



# **Численное моделирование термодинамических параметров германия при высокоэнергетическом воздействии**

*К.К. Маевский*

*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,  
Новосибирский государственный университет  
Новосибирск*

**«Забабахинские Научные Чтения 2023»  
29 мая – 2 июня 2023 г. Снежинск, Челябинская область, Россия**

# Актуальность задачи

- \* Исследования высокоэнергетического воздействия на элементы группы IVa проводятся для решения многих задач современной науки и производства с учетом внутренних свойств данных элементов, в частности, фазовыми переходами при высокоэнергетических нагрузках в элементах данной группы углероде, кремнии и германии. Германий лег в основу развития транзисторной технологии в связи с большими возможностями в области субмикронных технологий. При сжатии германия наблюдается фазовый переход, при котором алмазная структура (Ge I) переходит в тетрагональную структуру (Ge II), исследования в этом направлении продолжаются.
- \* Существует большое число подходов к выбору уравнения состояния твердого тела при динамических нагрузках. С учетом наличия фазовых переходов, область которых может быть рассмотрена как смесь фазы низкого и фазы высокого давления, желательно использовать достаточно простую модель уравнения состояния.
- \* Фазовое превращение германия I-II определяли при давлении около 9 ГПа с уменьшением объема на 19%. Существенное изменение объема в области фазового перехода компонентов, входящих в состав исследуемых материалов, позволяет расширить диапазон изменения термодинамических параметров гетерогенных материалов при высокоэнергетических нагрузках. Это вызывает появление новых моделей для описания термодинамических параметров смесей, сплавов и композитов.

# Методы описания смесей

- Смесевой метод
- основан на принципе аддитивности, который широко используется при относительно невысоких давлениях для сплавов, высокоплотных смесей, однако не учитывает взаимодействие компонент. Аддитивный подход часто используется в расчетах, хорошо работает для ряда сплавов, однако в некоторых случаях имеются отклонения расчетных и данных полученных на основании экспериментов.
- Слоистая модель гетерогенного материала
- Учет взаимодействия компонент по модели
- Термодинамически равновесной моделью
- TEC (*thermodynamic equilibrium components*).

# Расчётная модель

- Поведение многокомпонентных смесей и сплавов как сплошных, так и пористых описывается при ударноволновом нагружении термодинамически равновесной моделью ТЕС (*thermodynamic equilibrium components*) :  
односкоростное и однотемпературное приближения;  
одинаковые давления для всех компонент смеси, включая газ в порах.
- Выписываются условия динамической совместности на фронте волны: условия сохранения потока массы для каждого компонента смеси и условия сохранения потоков импульса и энергии для смеси в целом.
- Для расчёта поведения смеси используются только параметры компонент.

$$\mu_{i0}\rho_{i0}D = \mu_{i1}\rho_{i1}(D-U)$$

$$(1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i0})\rho_{g0}D = (1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i1})\rho_{g1}(D-U)$$

$$\sum_{i=1}^n \mu_{i0}\rho_{i0}D^2 + (1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i0})\rho_{g0}D^2 = P + \sum_{i=1}^n \mu_{i1}\rho_{i1}(D-U)^2 + (1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i1})\rho_{g1}(D-U)^2$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \mu_{i0}\rho_{i0}D^3 + \frac{1}{2} (1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i0})\rho_{g0}D^3 &= P(D-U) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \mu_{i1}\rho_{i1}(D-U)^3 + \\ + \frac{1}{2} (1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i1})\rho_{g1}(D-U)^3 &+ \sum_{i=1}^n \mu_{i1}\rho_{i0}(D-U)E_i + (1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i1})\rho_{g1}(D-U)E_g \end{aligned}$$

## Расчётная модель

$$P(\rho, T) = P_c(\rho) + P_T(T) \quad E(\rho, T) = E_c(\rho) + E_T(T)$$

$$P(\rho, T) = A \left( \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right) + \Gamma c_v (T - T_0) \rho \quad \Gamma = \frac{P_T V}{E_T} \quad E(\rho, T) = \frac{A}{\rho_0} \left( \frac{1}{n-1} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n-1} + \frac{\rho_0}{\rho} - \frac{n}{n-1} \right) + c_v (T - T_0)$$

