

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ (СВЯЗЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ФАЗАХ)

©2015 Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. Е. Шрамченко

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 09.03.2015 г.

Обзор часть II

Аннотация. Во второй части обзора рассматриваются различные аспекты разработанного механизма взаимодействия упорядоченных группировок атомов в расплаве основного компонента (матрицы) с атомами примеси, приводящего к образованию экстремумов на кривых состав — свойство. К их числу относятся: причины образования перегибов на кривых ликвидуса и солидуса в бинарных и тройных системах, природа явления, которое получило название «политропия примесей», а также выяснение природы формирования в ряде систем ретроградного солидуса. Таким образом, механизм процессов, протекающих в расплавах, распространяется на процессы в кристаллизующихся из этих расплавов твердых фаз.

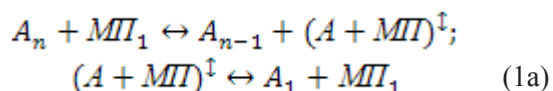
Ключевые слова: расплавы, твердые растворы, точечный дефект, вакансия, междоузельный атом, дефектообразование, малочастичные кластеры.

В работе [1] разработанный автором механизм образования экстремумов на кривых состав — свойство распространен на образование перегибов на кривых ликвидуса соответствующих фазовых диаграмм с участием модифицирующих примесей (МП). Несколько расширяя и модернизируя механизм взаимодействия МП с упорядоченными группировками атомов (УГА) в расплаве основного компонента системы, автор приводит следующие соображения.

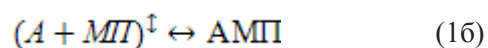
Время жизни УГА на несколько порядков больше трансляционного времени хаотически распределенных, параметры которых обозначены в дальнейшем индексом «1». Упорядоченные группировки атомов обладают большим набором электронных, колебательных и вращательных уровней, которые могут обмениваться энергией с другой реагирующей частицей, что увеличивает вероятность взаимодействия и скорость реакции. Эта особенность в совокупности с устойчивостью УГА и отсутствием в них МП способствует избирательному взаимодействию между ними. При взаимодействии

атома МП с одним из атомов УГА образуется активированный комплекс $(A + МП)^\ddagger$. Произошедшее при этом перераспределение электронов в УГА понизит их размер и устойчивость. Конечным продуктом реакции могут быть комплексы АМП или свободные атомы А и МП. Все зависит от энергии связи между атомами А и МП в расплаве, которая является функцией концентрации МП.

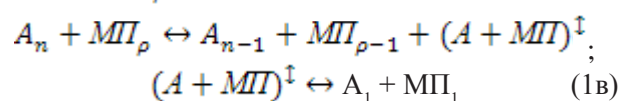
Реакцию взаимодействия УГА с атомами МП формально можно представить так:



или



Если атомы МП находятся в расплаве в виде молекул $МП_p$, то возможна реакция:



Из-за наличия в расплаве УГА молярная избыточная свободная энергия расплава $G^E \neq 0$ и меньше нуля (энергия связи между атомами в УГА больше, чем между атомами A_1). Свободная молярная энергия реакции (1а) и (1б) ΔG_p растет с концентрацией МП ($C_{МП}$) в расплаве, достигая максимума, а затем уменьшается [2]. Соответственно G_C^E , составляющей которой является свободная молярная энергия ΔG_p , будет меняться с $C_{МП}$ подобным образом. Вариации свободной молярной энергии расплава G в рассматриваемом интервале $C_{МП}$ будут определяться только членом G_C^E . Поэтому должна существовать такая концентрация атомов МП, при которой $\partial^2 G / \partial^2 C_{МП} = 0$. Эта концентрация обозначена как C_3 .

Далее автор использует корреляционную функцию концентрации:

$$S_{cc}(0) = RT(\partial^2 G / \partial C^2)_{p,T} \quad (2)$$

которая связана со структурным фактором $S(O, C, T)$ [3], определяемым из структурных исследований. Так как $\partial^2 G / \partial C_{МП}^2$ с $C_{МП}$ меняется не монотонно, то подобным образом будут меняться $S_{cc}(0)$, $S(O, C, T)$, ближний порядок и среднее координационное число в расплаве, т. е. в расплаве будут происходить структурные перестройки.

Известно, что вероятность концентрационных флуктуаций

$$P = A \cdot \exp\left(\frac{n(\Delta x)^2 \left(\frac{\partial G}{\partial C_{МП}^2}\right)}{RT}\right).$$

Так как $\partial^2 G / \partial C_{МП}^2$ меняется немонотонно, то вероятность концентрационных функций до $C_{МП} = C_3$ растет, а при больших $C_{МП}$ падает. Подобным образом меняются среднеквадратичные концентрационные флуктуации $(\overline{\Delta C})_{МП}^2 = RT/N \left(\partial^2 G / \partial C_{МП}^2\right)$. Увеличение $(\overline{\Delta C})^2$ и согласно [2] $S_{cc}(0)$ в жидкостях говорит о разупорядочении и ослаблении энергии связи между частицами. Физическая природа такой зависимости $(\overline{\Delta C})^2$ и $(\partial^2 G / \partial C_{МП}^2)$ обусловлена следующим. В результате протекания реакций (1а) — (1б) исходное структурное состояние на основе упорядоченных группировок атомов (A_n) по мере роста заменяется структурным состоянием на основе упорядоченных группировок АМП. Эти два типа расплавов отличаются составом наиболее вероятных концентрационных флуктуаций. Переход от одного сорта концентрационных флуктуаций к другому с изменением $C_{МП}$ должен осуществляться через расплав с наиболее развитыми $(\overline{\Delta C})^2$. У таких рас-

плавов равновероятны флуктуации типа A_n и АМП, а, следовательно, распределение частиц должно быть беспорядочным. Сами расплавы будут однородными с наибольшей концентрацией мономерных частиц.

Далее автор связывает процессы в расплаве с изменением формы линии ликвидуса в системе МП. Если в расплаве протекают реакции (1а) — (1б), то форма кривой ликвидуса должна претерпеть изменение. В результате дифференцирования известного уравнения линии ликвидуса бинарной системы относительно температуры плавления при $p = const$, получаем:

$$\frac{\partial T}{\partial C_{МП}} = \frac{\Delta H_{ли}/R}{(\Delta S_{ли}/R - \ln C_i'' - \ln \gamma_i'')^2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i''}{\partial C_{МП}''} + \frac{\partial \ln C_i''}{\partial C_{МП}''} \right).$$

Выражение в скобках равно $\partial \mu_i / \partial C_{МП}$ или

$$C_{МП} \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial C_{МП}^2}. \text{ Окончательно имеем}$$

$$\frac{\partial T}{\partial C_{МП}} = \frac{(\Delta H_{ли}/R^2 T) C_{МП}''}{(\Delta S_{ли}/R - \ln C_i'' - \ln \gamma_i'')^2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial C_{МП}^2} \right) \quad (3)$$

Из уравнений (2), (3) следует, что когда

$$\partial T / \partial C_{МП} = 0, \text{ функции } \frac{\partial^2 G}{\partial C_{МП}^2} \text{ и } S_{cc}(0) f(C_{МП}) \text{ име-}$$

ют экстремум, и наоборот. Следовательно, в этом случае в расплаве происходит структурное превращение. Соответственно, точке перегиба на кривой ликвидуса должен отвечать экстремум на изотерме состав — свойство. Эксперимент подтвердил данный вывод.

