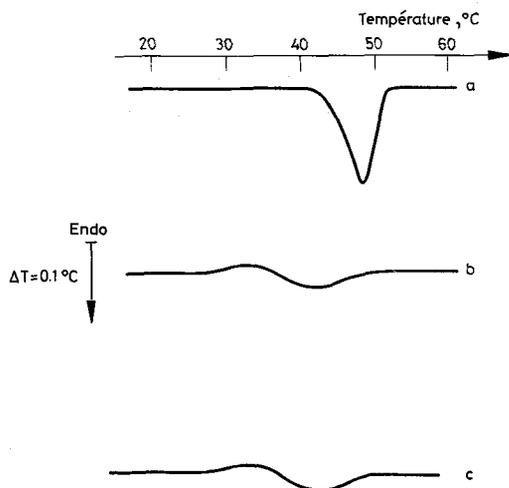


Fig. 2. a) 1^{er} chauffage du Se jusqu'à 60°, vitesse de chauffage 6°/mn, masse 5 mg; b) 2^e chauffage du Se après refroidissement in situ à -10°/mn, vitesse de chauffage 6°/mn, masse 5 mg; c) 3^e chauffage du Se après refroidissement in situ à -10°/mn, vitesse de chauffage 6°/mn, masse 5 mg

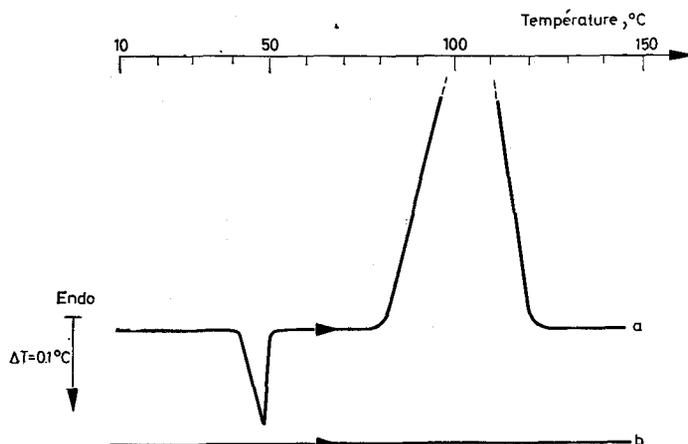


Fig. 3. a) Chauffage du Se jusqu'à 150° montrant le T_b et la cristallisation. Masse 7 mg, vitesse de chauffage 6°/mn; b) Rechauffage du Se après refroidissement in situ à -10°/mn, masse 7 mg, vitesse de chauffage 6°/mn

portée à 570° pendant 24 heures, puis trempée dans un bain métallique à 72°, enfin refroidie de 72°* à la température ambiante en 7 heures . . . L'échantillon obtenu est thermoanalysé dans les mêmes conditions que précédemment (courbe thermique non reproduite), et fournit un pic endothermique plus grand ($\Delta H \sim 63$ cal/mole) que celui de la Figure 2a.