Для смеси с  $n$  твёрдыми компонентами:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \frac{\mu_{i0}}{\sigma_i} \left[ \left( h_i - \frac{k_i + 1}{k_i - 1} \right) \sigma_i^{n_i} + \frac{2k_i \sigma_i}{k_i - 1} - h_i - 1 \right]}{\sum_{i=1}^n \frac{\mu_{i0}}{\sigma_i} h_i + \left( \frac{h_g}{\sigma_g} \right) \left( 1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i0} \right) - 1}$$

$h_i = \frac{2}{\Gamma_i} + 1$

$\sigma_i = \frac{\rho_{i1}}{\rho_{i0}}$

$\sigma_g = \frac{\rho_{g1}}{\rho_{g0}}$

▶ Маевский К.К., Кинеловский С.А. // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 8

▶ Маевский К.К. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5

▶ Маевский К.К. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6

▶ Маевский К.К. // ЖТФ. 2022. Т. 92(1) 100.

$$\Gamma(T) = b \frac{1 + a_1 \tau}{1 + a_2 \tau} \quad \tau = \frac{T}{T_0} \quad K' = (\partial K / \partial p)_T$$

$$A = \rho_0 c_0^2 / n \quad n = K'_T \quad K = \rho (\partial P / \partial \rho)_T$$

$$P(\rho, T) = \frac{\rho_0 c_0^2}{n} \left( \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right) + c_v \rho T_0 (\tau - 1) b \frac{1 + a_1 \tau}{1 + a_2 \tau}$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V - P$$

# Расчётная модель

Функции энергии получены интегрированием дифференциального соотношения

$$dE = TdS - PdV \quad (\partial E / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P$$

$$E(\sigma, \tau) = E_C(\sigma) + E_T(\sigma, \tau) \quad E_C(\sigma) = \frac{c_0^2}{n} \left( \frac{1}{n-1} (\sigma^{n-1} - 1) - 1 + \frac{1}{\sigma} \right)$$

$$E_T(\sigma, \tau) = F(\tau) - c_v T_0 k \frac{1 + 2a_2 \tau + (a_1 - a_2 + a_1 a_2) \tau^2}{(1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma)$$

$$F(\tau) = c_{v0} T_0 \left[ (\tau - 1) \left( \lambda - \frac{b_1}{b_2} \right) - \frac{1}{b_2} \left( 1 - \frac{b_1}{b_2} \right) \ln \left( \frac{1 + b_2 \tau}{1 + b_2} \right) \right]$$

$$c_v(\sigma, \tau) = c_{v0} \left[ \lambda - \frac{1 + b_1 \tau}{1 + b_2 \tau} \right] - c_{v0} k \frac{2\tau(a_1 - a_2 + a_1 a_2 - a_2^2)}{(1 + a_2 \tau)^3} \ln(\sigma) \quad c_p(\sigma, \tau) = c_v(\sigma, \tau) - T_0 \tau \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

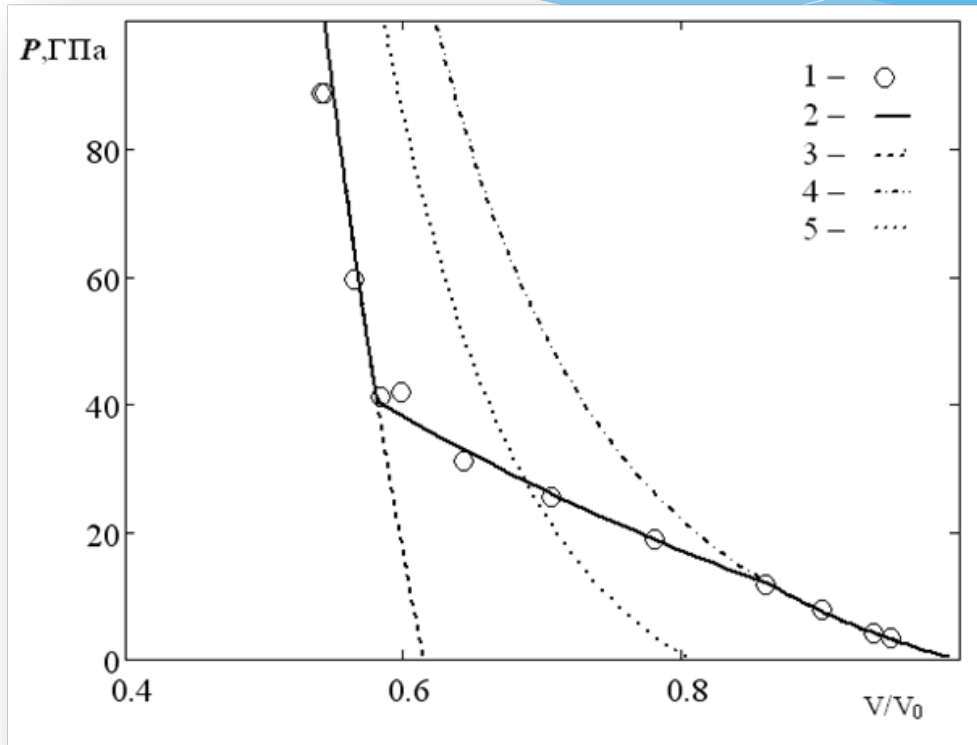
$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \quad (\partial S / \partial T)_V = c_v / T \quad (\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