На рис. 1 показано, что на кривой ликвидус тройной системы Si-Au-Sb в исследуемом интервале концентрации сурьмы ($0 \div 1 \text{ мас. \%}$) обнаружены две складки на поверхности ликвидуса. Первая расположена вдоль разреза Si-(Au+0.1 мас.% Sb), а вторая вдоль разреза Si-(Au+0.65 мас.% Sb), расплавы которых имеют соответственно упорядоченную и разупорядоченную структуры. Из рис. 1 нетрудно убедиться, что $\partial T / \partial C_{Sb}$ вдоль первого разреза имеет максимум, а вдоль второго — минимум. Каждому разрезу отвечает соответствующий экстремум на концентрационной зависимости структурно-чувствительных свойств расплава [4]. Таким образом, упорядочение и разупорядочение происходит в расплаве при определенных соотношениях компонентов. Подобные результаты получены автором в системах Ge-Au-Sb и Ge-Sn-Sb [4].

Известно, что положение линии ликвидуса по отношению к линии солидуса характеризует равно-

весный коэффициент распределения компонентов системы. Поэтому здесь целесообразно привести результаты исследований автора в этом отношении.

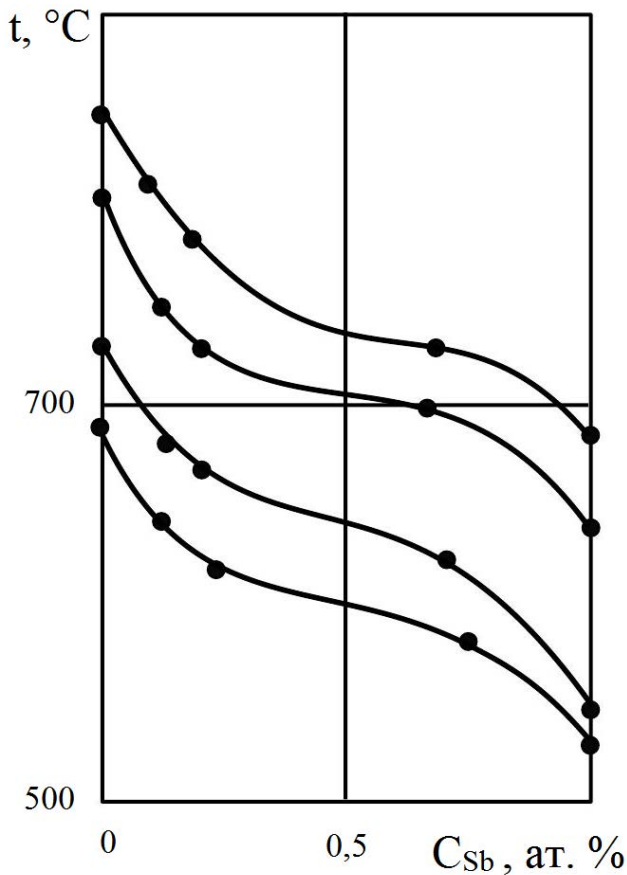


Рис. 1. Кривые ликвидуса системы SiAu-Sb

Эксперименты показали, что в двойных системах, один из компонентов которых МП, и в тройных системах с МП, коэффициенты распределения компонентов K_i с изменением $C_{МП}$ меняются немонотонно. В двойной системе $K_{МП}$ до $C_{МП} = C_3$ является постоянной величиной. Когда же $C_{МП} > C_3$, зависимость $K_{МП}(C_{МП})$ является убывающей функцией, а на подобных зависимостях поверхностного натяжения и плотности расплавов появляются восходящие участки (рис. 2, 3). Такой же характер имеют концентрационные зависимости K_i большинства элементов III и V групп в германии.

Далее автор рассматривает появление в некоторых системах с МП нескольких экстремумов на кривых состав — свойство расплава. Так на концентрационных зависимостях структурно — чувствительных свойств расплавов появлялось несколько максимумов и два минимума на зависимостях ν и $\sigma_{жж}$ от $C_{МП}$, а, следовательно, два значе-

ния C_3 . Минимумы отличились глубиной, т. е. степенью гомогенизации, о ее больших значениях свидетельствовали лучшей растекаемостью, увеличение значения K_i и более высокая скорость роста.

На рис. 2, как это следует из приведенного анализа, показано, что до определенных значений $C_{МП} < C_3$ величины $K_{МП}$ и $(\partial \ln K_{МП}) / (\partial C_{МП})$ являются постоянными. Согласно модели, при этих значениях $C_{МП}$ реакции между УГА и МП не происходят. При достаточно больших значениях $C_{МП}$ судя по резким изменениям указанных параметров, скорость реакции (1а) скачком возрастает, достигая максимума при $C_{МП} = C_3$. Следовательно, несмотря на постоянство T , немонотонно с $C_{МП}$ изменяется константа реакции, а с ней и ΔG_p .

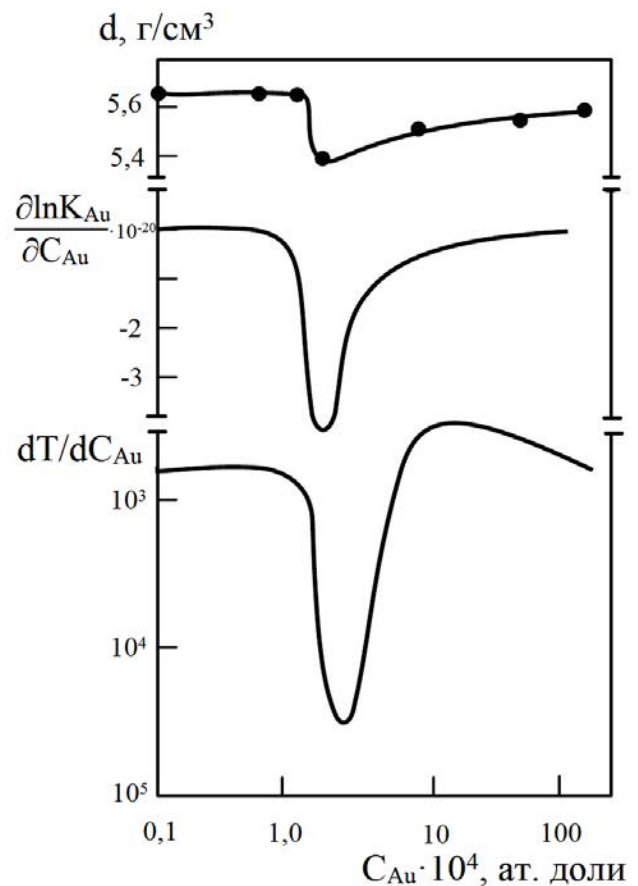


Рис. 2. Зависимость плотности расплавов, $\partial \ln K_{Au} / \partial C_{Au}$, dT/dC_{Au} системы Ge-Au от концентрации Au в расплаве

Из сказанного выше следует, что ΔG_p имеет максимум при $C_{МП} = C_3$. Постоянство $K_{МП}$ при $C_{МП} < C_3$ дает основание предположить, что при этих концентрациях частицы МП находятся только в разупорядоченной зоне — их нет в УГА. В противном случае $K_{МП}$ менялся бы и при $C_{МП} < C_3$ в результате протекания реакции (1а).

