

УДК 535.5; 535.56; 535.568:681.785.3  
PACS 78.20.Ek, 78.20.Fm, 42.25.Ja, 33.55+b

## Термодинамічні властивості та структура рідких розплавів індію та галію

Р. Білик

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: roman.bilyk@lnu.edu.ua*

Проводилось дослідження структури рідких розплавів індію та галію в широкому температурному інтервалі. Аналіз кривих інтенсивності розсіяння та структурних факторів (СФ), отриманих методом дифракції х-променів, і парних кореляційних функцій (ПКФ) дозволив зробити деякі висновки стосовно структури і термодинамічних властивостей даних розплавів. Виявлено існування неоднорідної мікроструктури, яке проявляється у наявності характерного напливу на правій вітці СФ у галію та слабкій асиметрії СФ розплаву індію. Припускається наявність кластерів з різним типом хімічного зв'язку у галію, а також з різним ступенем металічності в індію. Видно, що у галію біля температури плавлення значний вклад у статистику ближнього порядку вносять саме так звані димери, які мають короткий ковалентний зв'язок. З підвищенням температури, як відомо, 'плече' зменшується, що призводить до руйнування ковалентного зв'язку і, як наслідок, розпорядкування у розплаві і симетризації піку. Оскільки крива розподілу інтенсивності х-випромінювання є первинною щодо СФ, саме тому проводилось розбиття її на парціальні Гаусові складові. В результаті розбиття у галію виявлено три фази, а в рідкого індію - дві. Припускалось, що кожен тип мікронеоднорідної структури розсіює незалежно один від одного х-промені. Було розглянуто концентраційну залежність кластерів з різним типом зв'язку від температури. Виявлено, що у розплаві галію зі зростанням температури кількість кластерів з ковалентним зв'язком зменшується, разом з тим зафіксоване зростання кількості кластерів металеві фази. Також отримані структурні дані використовувались для розрахунку конфігураційної ентропії для досліджуваних металевих розплавів в заданому температурному інтервалі. Відомо, що ця величина є мірою топологічного впорядкування в структурі рідини порівняно зі структурою ідеального газу, що складається з атомів одного сорту. Виявлено, що конфігураційна ентропія з ростом температури зменшується, що призводить до зростання сумарної ентропії і, як наслідок, до більшого розпорядкування у розплаві. Така поведінка пояснюється збільшенням кінетичної енергії атомів, що дає найбільш швидким з них змогу покинути кластер. Це створює топологічне розпорядкування у заданих системах.

**Ключові слова:** структурний фактор, парна кореляційна функція, конфігураційна ентропія, рідкі розплави галію та індію.

## 1 Вступ

На сьогодні немає єдиної теорії рідини здатної всебічно пояснити взаємозв'язок структури і властивостей речовини в рідкому стані. Це призводить до неповного розуміння характеру рідин і металевих розплавів зокрема, а також варіації їхньої структури з температурою. Тому необхідне більш детальне вивчення, яке б правильно описало вже наявні лабораторні дослідження, оскільки навіть в рамках однієї моделі опису рідини дані різних авторів різняться. Разом з тим, необхідно також знаходити нові методи інтерпретації наявних експериментальних даних, що особливо важливо в аналізі профілів дифракційних піків СФ та ПКФ. Широке використання моделей мікронеоднорідної структури металевих розплавів дозволяє продемонструвати як параметри таких неоднорідностей пов'язані з характеристиками профілів СФ і ПКФ, а також знайти кількісний опис такої мікрогетерогенної структури. У цій роботі ми намагаємось дати відповіді на подібні запитання. Для опису СФ та ПКФ рідин користуємось в основному методом твердих кульок або квазікристалічною моделлю [1, 2]. Застосування цих моделей має певні межі. Вони добре описують результати, отримані при дослідженнях структури багатьох класів речовин в рідкому стані таких як лужні та благородні метали, зріджені інертні гази і т. д. СФ таких металевих розплавів і простих рідин характеризуються симетричним першим піком. Зокрема, у [3] сказано, що, незважаючи на різні температури плавлення, різні типи кристалічних ґраток у твєдїй фазі, СФ з невеликим розкидом (2% в області першого максимуму і 5-7% в районі інших) співпадають. Це свідчить про те, що на вигляд СФ основний вплив чинить саме та частина потенціалу міжмолекулярної взаємодії, яка відповідає за відштовхування. Це дає можливість досить точно описати вище згадані елементи моделлю твердих кульок. Проблеми виникають при спробі пояснити структуру деяких металевих розплавів, що мають нецільну кристалічну структуру – Ga, Bi, Sb, Ge та ін. У твердому стані ці елементи відносяться до напівметалів (Ga, Bi, Sb) або напівпровідників (Ge). Вони характеризуються наявністю чітко вираженого «плеча» на правій вітці першого максимуму СФ, природа асиметрії якого до цих пір не цілком зрозуміла. Зі зростанням температури так зване «плече» зменшується.