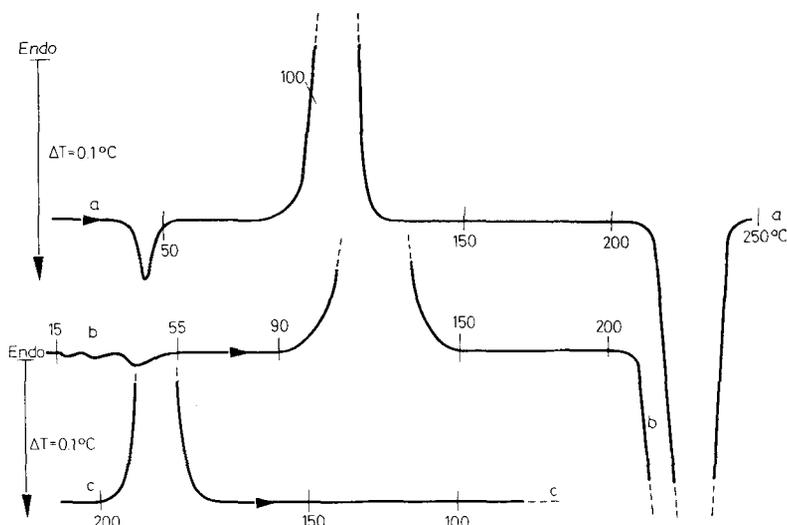


Fig. 4. a) Chauffage du Se (T_g , cristallisation et fusion), masse 2.5 mg, vitesse de chauffage 8°/mn; b) Rechauffage du Se jusqu'à fusion après un refroidissement à -10° /mn, masse 10 mg, vitesse de chauffage 6°/mn; c) Refroidissement du Se à -1° /mn après fusion, masse 10 mg

Figure 3a: l'échantillon prélevé au cœur de la masse vitreuse d'origine est chauffé (6°/mn) au-delà du fort pic exothermique montrant la cristallisation. A partir de cette température, il est refroidi (environ -10° /mn dans la zone 50°), puis (Fig. 3b) réchauffé à nouveau: il donne un tracé plat. La variation d'enthalpie observée lors de cette cristallisation est de l'ordre de 1060 cal/mole.

Figure 4a: l'échantillon est porté à 250°: la fusion vers 217° fournit un ΔH d'environ 1220 cal/mole, du même ordre de grandeur que la valeur proposée par [8]: 1250 cal/mole. Après refroidissement rapide "in situ" (-10° /mn), on n'observe aucune raie de diffraction X. Figure 4b: nouveau chauffage de l'échantillon précédent jusqu'à 230°, montrant des petits phénomènes thermiques entre 15° et 55°, un pic exothermique de cristallisation (90°) et un pic endothermique de fusion (217°). Figure 4c: un refroidissement lent est effectué et enregistré, au cours duquel apparaît un très fort pic exothermique. Les rayons X montrent les raies

* Température choisie pour s'affranchir des risques de cristallisation.

100, 101, 110, . . . du sélénium cristallisé hexagonal. Les raies sont larges et s'affinent un peu lors d'un recuit de 24 heures à 125°, beaucoup plus après un recuit de plusieurs jours à 180°, entrecoupé de broyages.

Sélénium-Tellure (6% at. de Te)

Une première ATD (tracé non reproduit) d'un échantillon de Se-Te (vitesse de chauffage de l'ordre de 8°/mn dans la zone 50°), montre un pic endothermique de T_g dans la zone 50-60° ($\Delta H \sim 80$ cal/mole), un pic exothermique de cristallisation entre 92° et 160° ($\Delta H \sim 970$ cal/mole) et enfin un pic endothermique de fusion à 225° environ - en accord avec (11) - et correspondant à $\Delta H = 1220$ cal/mole.

Le Tableau 1 définit le traitement (préalable à l'ATD) des échantillons numérotés de 1 à 9, prélevés au cœur de la masse d'origine. Figure 5 - 1, 2, 3: les courbes d'ATD du chauffage ne sont pas affectées par la vitesse de la trempe après recuit