Таким образом, примеси при малых концентрациях инициируют в расплаве структурные превращения. Согласно принципу непрерывности качественные изменения в объеме обуславливают структурные перестройки на границах раздела фаз, что определит изменение поверхностного натяжения и адсорбцию примеси.

Из приведенных экспериментов следует, что с изменением состава в расплаве происходит последовательно несколько структурных превраще-

ний. При этом согласно характеру изменения $\frac{\partial \ln K_i}{\partial C_i}$

следует, что концентрационные интервалы с упорядоченной структурой разделяются разупорядоченной зоной (рис. 2, 3). При такой закономерности вблизи состава, отвечающего стехиометрическому соединению, должны быть справа и слева от него концентрационные интервалы с иной степенью разупорядочения по сравнению с химическим соединением. Если, например, химическое соединение является слабо или недиссоциирующим в расплаве, то по обе стороны от него будут концентрационные интервалы расплавов с разупорядоченной структурой. И, наоборот, в случае диссоциирующего соединения — участки с упорядоченной структурой. В этом случае объемные и поверхностные свойства также будут немонотонно меняться вблизи состава, отвечающего химическому соединению.

Следует отметить, что последний вывод автора по поводу концентрационных интервалов расплава вблизи стехиометрического состава необходимо проверить экспериментальным путем.

В работе [5] автор рассматривает природу процесса образования политропии примесей, под которым обычно понимают возникновение различия между электрически активной и химической (электрически неактивной) концентрациями примесей в кристаллах. Полемизуя с выводами работы [6], в которой за образование политропии в кристаллах полупроводников ответственен процесс образования комплексов между собственными вакансиями и атомами легирующей примеси, что и снижает концентрацию электрически активных атомов легирующей примеси, автор в работе [5] считает, что легирующие примеси в расплаве германия находятся в двух формах, что приводит к микронеоднородности расплава, являющейся одной из причин политропии в кристаллах.

Для проверки этого предположения автором исследован расплав германий — золото. Изучение

ликвации золота в расплавленном германии, результаты измерений поверхностного натяжения и вязкости этих расплавов позволили заключить, что в них при концентрациях золота более 10^{19} см^{-3} существуют упорядоченные группировки атомов, состав которых отвечает соединению GeAu_2 (на фазовой диаграмме отсутствует), обнаруженному в расплаве при более высоких концентрациях золота.

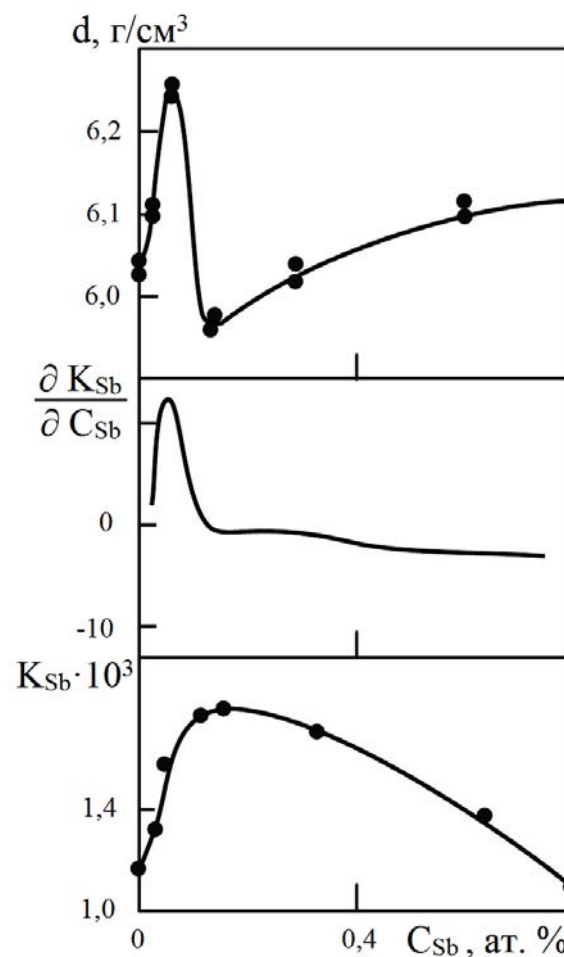


Рис. 3. Зависимость плотности расплавов, $\frac{\partial \ln K_{Sb}}{\partial C_{Sb}}$ и K_{Sb} в системе Ge-Sn-Sb от концентрации Sb в расплаве

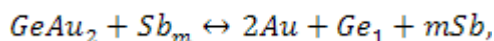
В кристаллах германия *p*-типа проводимости, выращенных из указанных выше расплавов, обнаружили политропию, несмотря на то, что концентрация дырок (концентрация электрически активного золота) была значительно меньше собственной концентрации носителей заряда (что противоречит модели, приведенной в [6]).

Для выяснения природы политропии с образцов, вырезанных из полученных кристаллов, снимались топограммы методом Бормана, а суммарную концентрацию золота N_{Au} определяли методом радиоактивного анализа. Такие же исследования

провели на кристаллах, легированных золотом и сурьмой. Сравнением этих результатов с концентрацией дырок p , было установлено, что различие между N_{Au} и p имеет место только в том случае, когда на топограммах выявляются мелкодисперсные включения. Отжиг образцов, содержащих эти включения, приводил к их исчезновению и увеличению количества дырок p . Появление мелкодисперсных включений и выполнение условия $N_{Au} > p$ зависело не от концентрации золота в кристалле, а от скорости выращивания. При малых скоростях выращивания условие $N_{Au} = p$ в кристаллах выполняется даже при температуре процесса 850 °С, соответствующей температуре максимальной растворимости золота. Мелкодисперсные включения отсутствовали в кристаллах, выращенных из расплавов, содержащих золото и сурьму.

По результатам измерений концентрации примесей в кристаллах германия, легированных золотом и совместно золотом и сурьмой, в данной работе построены зависимость коэффициента распределения золота (K_{Au}) от его концентрации в расплаве (C_{Au}''). С ростом C_{Au}'' коэффициент K_{Au} в двойной системе убывает, а в присутствии в расплаве сурьмы — увеличивается (рис. 4).

