

В. И. ФИСТУЛЬ, П. М. ГРИНШТЕЙН

**ФАЗОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКИ  
ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 16 VII 1973)

Во многих физических явлениях проявляется принцип, который можно назвать принципом фазового запаздывания. Его сущность заключается в том, что любая термодинамическая система реагирует на периодическое внешнее воздействие с запаздыванием по фазе. Существование этого принципа обусловлено тем, что время релаксации, характеризующее возврат системы к равновесному состоянию, отлично от нуля.

Действительно, пусть система имеет собственное время релаксации  $\tau$ . Обозначим через  $f$  реакцию системы на приложенное периодически изменяющееся воздействие

$$F = F_0 + F_1 \sin \omega t. \quad (1)$$

Таким образом,  $f$  есть функция от  $F$  и не является функцией  $t$  при  $F = F_0$ .

В условиях малых отклонений от равновесия, приход к равновесию описывается уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -K(f - f^p), \quad (2)$$

где  $f^p$  — равновесное значение функции  $f$ ;  $K = 1/\tau$  — константа. В общем случае величина  $K$  также может быть функцией от  $F$ , но сначала мы будем считать  $K$  постоянной величиной.

Считая  $F_1 \ll F_0$ , разложим равновесную функцию  $f^p$  в ряд вблизи  $F = F_0$  и ограничимся первыми двумя членами разложения:

$$f^p(F) = (f^p)_{F_0} + \left( \frac{\partial f^p}{\partial F} \right)_{F_0} F_1 \sin \omega t. \quad (3)$$

Подстановка (3) в (2) и интегрирование приводят к зависимости

$$f - f^p = C e^{-Kt} + \frac{A}{(K^2 + \omega^2)^{1/2}} \sin(\omega t - \varphi), \quad (4)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi = -\omega/K = -\omega \tau, \quad A = K F_1 (\partial f^p / \partial F)_{F_0}. \quad (5)$$

Из сравнения (1) и (4) видно, что между переменной составляющей воздействия  $F$  и переменной составляющей реакции системы  $f$  возникает фазовый сдвиг  $\varphi$ . Зная частоту  $\omega$ , с которой меняется приложенное к системе воздействие  $F$ , и измеряя экспериментально  $\operatorname{tg} \varphi$ , можно из (5) найти характеристическое время  $\tau$  прихода к равновесию изучаемой системы. Одновременно измерение амплитуды  $A$  позволяет найти  $f^p(F)$ .

Разумеется, указанные выше закономерности предполагают или отсутствие резонансных частот в изучаемой системе или что  $\omega$  далека от них.

При экспериментальной реализации подобного метода в качестве  $F$  фигурируют самые различные внешние силы: механическое напряжение, электрическое и магнитное поля и т. д. Однако до сих пор отсутствует метод, в котором силой  $F$  являлась бы температура.

Такой метод измерения  $\tau$ , в котором в качестве  $F$  выступает температура, осуществлен нами на примере исследования распада твердого раствора полупроводник — примесь. Объектом исследования служили образцы GaAs, легированные медью. В области температур примесной проводимости свойством, чувствительным к процессу распада, т. е. реакцией системы  $f$ , является удельное электрическое сопротивление. Образцы имели форму холловских крестов, принятых при измерении электрических свойств полупроводников.

Эксперименты проводили в вакуумной малоинерционной печи. С помощью автоматики температуру в печи изменяли по закону (1) ( $F \equiv T$ ). Диапазон частот модуляции составлял  $10^{-3} - 10^{-2}$  гц. Амплитуда колебаний температуры  $T_1$  составляла  $\sim 10^\circ$ . Интервал температуры  $T_0$  составлял  $900 - 1000^\circ \text{K}$ .

