

УДК 539.266+669.018
PACS 65.20.+w; 66.20.+d; 72.15.cz

Структурні перетворення та теплове розширення рідких Bi, In, Ga та Sn.

У. Людкевич, І. Штаблавий, С. Мудрий

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: k.l.t.uljana@i.ua*

Проведено аналіз температурних залежностей структури рідких напівметалів Bi, In, Ga, Sn. Побудовано температурні залежності основних структурних параметрів. Розраховано коефіцієнт термічного розширення і проаналізовано його температурну залежність.

Ключові слова: металеві розплави, мікронеоднорідна будова, міжатомні відстані, координаційне число, коефіцієнт термічного розширення.

1 Вступ

Аналізуючи результати експериментальних досліджень рідких металів, можна стверджувати, що вони за своєю структурою та властивостями характеризуються мікронеоднорідністю у досить широкому температурному інтервалі [1–3]. Тому вивчення таких особливостей розплавів викликають інтерес для додаткових і більш ґрунтовних досліджень.

Використовуючи дані рентгеноструктурного аналізу, можна отримати інформацію про взаємне розташування атомів, найбільш імовірні відстані між ними та значення координаційних чисел. Однак, є дуже мало робіт, в яких розглядається такий параметр структури, як середня міжатомна відстань, яка крім того, що сама по собі несе цінну інформацію про структуру, ще й дає змогу розрахувати коефіцієнти термічного розширення.

Структурні зміни, зумовлені перебудовою ближнього порядку в металах, часто супроводжуються стрибкоподібною зміною міжатомних відстаней та координаційних чисел. Для рідких металевих розплавів домінує уявлення про довготривале збереження в рідкому стані мікронеоднорідностей, що пов'язане з природою самого металу [4]. Зокрема, такі особливості ближнього порядку виявлено для напівметалів, для яких в кристалічному стані характерний ковалентний або змішаний ковалентно-металевий зв'язок.

Легкоплавкі напівметали та сплави на їх основі широко використовують як температурні репери, теплоносії в атомних реакторах, припої а також для інших потреб мікроелектроніки. Найбільш вживаними серед напівметалів є галій, індій, олово та вісмут. За результатами попередніх досліджень кожен з цих металів має нещільну упаковку атомів в кристалічному стані що веде до значних змін атомного впорядкування під час та після плавлення.

За результатами експериментальних досліджень рідкого галію встановлено, що внаслідок руйнування ковалентних зв'язків при плавленні його атомна структура зазнає суттєвих змін, хоча безпосередньо поблизу точки плавлення існують залишки цих зв'язків, які зникають з підвищенням температури.

У роботі [6] методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру чистого Ga та встановлено збільшення міжатомних відстаней зі збільшенням температури. За даними цієї роботи у межах першої координаційної сфери значення коефіцієнта теплового розширення $\beta = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Використовуючи термомеханічний аналіз [7], у діапазоні температур 300 - 530 К отримані значення коефіцієнта розширення, які співмірні з попередніми ($\beta = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$).

Структуру рідкого олова досліджено в роботі [11] в інтервалі температур 300°C–1700°C. Отримані результати свідчать про те, що ближній порядок в розплаві зберігається навіть при дуже високому перегріві відносно температури плавлення. Порівняння структури рідкого олова з кристалічним дає можливість стверджувати, що основні структурні параметри у рідкому стані є сумірними з параметрами високотемпературної модифікації кристалічного білого олова (β -Sn).

В роботі [13] був зроблений висновок, що структуру рідкого індію можна наближено описати моделлю твердих сфер з щільністю упаковки 0,45. Ця щільність відповідає діаметру твердих сфер 2,86 Å. Також встановлено, що зі збільшенням температури зменшуються міжатомні відстані і координаційне число. Ці зміни, як і передбачалося, є наслідком утворення вільного флуктуаційного об'єму в розплаві. В останніх роботах [14, 15] був також зроблений висновок, що збільшення температури призводить до зменшення найбільш ймовірних міжатомних відстаней що пояснюється збільшенням вільного об'єму в рідинах і утворенням щільно упакованих кластерів в межах першої координаційної сфери.