Автором в работе [2] было показано, что ряд элементов при концентрации ~ 0.1 ат.% взаимодействуют с упорядоченными группировками расплава и разрушают их. Таким модифицирующим элементом (примесью) в расплавах германий-золото является сурьма. Ее введение в расплав вызывает рост K_{Au} , K_{Sb} (рис. 4), уменьшает поверхностное натяжение и вязкость. Поэтому возрастание K_{Au} и K_{Sb} можно связать с протеканием в расплаве реакции



где подстрочным индексом «1» обозначены атомы, не входящие в упорядоченные группировки.

Если предположить, что в результате указанных реакций полностью разрушаются группировки $GeAu_2$, можно рассчитать долю атомов золота, входящих в их состав в расплавах германий-золото. Проведенный расчет показал, что доля атомов золота в его группировках увеличивается с ростом концентрации золота (рис. 4). Поэтому можно считать, что уменьшения K_{Au} в двойной системе вызвано ростом концентрации группировок $GeAu_2$ в расплаве. Такой вывод согласуется с заключением о том, что в перераспределении примесей не принимают участие атомы, составляющие упорядоченные группировки [2].

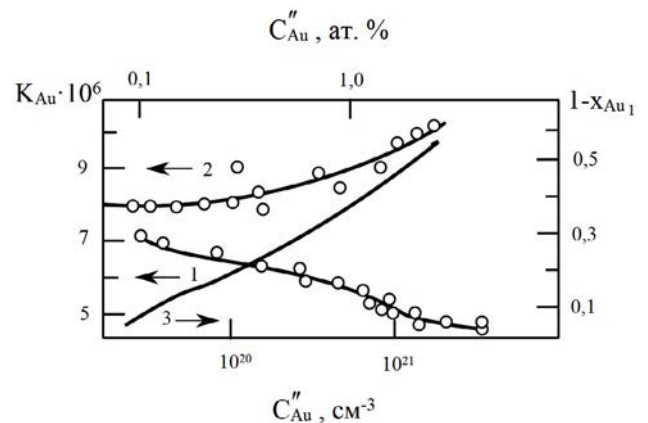


Рис. 4. Зависимость K_{Au} при легировании германия золотом (1), золотом и сурьмой (2), а также доли атомов золота в упорядоченных группировках (3) от концентрации золота в расплаве

Подобные результаты в данной работе автор получил при легировании германия сурьмой. В случае выращивания таких кристаллов из расплава, содержащего дополнительный модифицирующий элемент $N_{Sb} = n$ (n -концентрация свободных электронов), K_{Sb} соответственно увеличивается по сравнению с его значением в двойной системе.

Таким образом, считает автор, ликвидация упорядоченных группировок, состоящих из атомов легирующей примеси, за счет введения в расплав модифицируемых элементов обеспечивает получение кристаллов без политропии.

В результате изложенных соображений автор приходит к выводу, что политропия, возникающая в результате формирования кристаллов, вызвана в основном наличием в расплаве группировок, содержащих легирующие примеси. Этот вывод подтверждается и тем, что степень увеличения K_i при модифицировании расплава примесью зависит от доли атомов легирующей примеси, входящих в упорядоченные группировки. Все сказанное подтверждается и тем, что появление политропии в кристаллах и упорядочение в расплаве происходит при одних и тех же концентрациях примесей в расплаве.

В работах [7, 8] автор использует модель структурных превращений в расплаве для объяснения природы ретроградной растворимости в двойных системах «основной компонент — примесь». Вопреки общепринятым представлениям о том, что, несмотря на ретроградный характер растворимости примесей в полупроводниках, температурная зависимость коэффициента распределения, K_2 монотонна и описывается уравнением типа $\ln K_2 = A - B/T$.

Однако проведенный автором анализ этих зависимостей для 20 двойных фазовых диаграмм Ge(Si)-примесь, свидетельствует об обратном. Во всех рассмотренных случаях зависимость $\ln K_2(1/T)$ имеет изломы при определенных температурах плавления, которые обозначены как T_n . При этих температурах и соответствующих им составах расплавов на зависимостях $\ln(1-x_2)(1/T)$ или $dT/dx_1(x_1)$, где x_2 — атомная доля примеси, также имеются изломы (рис. 5, 6). Из сопоставления известных уравнений, описывающих зависимость $\ln K_2(1/T)$, $\ln(1-x_2)(1/T)$, следует что согласованное изменение наклона этих зависимостей при одинаковых T_n или $X_{1(2)}$ может быть только результатом резких изменений коэффициентов активностей компонентов в расплаве γ'' .

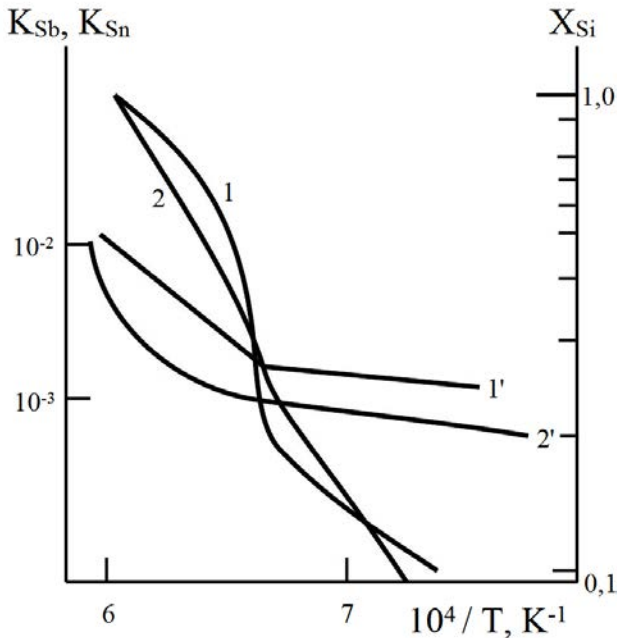


Рис. 5. Температурные зависимости K_{Sb} (1), K_{Sn} (1') и X_{Si} (2, 2') в системах Si-Sb (1, 2) и Si-Sn (1', 2')

Далее автор анализирует уравнение кривой ликвидуса

$$\ln X_1'' = \frac{\Delta H_{пл1}}{RT} + \Delta S_{пл1} - \ln \gamma_1'' \quad (4)$$

где $\Delta H_{пл1}$, $\Delta S_{пл1}$ — соответственно теплота и энтропия плавления. Решение уравнения (4) относительно T и дифференцирование его дает:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_1}\right)_p = \frac{\Delta H_{пл1}/R^2 T \cdot X_2}{(\Delta S_{пл1}/R - \ln X_1 - \ln \gamma_1'')^2} \frac{\partial^2 G''}{\partial X_2^2} \quad (5)$$

Здесь G'' — молярная свободная энергия расплава.

