

ЭФФЕКТ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

Е. С. Машкина, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 19.10.2018 г.

Аннотация. Плавление кристаллических веществ сопровождается образованием особых структурированных переходных фаз. Переходные процессы при плавлении существуют в определенном температурном интервале и характеризуются системой кинетически зависимых термодинамических параметров. В настоящей работе на основе экспериментально определенных термодинамических параметров проводятся расчеты размеров кластерных структур, формируемых в фазе предплавления германия. В расчетах используются подходы Хайта и Смирнова-Берри, основанные на представлениях о возникновении структурных перестроек в конденсированных средах вблизи точки плавления. Проведены оценки размеров кластерных структур фаз предплавления германия. Средний радиус кластеров германия в области предплавления составил $\sim 14-24$ Å. Установлена зависимость среднего радиуса кластеров, формирующихся в фазе предплавления германия, от кинетических режимов нагревания.

Ключевые слова: германий, предплавление, точка плавления, неравновесные термодинамические параметры, кластер.

EFFECT OF CLUSTER FORMATION NEAR GERMANIUM MELTING POINT

E. S. Mashkina, E. N. Bormontov

Abstract. The melting of condensed matters with different type of chemical bond are accompanied by formation of specific structured transient states. Transient states near the melting point have been possessed of temperature interval and characterized by system of kinetic thermodynamic parameters. In present work calculations of average size of germanium cluster structures, which are formed in transient premelting area, are carry out with using experimental thermodynamical parameters. Calculations of germanium cluster structures near the melting point are based on Khait and Smirnov-Berry approaches. These models have been relied on conception of joint processes, excited states and structures reconstruction in condensed matters near the melting point. The average cluster radii in germanium premelting phase are equal 14-24 Å. The dependence of average cluster radii in copper premelting phase has been established on heating kinetic conditions.

Keywords: germanium, premelting, melting point, nonequilibrium thermodynamic parameters, cluster.

ВВЕДЕНИЕ

Для получения наноструктурированных материалов как правило используются новые технологии, основанные на уникальности свойств материалов и систем. В качестве одной из важных проблем в области нанотехнологии выделяется изучение кинетики и термодинамики фазовых переходов в кристаллических и кластерных системах, т. е. переход от равновесных процессов к неравновесным (зависящим от градиентов температур, концентраций и внешних

полевых воздействий), от изолированных консервативных систем к открытым кооперативным [1].

При моделировании процесса плавления индивидуальных кластеров и кластерных систем методами молекулярной динамики выявлена определяющая роль коллективных процессов и динамический характер возбужденных состояний, образующихся в области фазовых переходов [2]. Кроме того, достаточно большое количество экспериментальных данных указывает на наличие особых областей вблизи температуры плавления T_m металлов, полупроводников и диэлектриков. Переходные области при плавлении связаны с аномалиями структурных, термодинамических, электрофизических, оптических, акустических свойств [3–5].

Ранее в наших работах [6, 7] было показано, что плавление различных материалов сопровождается возникновением динамических неравновесных фаз пред- и постплавления, существующих в определенном температурно-временном интервале.

Переходные области вблизи точки плавления характеризуется системой неравновесных термодинамических параметров (T'_{pre-m} , T''_{pre-m} — температуры начала и конца эффекта предплавления; δT_{pre-m} — температурный интервал эффекта предплавления; ΔQ_{pre-m} — теплота диссипации предплавления). Флуктуации выделяющегося тепла на этапах пред- и постплавления являются флуктуациями теплоты диссипации и представляют собой нелинейный броуновский шум [7]. Коррелированность флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении и их самоподобная структура косвенным образом свидетельствует о динамической перестройке вещества находящегося в возбужденном состоянии.

Цель данной работы — проведение расчетов кластерных структур, формирующихся в переходных областях вблизи точки плавления германия, на основе экспериментально определяемых термодинамических параметров предплавления.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования переходных процессов при плавлении германия был использован метод дифференциально-термического анализа (ДТА) [6], с чувствительностью по каналу “температура” 0.1 К и по каналу “разность температур” 0.01 К.

В эксперименте использовался элементарный полупроводник германий, не претерпевающий фазовых превращений до и после точки плавления. Изучение плавления проводилось в различных кинетических режимах ($v = 1, 5, 10$ К/мин) в эвакуированных кварцевых сосудах Степанова с использованием Pt-Pt/Rh (10%) термопар.