$$S(\sigma, \tau) = c_v [St(\sigma, \tau) + Sv(\sigma, \tau)] + S_0 \quad Sv(\sigma, \tau) = k \frac{a_1 - 1 - a_2 - 2a_1 \tau - a_1 a_2 \tau^2}{(1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma)$$

$$St(\sigma, \tau) = (\lambda - 1) \ln(\tau) + \left( 1 - \frac{b_1}{b_2} \right) \ln(1 + b_2 \tau) + k \frac{a_1 - a_2 + a_1 a_2 - a_2^2}{a_2 (1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma)$$

$$G(\sigma, \tau) = E(\sigma, \tau) + \frac{P(\sigma, \tau)}{\sigma \rho_0} - T_0 \tau S(\sigma, \tau) \quad H(\sigma, \tau) = E(\sigma, \tau) + \frac{P(\sigma, \tau)}{\sigma \rho_0}$$

# Расчётная модель с учётом фазового перехода



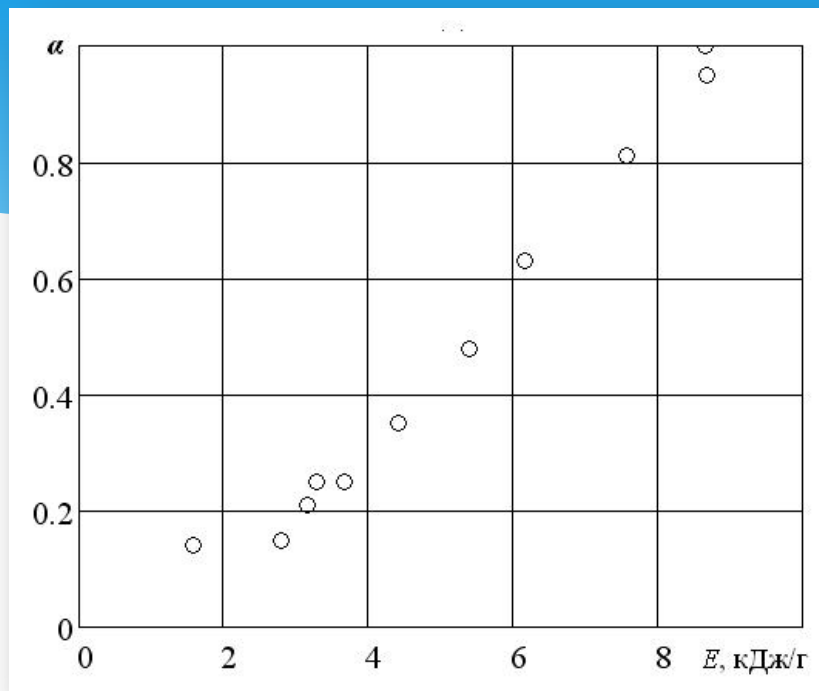
## Ударная адиабата кварца с учётом фазового перехода

Данные: – 1 [Трунин, 1971],

Расчёт: 2 – УА с ФП; 3 – УА высокого давления,

4 – УА низкого давления, 5 – УА для  $\alpha=0.5$ .

# Расчётная модель с учётом фазового перехода



**Доля графита перешедшего в алмаз в зависимости от внутренней энергии**

$$\alpha = \Delta E / kf$$

$$\Delta E = E - E_b$$

$$kf = E_f - E_b$$

$$\begin{cases} E \leq E_b & \alpha = 0 \\ E_f \geq E \geq E_b & \alpha = k\Delta E \\ E \geq E_f & \alpha = 1 \end{cases}$$

Кинеловский С.А., Кульков С.Н., Маевский К.К. // Сибирский физический журнал 2011. Т. 6. № 3. С. 40.