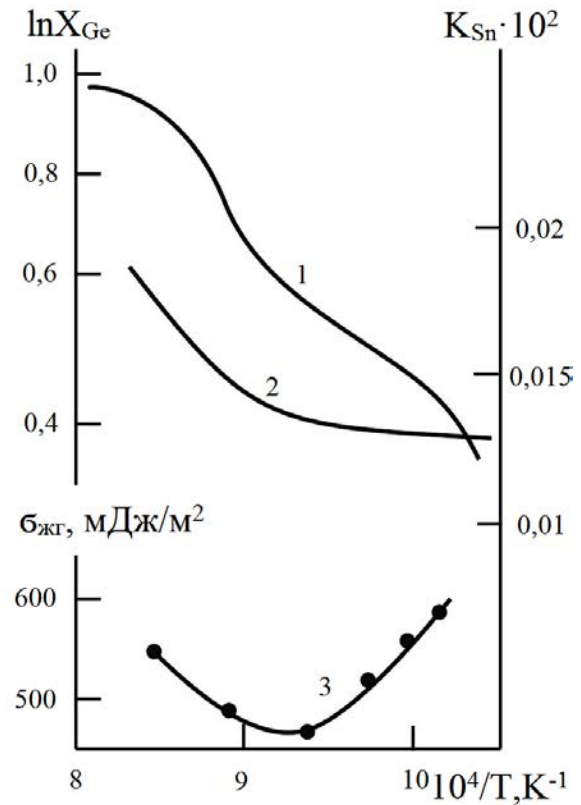


Рис. 6. Температурные зависимости $\ln X_{Ge}$ (1), K_{Sn} (2) и $\sigma_{жг}$ (3) в системе Ge-Sn

Далее, учитывая величину структурного фактора в длинноволновом пределе [9]

$$S_{CC}(0) = RT(\partial^2 G/\partial X_i^2)_{p,T} \quad (6)$$

и подставляя вместо $\partial^2 G/\partial X_i^2$ в уравнении (5) ее значение из уравнения (6), получим, что dT/dX_i обратно пропорциональна $S_{CC}(0)$ и среднеквадратичным флуктуациям концентрации.

К такому же выводу приведет дифференцирование уравнения (4) при постоянных T и p вдоль линии ликвидуса. Известно, что $\partial^2 G/\partial X_i^2 =$

$$= \frac{RT}{(1-x_i)} \frac{\partial \ln a_i}{\partial X_i}. \text{ Преобразуем это соотношение} \\ \partial^2 G/\partial X_i^2 = \frac{RT}{(1-x_i)} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_i} + \frac{\partial \ln X_i}{\partial X_i} \right) \quad (7)$$

Подставляем вместо $\partial^2 G/\partial X_i^2$ её значение из уравнения (6)

$$d \ln \gamma_i/dX_i = (1-X_i)/S_{CC}(0) - 1/X_i \quad (8)$$

После дифференцирования уравнения (4) подставляем в него вместо $d \ln \gamma_i/dX_i$ ее значение из уравнения (8) и получим после преобразований

$$\partial(-\Delta H_{пл1}/RT + \Delta S_{пл1}/R)/\partial X_i = (1-X_i)/S_{CC}(0). \quad (9)$$

Из уравнений (5), (8) и (9) следует, что нарушение линейности зависимостей $\Delta H_{nl}(1/T)$, $\ln K_2(1/T)$, $\ln X_i(X_i)$ и dT/dX_i от X_i обусловлено структурными превращениями в расплаве.

Для проверки сделанных предположений о структурных перестройках в районе T_n (ретрограда) автором исследовано изменение поверхностного натяжения расплавов системы Ge-Sn на границе расплав-газ ($\sigma_{жсг}$). Представленная на рис. 6 зависимость $\sigma_{жсг}(1/T)$ имеет минимум, положение которого совпадает с изломами на зависимостях $\ln X_{Ge}(1/T)$ и $\ln K_{Sn}(1/T)$. На рис. 7 представлены зависимости $\ln K_{Au}(1/T)$, $\ln X_{Si}(1/T)$ и $1/\sigma_{жсг}(1/T)$. Как видно из графиков, в системе Si-Au на симбатных зависимостях $\ln K_{Au}$, $\ln X_{Si}(1/T)$ между двумя линейными участками с разными наклоном имеется переходная зона. Ей на зависимости $1/\sigma_{жсг}(1/T)$, которая подобна предыдущим, соответствует искривленный участок, соединяющий линейные отрезки. Из этих данных следует, что при T_n действительно существуют структурные превращения.

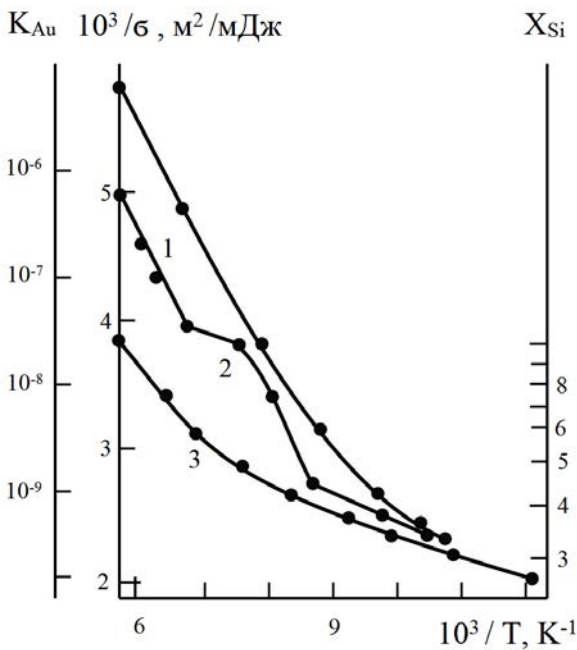


Рис. 7. Температурные зависимости $X_{Si}(I)$, $1/\sigma_{жсг}(2)$ и $K_{Au}(3)$ в системе Si-Au

Далее автор приводит результаты исследования расплавов двойных систем, в которых наблюдается несколько структурных превращений. Им соответствуют особые точки на кривых ликвидуса. Так, в системе Ge-In обнаружены три скачка величины dT/dX_{Ge} , которым соответствуют три процесса структурных превращений в расплаве.

В цитируемой работе также утверждается, что расплавы, составы которых расположены между двумя линейными участками (вблизи T_n), отличаются от расплавов с температурой плавления, большей или меньшей T_n . Структурное состояние первого представляет собой суперпозицию двух типов структурных состояний расплавов, расположенных по обе стороны от T_n . Эта особенность является возможной причиной температурной буферности ($d\sigma_{жсг}/dT=0$), которая свойственна этим расплавам, что следует из характера зависимостей $\sigma_{жсг}(1/T)$ (рис. 6, 7) и результатов непосредственных измерений температурной зависимости $\sigma_{жсг}$ одного и того же расплава системы Ge-Sn.

В [10] на основании анализа большого количества фазовых диаграмм металл-полупроводник установлено, что температура, отвечающая максимальной растворимости (при ретроградном характере последней), совпадает с T_n . Потому, предполагает автор, что причиной ретроградного характера растворимости могут быть структурные превращения в расплаве.

