

*Alexander T. Shlyakhov,  
ScD, associate professor;*

*Alfiya G. Shlyakhova,  
ScD, associate professor  
ASOI*

## Calorimetric Researches of Phase Transitions in Crystal Modifications of Gallium

**Keywords:** *polymorphs,  $\alpha$  and  $\beta$  gallium, differential microwattmeter, phase transition, melting, crystallization*

**Annotation:** *Calorimetric studies conducted polymorphs of gallium. In the proposed method of transition gallium stable  $\alpha$ -phase in the metastable  $\beta$ -phase infrared laser exposure was done. Traced in phase transformation  $\alpha$ -and  $\beta$ -gallium related to their melting and crystallization. Also found a phase transition at the I kind of  $-90^\circ \text{C}$ , due to the inverse transformation of gallium from  $\beta$  to  $\alpha$  modification.*

### 1 Введение

Некоторые вещества могут существовать в двух или нескольких полиморфных модификациях, например, углерод в двух, железо в четырех. И каждая полиморфная модификация стабильна только в ей одной принадлежащей области температур и давлений. Эти области устойчивости полиморфных модификаций и точки перехода между ними определяются фазовыми диаграммами равновесия, например, для галлия эти данные представлены в (1).

Объемный кристаллический галлий, включая и его микровыделения в полупроводниковых соединениях  $\text{A}^3\text{B}^5$ , может существовать в нескольких метастабильных модификациях (1-3), из которых при нормальном давлении устойчивы  $\alpha$ -модификации, образующаяся при 303 К, и  $\beta$ -модификация, в которую кристаллизуется переохлажденный расплав. В процессе кристаллизации жидкого галлия, введенного в пористые матрицы (стекла) с нанометровым размером пор, в общем случае формируется несколько различных модификаций, часть из которых отлична от известных объемных структур твердого галлия (4). При изучении полиморфизма галлия, внедренного в нанометровые поры, используются разнообразные методы, например, метод дифракции рентгеновских лучей (метод Дебая-Шеррера) (5), метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (6), акустический метод исследования (6-8), однако калориметрический метод исследования не применялся.

Целью работы является научное обоснование и оптимизация способа переключения и калориметрического контроля полиморфных модификаций объемного галлия.

## 2 Образцы и методика измерений.

В зависимости от тепловой предыстории галлия, калориметрические исследования проводятся в трех температурных интервалах: 1) от  $+30^{\circ}\text{C}$  до  $+5^{\circ}\text{C}$ , 2) от  $-16^{\circ}\text{C}$  до  $-25^{\circ}\text{C}$ , 3) от  $-25^{\circ}\text{C}$  до  $-100^{\circ}\text{C}$ .

Условия эксперимента: масса каплей галлия  $m \approx 0,1 \text{ мкг}$  радиусом  $R \approx 15 \text{ мкм}$ , скорость нагрева-охлаждения составляла  $1 \text{ К/мин}$ . Для достижения поставленной цели необходимо применение дифференциального быстродействующего ( $\tau \approx 10^{-2} \text{ с}$ ) микроваттметра на основе анизотропных термоэлементов (АТЭ) из висмута с термоэлектрическим охлаждением. (2,9).

Схема устройства дифференциального микроваттметра с термоэлектрическим охлаждением представлена рис.1.

