

**ТЕРМІЧНЕ РОЗШИРЕННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ СІТКИ
КОВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ У АМОРФНИХ СПЛАВАХ Ga-Te**

Проведено дослідження аморфних сплавів системи Ga-Te. За експериментальними значеннями температурної залежності коефіцієнта теплового розширення, температури склування і мікротвердості визначено характеристичну температуру Дебая, середньоквадратичні динамічні зміщення атомів, частки флуктуаційного вільного об'єму, коефіцієнти Пуасона, стисливість, енергії утворення (захлопування) і об'єми мікропустот. Оцінено ступінь жорсткості сітки зв'язків у склі.

The results of investigations of the amorphous alloys of a system Ga-Te are presented. On experimental values of temperature dependence of thermal expansion coefficient, glass transition temperature and microhardness the Debye characteristic temperature, root-mean-square dynamic displacements of atoms, share of fluctuation free volume, coefficient of the Poisson, compressibility, energy of formation (slam) and volumes of microhollows are determined. The degree of a rigidity of a grid of connections of a glass is appreciated.

Застосування концепції вільного об'єму (ВО) дозволило наближено описати і пояснити на молекулярному рівні ряд структурно-чутливих закономірностей, що спостерігались у стеклах і їх розплавах, а також встановити зв'язок між різними властивостями склоподібних систем [1-4]. Одним із основних параметрів цієї концепції є величина відносної частки флуктуаційного ВО – f_g , яку можна визначити за співвідношенням [2]:

$$f_g \ln(1/f_g) = \Delta\alpha T_g,$$

де $\Delta\alpha$ – скачок об'ємного коефіцієнту термічного розширення при температурі склування T_g . Відповідно [2]:

$$E_h = \frac{\Delta\alpha T_g}{f_g} k T_g, \quad V_h = \frac{\Delta\alpha T_g}{f_g} \frac{k T_g}{H}, \quad \chi_f = \frac{\Delta\alpha T_g}{H},$$

$$\frac{(1-2\mu)^2}{2(1+\mu)} = \Delta\alpha T_g, \quad \frac{1}{1-K} = \frac{\Delta\alpha T_g}{f_g},$$

де E_h – енергія утворення (ліквідації) мікропустоти; k – постійна Больцмана; V_h – об'єм мікропустоти (дірки); H – мікротвердість; χ – стисливість; μ – коефіцієнт Пуасона; K – коефіцієнт молекулярної упаковки (КМУ); $1-K$ – відносна частка геометричного ВО.

Припускаючи, що повна енергія сітки скла визначається лише енергією теплових коливань атомів, тобто без урахування енергій зв'язків, що об'єднують атоми (молекули) у тверде тіло, можна записати:

$$E_h^* = 3kT_g, \quad V_h^* = 3kT_g/H,$$

Крім того, із значень коефіцієнтів лінійного розширення α (КЛР), використовуючи співвідношення Сироти [5], отримане шляхом комбінації рівнянь Ліндемана-Бореліуса і Грюнайзена, можна визначити характеристичну температуру Дебая Θ (ХТД):

$$\Theta = 19,37 (\bar{A} V_M^{3/2} \alpha)^{-1/2}, \quad (1)$$

де \bar{A} – середньоквадратична атомна маса; V_M – молекулярний об'єм.

На наш погляд вираз (1) цілком можна застосувати до аморфних матеріалів, оскільки рівняння Ліндемана-Бореліуса і Грюнайзена, як і саме поняття характеристичної температури, отримане для пружного ізотропного континууму, який більше підходить до аморфного стану, ніж навіть до кристалів з кубичною структурою. Використання співвідношення Сироти показало його ефективність у застосуванні як і для кристалічних структур [6], так і для розплавів [7]. Значення ХТД дозволяє, використовуючи співвідношення Дебая-Велера, розрахувати повні середньоквадратичні динамічні зміщення атомів \bar{u}^2 із рівноважного положення:

$$\bar{u}^2 = \frac{436T}{A\Theta^2} \left[D\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \frac{1}{4} \frac{\Theta}{T} \right], \quad (2)$$

де $D(\Theta/T)$ – функція Дебая. Крім того, у [5] відмічено, що оскільки квадрат ХТД пропорційний

другій похідній енергії ґратки по міжатомній відстані, то величину $m\Theta^2$ (m – усереднена маса атома в сплаві) в першому наближенні можна вважати пропорційною енергії самої ґратки. Розрахувавши величини $m\Theta^2$, можна оцінити енергетику структури ближнього порядку.

Мета даної роботи – встановлення кореляції між характеристиками міцності зв'язків у ковалентній сітці, її жорсткістю і деякими параметрами теорії ВО в аморфних сплавах системи Ga-Te.

