科学通报
第40卷 第13期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年7月

压力对锗的固化动力学的影响

张富祥 王文魁①
(中国科学院物理研究所,北京 100080; ① 中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110015)

关键词 锗 高压差热 过冷 晶粒尺寸 表面能 生长激活能

锗是一种典型的共价型物质,研究其过冷与固化特性具有特别的意义. Devaud 和 Turnbull[1] 曾以 B_2O_3 作为助熔剂,研究了晶粒结构与过冷度的关系. 当过冷度小于 300 K 时,其晶粒尺寸大于 100 μm; 随着过冷度的进一步增大,晶粒尺寸显著减小,在过冷度达到 400 K 时,晶粒尺寸减小到 10 ~ 20 μm 左右,但仍未形成非晶相. 早在 60 年代初,人们就发现了锗在常温高压下能发生多种固态相变[2]. 但是,对液态锗在压力下固化后的微结构研究却未见报道.

在高压下直接测量样品的固化参数具有一定的难度,在本文的工作中开发了一种高压差热方法,可以在压力下直接测量样品的熔点与过冷度. 通过对不同压力下淬火后样品微结构的观测,研究了压力对 Ge 的微结构的影响,并计算了压力对固-液表面能及晶体长大激活能的影响.

1 实验过程

高压是由 300 t 压机提供的,容器为内径 12 mm 的 Belt 型高压容器. $\phi 7 \times 7\ mm^3$ 样品盒由 BN 做成,外层是加热用的石墨管和叶蜡石保护层. 两支热电偶穿过石墨与叶蜡石引入 BN 样品盒内,其中一支位于样品盒底部,引出后接于一精密程序控温仪用于测量和控制炉温,另一支则靠近样品用以测量样品的温度,两个热电偶之间用一小陶瓷片隔热,应用 X-Y 双笔记录仪记整个过程中的热信号,根据两支热电偶的信号差可方便地测出样品的熔点与固化温度. 高压装置的最高压力可接近 10 GPa,最高温度为 1 500℃ 左右,实验过程中将十到数十毫克纯度大于 99.999 9% 的 Ge 样品放于样品盒中,周围分别充以不同的传压介质,如 B_2O_3, BN 粉等. 实验过程中,需将样品预压预热,这样既可保证样品受压均匀,又可提高实验的成功率. 实验时,当样品加压到预定压力后,连续加热,待样品全部熔化后,再断电降温,样品的冷却速率介于 200 ~ 300 K/s 之间. 应用扫描和透射电镜对样品的微结构进行了研究.

2 实验结果与讨论

在我们的实验中,样品的熔点与固化温度可直接用高压原位差热法测出,图 1 是实验过程中典型的温度及差热曲线,其升温过程中的吸热峰和降温过程中的放热峰分别对应于样品的熔点与凝固点. 实验测得的熔点与以前用电阻法测得的结果[3] 符合得很好. 为了观测锗样品

1994-11-15 收稿,1995-03-10 收修改稿

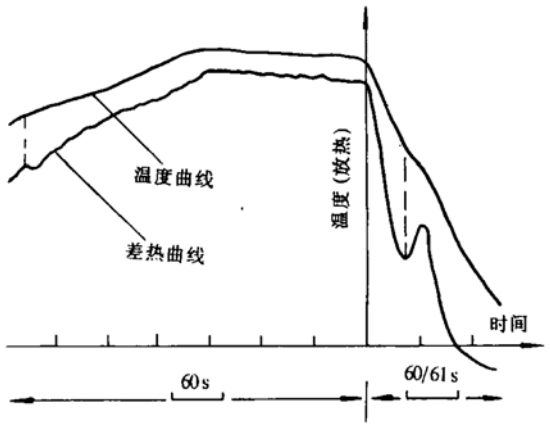

图 1 压力下锗在升温及固化过程中的温度和差热曲线
$P=5$ GPa, $T_m=1\,038$ K, $\Delta T=56$ K

晶粒度的大小，可将抛光后的样品浸于 HF 和 HNO_3 的混合液中腐蚀合适的时间，表 1 列出了不同压力下锗样品的熔点、过冷度和晶粒尺寸.