Рідкий напівметал галій має ряд відмінностей порівняно з простими рідинами чи іншими металевими розплавами. Експериментальні дослідження з розсіяння нейтронів [4] та рентгенівських променів [5] вказують на це. Найперше – це наявність асиметрії першого максимуму СФ. Вищезгадане плече трансформується в окремий максимум при різкому охолодженні [6]. Також виявляються помітні відхилення відношень положень СФ і ПКФ від їхніх ідеальних значень [7]. Форма головного максимуму СФ відрізняється від тієї, що спостерігається у випадку лужних металів [5], де головний максимум добре апроксимується гаусіаном [8].

Індій – сріблясто-білий метал, що відіграє велику роль у розвитку техніки та промисловості. Є багато робіт, присвячених внутрішній будові рідкого індію, однак вони не дають чіткої відповіді про структурні перетворення, викликані нагріванням або охолодженням розплаву. У ранніх роботах [5, 9–11] було встановлено, що біля

точки плавлення найімовірніша міжатомна відстань змінюється від 3.13 А до 3.30 А. У [10] показано, що розподіл атомів у рідкому Іп може бути приблизно описаним вище згаданою моделлю твердих кульок. В останніх роботах [12, 13] також було зроблено висновок, що збільшення температури призводить до зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней.

## 2 Експеримент

Інформація про розташування частинок в системі отримувалася за допомогою високотемпературної рентгенодифракційної камери для дослідження розплавів металів у  $\text{CuK}\alpha$  - випромінюванні, яке монохроматизоване монокристалічним  $\text{LiF}$ , що встановлений на шляху первинного променя відповідно до геометрії фокусування Бреґга-Брентано [14]. Похибка вимірювання інтенсивності випромінювання становить 2-3%. Похибка температури рівна  $\pm 2\text{K}$ . Експериментальні криві розсіювання коректувалися на некогерентне розсіювання та поляризацію відповідно до процедури, описаної в [14–16], а після цього обчислювалися СФ [17]

$$a(k) = \frac{I(k)}{NF^2(k)} \quad (1)$$

де  $a(k)$  - структурний фактор,  $I(k)$  - інтенсивність х-випромінювання,  $N$  - кількість атомів,  $F^2(k)$  - коефіцієнт атомного розсіювання,

$$k = \frac{4\pi \sin\Theta}{\lambda} \quad (2)$$

- хвильовий вектор,  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівських променів,  $\Theta$  - кут половинного розсіювання, який залежить від кристалу та довжини хвилі [14].

Парні кореляційні функції атомного розподілу обчислювалися з СФ за допомогою інтегрального Фур'є-перетворення:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty k[a(k) - 1] \sin(kr) dk \quad (3)$$

де  $r$  - відстань між атомами,  $g(r)$  - парна кореляційна функція,  $\rho_0$  - середня атомна густина.

Для інтерпретації головних максимумів СФ, пов'язаних зі структурними неоднорідностями, ми представляємо їх як суму парціальних гаусових кривих, параметри яких визначаються положеннями максимумів та півшириною і використовуються для оцінки основних параметрів структури - найбільш імовірної відстані до сусідніх атомів і середнього розміру кластерів [18].

## 3 Результати і обговорення

З аналізу СФ бачимо, що у рідких розплавах Ga спостерігається чітко виражена асиметрія першого максимуму а також «плече» на його правій вітці. Стосовно

індію – тут спостерігається лише слабо виражена асиметрія головного піку, але і в першому, і в другому випадках це свідчить про відмінність структури цих елементів від простих рідин. З підвищенням температури положення головного максимуму СФ майже не змінюється, натомість зменшується його висота і збільшується ширина. Це може свідчити про топологічне розпорядкування системи залежно від температури, але зі збереженням певного ближнього порядку. За експериментально знайденими кривими інтенсивності ми визначали частку кожної з фаз у металевих розплавах, припускаючи, що парціальний вклад кожної з них у головний максимум відповідає за концентрацію цієї фази. Графіки цих залежностей представлені на рис. 1. Для рідкого галію спостерігається три фази у заданому інтервалі температур, дві з яких характеризуються металічним зв'язком, а третя – ковалентним. Цілком можливо, що наявність трьох фаз у розплаві Ga пов'язана лише з точністю розбиття, однак можливим і є те, при нагріванні відбувається структурне розпорядкування таким чином, що у розплаві існують два типи кластерів з різним ступенем металічності, а також кластери з ковалентним зв'язком. Існування трьох фаз у рідкому Ga припускається також у роботі [19].

