

УДК 669.1.017:661.8...511

СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СТЕКЛЮЮЩИХСЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТЕЛЛУР—ГЕРМАНИЙ

© 2007 А.М. Дураченко^{1*}, Е.Я. Малиночка²¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва²ФГУП НУЦ "Сварка и контроль" при МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

Статья поступила 25 января 2007 г.

На основании результатов дифракционных и микроскопических исследований упорядоченных и стеклообразных сплавов системы теллур—германий, анализа кривых охлаждения, отражающих процессы формирования структурных уровней в реальном масштабе времени, оценки эффективных энергий активации развиты представления о характере перестройки ближнего порядка и масштабной структуры при упорядочении стеклюющихся расплавов.

Ключевые слова: стеклюющийся расплав, динамика, винтовые структуры, структурное упорядочение.

Ранее в результате анализа процессов стеклообразования при закалке расплавов с большими скоростями охлаждения на примере системы теллур—германий были установлены иерархический характер структуры, скейлинговые закономерности образования структурных уровней и прохождение процессов структурного упорядочения при нагреве, а в качестве структурных аналогов использованы жидкокристаллические (ЖК) смектики [1].

Образование дискообразных кластеров, близких к наблюдаемым в ЖК дискотиках, предлагалось в работе [2] в качестве топологической основы кинетической модели для объяснения температурной зависимости вязкости при охлаждении расплавов полупроводниковых стеклообразующих систем с ковалентными связями, а наличие винтовых ковалентных цепочек теллура в низкотемпературном расплаве обсуждается в работе [3].

Представляло интерес исследовать динамику структурированного низкотемпературного стеклюющегося расплава под действием температурного градиента, недостаточного для стеклования, процессы структурного упорядочения непосредственно при закалке расплавов с большими скоростями охлаждения и структурные особенности упорядоченных состояний на примере системы теллур—германий.

Сплав $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ эвтектического состава был приготовлен сплавлением теллура и германия высокой чистоты в вакуумированных ампулах и закалкой в воде после двухчасовой выдержки расплава. Рентгенографический анализ образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2,0 (CuK_α -излучение), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) — микрокалориметра Дюпон ДСК 990 ("ДСК (ДТА)"), погрешность определения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, максимальная чувствительность 0,5 мВ/см.

Для закалки расплава применяли метод расплющивания капли между двумя стержнями, один из которых охлаждающий (скорость охлаждения 10^5 — 10^6 град./с). Измерения температурного режима осуществляли малоинерционными термопарами, для регистрации кривых охлаждения использовали электронный осциллограф [1].

* E-mail: lakhotkin@ipc.rssi.ru

Рис. 1. Осциллограмма процесса закалки расплава с упорядочением (а) и схематическое представление кривой охлаждения для случая стеклообразования сплава Те—Ge (б)

К структурно упорядоченным относились образцы, дающие на рентгеновских дифрактограммах малое число острых пиков при сохранении гало.

На осциллограмме процесса закалки расплава после приложения температурного градиента последовательно выделялись четыре участка (рис. 1, а). Первый длительностью $6,5 \cdot 10^{-4}$ с с набором волновых профилей при анализе в рамках динамического подхода соответствовал возбуждению двух видов волновых процессов, преимущественно изгибных и геликоидальных волн, которые укручивают исходно присутствующие агрегации винтовых цепочек, повышая их жесткость. Отмечено увеличение длительности начального этапа по сравнению со стеклообразованием (рис. 1, б) в 3 раза.

Второй участок осциллограммы длительностью 10^{-4} с демонстрирует переход к ударному профилю, модулированному изломами, или "скрутами", с интервалами 10^{-5} с и соответствует масштабному структурообразованию. Этот процесс требует сфазировки колебаний агрегаций цепочек и перераспределения амплитуд изгибных колебаний в одну или несколько мод с последующим связыванием.