表 1 不同压力下 Ge 的熔点、过冷度和晶粒尺寸

P/GPa	T_m/K	ΔT/K	d/μm
2	1 141	56	135
3	1 105	65	80
4	1 068	96	15
5	1 015	104	3.5
6	988	113	1.5
7	940	76	50

在经典形核理论中[4]，如果认为晶核长大激活能等于晶体长大激活能，则可以推出关于晶粒尺寸 d 的两个独立的方程[5]:

$$d \sim \frac{H_m^2 T^2 \Delta T \tau^2}{\dot{T}\sigma^3 V_s^2 (3T - T_m)} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{H_m \tau}{RT}\right)\right], \tag{1}$$

$$d \sim \exp\left[-\frac{\alpha \sigma^3 V_s^2}{4kTH_m^2}\tau^{-2}\right]\left[1-\exp\left(-\frac{H_m\tau}{RT}\right)\right]^{1/4}, \tag{2}$$

其中 H_m 是固化潜热，$\dot{T}$ 是冷却速率，σ 是固-液界面能，V_s 为固相摩尔体积，ΔG^* 即长大激活能，R 为普适气体常数，k 是 Boltzmann 常数，$\tau=\Delta T/T_m$ 为相对过冷度. 如果忽略液态锗在不同压力下的体积变化，则根据文献[6] 及 Clapeyon 方程，可算出不同压力下锗的熔化潜热.

表 2 不同压力下锗的固-液界面能及晶体长大激活能

P/GPa	2	3	4	5	6	7
σ (σ_0)	1	1.128	1.530	1.671	1.762	1.209
ΔG^*/kJ · mol^{-1}	66.10	72.15	87.40	95.89	99.97	64.92

根据方程 (1) 和 (2)，不同压力下锗的固-液界面能和长大激活能的计算结果列于表 2 中，可见它们均随过冷度的变化而以同一趋势变化.

我们知道，晶体长大速率可表示为[4]:

$$U \sim \left[1-\exp\left(-\frac{H_m \Delta T}{RTT_m}\right)\right]\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \tag{3}$$

而长大激活能与压力的关系可表示为

$$\Delta G^* = \Delta G^*(0) + \gamma P, \tag{4}$$

其中 $\Delta G^*(0)$ 是常压下的长大激活能，γ 与压力下的原子体积成正比，可见 ΔG^* 随压力增加而增加，从 (3) 式看出这抑制了晶体的长大；另一方面，对锗来说，压力可使锗在更低的温度下凝固，这可使晶体的长大速率进一步降低，因此压力下固化可使锗晶粒得到细化.

对一些合金来说，在适当的条件下，压力甚至可以完全避免晶体形核而形成块状非晶相[7]. 在我们的实验样品中，当过冷度很大 (>120 K) 时，应用高分辨透射电镜观测发现此时锗晶粒

的尺寸大都达到 100 nm 以下，并被包裹在非晶基体中．图 2 是 3 GPa 压力下，过冷度达 126 K 的 Ge 样品的高分辨电镜照片，可见尺寸为 5 ～ 100 nm 的锗晶粒被包裹在非晶基体中．

3　结论

在 2 ～ 7 GPa 压力下，测量了锗的固化参数；根据测量结果，应用经典成核理论，计算了压力对固化动力学参量—— 固-液界面能和晶体长大激活能的影响；结果表明，随着过冷度增加，晶粒尺寸不断减小，对锗来说，当过冷度大于 120 K 时，在样品中开始有非晶相形成．

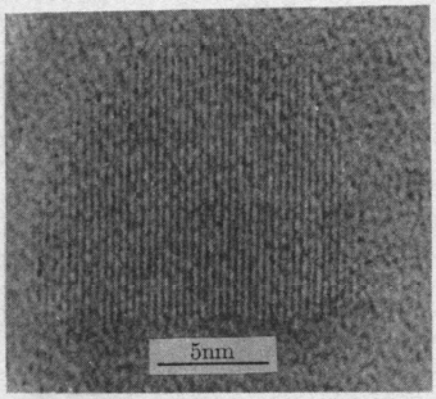

图 2　压力淬火锗样品的高分辨电镜照片
$P=3$ GPa, $\Delta T=126$ K

参　考　文　献

1　Devaud G M, Turnbull D. Microstructures of undercooled germanium droplets. Acta Metall, 1987, 35: 765
2　Jamieson J C. Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium. Science, 1963, 139: 762
3　Vaidya S N, Akella J, Kennedy G C. Melting of germanium to 65kbar. J Phys Chem Solids, 1969, 30: 1 411
4　Turnbull D, Cohen M H. Concerning reconstructive transformation and formation of glass. J Chem Phys, 1958, 29: 1 049
5　Brazhin V V, Larchev V I, Popova S V *et al*. The influence on the disordering of the crystal structure of solids rapidly quenched from the melt. Physica Scripta, 1989, 39: 338 ～ 340
6　Menoni C S, Hu J Z, Spain I L. Silicon and germanium under high pressure. Phys Rev B, 1986, 34(1): 362
7　Xu Y F, Huang X M, Wang W K. Preparation of bulk metallic glass $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ under high pressure. Appl Phys Lett, 1990, 56: 1 957