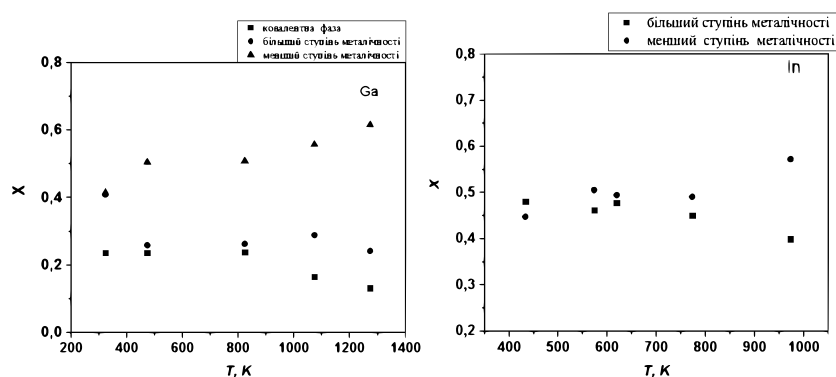


Рис. 1: Залежність концентрації кластерів від температури

З графіка видно, що кількість кластерів двох фаз зі зростанням температури зменшується, при цьому зростає кількість кластерів третьої. Це може бути пов'язано з топологічним розпорядкуванням системи: кількість кластерів з ковалентними зв'язками зменшується разом з кластерами, що мають сильніший металічний зв'язок. Кількість же кластерів зі слабшим металічним зв'язком навпаки – зростає.

Стосовно рідкого індію, то тут спостерігається тенденція до зменшення кількості кластерів з більшим ступенем металічності паралельно зі зростанням кількості кластерів іншої фази.

Також була обчислена конфігураційна ентропія для заданих хімічних елементів. Результати розрахунків показано на рис. 2. У [20] показано, що ентропію одноатомної рідини можна представити у такому вигляді

$$S = S_0 + S_1 \quad (4)$$

де  $S_0$  – ентропія ідеального газу, взята при фіксованому об'ємі рідкого металу і за-

даній температурі;  $S_1$  – конфігураційна ентропія, що враховує лише парні кореляції між частинками в системі і задається виразом

$$S_1 = -2\pi R\rho_0 \int_0^{\infty} g(r)r^2 \ln[g(r)] dr \quad (5)$$

де  $g(r)$  – парна кореляційна функція,  $\rho_0$  – середня атомна густина,  $R$  – універсальна газова стала,  $r$  – віддаль від центрального атома, взятого за початок відліку.

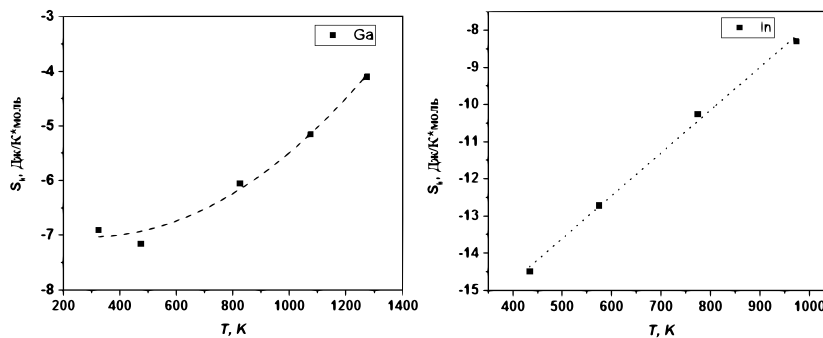


Рис. 2: Залежність конфігураційної ентропії від температури

Оскільки аналітичного запису ПКФ  $g(r)$  не існує, то підінтегральний вираз з рівняння(5) обчислюється тільки чисельно. В результаті чисельного інтегрування було отримано ряд значень конфігураційної ентропії. Із графіків залежності конфігураційної ентропії від температури робимо висновок, що, справді, підвищення температури сприяє розпорядкуванню систем, в результаті чого вираз (4) набуває щораз більших значень. Для рідкого індію залежність добре апроксимується прямою. Стосовно розплаву галію, то тут апроксимація проводилась з використанням многочлена другого степеня. Бачимо, що при температурі 473 К спостерігається аномалія – впорядкування порівняно зі значенням ентропії на позначці 323 К, а далі спостерігаємо розпорядкування систем і зростання загальної ентропії, що і має бути при збільшенні температури. Крім цього, видно, що більше розпорядкування характерне саме для розплавів галію.