Інтерес до вивчення структури рідкого вісмуту останнім часом значно зріс у зв'язку з дослідженнями явища структурних перетворень металів і сплавів в рідкому стані [16, 17]. У твердому стані, вісмут має рихлу упаковку. При плавленні існує певний температурний діапазон, в якому атомне впорядкування є щільнішим, ніж у твердому стані, що викликає аномальну зміну основних структурних параметрів. Така трансформація структури підтверджується незначним збільшенням густини рідкого вісмуту при температурах, близьких до точки плавлення.

Незважаючи на широкий спектр досліджень структури рідких металів мало уваги зверталось на механізм їх термічного розширення на атомному рівні. У

більшості випадків коефіцієнт розширення визначали за температурними залежностями густини, що давало усереднене значення цієї величини. В даній роботі температурний коефіцієнт об'ємного розширення визначали за температурною залежністю основних структурних параметрів що дає змогу з'ясувати характер структурних перетворень досліджуваних металів при плавленні.

2 Методика експериментальних досліджень

Дослідження проводились методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання при різних температурах в межах від температури плавлення до 1800 К. Зразок розміщувався у камері дифрактометра, заповненій гелієм, щоб запобігти його окисненню. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, монохроматизованого за допомогою монокристала LiF, центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Брега - Brentano. Похибка вимірювання інтенсивності випромінювання знаходилась в межах 2-3%. Температура вимірювалась та підтримувалась з точністю ± 2 К. Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання усереднювались методом найменших квадратів, а після цього вносились поправки на поляризацію, поглинання і аномальну дисперсію. виправлені, згладжені і пронормовані криві інтенсивності використовувалися для розрахунку структурних факторів (СФ), парних кореляційних функцій (ПКФ) та функцій радіального розподілу атомів.

Використовуючи дані рентгеноструктурних досліджень та методи комп'ютерної обробки результатів експерименту, проведено розрахунок найбільш імовірних та середніх міжатомних відстаней. Коефіцієнт термічного розширення можна обчислити за результатами температурної залежності густини, об'єму та найбільш імовірних міжатомних відстаней, середніх міжатомних відстаней та середніх квадратичних міжатомних відстаней. Для даних розрахунків користувалися наступними формулами:

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^R r g(r) dr}{\int_0^R g(r) dr} \quad \langle r^2 \rangle^{1/2} = \frac{\sqrt{\int_0^R r g(r) dr}}{\sqrt{\int_0^R g(r) dr}}$$

3 Результати та їх обговорення

В роботі досліджено структуру металів, які належать до різних груп періодичної таблиці елементів. Відповідно, вони відрізняються своїми кристалічними ґратками та електронною будовою.

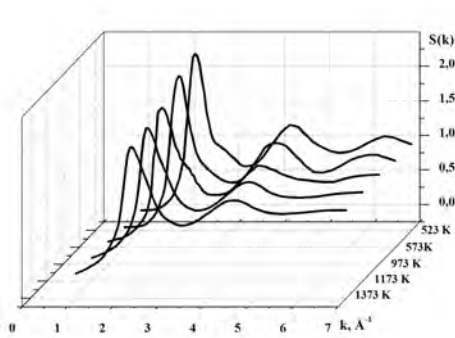


Рис. 1: Структурні фактори олова

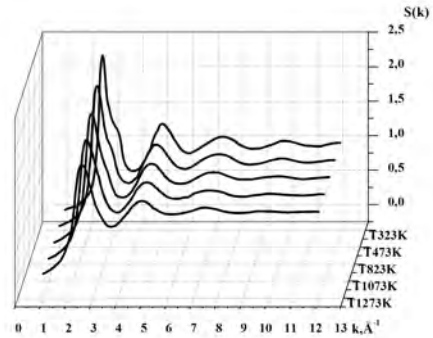


Рис. 2: Структурні фактори галію

На рисунках наведено структурні фактори олова (Рис. 1) та галію (Рис. 2) при різних температурах. Основною особливістю вказаних структурних факторів є наплив у вигляді плеча на правій вітці головного максимуму, що свідчить про неповну перебудову структури після плавлення. Зменшення висоти першого максимуму структурних факторів вказує на зменшення середньої атомної густини за рахунок теплового розширення. Для з'ясування механізму процесу теплового розширення досліджених металів було розраховано основні структурні параметри (найбільш імовірні міжатомні відстані, середні міжатомні відстані, радіус, який відповідає межі першої координаційної сфери).

