

УДК 539.3

## ОБ АМОРФИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

© О.А. Троицкий<sup>1)</sup>, А.В. Дринков<sup>2)</sup><sup>1)</sup> Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия<sup>2)</sup> Институт «Гипроцветметобработка», г. Москва, Россия

**Ключевые слова:** аморфное и кристаллическое состояния; измерения коэффициента теплового расширения; обогащенные изотопы меди; коэффициент аморфизации; температура Дебая.

На основе экспериментальных измерений температурных зависимостей коэффициентов линейного расширения меди и образцов, обогащенных стабильными её изотопами, а также данных о характеристических температурах ряда других элементов, таких как Al, Y, Ag, Ge, Mo, вводится коэффициент (К) аморфизации, равный 1,19. Предлагаются уравнения для расчета температур Дебая изотопов в аморфном и кристаллическом состояниях вещества.

Данные о квазикристаллах и исследование дисперсности элементов выдвинули проблему соотношения кристаллического, квазикристаллического и аморфного вещества. Выяснилось, что резко очерченные характеристики потенциальной энергии структур каждого из трех состояний твердого вещества и по соотношению прежде всего их физических свойств, позволяют построить классификационный треугольник, одну вершину которого займут вещества с полнокристаллической структурой, другую – с квазикристаллической, третью – с аморфной. И, как нам представляется, должны иметь место структурные переходы от аморфного к квазикристаллическому и кристаллическому состояниям и наоборот. И хотя до сих пор является общепризнанным отнесение аморфных веществ к т. н. переохлажденным жидкостям или стеклам, что еще не имеет однозначного решения, тем не менее термодинамика этих переходов до конца не раскрыта. Именно с учетом этого, частично опираясь на специально проведенные эксперименты, нами с нетрадиционных позиций проанализирована проблема аморфного состояния твердого вещества, которое, как представляется, в природе имеет более широкое распространение, чем кажется.

По-видимому, к существенным характеристикам аморфных веществ можно относить их качественные отличия от свойств кристаллического вещества при  $T < \theta$  ( $\theta$  – температура Дебая). Известно большое количество чистых металлов – Cr, Ni, Mn, Co, Ti, Pd, Y, W, Ta, Re, Nb и т. д. – и множество сплавов, которые при низкотемпературной конденсации или при больших скоростях остекловывания приобретают аморфное состояние [1], отвечающее ниже рассмотренным условиям. Поскольку кристаллические, квазикристаллические и аморфные вещества можно рассматривать в качестве систем, характеризующихся различными энергетическими уровнями, то сам переход их из одного состояния в другое должен сопровождаться изменением энергии кристаллизации, образования квазикристаллов, а в последнем случае процесса, который мы называли **аморфизацией**.

Аморфные вещества, размеры частиц которых приобретают субкристаллографический (субкристаллический) случайный порядок, характеризуются размытостью колец рентгенограмм, а кривая зависимости от  $\sin V$  ( $V$  – угол рассеяния) имеет сходство с кривыми жидкостей. При электронных исследованиях в поле напряжений порядка 100 кВ эти вещества обычно дают электронограммы в виде размытых колец, а при изучении их в трансмиссионном микроскопе при больших увеличениях (60000 и выше) они не показывают кристаллической или квазикристаллической структуры. Несомненно, важной их характеристикой является температурная зависимость коэффициента теплового расширения (КТР); нами она изучена на образцах поликристаллической меди в интервале температур 20–300 К. Проведенные во ВНИИФТРИ измерения экспериментатором А.В. Солодухиным показали, что при определенных температурах возникают аномальные отклонения от гладкого хода стандартной кривой (Прим. А.В. Солодухина: *для экспериментального определения КТР меди и её обогащенных изотопами образцов использовался метрологический кварцевый дилатометр для интервала температур 20–300 К с ценой деления  $6,9 \cdot 10^{-7}$  см и точностью термостатирования, равной  $\pm 0,005$  К. Температура измерялась с помощью платинового низкотемпературного термометра сопротивления типа ТСПН-2, точность измерений составляла  $\pm 0,01$  К. Температурный шаг в интервале температур 20–80 К выбирался равным 5 К, а в интервале 80–300 К – 8 К. При этом среднеквадратическое отклонение значений КТР составляло  $+4 \cdot 10^{-8}$  К<sup>-1</sup>*).