Кривые ДТА предплавления Ge в различных кинетических режимах представлены на рис. 1. Как видно переходные эффекты имеют экзотермический характер, выделение тепла происходит в виде флуктуационных импульсов с резкими границами начала и конца эффекта.

Количество теплоты, выделяемое в предплавлении, оценивалось относительно основного эффекта и определялось как модуль отношения площади предэффекта к площади основного эффекта плавления. Расчет площади пика ДТА предэффекта проводился методом трапеции. Затем площади приводились на единицу массы.

Как видно из приведенного рисунка, термодинамические параметры предплавления Ge кинетически зависимы и каждой скорости нагревания соответствуют свои значения неравновесных термодинамических параметров. Характерные значения неравновесных параметров: средний температурный интервал эффекта предплавления $\delta T_{pre-m} = 30 - 60$ К, теплота диссипации предплавления $\Delta Q_{pre-m} = 0.07 - 0.15 \Delta H_m$.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР

В качестве основы для расчета параметров кластерной структуры переходных состояний предплавления Ge используем систему неравновесных параметров, определенную методом

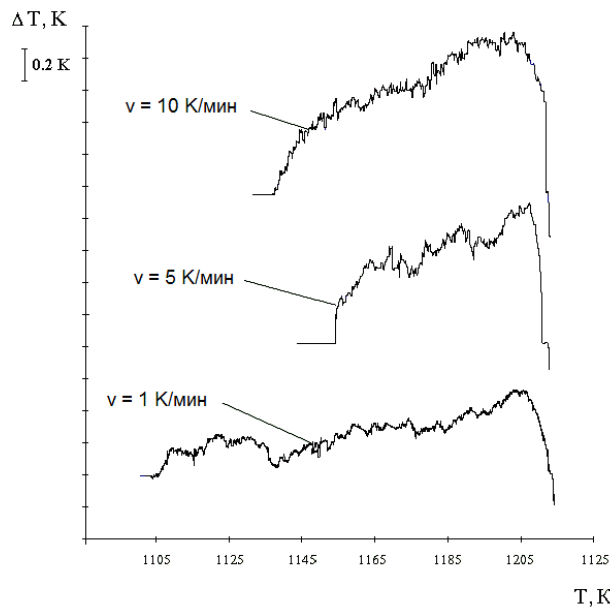


Рис. 1. Кривые ДТА предплавления Ge в различных кинетических режимах

ДТА.

Первоначально будем использовать подход, основанный на приближении Хайта [8] и развитый нами в [7]. Этот подход развивает теорию Френкеля о кооперативных процессах в предплавлении и рассматривает образование возбужденных коррелированных состояний, связанное со структурными перестройками в конденсированных средах вблизи точки плавления.

В области предплавления возникающие в фоновой подсистеме кристалла корреляции приводят к кооперативному образованию кластерных структур. Однако, этого не достаточно для осуществления фазового перехода твердое тело – жидкость. Следует учитывать наличие дефектов при возрастании температуры. В объеме кристалла с сильными смещениями атомов из узлов кристаллической решетки существуют атом-вакансионные состояния. В нашем случае атом-вакансионные состояния образуются в результате теплового воздействия. Концентрация вакансий при низких температурах мала и их вклад в термодинамические свойства системы не значителен. С увеличением температуры концентрация вакансий резко возрастает, они начинают вносить существенный вклад в возбуждение системы и формировать межкластерную границу. В этом случае температура начала предплавления T'_{pre-m} будет соответствовать критической концентрации вакансий, что способствует нарушению кристаллического порядка и образованию кластерной структуры. Таким образом, вблизи точки плавления возникают коррелированные переходные состояния нанометровых размеров с характеристической длиной корреляции A_i .

Средний размер кластерных структур, формирующихся в фазе предплавления, оценивается через корреляционную длину A_i [7]:

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{(T'_{pre-m})^2}{\delta T_{pre-m}^2 z (T'_{pre-m})}}, \quad (1)$$

$$r = A_i \cdot a.$$

где T'_{pre-m} — температура начала эффекта предплавления, δT_{pre-m} — температурный интервал предплавления, $z(T'_{pre-m})$ — теплоемкость на одну степень свободы, r — радиус кластера, a — параметр решетки.