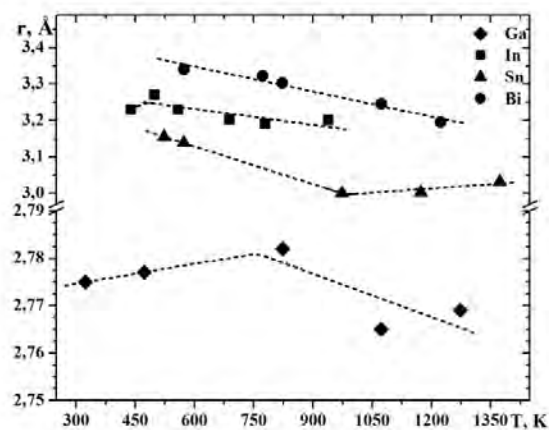


Рис. 3: Температурна залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней досліджуваних металів.

Слід зазначити, що в цій роботі окрім аналізу температурної залежності найбільш імовірних міжатомних відстаней запропоновано аналізувати середні міжатомні відстані та відстань яка відповідає межі першої координаційної сфери. Такий аналіз доцільно проводити у випадку асиметричного розподілу міжатомних відстаней відносно положення першого максимуму парної кореляційної функції.

В отриманих результатах (Рис. 3, 4, 5) спостерігається немонотонна зміна міжатомних відстаней зі зростанням температури. Зокрема, така зміна найбільш імовірних міжатомних відстаней характерна для галію та олова та середніх міжатомних відстаней а також радіуса першої координаційної сфери всіх досліджуваних металів, хоча знак немонотонної поведінки для них є різним.

Як видно з рисунка 4, для галію та вісмуту середні міжатомні відстані з підвищенням температури збільшуються, а при досягненні максимального значення за деякої температури спостерігається їх зменшення. Така поведінка середніх міжатомних відстаней можлива і у випадку збереження деякої кількості ковалентних зв'язків, а відповідно і структурних одиниць, які наявні в кристалічному стані. При збільшенні температури середні міжатомні відстані в межах цих структурних одиниць зростають без суттєвої перебудови атомного впорядкування. При досягненні деякої температури відбувається значна трансформація структури ближнього порядку, що веде до ущільнення атомного розподілу в межах першої координаційної сфери. Результатом цих змін є зменшення середніх міжатомних відстаней. Аналогічні температурні зміни спостерігаються на температурних залежностях межі першої координаційної сфери та координаційних чисел галію і вісмуту.

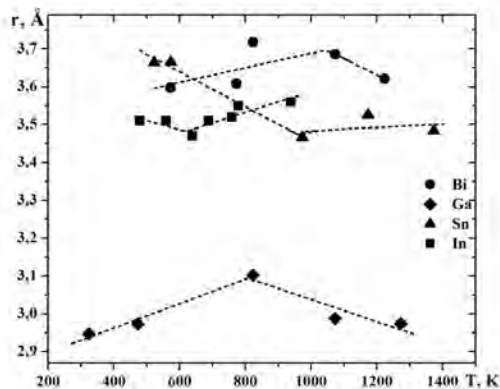


Рис. 4: Залежність середніх міжатомних відстаней від температури

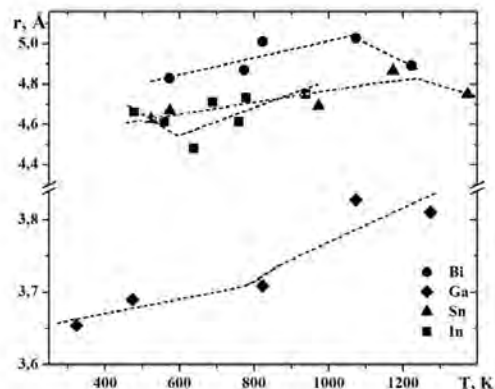


Рис. 5: Залежності границі першої координаційної сфери від температури

Немонотонні зміни основних структурних параметрів спостерігаються і для олова та індію. Для цих металів, на відміну від галію та вісмуту, характерне зменшення середніх міжатомних відстаней відразу після плавлення та їх зростання при