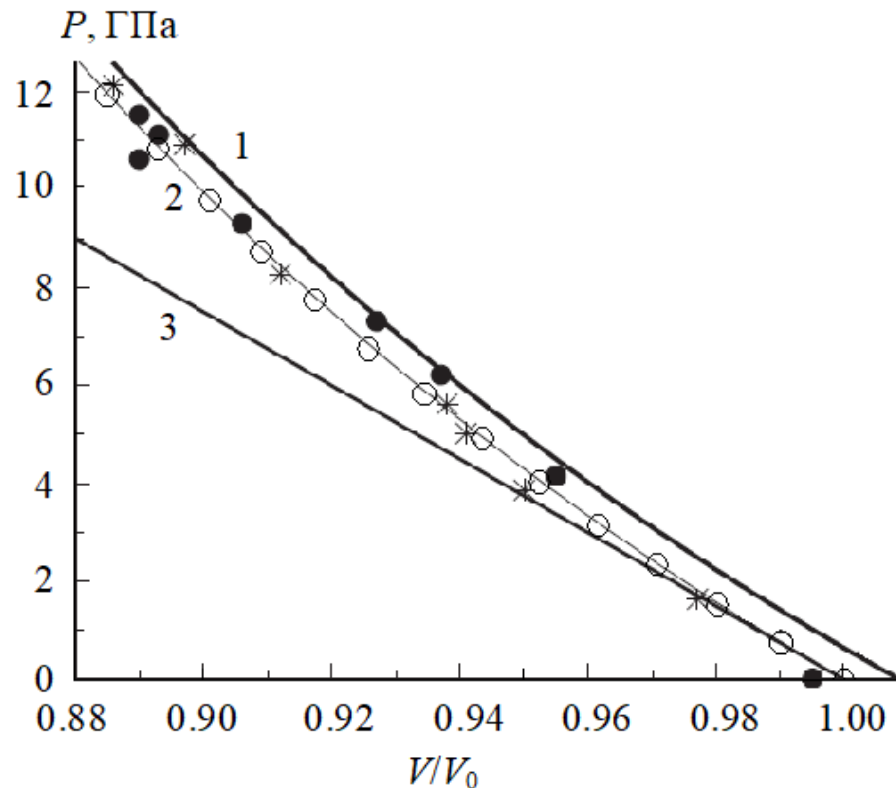


# Расчётная модель с учётом фазового перехода

## Параметры уравнения состояния для германия

параметры	Ge I	Ge II
$\rho_0$ г/см <sup>3</sup>	5.323	6.572
$c_{v0}$ Дж/(кг К)	310.3	310.3
$c_0$ м/с	3733	3597
n	4.3	4.1
$S_3$	-3914	-3513
$a_1$	$2.506 \cdot 10^{-3}$	$1.049 \cdot 10^{-3}$
$a_2$	$3.754 \cdot 10^{-3}$	$2.417 \cdot 10^{-3}$
k	0.751	1.152
$b_1$	-69.424	-69.424
$b_2$	18.845	18.845
$\lambda$	-2.436	-2.436
$S_0$ Дж/(моль К)	31.09	60.18
В ГПа	74.18	85.03