Оценивая такое предположение, автор [7] приводит следующие соображения. Представив $\ln K_2$ как $\ln X_2' - \ln X_2''$, дифференцированием известного выражения для K_2 получаем условия максимальной растворимости

$$\frac{d \ln X_2'}{dT} = \frac{\Delta H_{nl} - \Delta H_{см}}{RT^2} + \frac{d \ln X_2''}{dT} + \frac{d \ln \gamma_2''}{dT} \quad (10)$$

Если учесть, что одной из причин ретроградной растворимости является большое положительное значение теплоты смешения в твердой фазе $\Delta H_{см}$, то в этом случае первый член правой части уравнения (10) является малой положительной величиной при $T > T_n$; второй член при $T > T_n$ практически во всех системах полупроводник-металл — большая отрицательная величина, превосходящая по модулю первый член, а последнее слагаемое меняется симбатно со вторым (см. уравнение (8)). Поэтому в температурной области $T > T_n$, будет вы-

полняться $\frac{d \ln X_2'}{dT} < 0$. При $T = T_n$ второе слагаемое

скачком уменьшается и становится меньше первого, которое растет с уменьшением температуры,

Соответственно, в этих условиях знак $\frac{d \ln X_2'}{dT}$ меня-

ется на противоположный. Указанный характер изменения соотношения между значениями слага-

емых в правой части уравнения (10) и определяет возникновение ретроградной растворимости.

Связь температуры, при которой растворимость достигает своего максимального значения, и T_n определяется следующим. Структурные превращения в расплаве сопровождаются изменением химических потенциалов компонентов. В сопряженных слоях твердой и жидкой фаз на межфазной границе кристалл-расплав существует равновесие даже при кристаллизации с конечными скоростями роста. Поэтому изменение химических потенциалов в жидкой фазе приводит к согласованному изменению химических потенциалов в твердой фазе, что проявится в изменениях $\Delta H_{см}$ и характера растворимости при температуре, равной T_n . Если $\Delta H_{см}$ — большая положительная величина, растворимость будет иметь ретроградный характер.

Подводя итоги, автор заключает, что немонотонный характер зависимостей K_p , $\sigma_{жг}$ от температуры плавления или состава расплава, а также ретроградный характер растворимости обусловлены структурными превращениями в расплаве. Этот вывод автора вполне убедителен, т. к. он неопровержимо следует из немонотонного характера температурных и концентрационных зависимостей коэффициентов распределения в исследуемом температурном интервале, связанном с ретроградом. Однако следует заметить, что с термодинамических позиций ретроградный ход твердофазной растворимости не вызывает возражений, но на атомно-молекулярном уровне достаточно убедительного объяснения этого явления до настоящего времени не существовало. Вполне понятно стремление автора привлечь для объяснения этого явления структурные превращения, происходящие в расплаве при росте концентрации модифицирующей примеси. К сожалению, автор ограничился только общими рассуждениями на эту тему и не привел на ряде конкретных систем развернутую схему (механизм) процесса взаимодействия примесей с УГА расплава до и после критической точки (T_n).

В работе [8] автор приводит дополнительные экспериментальные данные, объясняющие появление твердофазной ретроградной растворимости с точки зрения возникновения фазового превращения (ФП). Автор считает, что максимум растворимости, соответствующий температуре T_m , на ретроградном солидусе соответствует наибольшей амплитуде осцилляции, в которой производная растворимости меняет знак. Возникновение фазового превращения, определяющего ретроградную

растворимость, обусловлено, по мнению автора, тем, что, материал самоорганизуясь, подбирает энергетически выгодный путь для перехода из твердого состояния в жидкое и обратно.

Таким образом, возникновение ретроградной растворимости является следствием фазового превращения. Обе ветви ретроградной растворимости (солидуса) описываются разными уравнениями, что указывает на их принадлежность к разным фазам. Ветви ретроградной растворимости разделены интервалом температур (ИТ), внутри которого поворотная точка — температура, соответствующая максимальной растворимости T_m .

В качестве примера в [8] приводится график (рис. 8), на котором показан солидус твердого раствора Sb в кремнии и его политерма, полученная методом дифференциально термического анализа (ДТА). Совпадение характера обеих кривых свидетельствует о фазовом переходе как причины появления ретроградного солидуса — точка максимальной растворимости (T_m) практически совпадает с экстремальной (поворотной) точкой T_n , в которой характер изменения структурно чувствительных свойств меняется на обратный.

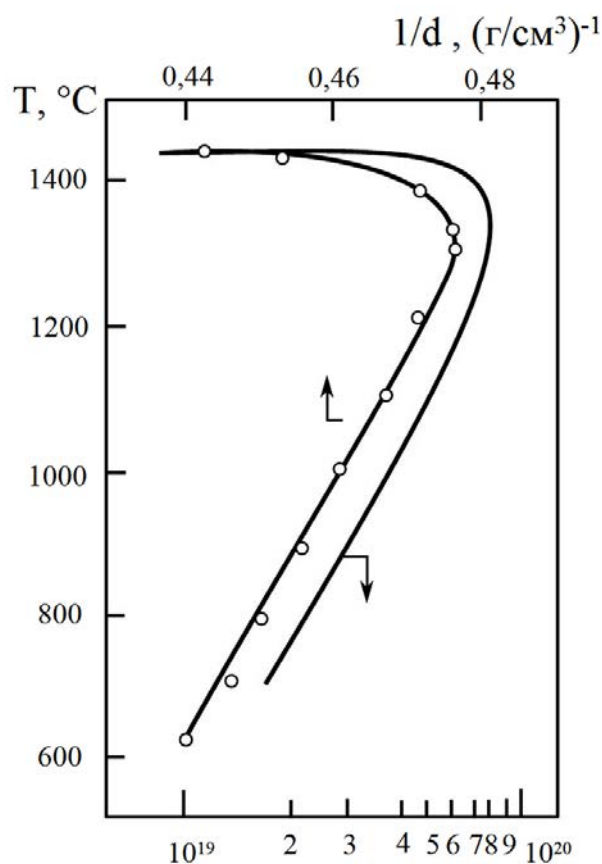


Рис. 8. Политерма плотности кремния, легированного сурьмой (а), и солидус системы Si-Sb (б)

Развивая эту мысль, автор считает, что фазовые превращения, определяющие возникновение ретроградной растворимости, — результат поиска состояния, которое обеспечило бы энергетически выгодный переход из твердого в жидкое состояние и наоборот.

Далее автор, ссылаясь на свои прежние работы [11, 12], утверждает, что фазовые превращения, протекающие в температурном (ИТ) концентрационном (ИК) интервалах, подобны между собой. В ИТ, как и в ИК, существуют поворотные точки, в которых зависимости отдельных свойств, в том числе и $\Delta H_{см}$ (соответственно — растворимость), меняют свой ход на обратный. То есть, растворимость принимает форму, подобную ретроградному солидусу. При этом рассматриваемые ФП относятся к равновесным явлениям. В ИК вдоль оси x_i вещество представляет собой последовательность равновесных состояний с сильно различающимися межатомными силами взаимодействиями, энтропией и другими термодинамическими параметрами. Все они образуют осцилляцию, а в T_n (в том числе и при $T_n = T_m$) меняют характер своей зависимости от независимого переменного на обратный. Поэтому в ИТ (ИК) $T\Delta S \neq 0$, а тепловой эффект фазового превращения растянут на весь интервал и меняет знак в T_n . Каждой фигуративной точке на солидусе — на участке, вогнутом к оси температур, соответствует особый участок на кривой ликвидуса, а точке $T_n = T_m$ соответствует точка перегиба, или другая особая точка на ликвидусе, т. е. они принадлежат одной и той же конноде.