Третий участок длительностью 10^{-4} с с интервалами $7 \cdot 10^{-6}$ с соответствует продолжению процессов масштабного структурообразования, отличаясь от предыдущего уменьшением эффективной скорости охлаждения и острым пиком тепловыделения ($t = 3,5 \cdot 10^{-5}$ с), соответствующего собственно упорядочению.

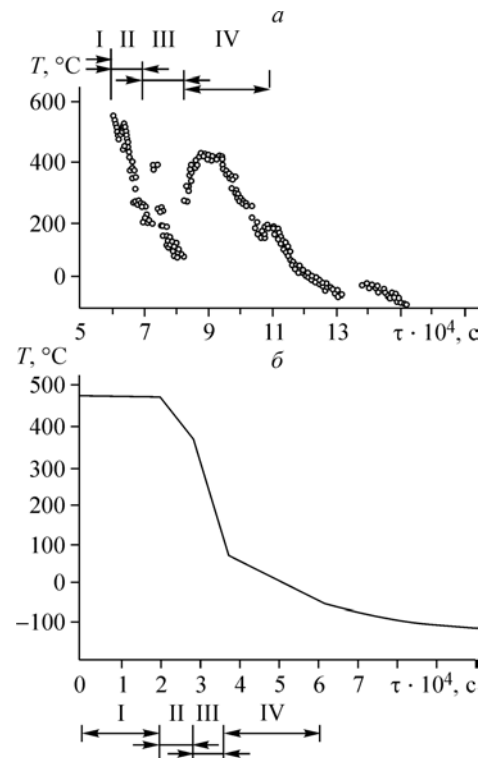
Следующий, четвертый участок длительностью $2 \cdot 10^{-4}$ с с интервалами $4 \cdot 10^{-5}$ с относится к образованию масштабов с сильными ограничениями по кручению (полосовой или стержневой структуры) и отличается размытым максимумом тепловыделения, относящимся к перестройке структуры достаточно крупных масштабов, вызванной упорядочением на предыдущем этапе.

Далее следует экспоненциальное охлаждение. Кроме временных интервалов на осциллограмме отмечаются и температурные интервалы прохождения процессов на различных этапах закалки расплава ($250—450$ °С для второго этапа) и собственно упорядочения ($220—240$ °С).

Начальный этап закалки расплава может быть рассмотрен с использованием решений основного уравнения переноса, соответствующего тепловым и нелинейным волнам деформации в диспергирующих средах — интегродифференциального уравнения Кортвега—де Вриза—Бюргера (КДВБ), полученных при помощи численного интегрирования [4].

На карте решений на плоскости $Q, Q\Gamma^{-1}$ (Q — параметр, учитывающий относительный вклад дисперсии и нелинейности, Γ — параметр, оценивающий относительный вклад нелинейных и диссипативных эффектов), указывающей области основных типов решений, отмечалось увеличение влияния диссипации (связанной в данном случае с укручиванием агрегаций винтовых цепочек) с ростом $Q\Gamma^{-1}$, сглаживающее профили волн и становящееся существенным при $Q\Gamma^{-1} = 0,4$. При $Q\Gamma^{-1} < 0,4$ дисперсионные эффекты являлись преобладающими, а при $Q < \sqrt{12}$ характерным являлся волновой пакет, что соответствовало наблюдаемым волновым профилям.

Описание динамики на втором и третьем этапах требует использования решений векторного КДВ [5], учитывая топологию структуры на масштабах. В случае упорядочения при быстром нагреве из стеклообразного состояния максимум пика тепловыделения, соответствующего упорядочению, отмечается в том же температурном интервале, что и при упорядочении в процессе закалки расплава.



