

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЧНОСТИ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ В АМОРФНЫХ ТЕЛЛУРИДАХ ГАЛЛИЯ

Цалый В.З.

Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича
58012, ул. Коцюбинского 2, г. Черновцы, Украина

Известно, что макроскопические свойства расплавов и стекол (теплоемкость, тепловое расширение, вязкость, электропроводность и др.) более чувствительны к структурным преобразованиям, чем полученные с помощью так называемых прямых (дифракционных) методов исследования структуры. Важная информация об изменениях в структуре, а также об особенностях процессов структурной релаксации может быть получена с помощью метода дилатометрии.

В докладе представлены результаты дилатометрических исследований аморфных сплавов системы Ga-Te, составом 15, 20, 25 и 28,57 (стехиометрия Ga_2Te_5) ат.% Ga. Предварительно синтезированные сплавы в аморфное состояние переводились методом спиннингования расплава ($V_{\text{охлажд.}} \sim 10^5\text{-}10^6$ К/с).

Согласно полученных дилатограмм ($V_{\text{нагр.}}=10\text{К/мин}$) в процессе нагрева в сплавах проходит ряд последовательных сжатий и расширений. В области структурной релаксации ($\sim T_g$) наблюдается сжатие образцов, связанное с выходом свободного объема с аморфной матрицы. Кристаллизация проходит в один-два этапа. В момент кристаллизации происходит скачкообразное уменьшение линейного размера образца с последующим расширением образованного фазового состояния.

За данными температурного изменения относительной длины образца рассчитывались температурные зависимости линейного коэффициента термического расширения (КТР). Характерной особенностью данных аморфных сплавов есть уменьшение их ЛКТР с температурой. Если учесть то, что в стеклах, полученных в сильно неравновесных условиях, всегда существуют флуктуации плотности, то такой ход $\alpha(T)$ можно объяснить процессами расширения в области “разрежения” структуры. Соответственно, по крутизне изменения температурного хода КТР можно сделать вывод, что с увеличением содержания Ga материалы становятся более однородными (за исключением $\text{Ga}_{25}\text{Te}_{75}$). Уменьшение КТР с изменением концентрации характерно для аморфных материалов, в которых уменьшается составляющая сил межмолекулярного взаимодействия, поэтому ход концентрационной зависимости (Рис.1) вполне естественный. Незначительное отклонение КТР $\text{Ga}_{25}\text{Te}_{75}$ в большую сторону от линейной зависимости может быть вызван появлением межмолекулярных сил на границах микрообластей - составных квазиэвтектики. Для Ga_2Te_5 отклонение от линейной зависимости в меньшую сторону довольно существенное. Поэтому можно сделать вывод об изменении топологии ближнего порядка при данном составе. Кроме того, данная топология исключает возможность существования линейных или слоистых образований (их появление предусматривает появление межмолекулярных связей). Таким образом, структура Ga_2Te_5 хотя и представляет собой сетку на основе тригональных пирамид $\text{GaTe}_{3/2}$, но будет отличаться от линейно-слоистых структур типа As_2Se_5 . Трехмерная пространственность структуры может обеспечиваться за счет ротации пирамидальных единиц $\text{GaTe}_{3/2}$ вокруг Ga-Te связей.

Для расчета характеристических температур Дебая применялось соотношение Сироты: $\Theta = 19,37(\bar{A}V_M^{3/2}\alpha)^{-1/2}$ где α -КТР; \bar{A} – среднеквадратичная атомная масса; V_M - молекулярный объём, а для расчета полных среднеквадратичных динамических смещений атомов из равновесного положения (\bar{u}^2) - соотношение Дебая – Валлера. Также оценивалась величина

$m\Theta^2$, которая пропорциональна второй производной энергии решётки по межатомному расстоянию, и в первом приближении её можно считать пропорциональной самой энергии решётки (Табл.).

Таблица 1.

ат. % Ga	$\alpha_{298} \times 10^6, K^{-1}$	Θ, K	$\sqrt{u^2} \times 10^{11}, m$	$m\Theta^2 \times 10^{18}$
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

Сравнивая полученные значения ХТД с данными для Те в жидком (95К) и кристаллическом (128,8 и 152,1К) состоянии, а так же для к-Ga₂Te₃ (200К) (Рис. 2) видно, что ХТД аморфных сплавов соизмеримы с приведенными (при переходе в аморфное состояние тип связей в данных материалах существенно не изменился). Хотя для сплавов с небольшим содержанием Ga они меньше за соответствующие значения для к-Те, однако, при плавной

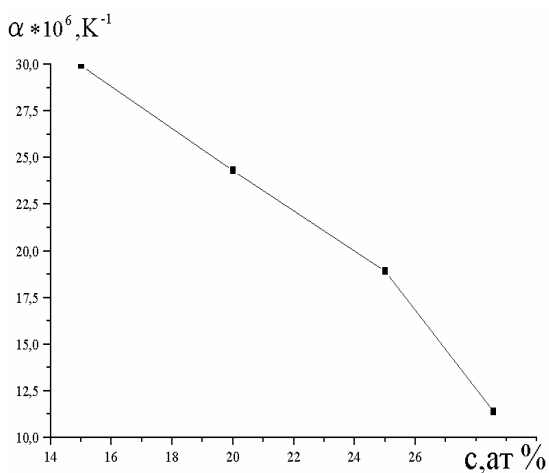


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения от содержания Ga 1-15; 2-20; 3-25; 4-28,57 ат.% Ga.

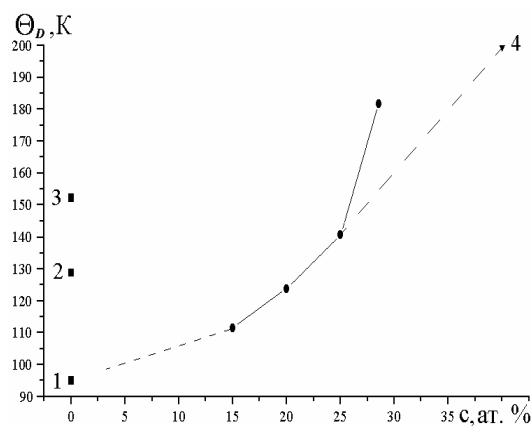


Рис.2. Характеристические температуры Дебая аморфных сплавов Ga_xTe_{100-x}, Te и Ga₂Te₃ 1 – p-Te, 2,3 – к-Te, 4 – к-Ga₂Te₃.

экстраполяции концентрационной зависимости к чистому теллуру (на Рис. 2 пунктир) получается значение довольно близкое к p-Te, что свидетельствует о сохранении в аморфных сплавах характера колебательного спектра атомов присущего расплавленному Te.

При экстраполяции концентрационной зависимости к составу 40 ат.% Ga полученная величина значительно превышает величину ХТД в к-Ga₂Te₃. Можно сделать вывод, что процесс плавления теллуридов с большим содержанием Ga приводит к более компактному расположению атомов.

Возрастание ХТД при увеличении содержания Ga свидетельствует об увеличении жесткости сетки связей в стекле. Такой же вывод можно сделать и за величинами полных среднеквадратичных смещений атомов: меньшие значения амплитуды колебаний атомов характерные для более жестко увязанных систем.

Возрастание величины $m\Theta^2$ с увеличением концентрации Ga свидетельствует об увеличении сил сцепления между атомами, что вполне естественно, поскольку кроме увеличения количества гетерополярных связей Ga-Te, энергия которых большая за энергию гомополярных, при этом происходят замена слабых Ван-дер-Ваальсовых связей между цепочками теллура крепкими ковалентными.