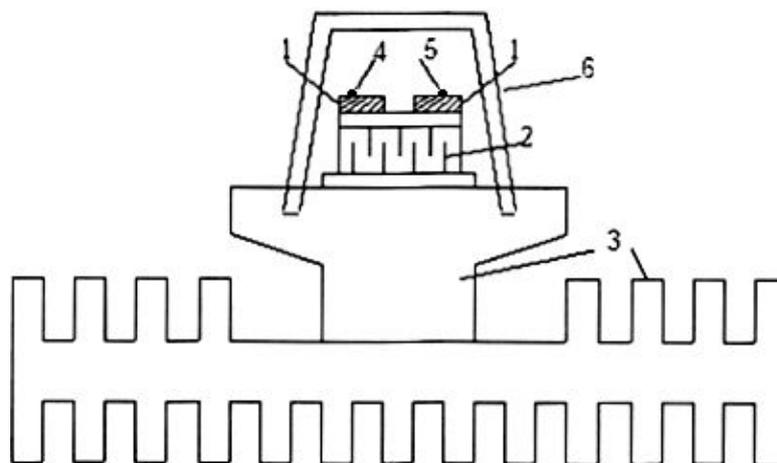


Рисунок 1 - Дифференциальный микроваттметр с термоэлектрическим охлаждением. 1-сенсоры (батарея из АТЭ), 2-микрохолодильник, 3-термостат, 4-исследуемый образец, 5-эталон, 6-колокол

Прибор состоит из двух сенсорных (тепломерных) площадок  $6 \times 10 \text{ мм}^2$ , на основе последовательно включенных АТЭ из висмута. Сенсоры 1 размещены на рабочей поверхности ( $S = 10 \times 30 \text{ мм}^2$ ) многокаскадного микрохолодильника 2, вторая поверхность которого размещена на термостате 3, находящемся в тепловом контакте с окружающей средой. Многокаскадный микрохолодильник 2 представляет собой термоэлектрическую батарею из p и n- ветвей на основе теллурида висмута; возможно применение серийно выпускаемых термоэлектрических охладителей. Применение термоэлектрического охлаждения обеспечивает охлаждение исследуемого объекта 4 и эталона 5, расположенных на сенсорах 1 до  $-100^{\circ}\text{C}$ , а при реверсировании тока, нагрев до  $+100^{\circ}\text{C}$ . Предусмотрена возможность проведения исследований в вакууме: в термостате 3 имеется сквозное отверстие для откачивания системы до давления  $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ , а в верхней части прибора через тефлоновую прокладку установлена стеклянный колокол 6. На задней панели термостата 3 через разъем выведены электрические элементы прибора.

Генерируемый термоэлектрический сигнал с сенсоров 1, на которых размещаются исследуемый образец 4 и эталон 5, соответствует кривой тепловой мощности  $dq/dt$ , которая непосредственно фиксируется на двухкоординатном самописце, например, XY-Recorder endim 620/02 от температуры. Скорость изменения

температуры образцов 4 и 5 не более  $\leq 1$  град/мин. В случае необходимости применяется усилитель постоянного тока, например TR-1452 с уровнем шума  $\leq 0,01$  мкВ. Чувствительность дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на уровне 0,1 мкВт. Температура образца фиксировалась с помощью термопары медь-константан с точностью 0,1 К.

### 3 Экспериментальные результаты

На рис.2 показано превращение в  $\alpha$ -галлии при изменении температуры образца с помощью термоэлектрического охлаждения. При плавлении и кристаллизации на температурной (либо временной) зависимости потока тепловой мощности наблюдаются характерные аномалии, а именно при температуре  $+30^{\circ}\text{C}$  наблюдается размытый эндотермический отклик  $|\dot{q}|$ , связанный с плавлением галлия, а взрывной кристаллизации соответствует экзотермический пик  $+23,5^{\circ}\text{C}$  (б), т.е. наблюдается переохлаждение. Прослежена зависимость температуры кристаллизации от температуры перегрева. Увеличение температуры перегрева на  $100^{\circ}$  приводит к экспоненциальному уменьшению температуры кристаллизации на 25 градусов.

В предлагаемом способе переход галлия из стабильной  $\alpha$ -фазы метастабильную  $\beta$ -фазу осуществляется воздействием инфракрасных лазеров с длинами волн 1,06 мкм либо 10,6 мкм. Принципиального различия между структурой  $\beta$ -галлия, полученными лазерами с разными длинами волн, нет. Это свидетельствует о том, что основную роль при образовании  $\beta$ -фазы играет высокая скорость закалки расплава галлия.

