

ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАНИЯ НАНО-ФАЗ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2010 Б. И. Кидяров

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию: 01.10.2009 г.

Аннотация. Построено множество значений (K_n) относительных температур образования нано- фаз элементарных, и простых неорганических веществ из стеклообразных и аморфных фаз в широком интервале их температур плавления (T_m): $K_n = T_n/T_m = f(T_m)$. Показано, что множество K_n ограничено выпуклым четырехугольником, разделенным прямыми линиями по кристаллизационной способности этих веществ на 4 характерные треугольную, и пирамидальные подобласти.

Ключевые слова: температуры плавления, образование нано-фаз, кристаллизация аморфных неорганических веществ.

ВВЕДЕНИЕ

Нано-фазная кристаллизация элементарных и простых неорганических веществ обычно протекает в стеклообразных или аморфных материалах, как в объемных, так и в микроскопических осадках, и в пленках [1—2]. Большинство стеклообразных веществ образуется при быстром охлаждении, или закалке из расплава, в то время как часть из них можно получить только при конденсации паров на холодную подложку [2—5]. Однако многие аморфные вещества образуются при быстром химическом осаждении из растворов в определенной области температур, либо при дегидратации (химическом разложении) аморфных, или кристаллических осадков гидроокисей, карбонатов, оксалатов и других солей [6]. Отогревание (прокалка) любой аморфной или стеклообразной фазы сопровождается нано-фазной кристаллизацией в узком интервале температур, либо ударным режимом кристаллизацией при нагреве до более высоких температур [2—5]. Хотя температура нано-фазной кристаллизации (T_n) для элементарных и простых веществ в некоторой степени зависит от способа получения, состава, размерности исходной фазы и от ее реальной структуры, тем не менее согласно методам термодинамического подобия первым основным параметром, с которым необходимо сравнить T_n той, или иной конкретной фазы, является температура плавления вещества T_m [7]. Поэтому в данной работе мы построили обобщенный сопоставительный график, включающий множество относитель-

ных температур реальной нано-фазной кристаллизации в функции температур плавления разнообразных веществ ($T_n/T_m = K_n = f(T_m)$), где K_n температурный критерий нано-фазной кристаллизации).

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

Известно, что обычно T_n несколько выше температуры стеклования или аморфизации веществ ($T_n = T_g + 10 \div 100^\circ \text{C}$) [1—6]. Исходные данные для T_n и T_m собраны из разнообразных источников [1—11]. На их основе на рис. 1 представлено обобщенное множество $\{K_n = f(T_m)\}$. Видно, что эта зависимость является нечеткой функцией от T_m , и разброс возможных значений $K_n = T_n/T_m$ для совокупности легкоплавких веществ очень велик, и составляет от 0.05 до 0.9. Тем не менее, анализ этого множества позволяет надежно выявить несколько фактов:

1) Множество точек K_n ограничено слева и сверху линиями 1—3, а снизу — линией 4, так что все множество $\{T_n/T_m - T_m\}$ образует выпуклый четырехугольник, разделенный в первом приближении по уровню K_n внутренними линиями 5—7 на 4-е подобласти: треугольную А и три пирамидальных В, С, D. С повышением температуры плавления разброс совокупности значений K_n вначале быстро возрастает до 0.9, а затем уменьшается до нижней границы, оцениваемой линией 4 — ~ 0.05 . При этом для наиболее легкоплавких инертных газов $K_n \approx 0.23$, а для наиболее тугоплавкого углерода — $K_n \approx 0.08$.

2) Эти таксоны содержат: А — легко-стеклюющиеся полимеры и неорганические вещества, образующие стекла уже при средней скорости охлаждения расплавов менее 1 °/сек; В — другие средне стеклюющиеся полимеры, неорганические вещества и элементы с ковалентной (ионно-ковалентной) связью, также образующие стекла при охлаждении расплавов; С — отдельные аморфные и стеклообразные неорганические вещества, в которых при отогреве протекает нано-фазная кристаллизация, полуметаллы, образующие аморфные пленки при конденсации на холодную подложку, отдельные металлы, образующие метглассы при большой скорости охлаждения ($>10^6$ °/сек) [4, 10—11], инертные газы, образующие стекла при конденсации на охлаждаемые жидким гелием подложки [5]; D — устойчивые аморфные металлические пленки (толщиной более 600 Å), образующиеся при напылении их на подложки при гелиевых и комнатных температурах [2—3]. В этой же области образуются квази-кристаллические металлы при электролизе из растворов, то есть при температурах вблизи комнатной [12].

3) Наиболее низкая температура нано-фазной кристаллизации полимеров T_n/T_m находится на границе областей В-С, линия 6, $K_n = 0.46$, точка из серии 1, рис. 1. Несколько ниже расположены точки K_n для полуметаллов: ~ 0.4 — 0.42 (Zn, Te), ниж-

ние точки из серии 2, рис. 1) [5]. Температурный критерий нано-фазной кристаллизации T_n/T_m для ковалентных элементов Si, Se, Ge, S₈ несколько выше 0.55, 0.62, 0.63, 0.64 соответственно (область В, верхние точки серии 2, рис. 1).

4) Значения для поливинилхлорида $K_n \approx 0.9$ T_n/T_m являются наибольшими среди полимеров (область А, верхняя точка серии 1, рис. 1) [8]. Высокое K_n наблюдается и для ряда неорганических веществ: As₂S₃ ($K_n = 0.686 \div 0.846$, верхняя точка серии 4). Узловое пересечение прямых линий 2—3 соответствует $T_n/T_m = 0.74$ для SiO₂, рис. 1.

