

05;03

©1995

## КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРЕД- И ПОСТПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ГЕРМАНИЯ

*Л.А.Битюцкая, Е.С.Машкина*

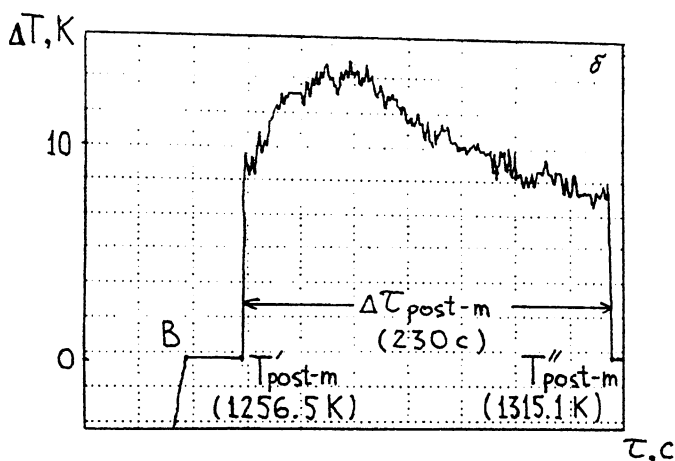
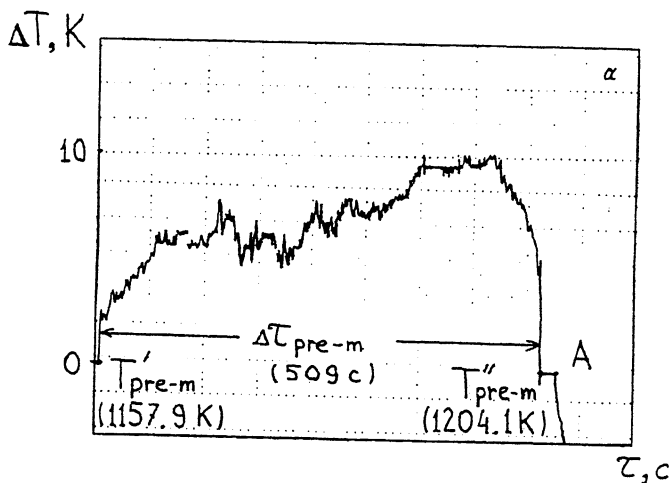
На существование переходной области при плавлении — предплавления как ионных соединений, так и полупроводников было указано в работах [1,2] и др. В результате рентгеноструктурных и акустических исследований структурных изменений при нагреве расплавов полупроводников убедительно показано наличие постплавления [3,4]. Таллон [5] дает обобщенную теоретическую модель плавления, рассматривая этот процесс как серию катастроф стабильности. Однако сведения о термодинамических условиях проявления переходных областей и их протяженности достаточно неопределенны.

В настоящей работе представлены результаты прецизионных термографических исследований эффектов пред- и постплавления германия, позволяющие ввести и оценить термодинамические параметры этих процессов.

Исследования проводились на автоматизированной системе дифференциально-термического анализа (АС ДТА) [6], имеющей чувствительность по температуре 0.1 К и по разности температур 0.01 К и позволяющей фиксировать низкочастотные колебания (0.01–10 Гц). В качестве датчика использовались Pt/PtRh термодпары. Термографирование проводилось в графитизированных эвакуированных кварцевых сосудах Степанова при скоростях нагревания 5 и 10 К/мин.

Ge был выбран как модельный материал, являющийся элементарным изотропным полупроводником с ярко выраженным характером ковалентной связи, кристаллизующийся в решетке типа алмаза, “рыхлая” упаковка атомов в которой обусловлена наличием тетраэдрически направленных  $sp^3$ -гибридных связей, с достаточно хорошо изученным процессом плавления [7].

В результате многочисленных и многократных экспериментов по термографированию на АС ДТА выявлен многостадийный процесс плавления германия: предплавление, плавление, постплавление. В отличие от основного эндотермического изотермического эффекта плавления эффек-



**Рис. 1.** Кривые ДТА переходных состояний при плавлении Ge (скорость нагревания 5 К/мин): а — предплавление (масштаб по  $\tau_1$ : 61.5 с); б — постплавление (масштаб по  $\tau_1$ : 31.5 с).  $T'_{pre-m}$ ,  $T''_{pre-m}$  — температуры начала и конца эффекта предплавления;  $T'_{post-m}$ ,  $T''_{post-m}$  — температуры начала и конца эффекта постплавления;  $\Delta\tau_{pre-m}$ ,  $\Delta\tau_{post-m}$  — длительности тепловых импульсов эффектов пред- и постплавления;  $T^*$  — температура изотермической выдержки; А, В — точки начала и конца плавления.