Для вирішення поставленого завдання були виготовлені сплави з вмістом 15, 20, 25 і 28,57 (стехіометрія Ga_2Te_3) ат. % Ga. Як вихідні матеріали використовували Te марки ТВ-4 і Ga 000. Синтез здійснювали шляхом безпосереднього сплавлення компонентів, поміщених у вакуумовані ($\sim 10^{-3}$ Па) кварцові ампули. Плавку здійснювали при температурі 1300 К протягом 100 годин. Для отримання матеріалів, однорідних по злитку, ампули після синтезу загартували у льодяній воді. У аморфний стан сплави переводились методом спінінгування розплаву ($V_{\text{охол}} \sim 10^5\text{-}10^6$ град/с) аналогічно [8]. Якість отриманих стрічок, попередньо зтончених хімічним травленням, контролювалась на електронографі ЭГ-100 М (зйомка на "проходження", $U=60$ кВ). Слід відзначити, що сплави, отримані спінінгуванням від температури ліквідусу – аморфно-кристалічні. На електронограмах спостерігалось 1-4 лінії Te на фоні 2-3 дифузних гало. При підвищенні температури розплаву на 30÷50 градусів, усі отримувані зразки були електроно-аморфними. Саме ці зразки, спресовані у таблетки розміром $10 \times 4 \times 2,5 \div 4$ чи $20 \times 5 \times 2,5 \div 4$ мм, використовувались для подальших досліджень.

Температура склування визначалась методом диференціально-термічного аналізу ($V_{\text{нагр}}=10$ К/хв). Значенням T_g вважалось положення максимуму екзотермічного ефекту на температурній шкалі при структурній релаксації. За даними дилатометричних вимірювань (*Q-Derivatograph* системи F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey) відносного видовження зразка у процесі нагрівання ($V_{\text{нагр}}=5$ К/хв) визначалась температурна залежність коефіцієнтів термічного розширення. Мікротвердість визначалась за допомогою приладу ПМТ-3. Значення мікротвердості, отримані на стрічках і на таблетках, у межах похибки експерименту однакові.

Отримані значення КЛР і результати розрахунків за формулами (1,2) для відповідних складів наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Значення КЛР, ХТД, $\sqrt{u^2}$ і $m\Theta^2$ для аморфних сплавів системи Ga-Te.

ат. % Ga	$\alpha_{298} \times 10^6, \text{K}^{-1}$	Θ, K	$\sqrt{u^2} \times 10^{11}, \text{m}$	$m\Theta^2 \times 10^{18}$
15	29,96	111,4	2,9552	2,4627
20	24,31	123,8	2,6834	2,9687
25	18,92	140,6	2,2389	3,7355
28,57	11,37	181,7	1,8666	6,1243

Таблиця 2. Значення T_g, H , та деяких параметрів теорії ВО для аморфних сплавів системи Ga-Te.

ат. % Ga	15	20	25	28,57
T_g, K	387	421,5	450	470,5
$H \times 10^{-8}, \text{Па}$	7,190	6,127	5,083	4,115
$f_g \times 10^3$	1,6671	3,4442	6,3011	8,2970
μ	0,413	0,384	0,353	0,336
K	0,844	0,824	0,804	0,793
$\chi \times 10^2, \text{ГПа}^{-1}$	1,4855	3,1988	6,4296	9,7408
$E_h \times 10^{20}, \text{Дж}$	3,4230	3,3113	3,1677	3,1381
$V_h \times 10^{30}, \text{м}^3$	47,605	54,042	63,389	76,254
$E_h^* \times 10^{20}, \text{Дж}$	1,6022	1,7450	1,8630	1,9479
$v_h^* \times 10^{30}, \text{м}^3$	22,284	28,481	36,652	47,336
$H/T_g \times 10^7, \text{Па/К}$	0,186	0,145	0,113	0,0875

Як видно з таблиці 1, зі збільшенням концентрації Ga, КЛР і $\sqrt{u^2}$ зменшується, що характерно для систем, у яких відбувається збільшення жорсткості просторового каркасу. Значення ХТД добре узгоджуються з даними для відповідних значень ХТД у кристалічних Te (128,8 К [9], 152,1 К [10]), Ga_2Te_3 (200 К [10]) і Te у рідкому стані (95 К [11]). Це свідчить про те, що при переході в аморфний стан тип зв'язків у даних матеріалах суттєво не змінюється. Зростання величини $m\Theta^2$ із збільшенням концентрації Ga свідчить про збільшення сил зчеплення між атомами, що природно, оскільки при цьому відбувається заміна слабких ван-дер-ваальсових зв'язків між ланцюжками Te, міцними ковалентними [12]. Частка міжмолекулярної взаємодії зменшується, що приводить до зростання T_g . Збільшення жорсткості сітки скла приводить до відповідного збільшення частки замороженого флукуаційного ВО і зменшення μ [2], що й спостерігається насправді (таблиця 2). Однак при збільшенні енергії міжатомної взаємодії і жорсткості сітки скла мікротвердість системи мала б зростати згідно з [12], а не зменшуватись, як показує експеримент.