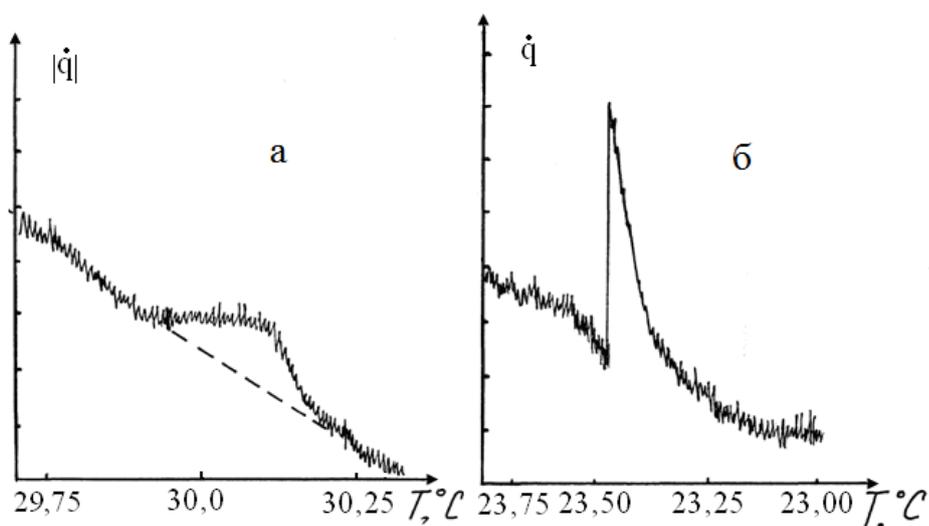


Рисунок 2 - Теплограмма  $\alpha$ -Ga: кривые ДСК соответствуют плавлению (а) и кристаллизации (б)  $\alpha$ -Ga

Действительно, при воздействии лазерного излучения, температура галлия за (1-5) секунд повышается на 100 – 200 градусов выше температуры плавления (в зависимости от условий облучения), примерно с такой же скоростью идет и его охлаждение до комнатной температуры.

Если после лазерного воздействия совершить неполный термоцикл «охлаждение-нагрев», то, при охлаждении фиксируется экзотермический пик при  $-25^{\circ}\text{C}$ , затем, если сразу же начать нагревание, то при температуре  $-16^{\circ}\text{C}$  наблюдается размытый эндотермический отклик, связанный с плавлением галлия в  $\beta$ -фазе (рис.3).

При дальнейшем увеличении температуры вплоть до  $+30^{\circ}\text{C}$  никаких тепловых аномалий не наблюдается.

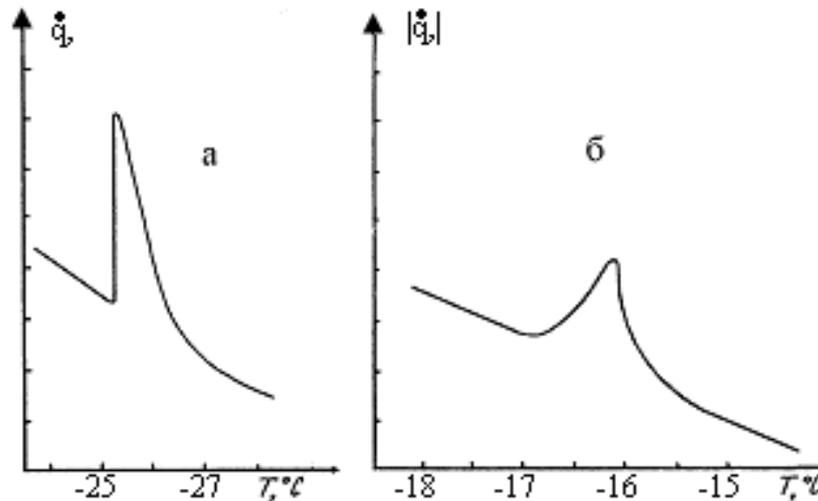


Рисунок 3 - Фазовые превращения в  $\beta$ -Ga : а) - кристаллизация, б)- плавление

Однако, если же совершить полный термоцикл, то кроме наблюдаемого экзотермического пика при  $-25^{\circ}\text{C}$ , связанного с кристаллизацией  $\beta$ -галлия, при дальнейшем понижении температуры фиксируется фазовый переход 1 рода при  $\approx -90^{\circ}\text{C}$ , сопровождающийся выделением теплоты и обусловленный обратным превращением галлия из  $\beta$ - в  $\alpha$  – модификацию (рис.4). Последнее утверждение справедливо, ибо, если теперь осуществить обычный нагрев, до  $+30^{\circ}\text{C}$ , то наблюдается прежняя картина поведения теплового потока, присущая для  $\alpha$ -галлия (рис.2).