Так как на основе существующих теоретических представлений [2] природу замеченных аномалий понять не представлялось возможным, то были проведены измерения КТР обогащенных различными изотопами (близких к моноизотопным) образцов меди. Подвергались исследованию образцы с 10 % содержанием <sup>63</sup>Cu (первый образец) и с 97,7 % содержанием <sup>65</sup>Cu (второй образец).

Построенные по полученным данным кривые позволили выявить отклонения от гладкого их хода: у

меди  $^{65}\text{Cu}$  они фиксируются при температурах 134 К и 160 К, тогда как у меди  $^{63}\text{Cu}$  обнаружались при температурах 147,5 К и 175,5 К. У меди, обогащенной отдельными изотопами, по сравнению с естественной изотопной смесью, происходит изменение параметра КТР (отклонения от хода гладкой стандартной кривой) на 10–12 % при температуре, равной 300 К.

Температуры аномальных отклонений от гладкого хода кривой оказались неодинаковыми для разных изотопов исследованной меди, хотя при этом сохранялись устойчивыми отношения температур аномалий на каждой кривой, что хорошо иллюстрируется следующим:

$$\begin{aligned} T_{c1}/T_{c2} &= 160\text{K}/134\text{K} = \\ &= 175,5\text{K}/147,5\text{K} \approx 1,19\text{K} = (7 - \sqrt{5})/4. \end{aligned} \quad (1)$$

Первый пик в фоновых спектрах металлов обычно проявляется на частоте, примерно равной половине максимальной [3], это позволяет наблюдаемые температуры аномальных отклонений от гладкого хода кривой в КТР определять как частотные пики, которые возникают в поперечных ветвях всего спектра [4]. Из этих данных следует предположение, что в каждой кривой одна из температурных аномалий связана с аморфным состоянием вещества, тогда как другая – с кристаллическим. Основываясь на этом, оказалось возможным определять максимальные характеристические температуры для каждого изотопа в различных его фазах, что видно из табл. 1.

Отношение  $T_{c1}/T_{c2}$  назовем коэффициентом аморфизации ( $K$ ), согласно (1) равным 1,19. Как видно из [5], все моды частот кристаллической плотности состояний при переходе к аморфному состоянию уменьшаются на этот множитель. Очевидна его связь с кристаллографической симметрией или квазикристаллическими формами.

Для естественной смеси изотопов меди характеристическую температуру Дебая можно рассчитать по уравнению, аналогичному применяемому при определении критических температур газовых смесей при соответственной замене  $T_{\text{крит.}}$  на  $\Theta_i$ :

$$\Theta_K = \Theta_{K1} \cdot X1 + \Theta_{K2} \cdot X2, \quad (2)$$

где  $X1$  и  $X2$  – концентрации изотопов в природной смеси изотопов меди. Полученная по этому уравнению температура Дебая близка к экспериментальному значению, которое наблюдалось в ходе измерений удельной теплоемкости в опытах с  $\text{Cu}$  [6]. Основываясь на экспериментах, температура Дебая, зафиксированная при рентгеновских измерениях [7], нами проинтерпре-

тирована как относящаяся к аморфному состоянию естественной изотопной смеси меди, её также можно рассчитать по уравнению:

$$\Theta_a = \Theta_{a1} \cdot X1 + \Theta_{a2} \cdot X2. \quad (3)$$

Наша интерпретация согласуется с работой [8], в которой показано, что у золота и меди самый верхний слой толщиной до 50 Å аморфен или практически аморфен и состоит из «отдельных неориентированных молекул или из чрезвычайно маленьких перепутанных кристаллов».