Особенно необходимо отметить утверждение автора [8] о том, что подобные фазовые превращения происходят во всех веществах [13], поэтому изменение хода растворимости в зависимости от температуры на обратный наблюдается не только в металлах и полупроводниках, но и в растворах (неэлектролитах и электролитах). Например, зависимость растворимости $Sr(NO_3)_2$ и Na_2SO_3 в воде от температуры происходит через T_n , в которой $\Delta H_{см}$ меняет знак. И в этом случае форма растворимости аналогична ретроградной, причем в обоих случаях растворимость в T_n имеет минимум.

По поводу определения «ретроградная растворимость» автор предлагает следующее уточнение с учетом полученных экспериментальных результатов. Бытующее определение существует на основании того, что вещество после кристаллизации «возвращается» в жидкое состояние при $T_{эвт} < T < T_M$ ($T_{эвт}$ — температура эвтектики). Такое определение не учитывает установленной природы ретроград-

ной растворимости как результата ФП. Таким образом, считает автор, определение ретрограда следует проводить, исходя из общих принципов, свойственных фазовым превращениям. Однако нового полного определения в статье не приводится.

В работах [12, 14] автор утверждает, что причиной согласованного немонотонного изменения свойств сопряженных жидкой и твердой фаз являются структурные превращения, происходящие с изменением состава. Эти превращения предлагается трактовать как фазовые превращения (ФП). Если термодинамические свойства раствора меняются скачком при изменении параметра состояния, то в данной системе происходит ФП. Фазовые превращения фиксируются при изменении состава системы и они относятся к флуктуационным превращениям. Они также отличаются от тех, которые имеют место на межфазной границе.

Автор считает, что старая и образовавшаяся из нее новая фаза не находятся в равновесии, так как они разделены интервалом концентраций, в котором и протекает фазовое превращение, а совокупность свойств в нем при этом меняется скачком. За границами указанного интервала протекают концентрационные флуктуации, свойственные уже каждой из разделенных фаз. В результате одно флуктуационное равновесие переходит в другое. Здесь не совсем понятно, как наблюдающийся цикл экстремумов можно разделить на несколько концентрационных интервалов, соответствующих различным флуктуационным равновесиям.

В заключение статьи автор отмечает, что интервал концентраций, разделяющий новую и старую фазы, может содержать последовательность из нескольких скачков свойств. В этом случае состояние системы флуктуирует с изменением состава так, чтобы, самоорганизуясь, подобрать такие межатомные взаимодействия и наиболее вероятные пространственные расположения атомов, которые отвечали бы минимальному значению G .

В работе [14] автор рассматривает процессы перехода веществ из неравновесного состояния в состояние с наименьшей свободной энергией. Этот переход происходит в интервалах температур и времени изотермического отжига. В этих интервалах происходят процессы самоорганизации, когда вещество методом проб и ошибок за счет флуктуаций «ищет» новое состояние. В итоге, утверждает автор, механизм перехода из неравновесного состояния в равновесное или близкое к нему подобен равновесной самоорганизации,

которая наблюдается при протекании фазовых переходов.

В предыдущих работах автор связывает осцилляцию структурно чувствительных свойств веществ с происходящими фазовыми переходами в них при изменении параметров состояния (концентрации, температуры, давления). В интервале изменения этого параметра (ИИПС) меняются межатомные взаимодействия и, следовательно, немонотонно меняется вся совокупность свойств материала.

В одних случаях изменения структуры ограничиваются изменением валентных углов и межатомных расстояний, а в других — меняется симметрия решетки. Характер изменения структурных характеристик в повторной точке (пике или впадины амплитуды) меняется на обратный. Все фазовые переходы происходят с тепловым эффектом, что принципиально важно.

Наблюдаемые осцилляции свойств состоят из последовательности равновесных микросостояний веществ и поэтому такая самоорганизация названа равновесной (РСО). Образование флуктуаций свойств объясняется тем, что по мере роста изменяемого параметра состояния вещества нарастают внутренние напряжения, и при их определенных (критических) значениях вещество уже не может существовать в прежнем состоянии. При этом энергия внутренних напряжений передается флуктуациям. С помощью флуктуаций вещество методом проб и ошибок ищет новое равновесное состояние. Стремление к новому равновесному состоянию осциллирующим образом проявляется при изохронном или изотермическом отжиге. Движущей силой соответствующих фазовых переходов являются, как уже было отмечено выше, внутренние напряжения. Облучение вещества, старение, деформация способствуют возникновению высоких значений внутренних напряжений, при которых в результате синергетического поиска веществом нового равновесного состояния и проявляются осцилляции свойств.

Далее автор [14] утверждает, что осцилляция свойств, характеризующая переход вещества в новое состояние, наиболее ярко проявляется в случае упорядоченной структуры, где возникают более высокие значения внутренних напряжений, что облегчает выяснение системой пути, по которому вещество стремится к новому равновесию.

Результаты проведенных экспериментов на подвергнутых облучению образцах свидетельствовали о том, что наблюдение осцилляций при варь-

ровании температуры и времени зависело от плотности дефектов в веществе после его облучения и других внешних воздействий.

Далее автор рассматривает другие виды дефектов, образующихся при распаде пересыщенных твердых растворов. Образующиеся при этом микровключения второй фазы способствуют возникновению внутренних напряжений, которые при определенных значениях инициируют образование флуктуаций. С их помощью вещество и переходит в равновесное состояние. В качестве примера автор приводит результаты изотермического отжига сплавов на основе алюминия, которые были закалены и состарены при комнатной температуре, находясь при этом в сильно неравновесном состоянии. Так, было обнаружено, что в результате изотермического отжига дуралюмина его твердость, сопротивление разрыву сначала резко уменьшались, а затем, достигнув минимальных значений, восстанавливались или даже превосходили исходные значения после закалки. На рис. 9 приведена зависимость сопротивления разрыву дуралюмина, обработанного указанным выше способом, которая представляет собой типичную осцилляцию, состоящую из двух амплитуд.

В заключение автор статьи приходит к выводу, что амплитуды осцилляции макроскопических свойств отражают наличие последовательности новых состояний вещества. Каждое из них отличается различными межатомными взаимодействиями. Причем изменение знака производной межатомных взаимодействий по изменяемому параметру состояния или времени обуславливает смену эндотермического теплового эффекта на экзотермический или наоборот. В итоге, заключает автор, переход в равновесное или близкое к нему состояние осуществляется путем самоорганизации веществ, которые в соответствии с методом проб и ошибок через флуктуации претерпевают переход в новое состояние с наименьшей свободной энергией. Движущей силой самоорганизации являются внутренние напряжения, которые определяют размер и число амплитуд осцилляции. Образующиеся за счет флуктуации новые состояния вещества радикально отличаются от их исходных и конечных состояний.