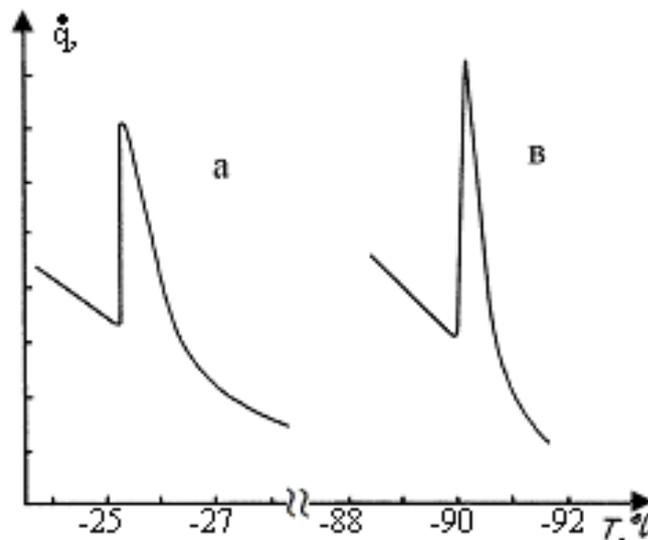


Рисунок 4 - Фазовые превращения в  $\beta$ -Ga : а) - кристаллизация, в) переход из  $\beta$  – в -  $\alpha$  - Ga

#### 4 Обсуждение

Отечественными и зарубежными исследователями была изучена структура расплавов почти всех металлов, полуметаллов и неметаллических соединений (10). Анализ полученных данных приводит к выводу, что по характеру ближней

упорядоченности атомов расплавы этих веществ можно разделить на три основные группы. Первую составляют типичные металлы, ко второй относят висмут, галлий, германий, кремний, сурьма и другие элементы с рыхлой упаковкой; к третьей группе принадлежат селен и теллур. Характерным для второй группы элементов является наличие на кривой интенсивности рассеяния рентгеновского излучения побочного максимума (на внешней стороне первого максимума). При повышении температуры интенсивность побочного максимума постепенно уменьшается (10). Это указывает на то, что в этих веществах, процесс перестройки ближнего порядка при переходе из твердого состояния в жидкое, проходит два этапа: первый связан с плавлением, а второй - с нагреванием расплава.

При плавлении частично сохраняются ковалентная связь и взаимное расположение атомов, сходное с их упаковкой в твердом состоянии. Нагревание расплава сопровождается перестройкой ближнего порядка в сторону более плотной структуры и металлизацией связей.

Таким образом, для расплавов Bi, Ge, Ga, Si, Sb, Sn с ковалентными или частично ковалентными связями характерно наличие двух структур: рыхлой, унаследованной от твердого состояния, и более плотной, возникшей при плавлении. Эти структуры находятся в динамическом равновесии, которое с изменением температуры сдвигается в ту или иную сторону с преобладанием одной из структур.