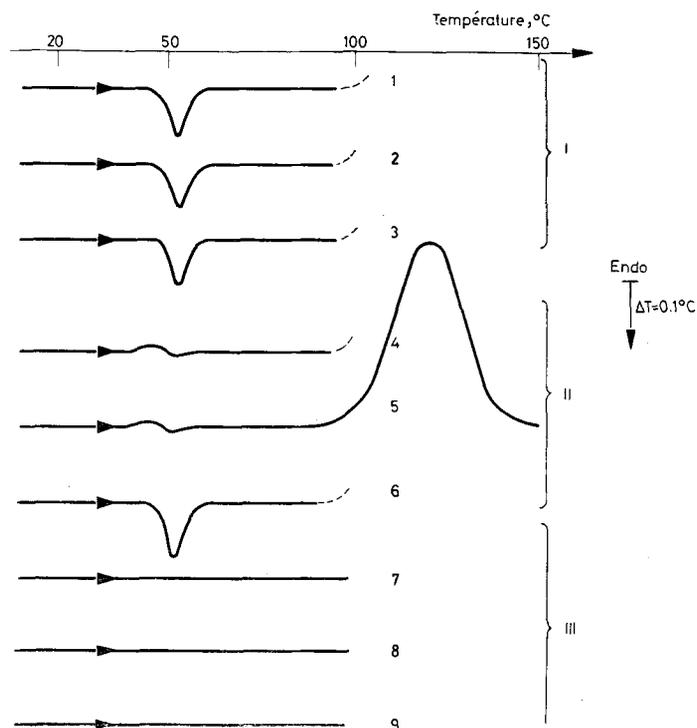


Fig. 5. ATD courbes sur Se - 6% at. de Te après: I) Chauffage 24 h à 45°; II) chauffage 24 h à 66°; III) chauffage 24 h à 97°. (La cristallisation existe sur tous les tracés de 1 à 6, mais n'a été représentée que pour 5.) $m = 5$ mg, vitesse de chauffage 6°/mn

de 24 heures à 45°. Figure 5 — 4, 5, 6: la trempe à partir d'un recuit à 66° affecte considérablement l'allure de la courbe. Sur tous les diagrammes Figures 5 — 1 à 6, un pic de cristallisation débute à 95°. Figure 5 — 7, 8, 9: la trempe à partir d'un recuit à 97° est sans effet. Les rayons X montrent l'état cristallin des échantillons.

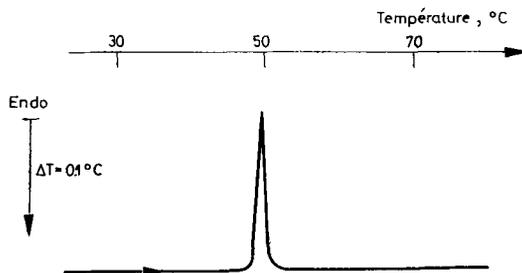


Fig. 6. Diagramme accidentel de Se — 6% at. de Te. Chauffé au préalable 24 h à 66° puis trempé à l'air (équivalent du tracé Fig. 5—II—5). Masse: 3 mg, vitesse de chauffage 5°/mn

Figure 6: ce diagramme accidentel a été observé lors d'une ATD après un recuit de 24 heures à 66°, suivi d'une trempe à l'air. Les rayons X montrent l'état cristallin après le pic exothermique observé à l'ATD.

Discussion

Les résultats de la diffraction X sur le Se trempé en masse de 570 à 25° sont difficiles à interpréter. On pourrait admettre que le diagramme posé 5 heures où l'on ne voit pratiquement rien correspond à du sélénium vitreux. L'absence de halo ne serait pas surprenante étant donné la réduction d'intensité apportée par le monochromateur dans le montage utilisé. L'apparition de raies et de halos sur le diagramme posé 24 heures indique cependant un début de cristallisation [15], mais on ne peut rejeter l'hypothèse que le temps de pose (24 heures) et l'irradiation [13, 14] soient responsables de cette cristallisation. La suite des expériences (en particulier les pics exothermiques en ATD) suggère néanmoins fortement que l'on a affaire à un solide largement "non cristallin".

Les tracés 2a, b, c, s'interprètent aisément si l'on remarque que le refroidissement du micro échantillon en place dans le creuset est en fait plus rapide dans la zone 60—40° que la "trempe" de préparation de la masse d'origine, masse relativement importante et de faible conductivité thermique. On peut considérer schématiquement que 2a correspond à un verre type 5 (Fig. 1) plus "idéal" que 2b et 2c (verre 3). 2a correspondrait à un tracé voisin de KSMF', 2b et 2c à un parcours du genre S'M'F' rendant compte de l'allure faiblement exothermique puis faiblement endothermique. L'expérience de recuit à 72° suivi de refroidissement très lent montre qu'on obtient alors un verre plus idéal que 5 (voisin du type verre 2).

Les pics exo sur 3a et 4 montrent une cristallisation globale — d'ailleurs imparfaite d'après les clichés X — des échantillons de Se d'origine, au-delà de 80°. Cette cristallisation s'étale sur quelques dizaines de °C et quelques minutes (à 6°/mn). On retrouve ce processus (Fig. 4b) sur des micro-échantillons préalablement fondus à 250° et rapidement refroidis in situ.