Развивая свои положения, далее автор отмечает, что «каждому пику (впадине) соответствует свои типы реакций, различающиеся скоростью и конечными продуктами». Этот вывод обуславливается тем, что «вдоль ветвей осцилляций последовательно меняются межатомные взаимодействия, меня-

ется концентрация собственных точечных дефектов, которые активно участвуют в реакциях, а также осциллирующим образом меняется энергия активации». Здесь можно только отметить, что на основании одних постулируемых положений делаются вполне определенные выводы, которые, соответственно, требуют дополнительных доказательств.

Обобщая свои и литературные экспериментальные результаты, автор утверждает, что когда независимым переменным является время, благодаря самоорганизации веществ их свойства меняются осциллирующим образом. Это и является путем, по которому осуществляется переход вещества в состояние с минимальным значением свободной энергии. Автор при этом предполагает, что любой переход в новое состояние осуществляется через интервал независимого переменного, в котором проявляется самоорганизация. Это предположение было бы более обоснованным, если бы была показана возможность предсказания длительности самого интервала независимого переменного в различных конкретных ситуациях, в том числе и для веществ с различным характером химической связи основного вещества (матрицы).

Подводя итоги, автор делает достаточно важный вывод о том, что, когда формирование новых состояний осуществляется с помощью крупномасштабных флуктуаций, время принимает новую значимость — оно само становится параметром состояния. То есть время, как и параметры состояния, меняет свойства веществ осциллирующим образом, и при этом образуются соответствующие амплитуды свойств вещества.

Таким образом, резюмирует автор, характер изменения свойств в интервале изменяемого параметра состояния при фазовом переходе осуществ-

ляется посредством равновесной самоорганизации веществ с помощью крупномасштабных флуктуаций. Движущей силой таких переходов являются внутренние напряжения, которые формируют неустойчивость состояния системы.

На наш взгляд, приведенный цикл обобщений требует значительной экспериментальной проверки с дальнейшей возможностью предсказания характера возникновения флуктуаций в каждом конкретном случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губенко А. Я. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1986, № 3, с. 25—31.
2. Губенко А. Я. // *ДАН СССР*, 1980, т. 254, № 1, с. 145—148.
3. Бхатия А. Б. В кн.: *Жидкие металлы*. [Сборник статей] / под ред. Р. Эванса и Д. Гринвуда; пер. с англ. С. Н. Горина и Л. М. Павловой; под ред. В. М. Глазова. Москва, Металлургия, 1980, с. 27—48.
4. Губенко А. Я. *Легированные n/n материалы*. Москва, Наука, 1985, с. 39.
5. Губенко А. Я., Жесткова О. Н. // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1984, т. 20, № 8, с. 1416—1417.
6. Фистуль В. И. *Сильно легированные полупроводники*. Москва, Наука, 1967, 416 с.
7. Губенко А. Я. // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1990, т. 26, № 2, с. 413—417.
8. Губенко А. Я. // *Металлы*, 1997, № 4, с. 99—104.
9. Губенко А. Я., Шотаев А. Н. // *Цветные металлы*, 1981, № 5, с. 65—68.
10. Кузнецов Г. М. // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*, 1966, № 5, с. 110—115.
11. Губенко А. Я. // *Цветные металлы*, 1994, № 7, с. 44—50.
12. Губенко А. Я. // *Расплавы*, 1991, № 1, с. 27—33.
13. Губенко А. Я. // *Высокочистые вещества*, 1994, № 4, с. 110.
14. Губенко А. Я. // *Металлы*, 2000, № 1, с. 87—95.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AND DEFECT IN LIQUID AND SOLID SOLUTIONS (COMMUNICATION COMPLEXATION IN LIQUID AND SOLID PHASES)

© 2015 Y. M. Bondarev, E. G. Goncharov, I. E. Shramchenko

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Received 09.03.2015

Abstract: In the second part of the review deals with different aspects of the developed mechanism of interaction of ordered groupings of atoms in the melt of the main component (matrix) with impu-

rity atoms, leading to the formation of extrema on the curves of structure — property. These include: the reasons for the formation of kinks on the liquidus and solidus curves in binary and ternary systems, the nature of the phenomenon which has been called «the polytropic impurities», and determine the nature of the formation of a number of systems retrograde solidus.

Along with this, the authors the quoted works bind the observed oscillations structure- sensitive properties of substances with phase transitions originating in them when changing the parameters state (concentration, temperature, pressure). In interval of variation these parameters vary the interatomic interactions and, therefore, non-monotonic vary all the properties the test material.

Thus, the mechanism of the processes occurring in the melts, covers processes in crystallizing melts of these solids.

Keywords: melts, solid solutions, point defects, vacancy, interstitial atom, defect formation, clusters of few-body.

REFERENCES

- Gubenko A. Ya. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1986, no. 3, pp. 25—31.
- Gubenko A. Ya. *DAN SSSR*, 1980, vol. 254, no. 1, pp. 145—148.
- Bkhatiya A. B. V kn.: *Zhidkie metally*. [Sbornik statei] / pod red. R. Evansa i D. Grinvuda; per. s angl. S. N. Gorina i L. M. Pavlovoi; pod red. V. M. Glazova. Moskva, Metallurgiya Publ., 1980, pp. 27—48.
- Gubenko A. Ya. *Legirovannye poluprovodnikovye materialy*. Moskva, Nauka Publ., 1985, p. 39.
- Gubenko A. Ya., Zhestkova O. N. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1984, vol. 20, no. 8, pp. 1416—1417.
- Fistul' V. I. *Sil'no legirovannye poluprovodniki*. Moskva, Nauka Publ., 1967, 416 p.
- Gubenko A. Ya. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1990, vol. 26, no. 2, pp. 413—417.
- Gubenko A. Ya. *Metally*, 1997, no. 4, pp. 99—104.
- Gubenko A. Ya., Shotaev A. N. *Tsvetnye metally*, 1981, vol. 5, pp. 65—68.
- Kuznetsov G. M. *Izv. Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*, 1966, no. 5, pp. 110—115.
- Gubenko A. Ya. *Tsvetnye metally*, 1994, no. 7, pp. 44—50.
- Gubenko A. Ya. *Rasplavy*, 1991, no. 1, pp. 27—33.
- Gubenko A. Ya. *Vysokochistye veshchestva*, 1994, no. 4, p. 110.
- Gubenko A. Ya. *Metally*, 2000, no. 1, pp. 87—95.

Бондарев Юрий Максимович — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Bondarev Yury M. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Гончаров Евгений Григорьевич — д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208973

Goncharov Eugeny G. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208973

Шрамченко Ирина Евгеньевна — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610

Shramchenko Irina E. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610