Для упорядочения при нагреве кроме температурного положения максимума пика тепловыделения ($T > 220$ °С) с использованием метода ДСК при повышенных скоростях нагрева ($V > 50$ град./мин) определяли и эффективную энергию активации ($E_{эф}$). Расчет значений $E_{эф}$, выполненный согласно выводам кинетической теории и работе [6], показал существенное (до 30 %) их уменьшение ($E_{эф} < 247$ кДж/моль) при увеличении скорости нагрева. Отмеченное соответствие температурных интервалов прохождения процессов структурного упорядочения при закалке расплава и быстром нагреве из стеклообразного состояния позволяет связать их с перестройкой структурных единиц одной группы масштабов, а уменьшение $E_{эф}$ при росте скорости нагрева — с возбуждением групповых волн, в которых волновые амплитуды распределяются достаточно равномерно, за счет чего увеличивается вероятность прохождения большего количества типов упорядочения.

Это подтверждают и показатели температурной зависимости теплоемкости в интервалах, предшествующих эндопикам, полученных при разных скоростях нагрева — с увеличением скорости нагрева растет термализация структурных единиц масштабов и кривая теплоемкости приближается к зависимости, следующей закону Дюлонга—Пти.

Соответствие перестраивающихся групп масштабов в различных типах упорядочения позволяет использовать при их анализе ранее установленные скейлинговые закономерности формирования структурных уровней [1], а также кратность шага геликоидальных структур на разных масштабах, признаки гексатической структуры и устойчивый набор углов, дополнительных к углу ковалентной связи в цепочках теллура.

С учетом этих положений возможны 3 варианта интерпретации структурного упорядочения, полученного закалкой расплава образца, рентгеновская дифрактограмма которого представлена на рис. 2 с линиями $d_1 = 0,3345$ и $d_2 = 0,20019$ нм. В первом варианте, согласно расчетам, $d_{1,2}$ относятся к параметрам плоскостей, образующихся при трансформации поверхностей и связанных с наличием углов ковалентной связи в цепочках теллура (с углом наклона слоев к направлению градиента $77^{\circ}37'$ — дополнительным к углу ковалентной связи $102^{\circ}24'$). Вторым вариантом относится к параметрам плоскостей, расположенных под углом 40° к направлению градиента. В третьем варианте можно предположить, что указанные линии — соответственно третий и пятый порядки отражения от плоскостей (001), практически перпендикулярных градиенту (с параметром $d_0 = 1,0$ нм).

Данные электронной микродифракции позволяют дополнить общую картину структурного упорядочения. На рис. 3, а представлена картина электронной микродифракции упорядоченного при закалке сплава $Te_{85}Ge_{15}$ (методом расплющивания капли расплава, как и в предыдущем случае). Все видимые рефлекссы принадлежат призматическим плоскостям гексагональной структуры, с углами между направлениями $[100]$ и $[110]$ — $f_1 = 30^{\circ}$, $[100]$ и $[210]$ — $f_2 = 55^{\circ}30'$.

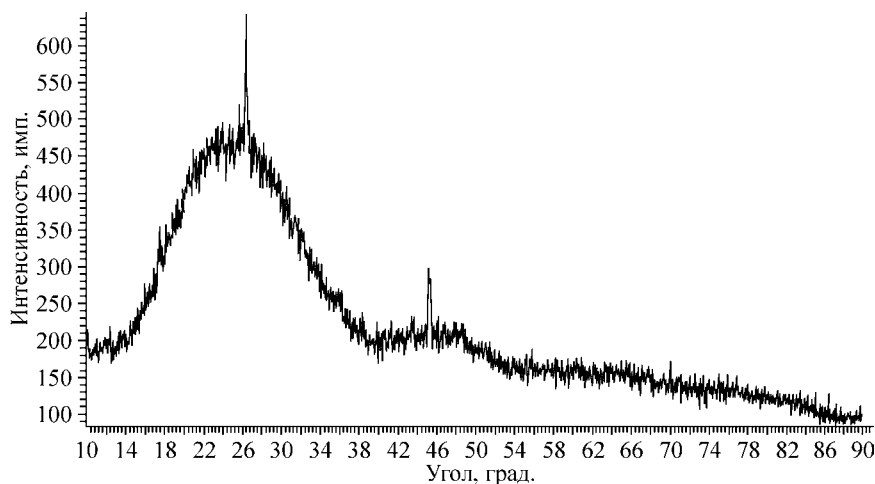
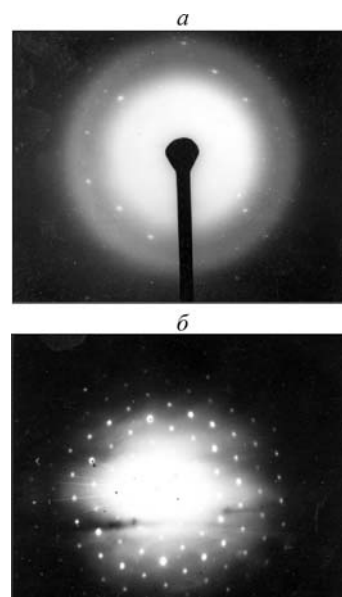