E_h^* зі збільшенням вмісту Ga збільшується. Зі збільшенням T_g , амплітуда коливань атомів також збільшується, відповідно збільшується і

V_h^* . Значення E_h , V_h більші, ніж відповідні E_h^* , V_h^* . Крім того, зі збільшенням V_h зменшується E_h . Оскільки V_h^* і E_h^* розраховувались із припущення, що повна енергія сітки скла визначається лише енергією теплових коливань атомів, припустимо, що різниця $(V_h - V_h^*)$ є деякий "додатковий" ВО. Цей об'єм можна назвати "конформаційним", так як його утворення не залежить від конкретного виду потенціалу взаємодії між ланцюгами, а лише від їх взаємного розташування у просторі. У такому випадку енергія утворення "дірки" повинна зменшитись, що й відбувається у дійсності. Крім того, зі збільшенням концентрації Ga частка цього додаткового конформаційного об'єму збільшується. У цьому випадку E_h повинне зменшуватись, і зменшуватись пропорційно до такого збільшення. Оцінивши частки $(V_h - V_h^*)/V_h$ для кожного складу, побачимо, що вони практично дорівнюють відповідним часткам $(E_h - E_h^*)/E_h$. Із цього можна зробити наступний висновок. Утворення ковалентного зв'язку між двома атомами з різних ланцюжків при зшиванні полімера повинно привести до більш щільної упаковки ланцюгів, так як довжина ковалентного зв'язку менша за два ван-дер-ваальсових радіуси. Однак це твердження буде істинним, якщо процес утворення ковалентного зв'язку не порушить взаємодії решти атомів у ланцюгах. У даному випадку виникла ситуація, коли виграв в енергії (жорсткості) сітки при утворенні ковалентного зв'язку зшивки, виявився меншим, ніж програш за рахунок зменшення міжмолекулярної взаємодії ділянок ланцюгів, найближчих до вузла сітки. Вузол сітки, збільшуючи локальну жорсткість, порушує щільність упаковки міжвузлових ділянок ланцюга, "розрихлюючи" у такий спосіб загальну структуру. Відповідно КМУ, зі збільшенням вмісту Ga зменшується (табл. 2). Проекстраположивши концентраційну залежність КМУ до чистого Te, отримаємо $K=0,904$ (максимально можливий коефіцієнт, отриманий для гексагональної упаковки еліптичних циліндрів – 0,907). При екстраполяції до складу Ga_2Te_3 отримаємо $K=0,745$, що добре узгоджується з КМУ аморфних полімерів $0,67 \div 0,75$.

Оскільки середній лінійний розмір мікропустоти близький до міжатомних відстаней, визначених у [13], то утворення мікропустот – це не наслідок розриву хімічних зв'язків, а наслідок неперіодичності сітки [2]. Додатковими вузлами

можуть виступати і асоціати, які характеризуються більш щільною упаковкою.

Величина відношення H/T_g для досліджених стекел нижча від межі інтервалу, визначеного у [2] для лінійних структур $(0,2 \div 0,4 \cdot 10^7 \text{ Па/К})$. Можливо стекла, побудовані з тригональних структурних одиниць [13], складають окрему групу [4].

Отже, збільшення концентрації Ga призводить до зростання енергії зв'язків ковалентної сітки і її жорсткості. Це приводить до збільшення частки ВО і відповідно до порушення щільності упаковки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945.
2. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. - Новосибирск: Наука, 1982.
3. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. Избыточный свободный объём и механические свойства аморфных сплавов // ФТТ. - 1998. - **40**, № 1. - С.85-89.
4. Мельниченко Т.Н. Жёсткость сетки ковалентных связей в сложных стеклообразных полупроводниках $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ // Неорганические материалы. - 1998. - **34**, № 2. - С.230-233.
5. Сирота Н.Н., Чижевская С.Н. Характеристические температуры Mg_2Si , Mg_2Sn и Si // Сб.: Физика и физико-химический анализ. - М.: Госстройиздат, 1957. - С.175-191.
6. Shelimova L.E., Plachkova S.K. Estimation of the Debye Temperature of IV-VI Semiconductor Compounds and Rhombohedral $(GeTe)_{1-x}(Ag_2Te)_{1-y}(Sb_2Te_3)_x$ Solid Solutions ($y=0,6$) // Phys. stat. sol. (A). - 1987. - **104**, №2. - P.679-685.
7. Глазов В.М., Щеликов О.Д. Термическое расширение и характеристики прочности межатомной связи в расплавах соединений $A_2^{II}B^{IV}$ (Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Pb) // Неорганические материалы. - 1998. - **34**, № 2. - С.156-158.
8. Венгреневич Р.Д., Лопатнюк И.О., Подолянчук С.В. и др. Метастабильная кристаллизация сплавов Si_xTe_{1-x} // Неорганические материалы. - 1996. - **32**, №9. - С.1087-1091.
9. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. - М.: Наука, 1979.
10. Регель А.Р., Глазов В.М., Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. - М.: Наука, 1978.
11. Регель А.Р., Глазов В.М., Закономерности формирования структуры электронных расплавов. - М.: Наука, 1982.
12. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стёкла. - Ленинград: Изд. ЛГУ, 1983.
13. Цалий В.З., Венгреневич Р.Д., Цалий З.П., Стасик М.О. Структура аморфных сплавов системы Ga_xTe_{1-x} // Науковий вісник ЧДУ. Вип.32: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.118-121.