ты пред- и постплавления — экзотермические и неизотермические, имеют вид “прямоугольного” импульса с ярко выраженными резкими фронтами начала и конца эффекта, разделенного с основным эффектом в времени и тем-

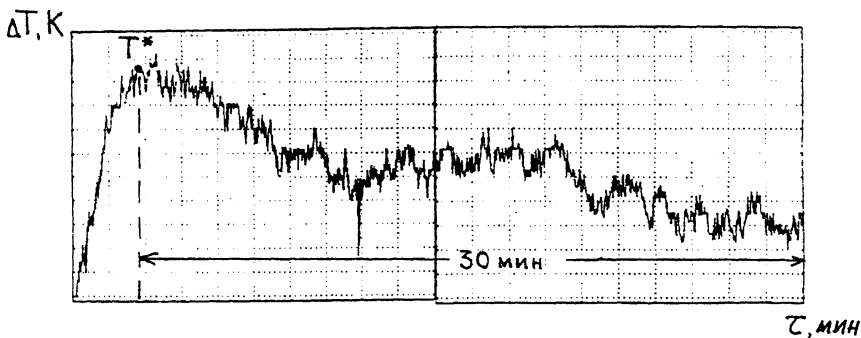


Рис. 2. Изотерма кривой ДТА предплавления Ge ( $T^* = 1170$  К, время выдержки 30 мин).

пературе (рис. 1, а, б). На экзотермиках всегда наблюдаются мелкомасштабные низкочастотные флуктуации с частотами в интервале 0.05–0.35 Гц. При заданной скорости нагревания пред- и постэффекты имеют определенный температурно-временной интервал. Возбужденное состояние при протекании предэффектов сохраняется при фиксированной температуре достаточно долго с некоторым понижением амплитуды теплового импульса. В наших опытах выдержки проводились до 30 мин (рис. 2).

Кривые кристаллизации имеют качественно другое проявление, поэтому наблюдаемые пред- и постэффекты можно считать необратимыми.

Относительный вклад количества теплоты, выделяемого при пред- и постплавлении, оценен через модуль отношения площадей пред- и постэффекта  $P_1$  и  $P_3$  к основному эффекту плавления  $P_2$ . Площади эффектов вычислялись методом Симпсона и приводились на единицу массы. Сравнение вводимых относительных величин для разных навесок и скоростей нагревания показало, что выделяемая теплота эффекта предплавления всегда больше выделяемой теплоты эффекта постплавления.

Ско- рость нагре- вания, К/мин	Предплавление				Постплавление			
	$T'$ pre-m, К	$T''$ pre-m, К	$\Delta\tau$ pre-m, с	$P_1/P_2$ , отн.ед.	$T'$ post-m, К	$T''$ post-m, К	$\Delta\tau$ post-m, с	$P_3/P_2$ , отн.ед.
5	1157.9	1204.1	509	0.079	1256.5	1315.1	230	0.063
10	1139.4	1204.3	436	0.15	1248.9	1318.0	212	0.051

В таблице приведены параметры пред- и пост- эффектов для Ge при различных скоростях нагревания. Как видно из таблицы, скорость нагревания не изменяет характер процессов, но приводит к изменению кинетики энерговыделения.

Таким образом, в результате термографических исследований Ge выявлены следующие отличительные признаки пред- и постпереходных состояний при плавлении полупроводников:

- экзотермический характер эффектов;
- скачкообразность начала и конца эффектов;
- низкочастотные флуктуации тепловых импульсов;
- стационарность;
- неравновесность и необратимость.

Совокупность перечисленных отличительных признаков позволяет рассматривать пред- и постплавление как кооперативные эффекты, в результате которых при достижении критической точки  $T'_{pre-m}$ ,  $T'_{post-m}$  происходит скачкообразное самопроизвольное изменение теплосодержания системы, поддерживаемое в течение определенного температурно-временного интервала. Можно предположить, что при этом происходит структурная перестройка кристалла и расплава.

#### Список литературы

- [1] Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
- [2] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975. 592 с.
- [3] Регель А.Р., Глазов В.М., Ким С.Г. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 1353-1374.
- [4] Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
- [5] Tallon J.L. // Nature. 1989. V. 341. N 6250. P. 658-660.
- [6] Витюцкая Л.А., Китин Д.В., Хухрянский М.Ю., Быкадорова Г.В. // Заводская лаборатория. 1990. № 4. С. 53-56.
- [7] Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М., 1967. 244 с.

Воронежский  
государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
28 марта 1995 г.