On ne saurait attribuer une signification "absolue" à la valeur de ΔH trouvée pour la cristallisation du Se amorphe. Au cours d'expériences différentes [7] on trouve 1080 cal/mole, [8]: 1050 cal/mole, [9]: 1074 cal/mole et propose 850 cal/mole. [10] Le schéma Figure 1 permet de comprendre en effet que si l'état final (cristal parfait) est thermodynamiquement défini de façon unique, le point de départ (matériau amorphe) ne l'est pas (les verres 1, 2, 3 . . . sont différents). De plus, on peut avoir, comme le suggère le diffractogramme X posé 24 heures et le tracé ATD (Fig. 6) montrant une cristallisation "accidentelle" de très faible enthalpie, différents degrés d'avancement vers l'état cristallin parfait. De sorte qu'il est sans objet de comparer des ΔH de cristallisation obtenus, dans des expériences différentes. Par contre, l'enthalpie de fusion de Se cristallin a un sens non ambigu. La valeur estimée ici est en bon accord avec [8].

La fusion de Se cristallin se manifeste à 217° ($\pm 1^\circ$) (Fig. 4). Les pics endothermiques correspondants deviennent un peu plus aigus lorsque le sélénium a été auparavant recuit à 180° donnant des raies fines aux rayons X. L'enthalpie de fusion paraît légèrement supérieure dans ce dernier cas. La différence paraît significative (quelques %, ordre de grandeur estimé à partir de nombreux tracés) et pourrait correspondre à une énergie de perfectionnement cristallin. Lors du chauffage (Figure 4b) d'un échantillon refroidi assez vite in situ ($-10^\circ/\text{mn}$) après fusion, des fluctuations dans la zone 15–55° apparaissent. Il ne s'agit certainement pas d'un phénomène parasite sans rapport avec notre problème, mais l'interprétation est douteuse. Peut-être peut-on invoquer des évolutions locales dans une structure hors d'équilibre, lorsqu'on traverse le domaine voisin du T_g . Ce type de signal semble n'apparaître en ATD que sur des micro échantillons.

Sur la courbe 4c, on vérifie que lors d'un refroidissement lent, la recristallisation, ici à 200°, dépend de conditions locales difficilement contrôlables. Le comportement général des échantillons sélénium-tellure est tout à fait analogue à celui du Se pur. La température de fusion du système cristallisé se situe vers 225° en accord avec [11]. La température de transition T_g des Se-Te, pour un traitement préalable identique à celui du Se, est légèrement plus élevée (de quelques degrés). Cette température apparente est un peu supérieure à celles proposées par [12] pour des échantillons trempés brutalement à -20° et recuits à l'ambiante; mais les résultats convergent pour les verres longuement recuits à T ambiante. Cette convergence montre évidemment l'influence de la vitesse de refroidissement dans la zone du T_g , vitesse beaucoup moins grande dans ce travail et conduisant donc à des verres plus proches de l'équilibre. La cristallisation au chauffage d'échantillons vitreux plus ou moins trempés (Tableau 1 et Figure 5) paraît très légèrement décalée par rapport au Se vers les températures supérieures: les variations d'enthalpies apparentes autour de T_g (80 cal/mole), les ΔH de cristallisation

(968 cal/mole) et de fusion (1221 cal/mole) montrent que l'échantillon Se-Te (6% at. de Te) a des enthalpies de cristallisation et de fusion voisines de celles du Se pur.

L'ensemble des tracés de la Figure 5 montre que la trempe à partir d'un recuit à 45° est sans effet sur eux, ce qui prouve que le recuit de 24 h à 45° est suffisant pour rendre le verre presque "idéal". La trempe à partir d'un recuit à 97° n'a aucun effet visible en ATD, puisque le matériau est cristallin (Fig. 5 III). Par contre, la trempe après recuit juste au-dessus de la zone de T_g a un effet extrêmement marqué. Ce résultat est également valable pour le sélénium pur (Fig. 2). La courbe (Fig. 6) traduit l'achèvement brutale d'une cristallisation déjà avancée mais imparfaite. Si on remarque la différence entre la finesse de ce pic et la largeur des bandes exothermiques telles que Fig. 5-5 ainsi que la différence d'enthalpie mise en jeu pour ces 2 processus, on peut estimer que le recuit à 66° a probablement provoqué une cristallisation imparfaite.