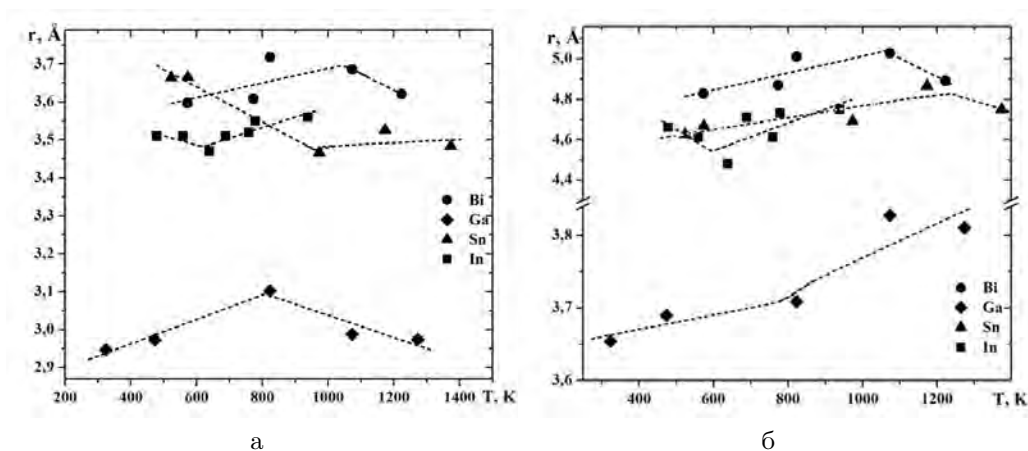


Рис. 6: Температурні залежності координаційних чисел досліджуваних металів

подальшому нагріванні. Зменшення міжатомних відстаней після плавлення відбувається внаслідок ущільнення структури що супроводжується металізацією значної частини ковалентних зв'язків. Подальше нагрівання веде до збільшення міжатомних відстаней за рахунок теплового розширення.

Виявлені немонотонні зміни основних структурних параметрів дали змогу встановити знакозмінну поведінку коефіцієнта теплового розширення досліджених металів в межах першої координаційної сфери (рис. 3). Зокрема, у випадку вісмуту та галію коефіцієнт теплового розширення набуває додатних значень від температури плавлення до 850 K та 800 K відповідно. Підвищення температури веде до зміни його знаку. Потрібно зазначити, що у всіх досліджених випадках об'ємний коефіцієнт термічного розширення рідин є додатний. У випадку олова та індію від температури плавлення і до 900K та 650K відповідно, коефіцієнт термічного розширення набуває від'ємних значень. З підвищенням температури змінюється знак коефіцієнта термічного розширення.

Описані температурні залежності основних структурних параметрів можна пояснити в рамках теорії вільного об'єму [18] або "діркової" теорії Френкеля [19]. В дірковій теорії рідин під вільним об'ємом мають на увазі такий зайвий об'єм, який дорівнює сумарному об'єму додаткових дірок, які виникають при плавленні та подальшому нагріванні розплаву. Даний вільний об'єм не накладає обмежень на структурну модель рідини, оскільки його розглядають як дефект, а не структурний елемент. В межах цієї теорії теплове розширення рідких металів поряд зі збільшенням міжатомних відстаней пояснюють збільшенням вільного об'єму. Таким чином, зменшення середніх міжатомних відстаней при зростанні температури, а відповідно негативних значень об'ємного коефіцієнта теплового розширення в межах першої координаційної сфери одночасно зі зменшенням густини можна пояснити збільшенням вільного об'єму в розплаві поза межами першої координаційної сфери.