Для выявления зависимости аморфизации от степени измельчения вещества проведены эксперименты по измерению КТР в образцах, приготовленных из порошкообразной меди. Опытами установлена прямая зависимость величины отклонений КТР от стандартной кривой от дисперсности порошков, причем при её увеличении параметр КТР возрастает.

Для выявления влияния степени дисперсности проведены измерения КТР изотопически обогащенных образцов меди, подвергавшиеся плавке в печи (ИФТТ РАН, Черноголовка). Оказалось, что в пределах точности дилатомера кривые хода температур Дебая для различных изотопов совпадают с небольшим отклонением (до 27 К), но с повышением температуры – расходятся; это не может быть объяснено различием масс изотопов, т. к. поведение последних при температурах больших  $\Theta/20$  (для меди  $\approx 17$  К) должно быть одинаковым. По-видимому, как мы полагаем, указанное поведение кривых параметра КТР определяется частичной аморфизацией меди, обогащенной тем или иным изотопом. В связи с этим важно отметить, что кривая параметра КТР  $^{65}\text{Cu}$  лежит выше кривой параметра КТР  $^{63}\text{Cu}$ .

Экспериментальные данные измерений рассеяния рентгеновских лучей могут не укладываться в рамки обычно известных моделей аморфных структур, т. к. их число сравнительно ограничено по сравнению, например, с множеством моделей кристаллографических структур, которыми оперирует современная физика твердого тела или кристаллография. Относительно меди, в частности, заметим, что в работе [7] температура Дебая, определенная путем замера рассеяния рентгеновских лучей, оказалась равной  $\Theta = 285$  К. Этот параметр, полученный для согласования данных рентгеновского рассеяния с примененной структурной моделью, помноженный на коэффициент аморфизации (1,19), меньше обычно используемой [9] температуры Дебая, а именно:  $\Theta = 343$  К. «Интегральное» значение температуры Дебая, полученное из данных рентгеновского рассеяния, по-видимому, также связано с части-

Таблица 1

| Фазы                  | Температура аномальных отклонений от гладкого хода кривых КТР |             | Максимальная характеристическая температура (температура Дебая) |               |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------|---------------|
|                       | $T_{c1}(K)$                                                   | $T_{c2}(K)$ | $\Theta_K(K)$                                                   | $\Theta_a(K)$ |
|                       | кристаллическая                                               | аморфная    | кристаллическая                                                 | аморфная      |
| Изотопы               |                                                               |             |                                                                 |               |
| Медь $^{63}\text{Cu}$ | 175,5                                                         | 147,5       | 351                                                             | 295           |
| Медь $^{65}\text{Cu}$ | 160,0                                                         | 134,0       | 320                                                             | 268           |

Таблица 2

| Температура           | $\Theta_k$ (K)  | $\Theta_a$ (K) |
|-----------------------|-----------------|----------------|
| Фаза                  | кристаллическая | аморфная       |
| <b>Элементы</b>       |                 |                |
| Алюминий              | 400             | 336            |
| Иттрий                | 214             | 180            |
| Медь $^{63}\text{Cu}$ | 351             | 295            |
| Медь $^{65}\text{Cu}$ | 320             | 268            |
| Германий              | 374             | 315            |
| Серебро               | 221             | 185,6          |
| Молибден              | 377             | 317            |

чной аморфностью поверхности измерившихся образцов.

Нами получены температуры Дебая для ряда элементов как для кристаллических, так и для аморфных их состояний (табл. 2). Они имеют вполне удовлетворительные совпадения с экспериментальными данными, публиковавшимися в различных работах.