Conclusion

Il est tout à fait possible et commode d'étudier par ATD les transformations des verres de chalcogénures, sur des échantillons de l'ordre de quelques mg. L'intérêt de la méthode réside dans la caractérisation rapide et assez sûre du passé thermique de l'échantillon, par la situation et le profil des pics. En particulier pour des refroidissements non extrêmement lents, l'emploi de micro échantillons permet évidemment de mieux contrôler l'efficacité de la trempe.

*

Nous remercions M. B. Decremoux (L. C. R. Thomson C. S. F.) pour les discussions fructueuses que nous avons eues et pour l'aide constante qu'il a apportée à ce travail.

Nous remercions également Mlle M. Adem pour sa collaboration et pour la préparation de nombreux échantillons.

Bibliographie

1. A. Q. TOOL et C. G. EICHLIN, *J. Opt. Soc. Am.*, 4 (1920) 340; 6 (1931) 523; 14 (1931) 276.
2. C. MAZIÈRES, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 602.
3. P. CHAUDARI, P. BEARDMORE et M. B. BEVER, *Phys. Chem. Glasses*, 7 (1966) 157.
4. D. TURNBULL, *Physics of non crystalline solids*, J. A. Prins ed., North Holland Publishing Co, Amsterdam, 1965.
5. J. H. GIBBS et DI MARZIO, *J. Chim. Phys.*, 28 (1958) 373.
6. C. A. ANGELL, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 117.
7. P. MONDAIN-MONVAL, *Compt. Rend.*, 182 (1926) 1465.
8. *Natl. Bur. Standarts Circ. 500 Selected Values of Chemical Thermodynamical Properties*, Washington, 1952.
9. K. P. MAMEDOV et Z. Y. SULEIMANOV, *Azerb. Khim. Zh.*, 4 (1965) 84.
10. K. W. BAGNALL, *The Chemistry of Se, Te, and Po*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, London, New York (1966) p. 34 et 38.
11. M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys-Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*, Second Edition McGraw Hill Book Comp., New York. Toronto, London, (1958) p. 1188.

12. G. C. DAS, M. B. BENER, D. R. UHLMANN and S. P. MOSS, *J. of Non Crystalline Solids*, 7 (1972) 251.
13. S. V. STARODUBTSEV, I. A. DOMORYAD et L. P. KHISNICHENKO, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 139 (1961) 594.
14. D. M. CHIZHIKAV et V. P. SHCHASTLIVYI, *Selenium and Selenides* (traduit du russe par E. M. ELKIN), Collets (Publishers) LTD London and Wellingborough, 1968, p. 13.
15. J. A. PRINS et W. DEKEISER, *Physica*, IV (1937) 900.

RÉSUMÉ — On a étudié par analyse thermique différentielle semi-micro (échantillons de quelques mg) des verres de sélénium et de Se-Te (6% at. de Te). L'influence des trempes et des recuits à différentes températures, la cristallisation, sont commodément mises en évidence et les tracés s'expliquent bien par les schémas thermodynamiques classiques concernant la vitrification.

ZUSAMMENFASSUNG — Selen- und Selen-Tellur- (6% Te) Gläser wurden mittels Halbmikro-Differential-Thermoanalyse (Proben von einigen mg) untersucht. Der Einfluß der Härtung und Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen, sowie die Kristallisierung werden erörtert. Die Erscheinungen können unter Anwendung der klassischen Thermodynamik bezüglich der Glasfabrikation gut erklärt werden.

Резюме — Исследованы стекла Se и Se Te (6 ат. % Te) полумикрометодом ДТА (навеска образца несколько мг). Этот полумикрометод четок и удобен для наблюдений за кристаллизацией и влиянием закалки и отжига при различных температурах в области T_g .