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма сплава $Te-Ge$, упорядоченного в процессе закалки расплава с большой скоростью охлаждения (методом расплющивания капли), CuK_{α} -излучение

Рис. 3. Картины электронной микродифракции образцов сплава Te—Ge, упорядоченного в процессе закалки расплава с большой скоростью охлаждения (а) и нагревом под давлением из стеклообразного состояния (б), снятые в направлении градиента (или [001])



Упорядочились не все присущие гексагональной структуре призматические плоскости при сохранении гало (проявились два направления [100], четыре направления [110] и два направления [210]). Параметры плоскостей: $d_{100} = 0,2495$ нм, $d_{110} = 0,26675$ нм, $d_{210} = 0,22938$ нм.

Наряду со следами дифракции от слоев толщиной $\sim 7,3$ нм на электронограмме структурно упорядоченного сплава отмечается еще одна пара симметричных рефлексов, смещенных относительно направления [110] на 5° , с $d_0 = 0,30887$ нм (структура 2).

К особенностям электронограмм упорядоченных сплавов следует также отнести множество слабых рефлексов, наблюдаемых наряду с интенсивными; угловое расстояние между слабыми рефлексами составляет $\sim 1^\circ$. Наблюдаемые угловые смещения групп рефлексов свидетельствуют о трансформации квазипризматических поверхностей в плоскости, разориентированные круговым смещением. Это позволяет представить структурное упорядочение как результат частичного разрушения винтовой структуры на уровне ближнего порядка; угловое расположение рефлексов свидетельствует о существовании по крайней мере двух периодов модуляции винтовой структуры.

Отмечается еще одна особенность рассматриваемой упорядоченной структуры: параметры, принадлежащие разным кристаллографическим направлениям, мало отличаются по своим значениям. Это дает представление о форме локальных областей ближнего порядка, приближающейся к цилиндрической. Такое же соотношение величин параметров в неэквивалентных кристаллографических направлениях должно наблюдаться в жгутах, тогда набор параметров d_{h00} может определяться степенью скрученности жгута, как взаимная ориентировка эквивалентных параметров в структурах с разными d_{h00} .

Далее рассмотрим положения, относящиеся к проявлению признаков слоевой структуры на электронограммах. Простые слоевые и винтовые структуры дают дифракцию в виде цепочек рефлексов или системы полос при съемке в направлении [001]. Электронограммы стеклообразных и структурно упорядоченных образцов демонстрируют наличие системы очень размытых полос, направленных радиально и имеющих тонкую структуру ("корону"). Это может являться результатом дифракции от слоев, уложенных в виде конуса, образующегося при вращении винтового цилиндра. Наличие такой же системы полос на электронограммах стеклообразных сплавов свидетельствует как о формировании структурных единиц масштабов (ответственных за образование "короны") одним типом волн, так и об их сохранении в процессе вызванной упорядочением перестройки масштабов.

Предполагалось, что упорядочение под давлением позволит зафиксировать картину многомасштабных модуляций на винтовой структуре ближнего порядка.