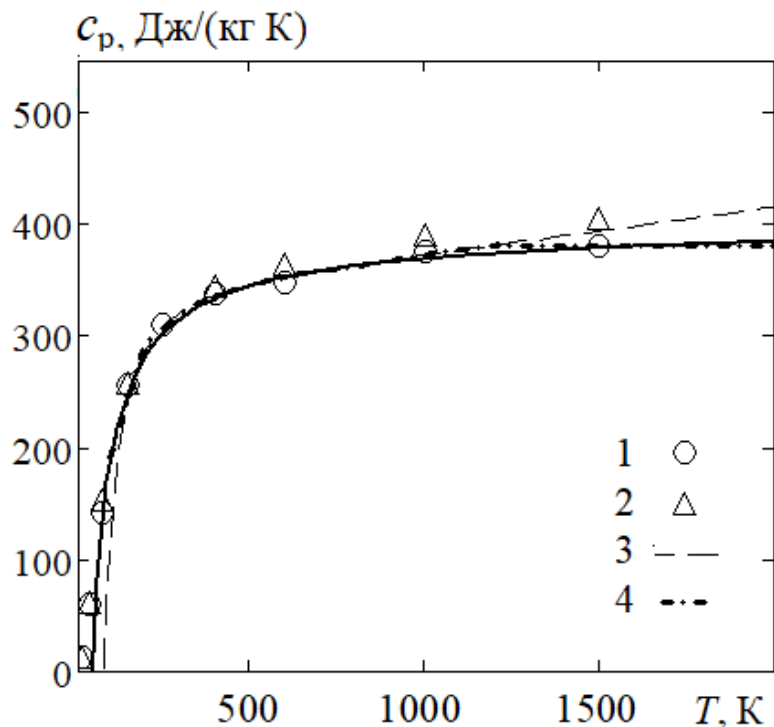
# Расчет и экспериментальные результаты



## Изотермы германия

Данные: [Menoni 1986] темные кружки, звездочки.  
Расчеты: 1 [Магомедов 2017], 2 получена по уравнениям [Бацанов 2000, Pandya 2012], 3 по уравнению состояния [Kwon 1995].  
Светлые кружки авторский расчет.

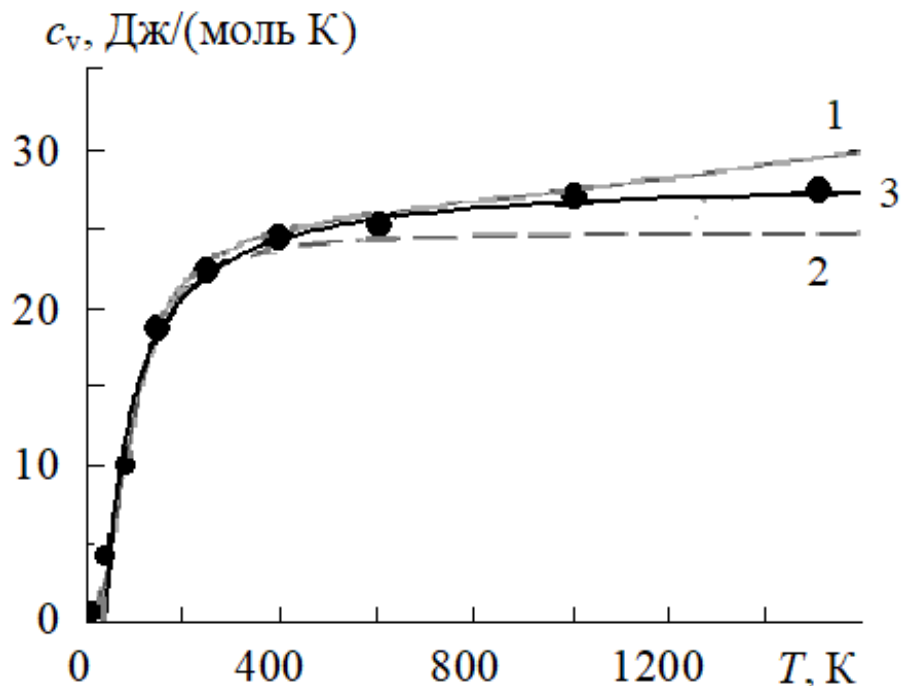
# Расчет и экспериментальные результаты



## Изменение теплоемкости $c_p(T)$

Сплошная линия – модельный расчет.