Данные расчетов корреляционных длин и радиусов кластеров переходных процессов предплавления Ge в различных кинетических режимах приведены в табл. 1. Видно, что зависимость параметров кластерных систем предпереходных фаз от скорости нагревания имеет немонотонный характер. Так при уменьшении скорости нагревания от 5 К/мин до 1 К/мин происходит ослабление корреляций в системе, а соответственно уменьшение размеров кластеров. С другой стороны, увеличение скорости нагревания от 5 К/мин до 10 К/мин также приводит к ослаблению корреляций в системе и уменьшению параметров кластеров.

Таблица 1. *Параметры кластерной структуры фаз предплавления Ge (модель Хайта).*

v , К/мин	T'_{pre-m} , К	δT_{pre-m} , К	A_i	r , Å
1	1101.7	108.3	2.5	14.2
5	1157.9	48.2	4.3	24.5
10	1139.4	64.9	3.5	20.1

Отметим, что в приближении, основанном на модели Хайта, не учитываются энергетические характеристики переходных процессов, но приведенные данные по расчету кластерных фаз предплавления Ge являются принципиальными, т.к. позволяют определить структурные параметры особых фазовых состояний вблизи точки плавления.

Энергетические параметры эффекта предплавления Ge (теплоту диссипации предпереходных процессов) мы будем учитывать, основываясь на кластерной модели Смирнова-Берри [9, 10]. Эта модель основана на кооперативных структурных изменениях перехода кристалл-расплав. Вблизи точки плавления в кристалле увеличиваются динамические и статические смещения атомов из узлов решетки и кристалл переходит в двухфазное состояние: в нем возникают области с высокой концентрацией дефектов структуры, чередующиеся с областями малоискаженной кристаллической фазы [9]. Кристалл переходит в более энергетически выгодное кластерное состояние, представляющее на макроуровне когерентную структуру. После образования кластеризованной структуры взаимодействия в кристалле определяются преимущественно межкластерным уровнем, а динамика поведения атомов внутри кластера носит когерентный характер [9].

Согласно [10] при анализе свойств связанной системы атомов (кластеров) удобно учитывать только взаимодействие между ближайшими соседями. И взаимодействие между двумя атомами в такой системе не зависит от взаимодействия этих атомов с другими соседями (короткодействующее взаимодействие). В рассматриваемой системе расстояние между ближайшими соседями строго фиксировано, т.о. образуемая структура является структурой с плотной упаковкой. Такая структура реализуется в высокосимметричных кристаллах с кубической и гексагональной решеткой.

В этом случае полная энергия кластера зависит от термодинамических и структурных параметров системы [10]:

$$\epsilon_n = \Delta N n - (4\pi r^2 \Delta N / 3a^2), \quad (2)$$

где n — число атомов в кластере, r — радиус кластера, ΔN — теплота перехода, a — параметр решетки.

Количество атомов в кластере в плотноупакованных структурах связано с радиусом кластера следующим соотношением [10]:

$$n = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} \left(\frac{r}{a}\right)^2. \quad (3)$$

Радиус кластера в плотноупакованных структурах определяется как

$$r = \sqrt{\frac{3n}{4\pi\sqrt{2}}} \cdot a. \quad (4)$$

Энергию связи n -ой частицы (производная от полной энергии кластера по числу частиц) находим из (3) и (2):

$$\Delta\varepsilon_n = \Delta H \cdot \left(1 - 0.85n^{-1/3}\right), \quad n \gg 1 \quad (5)$$

Поверхностная энергия кластера, которая тратится на образование кластерной фазы при распаде системы на части, имеет вид [9]:

$$\varepsilon_{\text{sur}} = \gamma\Delta Hn^{2/3}, \quad (6)$$

где γ — коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры. Для кубических кристаллов $\gamma \approx 1.5$.

При присоединении к кластеру частицы происходит увеличение поверхностной энергии на величину

$$D = \gamma\Delta H - \Delta\varepsilon_n. \quad (7)$$

На основании этих модельных представлений, используя теплоту диссипации предплавления Ge, можно определить энергетические параметры кластера и его размеры. Если удельная площадь внутренней поверхности достаточно высока, то это говорит о высокой удельной поверхностной энергии кластера. Перераспределение поверхностной энергии в тепловую происходит при сокращении удельной площади внутренней поверхности. На этапе предплавления имеется аналогичная ситуация: при достижении критической точки T'_{pre-m} происходит скачкообразное выделение избыточной энергии.