Характерным признаком дифракции на винтовых цепочках является крестообразное распределение главных максимумов интенсивности по слоевым линиям. Это соответствует распределению бесселевых функций J_{n-1} , определяющих значения интенсивности на слоевых линиях номера $l = n$, а также кресту нормалей к плотным рядам атомов цепочки. Произвольное свертывание винтовых цепочек (или сложная конфигурация директора в случае нескольких масштабов) в решении задач о дифракции на таких структурах приводит к неравномерному расположению клинообразных слоевых полос [7, 8].

Картина электронной микродифракции образца сплава $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$, упорядоченного нагревом под давлением из стеклообразного состояния, представлена на рис. 3, б. Наблюдаемые крестообразно расположенные размытые полосы (слоевые линии) являются признаком дифракции на

спиральных (винтовых) структурах. Система рефлексов свидетельствует об упорядочении направления [001] гексагональной структуры, а клинообразные полосы — о наличии сложноконформированного директора в структуре.

Результаты дифракционных исследований упорядоченных сплавов подтверждают исходные положения анализа процессов закалки, относящиеся к винтовым структурам в стеклющемся расплаве. Анализ процессов масштабного структурообразования, проходящих на различных этапах закалки для случаев упорядочения и стеклообразования, показал, что собственно упорядочение на уровне ближнего порядка проходит на третьем этапе, а перестройка структуры достаточно крупных масштабов с учетом образовавшихся направлений — на четвертом.

Образование нового масштаба на осциллограмме отражается изломами, или "скрутами" — простыми или сложными; простые соответствуют связыванию изгибных волн с образованием геликоидальной волны гораздо большей амплитуды, формирующей новый масштаб, а сложные, представляющие собой проекцию трехмерного узла, — связыванию нелинейных волн плотности и тех же изгибных в сложную нелинейную геликоидальную волну, переход к которым означает начало интервала стеклования и обеспечивает "замораживание" основной доли энтропии. Перестановка последовательностей второго и третьего этапов по величине эффективной скорости охлаждения по сравнению со стеклообразованием приводит к тому, что ограничения по кручению структурных единиц и увеличение количества масштабов вызывают рост напряжений, и уже в начале третьего этапа происходит частичное разрушение винтовой структуры на уровне ближнего порядка.

На основании экспериментальных кривых охлаждения, снятых с высоким временным разрешением при закалке с упорядочением стеклющегося расплава теллур — германий, в рамках развития динамического подхода представлена картина поэтапного изменения степени нелинейности волновых процессов в структурированном агрегациями винтовых цепочек теллура низкотемпературном расплаве под действием температурного градиента, недостаточно высокого для прохождения стеклования.

Установлены временные интервалы процессов масштабного структурообразования и группы масштабов, при формировании которых происходит упорядочение на уровне ближнего порядка и вызванная этим упорядочением перестройка более крупных масштабов, определены температурные интервалы и длительность этих процессов.

Основные положения динамического подхода к анализу процессов упорядочения при закалке расплава подтверждаются результатами структурных исследований. Показано, что структурные особенности упорядоченных состояний на уровне ближнего порядка обусловлены частичным распадом винтовых структур с формированием отдельных кристаллографических направлений — трансформацией определенных участков поверхностей в плоскости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дураченко А.М., Малиночка Е.Я. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 3. – С. 273 – 279.
2. Phillips J.C. // J. Non-Crystalline Solids. – 1981. – **44**, N 1. – P. 17 – 30.
3. Cabane B., Friedel J. // J. Phys. – 1971. – **32**, N 9. – P. 73 – 83.
4. Гасенко В.Г. Исследования по гидродинамике и теплообмену. – Новосибирск: Наука, 1976. – С. 81 – 87.
5. Gorbacheva O.B., Ostrovsky L.A. // Physica D. – 1983. – **8**. – P. 223 – 228.
6. Ozawa T. // J. Therm. Anal. – 1970. – **2**, **3**. – P. 301 – 324.
7. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. Т. 2. – М.: Наука, 1979.
8. Lang A.R. // Acta Crystallogr. – 1956. – **9**. – P. 436.