5) Наибольшее значение K_n для объемных образцов металлов $T_n/T_m = 0.445$ наблюдается для свинца, точка серии 3 на границе областей В-С, в то время как наиболее низкая — для никеля, и железа $T_n/T_m = 0.25$, нижняя точка серии 3 в области С, рис. 1 [4, 11]. То есть, только отдельные чистые металлы способны образовывать стекла, аморфные фазы и проявлять нано-фазную кристаллизацию в области «С».

6) Значительная часть аморфных неорганических оксидов, образующихся при дегидратации гидроокисей, или при химическом разложении аморфных, или кристаллических осадков претерпевает нано-фазную кристаллизацию в области С при нагреве этих фаз до начала температуры их рекристаллизации, точки серии 4, рис. 1 [6].

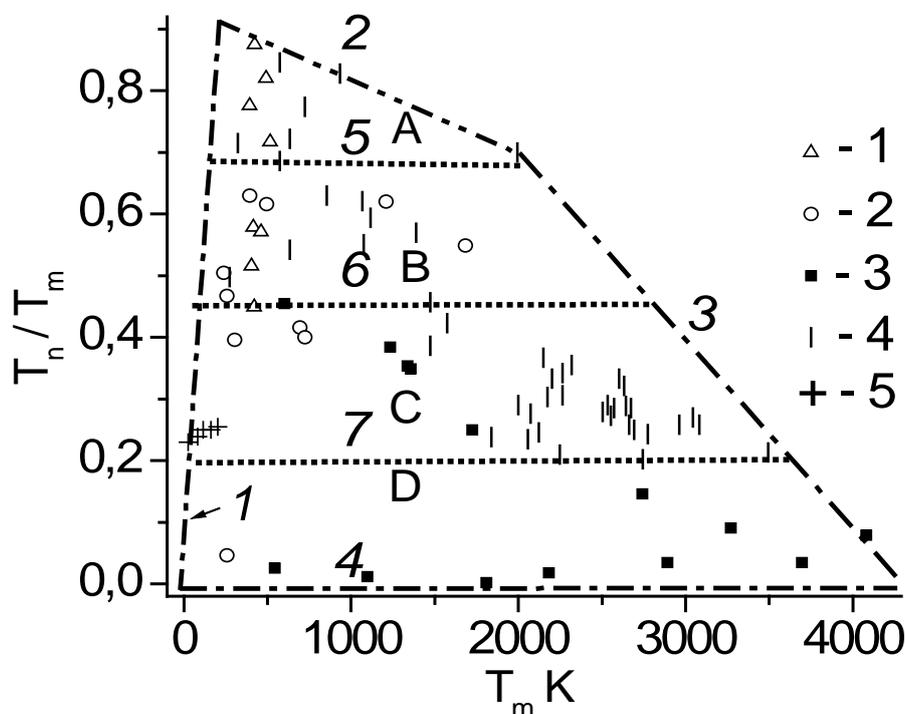


Рис. 1. Относительная температура нано-фазной кристаллизации ($K_n = T_n/T_m$) при различных температурах плавления веществ (T_m). 1 — полимеры, 2 — элементы с ковалентной связью, полупроводники, полуметаллы, 3 — металлы, 4 — бинарные неорганические соединения, 5 — сжиженные инертные газы

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как и температурный критерий стеклообразования $K_g = T_g/T_m$, критерий $K_n = F(T_m)$ принадлежит к классу нечетких, недоопределенных функций, имеющих в области определения аргумента T_m некоторый интервал допустимых значений, рис. 1. Это обусловлено зависимостью кинетики нано-фазной кристаллизации от большого числа различных факторов, из которых температура плавления является лишь одними из существенных факторов. Тем не менее множество $K_n = F(T_m)$ имеет вполне определенные границы, а выявление его реальной такономии полезно для установления специфики механизмов нано-фазной кристаллизации различных неорганических и органических веществ.

Таким образом, впервые дана обобщенная такономия различных веществ по температурному критерию нано-фазной кристаллизации из аморфной и стеклообразно-жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.
2. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
3. Gutzow I., Avramov I. // Thin Solid Films. 1981. V. 85. № 2. P. 203—221.
4. Дэвис Г.А. // Быстро-закаленные металлы. Сб. науч. тр. Ред. Б. Кантор. М.: Металлургия. 1983. С. 11—30.
5. Kouchi A., Kuroda T. // Japan J. Appl. Phys. 1990. V. 29. P. L807—L808.
6. Чальй В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова Думка, 1972. 158 с.
7. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. с.
8. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова Думка, 1971. 536 с.
9. Кузьменко В.М., Мельников В.И. Кинетика изотермической кристаллизации аморфных пленок чистых металлов // Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации: Сб. научн. Трудов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 111—116.
10. Байков А.П., Иванченко В.А., Моторин В.И. и др. Условия формирования, получения и некоторые свойства однокомпонентных металлических стекол // Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации: Сб. научн. Трудов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 139—142.
11. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991. 158 с.

Кидяров Борис Иванович — к.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики полупроводников СО РАН; тел.: (383) 3333266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Kidjarov B. I. — PhD in Physics and Mathematics, scientific worker, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS; tel.: (383) 3333266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru