

УДК 536.245: 539.2 + 548.51

## ОЖИДАЕМОЕ И РЕАЛЬНОЕ ПРЕДЕЛЬНОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13  
kidyarov@isp.nsc.ru*

Построены множества ожидаемых и реальных относительных предельных переохлаждений расплавов элементов в функции температуры плавления веществ ( $\Delta T_m/T_m = F(T_m)$ ). Показано, что гипотеза «адиабатической нуклеации» частично правильно предсказывает предельные переохлаждения для гомогенной нуклеации расплавов металлов, но не вполне приемлема для описания кристаллизации расплавов полуметаллов и полупроводников с ковалентными химическими связями. Для последних веществ оценки ожидаемого переохлаждения ( $\Delta T_p/T_m$ ) значительно завышены, так что температура начала кристаллизации оказывается ниже температуры стеклования. Это возможно обусловлено двух-стадийным механизмом нуклеации расплавов неметаллов, протекающим через кратковременную стадию «образования-взаимопревращения» иных метастабильных фаз.

### Постановка задачи

Начальные стадии образования кристаллов из жидкой фазы протекают в области нано - размеров новой фазы, и являются сложным нестационарным процессом «роста-распада» возникающих до-зародышей от исходных кластеров до устойчивого кристаллического зародыша [1]. Механизм процесса зависит как от химической природы жидкой и твердой фазы, так и от структурно-физических свойств образующихся кристалликов [1-2]. Определенные особенности тех или иных таксонов веществ, и задаваемые параметры процесса обязательно отражаются на результатах процесса. Поэтому сопоставление ожидаемых и реальных предельных переохлаждений расплавов элементов является необходимым первым этапом в проверке создаваемых моделей о механизме кристаллогенезиса. Ранее нами была проведена систематизация данных по основным параметрам, определяющим характеристики процессов «плавления (растворения) - кристаллизации»: температуре ( $T_m$ ), теплоте плавления ( $\Delta H_m$ ) и предельному относительному переохлаждению расплавов (растворов) элементарных и простых веществ ( $\Delta T_m/T_m$ ) с учетом структуры жидкости и образующейся твердой фазы [2-4]. Здесь мы сопоставим выводы этих работ с еще более ранней работой известных авторов по оценке возможного максимально достижимого переохлаждения

на примере расплавов элементарных веществ [5]. В этой работе выдвинута гипотеза, что предельно возможное переохлаждение при гомогенной нуклеации расплавов  $\Delta T_m = (T_m - T_n)$  достигается при температуре  $T_n$ , при которой теплота плавления  $\Delta H_m$  равна теплу, выделяемому при охлаждении твердой фазы от  $T_m$  до  $T_n$  (гипотеза «адиабатической» нуклеации). Отсюда согласно справочным данным [6-7] были вычислены величины «возможного максимально достижимого относительного переохлаждения»  $\Delta T_p / T_m = \Delta H_m / (C_p \cdot T_m)$  для 22 металлов и полуметаллов, где  $C_p$  – теплоемкость твердой фазы в точке плавления.

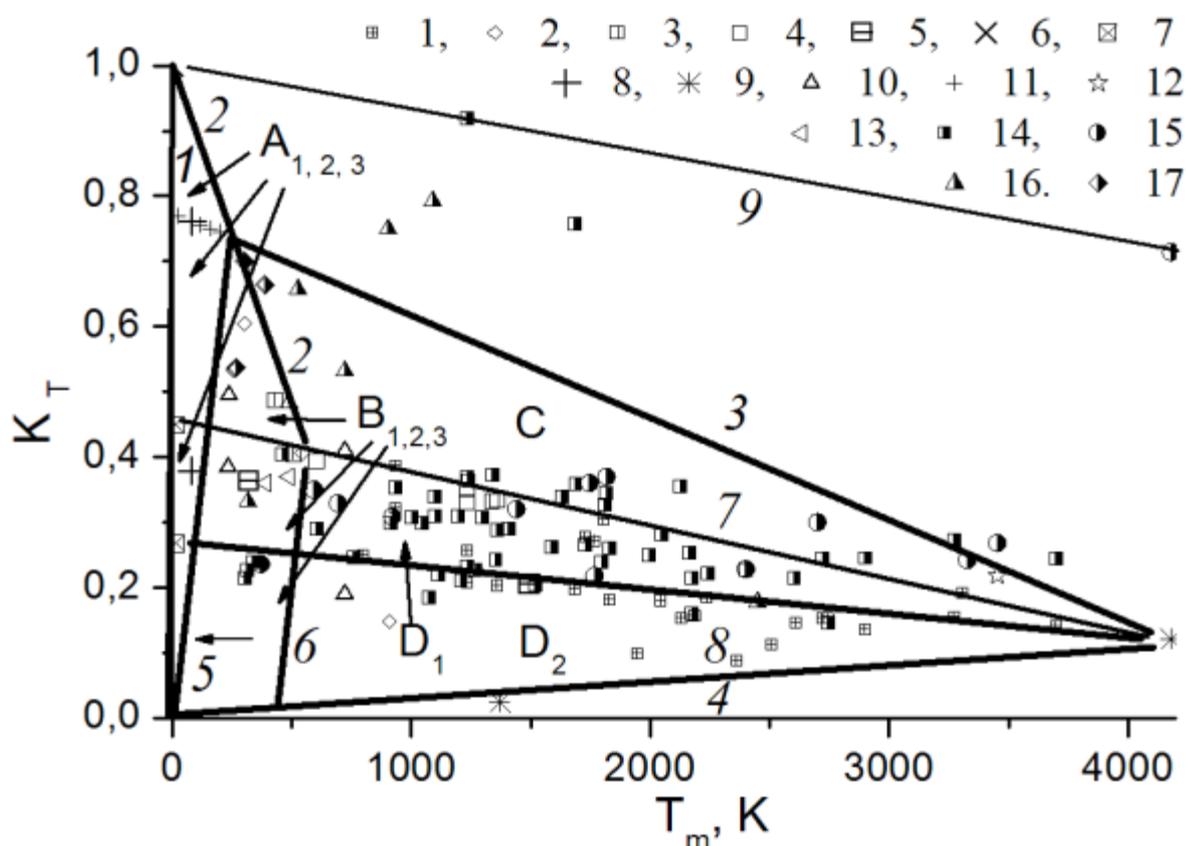


Рис. 1. Относительное переохлаждение расплавов элементов  $K_T = (\Delta T_m / T_m)$  при различных температурах плавления веществ ( $T_m$ ). Символы 1-17 относятся к кристаллам, имеющим следующие структуры: 1, 14 -  $O_h$ , 2, 16 -  $R3m$ ,  $R3\bar{m}$ ,  $P3_121$ ; 3, 17 -  $Cmc2_1$ ,  $Cmcm$ ; 4 -  $\Gamma4/mmm$ ,  $\Gamma4/amd$ ; 5 - нано-островковые пленки металлов кубической структуры,  $O_h$ ; 6 - гелий,  $O_h$ ; 7 - P, Mn,  $I4\bar{3}m$ ; 8- водород,  $O_h$ ; 9 – Ag,  $O_h$ ; 10 – другие инертные газы,  $O_h$ ; 11- углерод; 12 - рений,  $P/6_3mmc$ ; 13 - сера,  $P/2_1c$ , селен,  $P/2_1a$ .

Используя график реальных предельных относительных переохлаждений расплавов более 40 элементов (точки 1-13) [4], мы добавили в него вычисленные нами по данным [8-10] оценки ожидаемых относительных переохлаждений « $\Delta T_p/T_m$ » для более 70 кубических, гексагональных, тригональных и ромбических кристаллов элементов, точки 14-17 соответственно (рис. 1).

Здесь множество реальных значений  $\Delta T_m/T_m$  для расплавов элементов ограничено вогнуто-выпуклым четырехугольником со сторонами 1-2-3-4. Описание таксономии реального множества  $\sim 40$  значений  $\{K_T - T_m\}$  приведено в работе [4]. Здесь наиболее существенен факт нечеткой зависимости  $\Delta T_m/T_m = F(T_m)$ , так что низкокипящие газы, и легкоплавкие вещества имеет большой разброс значений  $\Delta T_m/T_m$ , однако в среднем с возрастанием  $T_m$  реальные относительные величины  $\Delta T_m/T_m$  убывают до предельного значения  $\Delta T_m/T_m = 0.125$  для графита. Проведена четкая таксономия множества  $\{K_T - T_m\}$  на класс легкокипящих жидкостей (область  $A_{1,2,3}$ ), легкоплавких (область  $B_{1,2,3}$ ) и тугоплавких расплавов (область  $C$  и  $D_{1,2}$ ).

