

## **КРИСТАЛЛОФИЗИКА**

УДК 548.12

### **СИММЕТРИЙНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**Ю.М. Смирнов**

Тверской государственной университет,  
*кафедра прикладной физики*

Проанализированы итоги разработок симметрично-термодинамического метода анализа применительно к системам роста моно- и поликристаллов из расплавов, обычно рассматриваемых как изотропные системы. В работу включены некоторые дополнения, относящиеся к анизотропным системам.

Работа является обзорной и относится к первому из трёх основных направлений, разрабатываемых научной школой кристаллофизиков ТвГУ: 1) симметрично-термодинамический метод; 2) парные взаимодействия векторных величин в реальных системах; 3) иерархия групп симметрии материальных и полевых тензоров.

При рассмотрении процессов переноса в ростовых системах зачастую ограничиваются диффузией и теплопроводностью, кратко касаются чисто механических процессов, иногда учитывают вязкое течение, а говоря о влиянии потенциалов электрического или магнитного полей, указывают на некоторые нестандартные их проявления. Ростовым системам явно не хватает многофакторного анализа, учитывающего до десятка уравнений баланса экстенсивных величин. Известны долгие дискуссии о том, что является главной действующей силой, определяющей скорость переноса массы при росте кристаллов из объёма, т.е. скорость роста кристалла – переохлаждение или градиент температур. Как-то не замечается при этом, что эта физическая характеристика сугубо индивидуальна для каждого вещества, а указанные величины одна без другой не существуют. Известно до двух десятков причин возникновения одномерных дефектов в монокристалле. Но ведь в реальной действительности такое невозможно. И не потому ли даже классические труды по дислокациям не предложили рецептов расчётов процессов возникновения дислокаций, ограничиваясь в лучшем случае грубыми оценками, близкими к чисто прагматическим.

Хорошо известное уравнение Онсагера–Казимира обладает безусловной симметрией. Для изотропных сред его решения однозначны – силы и потоки в нём взаимосвязаны через величину  $L$ , в общем случае описывающую физико-химические свойства системы. В изотропных средах эта величина обладает ортогональной симметрией и не корректирует итоговой симметрии решения. В ряде работ нам и другим исследователям удалось показать, что это весьма важно для более углублённого подхода. В данном случае нашим вкладом явилось отнесение аксиально-векторных величин к чётным тензорным величинам, т.е. причисление аксиальных векторов (например, напряжённости магнитного поля) к тем характеристикам термодинамических сил, группы

симметрии которых включают инверсию и по кристаллофизическим канонам явно относятся к чётным величинам. В этом случае всё разнообразие действующих термодинамических сил и потоков принимает упорядоченный вид. Для изотропных систем с группой симметрии  $\infty/\infty m$  реальны следующие взаимосвязи: скаляр–аксиальный вектор–полярный тензор чётного ранга–псевдотензор нечётного ранга; псевдоскаляр–полярный вектор–псевдотензор чётного ранга–полярный тензор нечётного ранга.

Применение этой схемы анализа в случае неполного или неправильного понимания процессов, происходящих в системах, может иногда поставить исследователя в тупик. Например, очевидно, что скорость роста кристаллов из расплава явно связана с переохлаждением. Второе известное, правда, более скрытое обстоятельство – то, что скорость роста жёстко привязана к градиенту потенциала решётки. И теоретики на этой основе ещё в начале XX в. пытались провести расчёты скоростей кристаллизации, но расхождения с экспериментом достигали нескольких порядков величин. В то же время по изложенной схеме градиент потенциала решётки, безусловно, должен влиять на скорость роста. Они оба – полярные векторы. А переохлаждение (в более общем случае – разность химических потенциалов среды и растущего монокристалла) – скалярная величина и в изотропной среде на скорость роста (полярный вектор) влиять непосредственно не может. Понадобились многолетние исследования, в частности, В.С. Земскова и В.М. Глазова об эффекте структуризации переохлаждённых расплавов и Г.И. Дистлера о роли термодинамически равновесных нульмерных дефектов в решётке, чтобы более детально описать сложную картину процессов перехода жидкой фазы в твёрдокристаллическую. Учет всех указанных условий позволил нам рассчитать скорости роста кристаллов германия и кремния из расплава при различных переохлаждениях и сопоставить теорию с экспериментом. Совпадения оказались вполне приемлемыми. Но самое главное – роль градиента потенциала решётки оказалась доминирующей даже по сравнению с остальными действующими силами аналогичных тензорных рангов и видов.

В качестве примера приведём расчётные и экспериментальные данные по скоростям роста кристаллов германия в широком интервале переохлаждений – от 0,1 до 30 К: расчёт –  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Реальные скорости роста монокристаллов германия изменяются в интервале  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , а скорости роста германиевых дендритов имеют порядок величины  $1 \cdot 10^{-1} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вклады других полярно-векторных сил оказались пренебрежимо малы, например, термофоретическая составляющая –  $1 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , а диффузофоретическая –  $3 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . К тому же эти составляющие у фронта кристаллизации противоположно направлены.