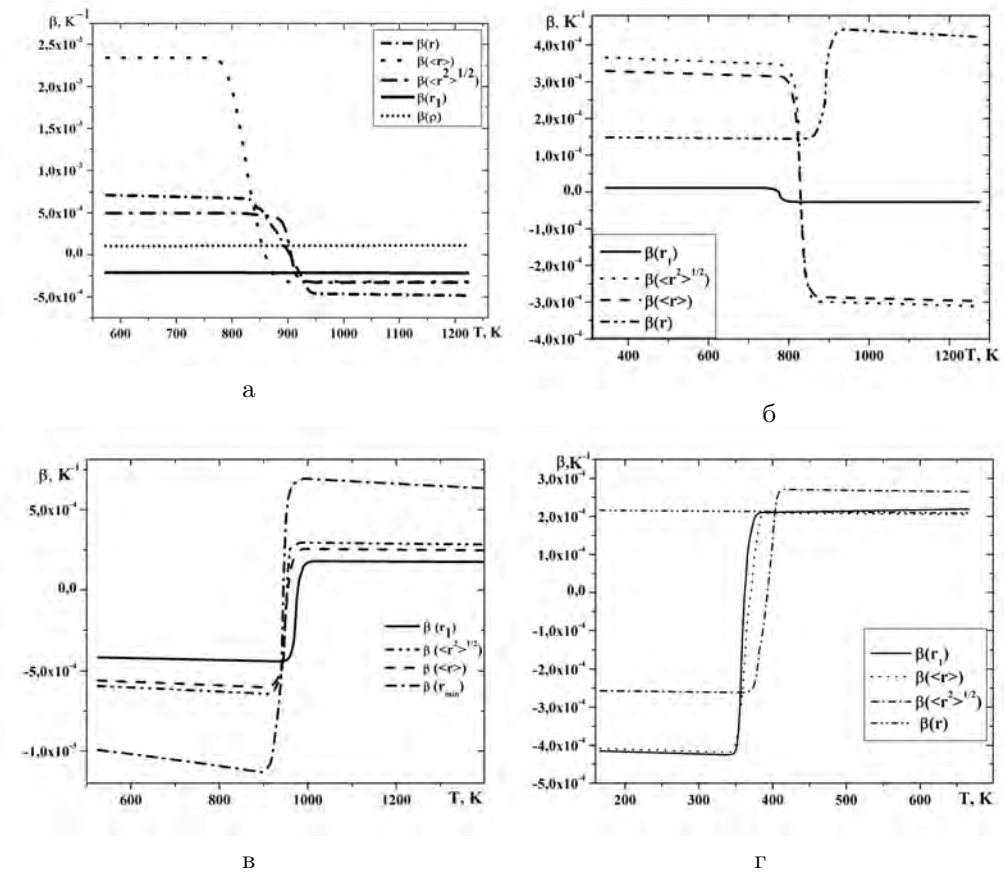


Рис. 7: Залежність локального коефіцієнта термічного розширення від температури для Bi(а), Ga (б), Sn (в) та In (г).

4 Висновки

Аналіз температурних залежностей основних структурних параметрів показав, що для розплавлених напівметалів (Bi, In, Ga, Sn) характерна аномальна зміна структури ближнього порядку.

Встановлено знакозмінну поведінку коефіцієнта теплового розширення досліджених металів в межах першої координаційної сфери.

Описані температурні залежності основних структурних параметрів можна пояснити в рамках теорії вільного об'єму, відповідно до якої зменшення середніх між-атомних відстаней при зростанні температури одночасно зі зменшенням густини можна пояснити збільшенням вільного об'єму в розплаві поза межами першої координаційної сфери.