Видно, что полученные согласно гипотезе [5] оценки « $\Delta T_p/T_m$ » как правило лежат выше точек реального множества  $\{K_T - T_m\}$ . Прежде всего, это относится к элементам, имеющим ковалентные связи и полуметаллам: тригональным кристаллам сурьмы и мышьяка, кубическим кристаллам германия и кремния, гексагональному графиту. На рис.1 точки для перечисленных элементов лежат между линиями 3 и 9, то - есть вне четырехугольника 1-2-3-4, включающего точки реального множества  $\{K_T - T_m\}$ . Кроме того, чуть выше линии 3 лежат точки для тугоплавких металлов: кубических осмия и вольфрама, и гексагонального рения. Это возможно связано с неточными термодинамическими данными для этих элементов. Однако другие точки (14-17) для вычисленных оценок « $\Delta T_p/T_m$ » лежат внутри четырехугольника 1-2-3-4 в основном выше реальных значений  $K_T = (\Delta T_m/T_m)$ . Это достаточно хорошо видно на рис.1, поскольку точки для « $\Delta T_p/T_m$ » на графике обозначены полутемными символами, в то время как реальные значения  $\Delta T_m/T_m$  обозначены пустыми символами. Несмотря на превышение величин « $\Delta T_p/T_m$ » над реальными значениями эти оценки во многих случаях близки к реальным, и в ряде случаев располагаются в тех же выделенных таксонах, либо на один таксон выше, чем реальные значения  $\Delta T_m/T_m$  (рис.1).

## Обсуждение результатов и заключение

Известно, что область температур от 0 до  $T_m$  разбивается для каждого вещества на три характерные области (в градусах Кельвина, или в долях,  $T/T_m$ ). 1) Область от 0К до температуры стеклования вещества,  $T_g$ . 2) От  $T_g$  до максимума температуры гомогенной нуклеации в расплавах этих веществ,  $T_n$  (область «no man's land») [11]. 3) От  $T_n$  до  $T_m$ . При этом часто используемое масштабирование температуры веществ относительно температуры плавления необходимо в дальнейшем при установлении специфики протекания тех или иных физико-химических процессов в указанных интервалах температур [3-4, 12]. При недостатке данных по величинам  $\Delta T_m/T_m$  полученные оценки « $\Delta T_p/T_m$ » полезны для выяснения причин их превышения над реальными данными.

На наш взгляд это обусловлено известной асимметрией процессов «плавления-кристаллизации»: плавятся кристаллы не тех структурных классов, которые образуются в начальной стадии кристаллогенезиса [1]. Например, плавятся кубические кристаллы германия и кремния, в то время как на первой стадии из расплава образуются металлические германий и кремний с вероятной ромбической или иной структурой. Это явление уже наблюдалось для простых полупроводниковых соединений: антимонида индия и теллура [13-14]. Соответственно, на графике  $\{\Delta H_m - T_m\}$  ковалентные элементы образуют отдельную полосу, лежащую выше основной полосы металлических элементов [3].

Основным недостатком «адиабатической» гипотезы является неверное предсказание температур начала кристаллизации ( $T_p$ ) полуметаллов и элементов с ковалентными химическими связями. Эти температуры ( $T_p$ ) оказываются ниже температур стеклообразования ( $T_g$ ) указанных веществ, что в принципе невозможно. Это относится к точкам для *Sb*, *As*, *Ge*, *Si*, для которых  $T_g$  лежит выше оценок  $T_p$  [15].