Таким образом, теплота диссипации эффекта предплавления (ΔQ_{pre-m}) выбирается в качестве теплоты перехода ΔH . Соответственно уравнения (4) и (6) перепишем в следующем виде

$$\Delta\varepsilon_n = \Delta Q_{pre-m} \cdot \left(1 - 0.85n^{-1/3}\right), \quad n \gg 1, \quad (8)$$

$$D = \gamma\Delta Q_{pre-m} - \Delta\varepsilon_n. \quad (9)$$

Количество атомов n в кластерах определяется графически по пересечению кривых $\Delta\varepsilon_n(n)$ и $D(n)$ — уравнения (8) и (9) соответственно.

На рис. 2 представлены зависимости $\Delta\varepsilon_n$ и $D(n)$ для кластерных систем фазы предплавления Ge при скорости нагревания $v = 5$ К/мин.

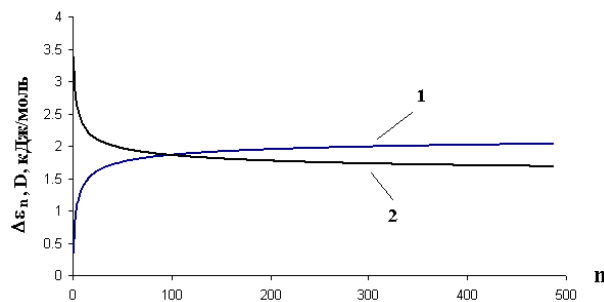


Рис. 2. Рассчитанные зависимости энергии связи в кластере $\Delta\varepsilon_n$ (кривая 1) и приращения поверхностной энергии кластера D (кривая 2) от числа атомов n в кластере фазы предплавления Ge.

Соотношение (4) связывает размер кластера с числом частиц в нем. Таким образом, средние радиусы кластеров, образующиеся в предплавлении Ge, рассчитываются при определенных ранее значениях n .

В табл. 2 приведены результаты расчетов кластерных систем предплавления Ge по модели Смирнова-Берри.

Таблица 2. Параметры кластерной структуры фаз предплавления Ge (модель Смирнова-Берри).

v , К/мин	ΔQ_{pre-m} , кДж/моль	n	r , Å
1	1.84	72	16.3
5	2.37	95	22.6
10	4.1	86	19.7

Получено хорошее согласие с приближением Хайта (Табл. 1). Как и для приближения Хайта, зависимость среднего радиуса кластеров, образующихся в области предплавления Ge в различных кинетических режимах нагревания, носит немонотонный характер. Наибольшее значение среднего размера кластера получается при скорости нагревания 5 К/мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наши экспериментальные результаты по исследованию плавления Ge показывают, что в различных кинетических режимах возникает множество нестационарных состояний предплавления с четкими фиксированными значениями параметров областей существования. Такие состояния соответствуют нелинейным динамическим процессам и по сумме отличительных признаков – экзотермичность, флуктуационность, скачкообразность, необратимость – могут быть классифицированы как неравновесные кинетические фазовые переходы. Неравновесные фазовые переходы характеризуются протеканием диссипативных процессов. Возникновение диссипативных структур и диссипативных процессов предполагает одним из основных условий открытость и неравновесность. В нашем случае неравновесность является следствием ангармонизма кристаллической решетки на этапе предплавления за счет резкого увеличения концентрации точечных дефектов. Открытость понимается в более широком смысле не только как приток энергии извне, но и как возникновение корреляций в фононной подсистеме в условиях существенного возрастания ангармонизма кристаллической решетки.

Неравновесные термодинамические параметры эффекта предплавления могут служить основой для расчета кластерных структур переходных фаз вблизи T_m . В связи с этим созданы предпосылки для разработки технологии получения динамических наноструктурированных систем. Управление образованием кластерных структур переходных процессов при плавлении может проводиться изменением кинетических режимов нагревания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис, Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. — М. : Мир, 1990. — 344 с.
2. Gomez, L. Monte Carlo simulation of the role of defects as a melting mechanism / L. Gomez, A. Dobry, H. T. Diep // Phys. Rev. B. — 2001. — V. 63, № 22. — P.224103/1–224103/6.
3. Майборода, В. П. Спонтанное фрагментирование металлов в области фазовых превращений / В. П. Майборода, А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий // Успехи физики металлов. — 2003. — Т. 4, № 3. — С. 123–233.
4. Загуренко, Т. Г. Использование системы металл-диэлектрик-металл для изучения структурных переходов в металлах / Т. Г. Загуренко, В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов // ЖТФ. — 2001. — Т. 71, № 8. — С. 27–32.
5. Глазов, В. М. Современное развитие исследований эффекта послеплавления в расплавах полупроводников / В. М. Глазов // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32, № 11. — С. 1287–1305.
6. Bityutskaya, L. A. System of kinetic parameters of the transition processes under melting of crystalline substances / L. A. Bityutskaya, E. S. Mashkina // Phase Transition. — 2000. — V. 71.