Список використаної літератури

1. Френкель Я. И. Введения в теорию металлов./ Френкель Я. И.// – Л., М.:ОГИЗ, 1948. – 291с.
2. Ершов Г. С. Микронеоднородность металлов и сплавов./ Ершов Г. С., Позняк Л. А.// – М.: Металлургия, 1985. – 212 с.
3. Дутчак Я.І. Рентгенографія рідких металів./ Дутчак Я.І.// - Львів: Вища школа. 1977, 162с.
4. Чикова О. А. О структурных переходах в жидких металлах и сплавах./ Чикова О. А. // Расплавы. – 2009. № 1. – С. 16-22.
5. Hongbo Lou Negative expansions of interatomic distances in metallic melts./ Hongbo Lou, Xiaodong Wang, Qingping Cao and others. // - PNAS., - 2013. – 18. P. 68 – 72.
6. Louzguine – Luzgin D. Thermal expansion of a glassy alloy studied using a real – space pair distribution function./ Louzguine – Luzgin D., Inoue A., Yavari A. R., Vaughan G. // Applied Physics Letters 88. – 2006. – P. 23 - 26.
7. Louzguine – Luzgin D. Thermal expansion of a glassy alloy./ Louzguine – Luzgin D., Yavari A. R., Ota K., Vaughan G. J.// Non – Cryst. Solids., 351, 1639, 2005.
8. Хрущев Б. Н. Структура жидких металлов. /Хрущев Б. Н.// - Ташкент: ФАН, 1970, 112с.
9. Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. / Григорович В. К. // - М.: Наука, 1966, 287 с.
10. Пастухов Э. А. Дифракционные исследования строения высоко – температурных расплавов./ Пастухов Э. А., Ватолин Н. А., Лисин В. Л., Денисов В. М., Качин С. В.,// - Екатеринбург: Уро РАН, 2003. 353 с.
11. Барьяхтар В. Г. О механизме теплового расширения жидких металлов / Барьяхтар В. Г., Михайлова Л. Е., Ильинский А. Г. И др ЖЭТФ. 1989. Т. 95., вып. 4. С. 1404 – 1411. .
12. Шпак А. П. Микронеоднородное строение неупорядоченных металлических систем./ Шпак А. П., Мельник А. Б.// – К. Академперіодика, 2005. – 324 с.

13. *H. Ocken*. Temperature Dependence of the Structure of Liquid Indium./ H. Ocken and C. N. J. Wagner.// Physical Review V. 149, N. 1, (1966) 122-130.
14. *H. Lou, X.* Negative expansions of interatomic distances in metallic melts,/ H. Lou, X. Wang, Q. Cao, D. Zhang, J. Zhang, T. Hu, H. Mao and J.-Z. Jiang // PNAS V. 110 no. 25 (2013) 10068–10072
15. http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2012/20122234.
16. *Ocken H.* /Ocken H., Wagner C. N. I. // Phys. Rev., № 1 (1966), 122.
17. *Crichton W. A.* Nature (London)/Crichton W. A., Mezouar M., Grande T., Stolen S., Grzechnik A. // 414, (2001), 622.
18. *Gary S. Grest* /Gary S. Grest, Morrel H. // Cohen Liquids, Glasses and the glass transition: a free - volume approach // Advance in Chemical Physics, Volume XLVIII 1981 pp. 455-525.
19. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. / Френкель Я. И.// – Л. Изд-во «Наука», 1975, 592 с.

Стаття надійшла до редакції 19.04.2016
прийнята до друку 17.06.2016

Structure transformation and the thermal expansion of liquid Bi, In, Ga, Sn.

U. Liudkevych, I. Shtablavyi, I. Mudry

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: k.l.t.uljana@i.ua*

The analysis of the temperature dependences of the structure of liquid semi-metals Bi, In, Ga, Sn has been carrying out. The temperature dependence of the main structural parameters has been plotted. Coefficient of thermal expansion has been calculated and its temperature dependence was analyzed.

Key words: metal melts, microinhomogeneous structure, coordination number, the coefficient of thermal expansion.

Структурные преобразования и тепловое расширение жидких Bi, In, Ga и Sn.

У. Людкевич, И. Штаблавый, С. Мудрый

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: k.l.t.uljana@i.ua*

Проведен анализ температурных зависимостей структуры жидких полуметаллов Bi, In, Ga, Sn. Получены температурные зависимости основных структурных параметров. Рассчитан коэффициент термического расширения и проанализирована его температурная зависимость.

Ключевые слова: Ключевые слова: металлические расплавы, микронендноридное строение, координационное число, коэффициент термического расширения.