Более детальный анализ достижимого переохлаждения требует учета температурной зависимости работы образования критического зародыша, зависящей от разности свободных энергий жидкой и твердой фазы,  $\Delta\varphi(T)$ . В зависимости от переохлаждения расплава более точное приближение величины  $\Delta\varphi(T)$  имеет вид [16]:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(T) = & (\Delta H_m \cdot \Delta T_m)/T_m + (\Delta T_m)^2 \cdot (C_p^T - C_p^{жк})/2T_m - \\ & - (\Delta T_m)^3 \cdot (\partial C_p^T/\partial T - \partial C_p^{жк}/\partial T)/6T_m \end{aligned} \quad (1)$$

Таким образом, в число многих факторов, предопределяющих реальное значение « $\Delta T_m / T_m$ » входят различные свойства как жидкой, так и твердой фазы, и точный вид взаимозависимости всех требуемых для расчетов величин не известен [16-18]. Отметим также, что величина теплоемкости переохлажденной жидкой фазы  $C_p^{жс}$ , также как перегретой аморфной фазы, в области глубоких переохлаждений в принципе в настоящее время не измеримы [6, 11, 16]. Поэтому проведенный феноменологический анализ, оценка и сопоставление кристаллизационных свойств различных таксонов расплавов элементов и других веществ являются полезными в изучении и уточнении механизмов процессов «плавления – кристаллизации».

### Библиографический список

1. Кидяров, Б.И. Механизм и кинетика постадийного образования зародышей кристаллов из жидкой фазы. / Б.И. Кидяров // «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Межевз. сб. науч. тр. / Общ. ред. В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Твер. Гос. Ун-т, 2009. – Вып. 1. – С. 58-64.
2. Kidyarov, B.I. Structural physical regularities of the mechanism and kinetics of formation of the piezoelectric and ferroelectric crystals from a liquid phase / B.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V. 51. – № 7. – P. 1357-1360.
3. Кидяров, Б.И. Систематизация элементарных веществ по данным об их «температуре - теплоте» плавления. / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 41-44.
4. Кидяров, Б.И. Систематизация и таксономия элементов по данным о «переохлаждении их расплавов - температуре плавления». / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С. 128-131.
5. Крестовников, А.Н. Некоторые физико-химические особенности поверхностных явлений в расплавах при высоких температурах / А.Н. Крестовников, К.М. Розин, В.Н. Вигдорович / «Поверхностные явления в металлургических процессах». Сб. науч. тр. Металлургиздат. – 1963. – С. 53-60.
6. Hollomon, H., Turnbull D. Homogeneous nucleation / H.Hollomon, D.Turnbull. // Progress in Metal Physics. – London, 1953. – P. 109-142.
7. Брицке, Э.В. Термические константы неорганических веществ./ Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский и др. Изд-во АН СССР. 1949. – 1011 с.
8. Верятин, У.Д. Термодинамические свойства веществ. Справочник. / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозин, И В. Коробов. под ред. А.П. Зефинова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с
9. Глазов, В.М. Фазовые диаграммы для простых веществ / В.М. Глазов, В.Б. Лазарев В.В. Жаров / Отв. ред. чл.- корр. АН СССР Я.И. Герасимов. – М.: Наука, 1980. – 270 с.
10. Эмсли, Джон. Элементы. 2-е изд./ Джон Эмсли. – М.: Изд-во Мир, 1993. – 257 с.
11. Moore, E.V. Ice crystallization in water's "no-man's land". / E.V. Moore, V. Molinenko // J. Chem. Phys. – 2010. – V.132. – P. 244504-244513.
12. Скрипов, В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзуллин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.

13. *Васин, О.И.* Особенности кинетики фазовых превращений, структура и свойства метастабильных фаз в импульсно-конденсированных пленках системы индий-сурьма: автореферат дисс. к.ф.-м.наук: 01.04.07 / Васин О.И. – Новосибирск, ИФП СО АН СССР, 1982. – 18 с.
14. *Кидяров, Б.И.* Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа / Б.И. Кидяров, И.В. Николаев, А.П. Кожаро // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2005. – Т.2. – № 2. – С.70-73.
15. *Кидяров, Б.И.* Систематизация и таксономия веществ по данным об их «температуре плавления и стеклообразования» / Б.И. Кидяров // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2010. – № 1. – С.48-51.
16. *Мирошниченко, И.С.* Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: *Металлургия.* 1982. – 168 с.
17. *Таран, Ю.Н.* Структура эвтектических сплавов / Ю.Н.Таран, В.И Мазур. – М.: *Металлургия.* – 1978. – 312 с.
18. *Скрипов, В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: *Наука.* 1984. – 232 с.