— Р. 317–330.

7. Машкина, Е. С. Анализ устойчивости и адаптивности структурированных переходных фаз при плавлении германия / Е. С. Машкина, М. В. Гречкина // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. — Т. 15, № 1. — С. 28–33.

8. Khait, Yu. L. Calculation of the narrow temperature interval of premelting phenomena / Yu. L. Khait // Phys. Stat. Sol. (b). — 1985. — V. 131. — P. K19–K22.

9. Берри, Р. С. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов / Р. С. Берри, Б. М. Смирнов // УФН. — 2005. — Т. 175, № 4. — С. 367–411.

10. Смирнов, Б. М. Плавление кластеров с парным взаимодействием атомов / Б. М. Смирнов // УФН. — 1994. — Т. 164, № 11. — С. 1165–1184.

REFERENCES

1. Nikolis G., Prigogine I. Exploring Complexity. [Nikolis G., Prigogine I. Poznanie slozhnogo]. Moscow: Mir, 1990, 344 p.

2. Gomez L., Dobry A., Diep H.T. Monte Carlo simulation of the role of defects as a melting mechanism. Phys. Rev. B, 2001, vol. 63, no. 22, pp. 224103/1–224103/6.

3. Maiboroda V.P., Shpak A.P., Kunitski Yu.A. Spontaneous Fragmentation of Metals in Range of Phase Transformations. [Maiboroda V.P., Shpak A.P., Kunitski Yu.A. Spontannoe fragmentirovanie metallov v oblasti fazovykh prevrasheniy]. *Uspekhi fiziki metallov — Progress in Physics of Metals*, 2003, vol. 4, no. 3, pp. 123–133.

4. Zagurenko T.G., Kornilov V.M., Lachinov A.N. Application of metal-isolator-metal system for investigation of structural transition in metals. [Zagurenko T.G., Kornilov V.M., Lachinov A.N. Ispol'zovanie sistemy metall-dielektrik-metall: rol' granichnykh uslovii]. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki — Technical Physics*, 2001, vol. 71, no. 8, pp. 27–32.

5. Glazov V.M. Modern progress in investigation postmelting effect at semiconductor melts. [Glazov V.M. Sovremennoe razvitie issledovaniya efekta posleplavlenniya v rasplavakh poluprovodnikov]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic Materials*, 1996, vol. 32, no. 11, pp. 1287–1305.

6. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. System of kinetic parameters of the transition processes under melting of crystalline substances. *Phase Transition*, 2000, vol. 71, pp. 317–330.

7. Mashkina E.S., Grechkina M.V. Steadiness and adaptability analysis of structured transient phases during melting of germanium. [Mashkina E.S., Grechkina M.V. Analiz ustoichivosti i adaptivnosti strukturirovannykh perehodnykh faz pri plavlenii germaniya]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy — Condensed matter and interphases*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 28–33.

8. Khait Yu.L. Calculation of the narrow temperature interval of premelting phenomena. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, pp. K19–K22.

9. Berry R.S., Smirnov B.M. Phase transitions and adjacent phenomena in simple atomic systems. [Berry R.S., Smirnov B.M. Fazovye perehody i soputstvuyushie yavleniya v proshlykh sistemah svyazannykh atomov]. *Uspekhi fizicheskikh nauk — Physics — Uspekhi*, 2005, vol. 48, pp. 345–388.

10. Smirnov B.M. Melting of clusters with pair interaction of atoms. [Smirnov B.M. Plavlenniyе klasterov s parnym vazaimodeistviem atomov]. *Uspekhi fizicheskikh nauk — Physics — Uspekhi*, 1994, vol. 37, pp. 1079–1096.

Машкина Екатерина Сергеевна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
E-mail: me22-1@phys.vsu.ru
Тел.: +7(473)220-86-33

Ekaterina S. Mashkina, Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor of Semiconductor Physics department, Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: me22-1@phys.vsu.ru
Tel.: +7(473)220-86-33

Бормонтов Евгений Николаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
E-mail: bormontov@phys.vsu.ru
Тел.: +7(473)220-86-33

Evgeny N. Bormontov, Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of Semiconductor Physics department, Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: bormontov@phys.vsu.ru
Tel.: +7(473)220-86-33