Аморфизация монокристаллических веществ, так же как и образование кристаллов, тесно связана с примесями. Например, решетки пленок металлов, осажденных на низкотемпературную подложку тех же металлов, при структурных исследованиях обнаруживают параметры более высокие, чем решетки подложки. Такая разница в размерах решетки пленок и подложки зафиксирована при изучении Cu, Ag, Au, Ni, Ta; установлено также, что в пленках главными примесями являются O, N, H, которые, по-видимому, и способствуют аморфизации этих пленок. Факт влияния примесей на появление аморфного вещества установлен при конденсации Mo на низкотемпературные ( $\sim 4$  K) сапфировые и кремневые подложки в вакууме  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  Торр, которая давала пленки с кристаллической структурой, однако при введении в процесс напыления азота при тех же парциальных давлениях приводила к образованию аморфных структур [10].

Таким образом, аморфное состояние сравниваемых веществ в структурном отношении обладает многими особенностями структурируемых жидкостей (расплавов металлов), которым посвящены, в частности, работы Н.А. Ватолина [11] и др. При разрушенной кристаллической решетке у них брегговские отражения размываются в один или два широких пика, «граница зон Бриллюэна утрачивает свое значение, а энергетические щели более или менее пропадают, полосы сливаются... расплавленные металлы и полупроводники приобрета-

ют металлические свойства» [12]. Таким образом, несмотря на выявленные опытами некоторые сходства аморфных веществ и остеклованных расплавов, тем не менее, оба эти состояния характеризуются своими потенциальными энергиями, что и приводит к появлению различных физических свойств в структурируемых веществах.

Наши исследования показывают, что физика твердого тела, изучающая кристаллические, квазикристаллические и аморфные вещества, также как и кристаллография, вероятно, должны сосредоточить внимание на установлении более четких энергетических и кристаллографических границ между этими состояниями. Их описание потребует создания своего математического аппарата.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко В.М. и др. Критические параметры аморфных металлических пленок // УФЖ. 1976. Т. 21. № 6. С. 883.
2. Gallina V., Omini M.J. Phys. and Chem. Solids. 1966. V. 27. № 9. P. 1479-1493.
3. Физика низких температур / под ред. А.И. Шальникова. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1959.
4. Кауцельсон А.А. Введение в физику твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1984.
5. King C.N. and Phillips. Low-Temperature Heat Capacity of Amorphous Germanium // Phys. Letters. 1974. V. 32. № 10. P. 193.
6. Martin D.L. // Canad. Journal of Phys. 1960. V. 38. № 1. P. 25.
7. Flinn P.A., Mc Manus G.M., Rayne J.A. // Phys. Rev. 1961. V. 123. P. 809.
8. Шубников А.В. Труды Ломоносовского института геохимии, кристаллографии и минералогии // Крист. Сер. 1936. Вып. 8. С. 71-93.
9. Luo H. and Andres K. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. № 7. P. 3002.
10. Schroeder B., Grossman W. // Proc. 4 Intern. Conf. On the Phys. On Non-crystal. Solids, 1977. P. 190.
11. Ватоллин Н.А. Металлические сплавы. Состояние исследований // Вестник Академии наук СССР. М., 1983. № 8. С. 62-73.
12. Займан Дж. Электроны в металлах // УФН. 1955. Т. LXXVIII. Вып. 4.

Поступила в редакцию 15 апреля 2010 г.

Troitsky O.A., Drinkov A.V. About amorphous state of chemical elements

A factor of an amorphous characteristic of substance state, equal 1.19 was established based on experimental measurements of temperature dependencies of linear expansion coefficient of copper and samples enriched by its stable isotopes, as well as on data about indicative temperature of Al, Y, Ag, Ge, Mo. The equations are offered for calculation of the Debay temperature of isotopes in amorphous and crystalline condition of the matter.

**Key words:** amorphous and crystalline state; measurements of linear expansion coefficient; enriched stable isotopes; amorphous coefficient; Debay temperature.