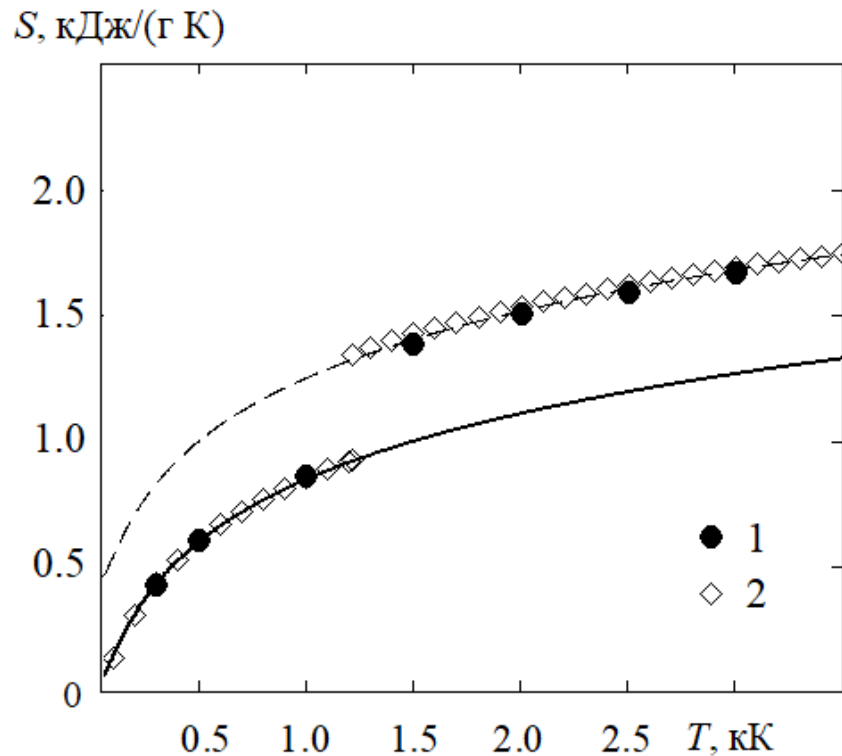
1 – [Григорьев 1991], 2 – [Кикоин 1976 ],  
3 – [Гуревич 1976 T1], 4 – [Гуревич 1976 T2].



## Изохорная теплоемкость $c_v(T)$

1 линия; штриховая линия 2 – расчет в рамках модели Дебая [Рехвиашвили 2017]; кривая 3 – модельный расчет. Данные: [Рехвиашвили 2017, Григорьев 1991].

# Расчет и экспериментальные результаты

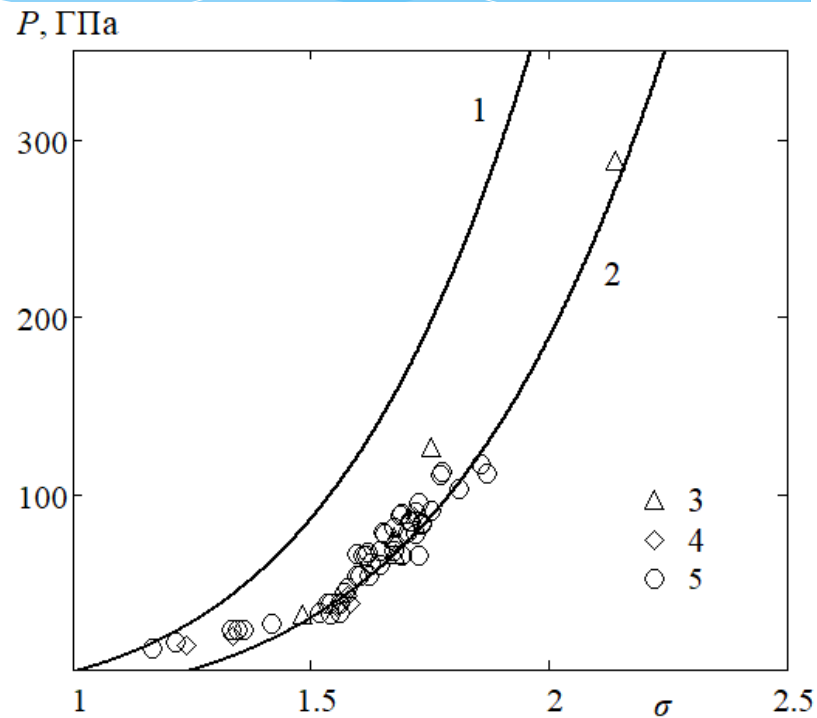
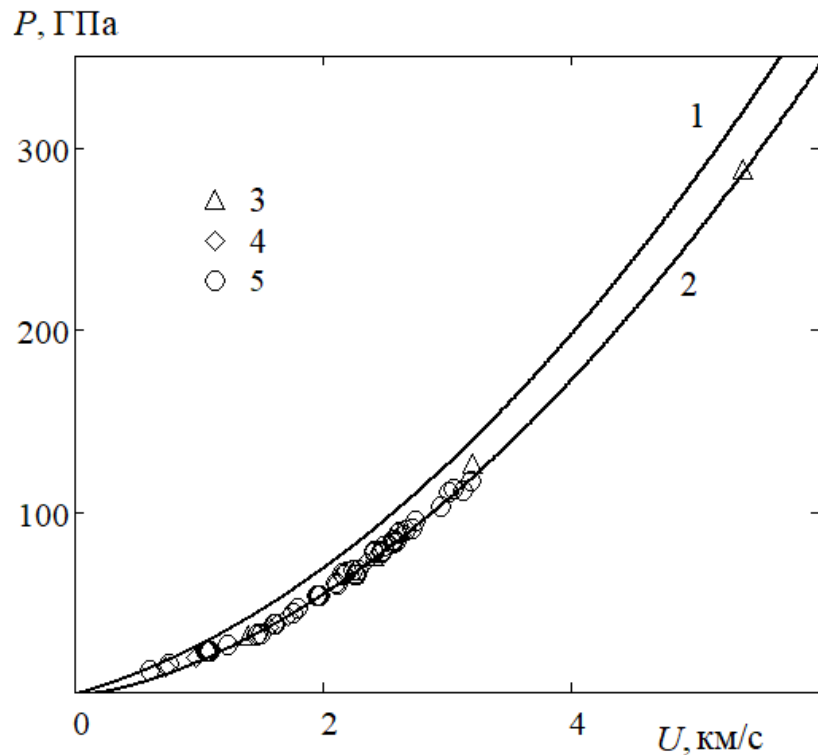