Известно, что разность термодинамических потенциалов (для рассматриваемых случаев её характеристикой может являться переохлаждение) влияет и на другие процессы переноса, например дислокационное течение, захват примесей, поликристаллизацию. Кратко остановимся на образовании сложных форм кристаллов. При увеличении

переохлаждения реализуется ряд таких форм. Основными являются следующие: антискелеты, гранные формы, скелеты и дендриты. Первые три являются монокристаллами, последняя представляет собой особый вид поликристалла. По мере роста переохлаждения формы могут переходить друг в друга. Количественные описания их основываются на двух потоках экстенсивных величин – объёма и поверхности (площади). Поток объёма описывается легко, он является аналогом скорости роста. Поток поверхности обычно в описаниях не фигурирует. О его симметрии, чётности или нечётности упоминаний в литературе нет. В то же время этот вопрос связан с более общим – чётностью и симметрией аксиальных векторов. Рассмотрим процесс переноса поверхности. Локальное изменение энергии в системе с изменяющейся поверхностью записывается в виде

$$dW = \sigma dA \quad (1)$$

где  $A$  – поверхность (площадь). Интенсивная величина  $\sigma$  в этом уравнении трактуется различно: как свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение или поверхностное напряжение. Чтобы выяснить различия и сходство между этими величинами, рассмотрим более детально их симметрию. По И. Дьярмати, тензор давления для движущихся жидкостей и газов может быть записан в виде

$$\vec{\vec{P}} = (p + p^v) \vec{\vec{\delta}} + \vec{\vec{P}}^{vs} + \overset{\circ}{P}^{va}, \quad (2)$$

где  $p^v$  – равновесное и вязкое давления,  $\vec{\vec{\delta}}$  – единичный тензор.

Наиболее общие предельные группы симметрии для  $p^v$ ,  $\vec{\vec{P}}^{vs}$  и  $\overset{\circ}{P}^{va}$  –  $\infty/\infty m$ ,  $\infty/mmm$ ,  $\infty/m$ . Сравним давления, сопряжённые с объёмом и с поверхностью. Группа симметрии свободной поверхностной энергии (скаляра) –  $\infty/\infty m$ , а группа симметрии поверхностного напряжения (полярного тензора второго ранга) –  $\infty/mmm$ . Все записанные выше предельные группы (для давлений и напряжений) включают инверсию и относятся к группам симметрии, описывающим чётные тензорные величины. А чётными тензорными величинами, характеризующими симметрию термодинамических сил и потоков, являются скаляры, аксиальные векторы и полярные тензоры второго ранга. Из сказанного следует, что предельная группа симметрии, описывающая поверхностное натяжение, должна включать в себя инверсию и не являться скаляром или полярным тензором. Выбор ограничен и поверхностное натяжение – вектор, но вектор аксиальный с группой симметрии  $\infty/m$ .

Подведём некоторые итоги – выясним, какой тензорной величиной следует считать поверхность (площадь) и какой предельной группой описывать её симметрию. Если  $\vec{\vec{P}} = -\vec{\vec{T}}$ , где второй член – полярный тензор напряжений, то в случаях, когда поверхность считается двумерной величиной,  $\vec{\vec{\delta}}$  описывается двумерным тензором, представляемым матрицей  $2 \times 2$ . Если поверхность рассматривается как реальная, т.е. с прилегающей частью объёма,

то тензор напряжений описывается матрицей  $3 \times 3$ . В этих случаях очевидна связь между давлениями и напряжениями. Все приведенные виды давлений и напряжений имеют общую операцию симметрии – инверсию и являются чётными тензорными величинами. В выражениях для работы и энергии термодинамические силы (напряжения) связаны с изменениями поверхности системы. Выражение (1) при умножении даёт скаляр. Это реально лишь в случае, когда оба множителя имеют одинаковые тензорные ранги и виды. Отсюда возникает своего рода «вариабельность» такой экстенсивной величины, как поверхность. Её ранг и вид взаимосвязаны от действующей термодинамической силы. Поверхность следует считать чётной тензорной величиной, а её симметрию описывать одной из предельных групп:  $\infty/\infty m$ ,  $\infty/mmm$ ,  $\infty/m$ . Заметим, что это применимо и к тензору механических напряжений.

При решении подобных задач для анизотропных систем иногда используется принцип суперпозиций симметрий Кюри. Но в некоторых источниках принцип трактуется упрощённо – как механическое наложение симметричных объектов, причём сохраняются в итоге лишь совпадающие элементы симметрии. Это неверно даже с позиций философии – симметрия мира в лучшем случае только сохранялась бы, а в большинстве случаев – понижалась. Но ведь этого не происходит. Более того, в ряде случаев возникают объекты или явления с более высокой симметрией. Если во всех случаях анализа действовать формально, то следует искать результат пересечения групп симметрии действующих термодинамических сил и коэффициента Онсагера–Казимира. Но этот подход исключил и сам Кюри в третьем принципе, указав, что «следствия могут быть симметричнее вызывающих их причин». В качестве классических примеров можно использовать пиромангнитный и электрокалорический эффекты. Их симметричные выражения выглядят следующим образом:

$$\infty/m \otimes \infty/m \rightarrow \infty/\infty m \quad (3)$$

$$\infty m \otimes \infty m \rightarrow \infty/\infty m \quad (4)$$

В этих случаях симметрия итоговых явлений повышается, но не произвольно. Определёнными аналогами при операциях с группами являются перемножения аксиальных или полярных векторов, инверсий пространства и времени. Общим принципом, ограничивающим симметрию результата, может быть закон сохранения чётности: чётность сложной системы определяется произведением чётностей составных частей этой системы.

Работа выполнена по тематике проекта "Фундаментальное и теоретическое исследование нелинейных свойств полупроводниковых, магнито- и сегнетоэлектрических материалов для микро- и наноэлектроники", поддержанного Федеральным агентством по образованию.

#### Список литературы

1. Смирнов Ю.М. Актуальные проблемы кристаллофизики. Тверь: ТвГУ, 1998.
2. Смирнов Ю.М. Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ, 1998.