## Висновки

Була досліджена структура рідких розплавів індію та галію в широкому інтервалі температур. Асиметрія першого максимуму в СФ даних розплавів пов'язана з їхньою мікронеоднорідною структурою. Припускається, що рідкий галій складається з кластерів трьох типів, два з яких мають металічний зв'язок, третій – ковалентний. Для індію спостерігаються два кластери з різним ступенем металічності. Чисельно розраховано конфігураційну ентропію для заданого інтервалу температур. Більша невпорядкованість характерна для рідкого галію.

## Список використаної літератури

1. *D.R Wilson*. The Structure of Liquid Metals and Alloys. // Metallurgical Reviews – 1965. – Vol. 10, № 40.  
<https://doi.org/10.1179/mtlr.1965.10.1.381>
2. *Ya. Frenkel* Kinetic theory of liquids. // Dover – 1955.
3. *Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е.* Термодинамика металлов // Київ: Вища школа. – 1982.
4. *A. H. Narten*. Liquid Gallium: Comparison of XRay and NeutronDiffraction Data // J. Chem.Phys. – 1972. – Vol. 56. – P. 1185-1189.  
DOI: 10.1063/1.1677342
5. *Waseda Y, Suzuki K*. Structure factor and atomic distribution in liquid metals by X-ray diffraction. // Phys Stat Sol (B). – 1972. – Vol. 49. – P. 339-347.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220490132>
6. *A. Bererhi, A. Bizid, L. Bosio, R. Cortes, A. Defrain and C. Segaud* X-ray diffraction study on liquid and non crystalline solid gallium, bismuth and mercury. // Journal de Physique Colloques. – 1980. – C. 8. –pp.218-221.  
doi:10.1051/jphyscol:1980856
7. *M. C. Bellisent-Funel, P. Chieux, D. Levesque and J. J. Weis* Structure factor and effective two-body potential for liquid gallium // Phys. Rev.. – 1989. – Vol. 39. – P. 6310-6318.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.6310>
8. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. // Ленинград: Наука – 1975.
9. *Kim YS, Standley CL, Kruh RF, et al.* X-ray diffraction study of liquid mercury-indium alloys. // J. Chem.Phys. – 1961. – Vol. 34. – P. 1464-1465.  
DOI: 10.1063/1.1731778
10. *Orton BR, Smith SP*. An X-ray diffraction investigation of liquid indium. // Philos Mag. – 1966. – Vol. 14. – P. 873-877.  
DOI: 10.1080/14786436608211981
11. *Ocken H, Wagner CNJ*. Temperature dependence of the structure of liquid indium. // Phys Rev. – 1966. – Vol. 149. – P. 122.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.149.122>
12. *Lou H, Wang X, Cao Q, et al.* Negative expansions of interatomic distances in metallic melts. // Pnas. – 2013. – Vol. 110. – C. 10068-10072.  
doi: 10.1073/pnas.1307967110
13. *Duri'in J, Saksl K, Bednarc?k J et al.* Atomic Structure of Liquid Low Melting Metals // DESY Photon Science . – 2012.
14. *Cromer DT, Waber JT*. Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions. // Acta Crystallogr. – 1965. – Vol. 18. – P. 104-109.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X6500018X>
15. *Furukawa K*. The radial distribution curves of liquids by diffraction methods. // Rep Prog Phys. – 1962. – Vol. 25. – C. 395-441.  
doi:10.1088/0034-4885/25/1/310
16. *Waseda Y*. The structure of non-crystalline materials. // McGraw-Hill International Book Co – 1980. –

17. *N. H. March* Liquid Metals: Concept and Theory // Cambridge University Press. – 1990.
18. *R. Biluk, U. Liudkevych, S. Mudry*. Structure and short range order in liquid Ga. / Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. – 2017. – В. 25. – С. 7–13.
19. *Мокишин А.В., Хуснутдинов Р. М., Новиков А. Г., Благовещенский Н. М., Пучков А. В.* Ближний порядок и динамика атомов в жидком галлии / ЖЭТФ. – 2015. – Т. 148. – С. 947–965.  
DOI: 10.7868/S0044451015110115
20. *Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров.* Физика жидких металлов: учеб. пособие // Київ: Вища школа – 1979