## Энтропия германия от температуры

Сплошная линия – расчет для Ge I,  
пунктирная линия – расчет для Ge II.

Данные: 1 – [Дриц 1985], 2 – [Гуревич 1976 T1].

# Расчет и экспериментальные результаты



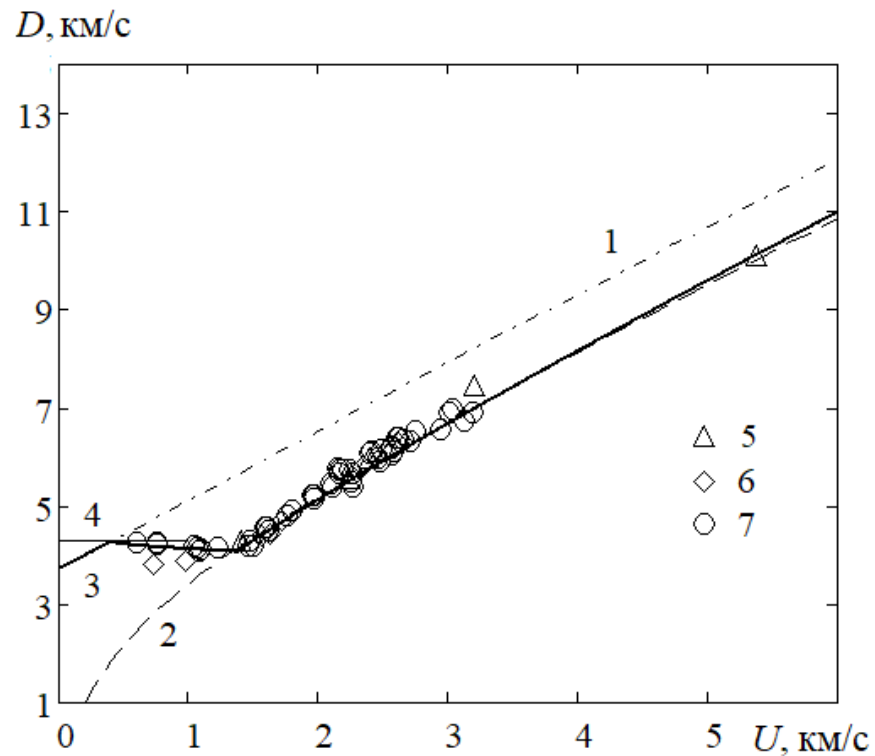
## Ударные адиабаты германия

Сплошная кривая 1 – расчет для Ge I, 2 – расчет для Ge II.

Данные: 3 – [Павловский 1967], 4 – [M. van Thiel 1977],

5 – [Marsh 1980].