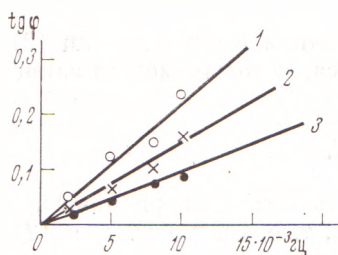


Рис. 1. Частотная зависимость  $\text{tg } \varphi$ , угла фазового запаздывания при различной температуре: 1 —  $930^\circ \text{K}$ , 2 —  $950^\circ \text{K}$ , 3 —  $980^\circ \text{K}$

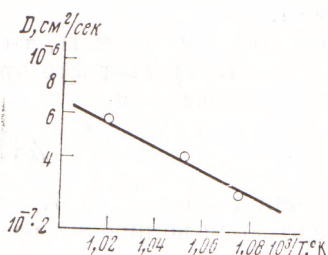


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии узельных атомов меди в GaAs. 1 — данные (1), 2 — наши данные

Для измерения  $\varphi$  через исследуемый образец пропускали переменный ток 50 ма частотой  $10^3$  гц. Сигнал с потенциальных зондов образца, пропорциональный удельному сопротивлению после усиления и детектирования подавали на X-вход двухкоординатного самописца. На Y-вход подавали сигнал с термопары, пропорциональный модуляции температуры образца.

По форме эллипсов на ленте самописца были определены сдвиги фаз между сигналами.

На рис. 1 приведены полученные зависимости  $\text{tg } \varphi$  от частоты изменения температуры. Из наклона прямых на рис. 1 были найдены  $\tau$  — характеристические времена при разных температурах.

Представляя, как обычно, температурную зависимость  $\tau$  в виде  $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$ , мы определили энергию активации  $Q$ , которая оказалась равной 1,0 эв, что согласуется с энергией активации диффузии узельных атомов меди в арсениде галлия (1).

Далее заметим, что

$$1/\tau \approx \rho_d D, \quad (6)$$

где  $\rho_d$  — плотность центров выделения,  $D$  — коэффициент диффузии выпадающей примеси.

С помощью электронно-микроскопических наблюдений в исследованных образцах было найдено  $\rho_d \approx 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Значения  $D$ , вычисленные из (6), показаны на рис. 2. Они хорошо совпадают с величинами, найденными другим методом (1) и приведенными на этом же рисунке.

Таким образом, экспериментальная проверка показала справедливость фазового метода исследования кинетики термически обратимых процессов, одним из которых является распад твердого раствора.

Теперь отметим некоторые общие и наиболее важные черты рассмотренного метода.

Известны два способа исследования кинетики обратимых процессов: изотермический и изохронный, описание которых можно найти в большом числе монографий (см., например, (2)). Оба способа реализуются в условиях большого отклонения системы от равновесия, в то время как теория кинетики любого термически обратимого процесса обычно предполагает, что в каждый момент времени в кинетическом процессе существуют малые отклонения от равновесия (линейная аппроксимация), иначе требуется построение нелинейной кинетической теории, которая в настоящее время практически отсутствует.

В методе, основанном на фазовом запаздывании из-за того, что  $T_1 \ll T_0$ ,  $\tau$  всегда определяется в условиях малых отклонений от равновесия.

Далее, быстрые процессы ( $\tau \sim 1$  сек.) не могут быть исследованы ни изотермическим, ни изохронным методами из-за больших экспериментальных трудностей. Фазовый же метод относительно легко позволяет определять малые  $\tau$ .

Наконец, следует отметить, что величина  $K$  в уравнении (2) представляет собой константу скорости процесса, который можно записать в виде квазихимической реакции



Модуляция температуры будет приводить к периодическому изменению концентраций компонент реакции, т. е. все уравнения (2) — (4) будут справедливыми, если в них под величиной  $f$  понимать концентрацию какого-либо из компонентов реакции (7).

Отсюда становится очевидной общность фазового метода для изучения кинетики термически обратимых процессов, которые описываются уравнениями кинетики химических реакций.

В заключение укажем, что все проведенное рассмотрение остается в силе, если величина  $K$  будет функцией периодического воздействия  $F$ . Можно показать, что появляющиеся в этом случае после интегрирования усложненного кинетического уравнения дополнительные слагаемые оказываются членами второго порядка малости и могут не приниматься во внимание.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт редметаллической  
промышленности  
Москва

Поступило  
4 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. С. Васильев, И. Н. Каневский, В. Б. Освенский, Физ. и техн. полупроводников, т. 9, 1795 (1968). <sup>2</sup> А. Дамаск, Дж. Динс, Точечные дефекты в металлах, М., 1968.