Стаття надійшла до редакції 9.11.2017  
прийнята до друку 13.12.2017

## Thermodynamic properties and a structure of liquid melts indium and gallium

R. Bilyk

*Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: roman.bilyk@lnu.edu.ua*

The structure of indium and gallium liquid melts has been studied in a wide temperature range. The analysis of scattering intensity and structural factors (SF) obtained by x-ray diffraction and paired correlation functions (PCF) made it possible to make some conclusions regarding the structure and thermodynamic properties of these melts. The existence of an inhomogeneous microstructure has been revealed, which is manifested in the presence of a characteristic influx on the right hand side of SF in gallium and a weak asymmetry of the SF of indium melts. It is assumed that there are clusters with different types of chemical bond in gallium, as well as with varying metallicity degrees in indium. It's seen that in gallium at the melting point, the so-called dimers, which have a short covalent bond, make a significant contribution to the statistics of the short-range order. It is known that the 'shoulder' decreases with increasing temperature, which leads to the destruction of the covalent bond and, as a consequence, the distribution in the melt and makes the peak symmetry. Since the distribution curves of the intensity of the x-radiation are primary in relation to the SF, for this reason they were approximated as a sum of partial Gaussian curves. As a result of splitting into gallium were detected three phases, and in liquid indium - two. It was assumed that each type of micron heterogeneous structure scatters x-rays independently of each other. The concentration dependence of clusters with different types of bond with temperature was considered. It was found that in the liquid gallium with increasing temperature the number of clusters with covalent bond decreases, however, the growth of the number of clusters of the metal phase is fixed. Also, the obtained structural data were used to calculate the configuration entropy for the investigated melts at a given temperature interval. It is known that this value is a measure of the topological ordering in the structure of the liquid in comparison with the structure of an ideal gas consisting of of the same atoms. It was found that the configuration entropy decreases with increasing temperature, which leads to an increase in total entropy and, as a result, to a greater distribution in the melt. This behavior is explained by an increase in the kinetic energy of the atoms, which gives the fastest of them the opportunity to leave the cluster. This creates a topological disorder in this systems.

**Key words:** structural factor, pair correlation function, configuration entropy, liquid gallium and indium.



## Термодинамические свойства и структура жидких расплавов индия и галлия

Р. Билык

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: roman.bilyk@lnu.edu.ua*

Проводилось исследование структуры жидких расплавов индия и галлия в широком температурном интервале. Анализ кривых интенсивности рассеяния и структурных факторов (СФ), полученных методом дифракции х-лучей, и парных корреляционных функций (ПКФ) позволил сделать некоторые выводы относительно структуры и термодинамических свойств данных расплавов. Обнаружено существование неоднородной микроструктуры, которое проявляется в наличии характерного наплыва на правой ветке СФ в галлия и слабой асимметрии СФ расплава индия. Предполагается наличие кластеров с различным типом химической связи в галлия, а также с разной степенью металличности в индия. Видно, что в галлия у температуры плавления значительный вклад в статистику ближнего порядка вносят именно так называемые димеры, которые имеют короткую ковалентную связь. С повышением температуры, как известно, 'плече' уменьшается, что приводит к разрушению ковалентной связи и, как следствие, к разупорядоченности в расплаве и симметризации пика. Поскольку кривая распределения интенсивности х-излучения является первичной по отношению к СФ, поэтому проводилось разбиение ее на частичные составляющие гауссианы. В результате разбиения в галлия обнаружены три фазы, а в жидкого индия - две. Предполагалось, что каждый тип микронеоднородной структуры рассеивает независимо друг от друга х-лучи. Была рассмотрена концентрационная зависимость кластеров с различным типом связи от температуры. Выявлено, что в расплаве галлия с ростом температуры количество кластеров с ковалентной связью уменьшается, вместе с тем зафиксирован рост количества кластеров металлической фазы. Также получены структурные данные использовались для расчета конфигурационной энтропии для исследуемых металлических расплавов в заданном температурном интервале. Известно, что эта величина является мерой топологического упорядочения в структуре жидкости по сравнению со структурой идеального газа, состоящего из атомов одного сорта. Выявлено, что конфигурационная энтропия с ростом температуры уменьшается, что приводит к росту суммарной энтропии и, как следствие, к большой разупорядоченности в расплаве. Такое поведение объясняется увеличением кинетической энергии атомов, дает наиболее быстрым из них возможность покинуть кластер. Это создает топологическую разупорядоченность в заданных системах.

**Ключевые слова:** структурный фактор, парная корреляционная функция, конфигурационная энтропия, жидкие расплавы галлия и индия.