# Расчет и экспериментальные результаты

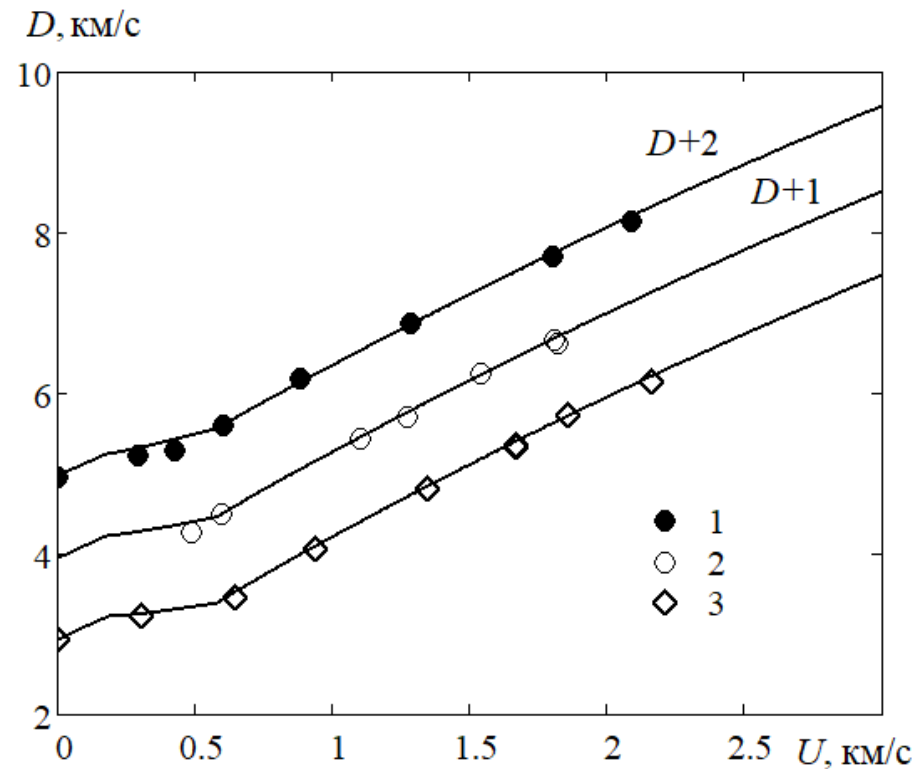


## Ударные адиабаты германия

Расчет: 1 – расчет для Ge I, 2 – расчет для Ge II по модели TEC2; сплошная кривая – расчет с учетом фазового перехода фаз германия Ge I Ge II; линия 4  $D = 4.3$  км/с.

Данные: 5 [Павловский 1967], 6 [M. van Thiel 1977], 7 [Marsh 1980].

# Расчет и экспериментальные результаты



## Ударные адиабаты сплавов золота и германия

Данные: 1 – wt% Au(94.2)Ge(5.8), 2 – wt% Au(92.1)Ge(7.9),  
3 – wt% Au(90.7)Ge(9.3). [Levashov 2004]

- \* На основании проведенного моделирования можно сделать вывод, что предложенная схема описания термодинамических параметров при высоких динамических нагрузках позволяет описывать поведение чистого германия и материалов с ним в качестве компонента. Показано хорошее соответствие расчетов данным, в экспериментах для сплавов германия с золотом. Отклонение возможно связано с наличием фазовых переходов при более высоких значениях давления. В данной работе рассмотрено только фазовое превращение германия I-II. При наличии экспериментальных данных, которые позволят достоверно определить другие области фазовых переходов, авторская модель может быть использована и в этом случае. Наличие выпадающих точек и высокий уровень интереса к данному материалу подтверждает необходимость дальнейших работ в этом направлении.
- \* Построены термодинамически согласованные мало-параметрические уравнения состояния для германия двух фаз Ge I и Ge II. Определены параметры уравнений, позволяющие достоверно описывать значения теплоемкости, энтропии, энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса германия для двух фаз. Построены ударные адиабаты германия в диапазоне от 1 до 400 ГПа. Произведена верификация результатов моделирования с данным, полученным на основании экспериментов, и расчетами других авторов.
- \* Данная модель может быть полезной при расчетах термодинамических параметров материалов с компонентами, которые испытывают фазовые переходы при высокоэнергетическом воздействии.
- \* *Маевский К.К.* Численное моделирование термодинамических параметров германия // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 837.





# Благодарю за внимание!

**К. К. Маевский,  
к.ф.-м.н., с.н.с. ИГИЛ СО РАН,  
e-mail: [konstantinm@hydro.nsc.ru](mailto:konstantinm@hydro.nsc.ru)**