Кристаллический галлий состоит из двухатомных молекул. Фиксированный атом в ромбоэдрической решетке имеет один ковалентно связанный с ним ближайший атом на расстоянии  $2,44 \text{ \AA}$  и шесть атомов на расстоянии  $2,76 \text{ \AA}$ , удерживаемых силами металлической связи. При плавлении происходит отделение внешних р-электронов и разрушение ковалентных связей. Образовавшиеся ионы с  $4S^1$  - электронами имеют сферически симметричную конфигурацию, что способствует более плотной их упаковке. При этом часть атомов сохраняет ближний порядок, характерный для кристаллического состояния ( $\alpha$ -фаза), остальные атомы образуют более плотную упаковку ( $\beta$ -фаза). При повышении температуры расплава взаимное расположение атомов первого типа постепенно исчезает, уступая место второму. Следовательно, при быстром охлаждении расплава от  $(100-150)^\circ\text{C}$  до комнатной температуры атомы «не успевают» сформировать ближний порядок, присущий для  $\alpha$ -галлия, в результате атомы оказываются «замороженными», сохраняя высокотемпературное расположение атомов, а именно, образуя  $\beta$ -фазу. Из анализа поведения кривых свободной энергии  $U_\alpha(T)$  и  $U_\beta(T)$  (11) следует, что  $\beta$ -фаза неустойчива при низких температурах. Действительно, при температуре равновесия фаз, равной  $T_0 \approx -90^\circ\text{C}$  наблюдается фазовый переход первого рода, сопровождающийся выделением теплоты, связанной с превращением галлия из  $\beta$ - в  $\alpha$ - модификацию.

## 5 Заключение

Проведены калориметрические исследования полиморфных модификаций  $\alpha$ - и  $\beta$ - галлия. Переход галлия из стабильной  $\alpha$ -фазы в метастабильную  $\beta$ -фазу осуществлен воздействием инфракрасного лазера. Прослежены фазовые переходы связанные с плавлением и кристаллизацией в  $\alpha$ - и в  $\beta$ - галлии. Рассмотренная перестройка расположения атомов галлия в зависимости от температуры нагрева расплава объясняет наличие двух принципиально разных по структуре фаз галлия. Из анализа поведения свободной энергии  $U_\alpha(T)$  и  $U_\beta(T)$  следует, что  $\beta$ -фаза неустойчива при

низких температурах. Действительно, при температуре  $-90^{\circ}\text{C}$  обнаружен фазовый переход I рода, обусловленный обратным превращением галлия из  $\beta$ - в  $\alpha$ -модификацию.

### **References:**

1. *Chemical Encyclopedia in 5 ch.: Ed. IL.Knunyants. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1988; 623.*
2. *Shlyakhova AG. Differential Scanning Calorimetry for the quality control of gallium arsenide: Izv.VUZov: Problems of power, 2006, № 11-12; 104-107.*
3. *Shlyakhova AG, Shlyakhov AT. Calorimetric studies of polymorphic modifications of gallium: Proceedings of scientific session in 2006. AGNI. Almet'yevsk, 2007; 254-260.*
4. *AV Gartvik AV. Study the melting and crystallization of mercury, indium and gallium in nanoporous matrices. Dis. for the ScD degree. St. Petersburg, 2005, 117.*
5. *Sorinf IG, Tien C, Charnaya EV, Kumzerov YA, Smirnov LA. Structural features of solid gallium in microporous glass: FTT, 1998: v. 40, Issue 8; 1552-1553.*
6. *Borisov BF, Charnaya EV, Loeser T, Michel D, Tien C, Wur CS, Kumzerov YA. Nuclear magnetic resonance and acoustic studies of the melting-freezing phase transition of gallium in Vycor glass: J. Phys.: Condens.Matter, 1999: v. 11, №50; 10259-10268.*
7. *Borisov BF, Kumzerov YA, Radjabov AK, Shelyapin AV Acoustic studies of phase transitions melting-solidification in the ensemble of nanocrystals gallium: Acoustic journal, 1994: v.40, №1; 153-155.*
8. *Borisov BF, Charnaya EV, Gartvik AV, Tien C, Kumzerov YA, Lavrentev VK. Peculiarities of gallium crystallization in confined geometry: FTT, 2004: v. 46, issue 12; 2210-2215.*
9. *Shlyakhova AG, Galimov ER, Shlyakhov AT. The development of sensitive and high-speed calorimetric devices for the study of thermal processes: Math. Colleges and universities. Energy problems, 2007, № 3-4; 125-129.*
10. *Skryshevsky AF. Structural analysis of liquids and amorphous solids. Moscow, Higher School, 1980; 328.*
11. *Physical Encyclopedic Dictionary: Ed. Prokhorov. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1983; 928.*