

05:12  
©1995

**ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
НА ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
ПРИ ПЛАВЛЕНИИ СУРЬМЫ**

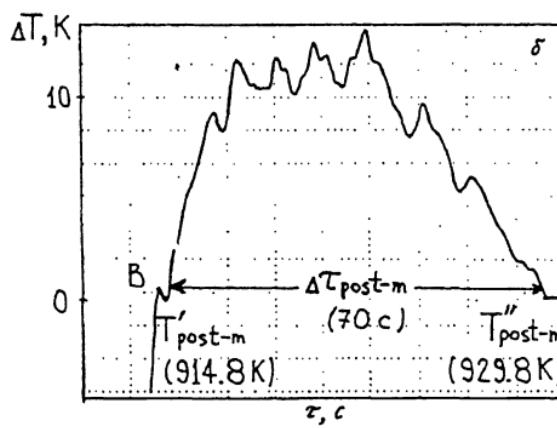
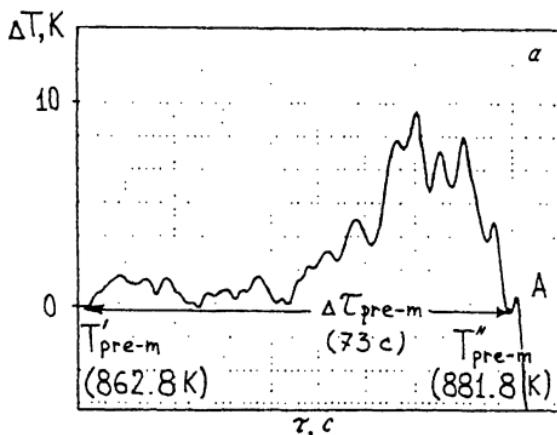
*Л.А.Битюцкая, Е.С.Машкина*

В настоящей работе представлены результаты прецизионных термографических исследований влияния анизотропии кристаллической структуры на протекание пред- и постэффектов при плавлении. В качестве объекта исследования был выбран материал со слоистой ромбоэдрической решеткой — сурьма.

Имеются косвенные свидетельства о наличии переходных процессов после плавления Sb. В [1] обсуждается структурная перестройка расплава, обнаруженная рентгеноструктурными методами. Выявлено, что сурьма имеет в расплаве октаэдрическую координацию ближайших атомов вблизи температуры плавления и находится в одной структурной группе с расплавами элементарных полупроводников (Ge, Si) и соединений  $A^{III}B^V$ . В связи с этим исследование плавления Sb представляет интерес как необходимый этап при изучении плавления-кристаллизации антимонидов металлов III группы.

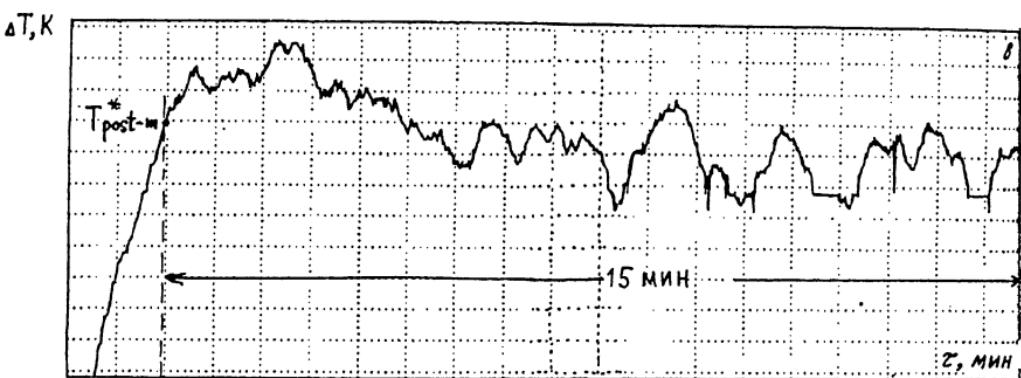
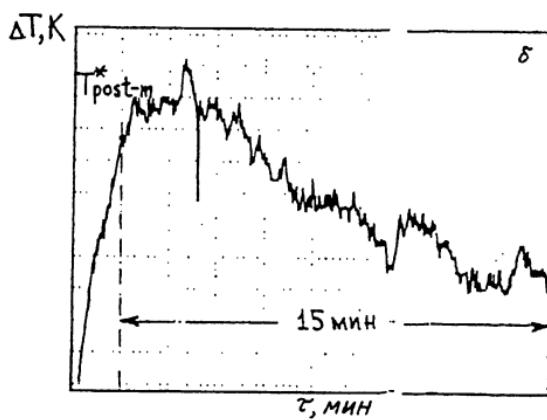
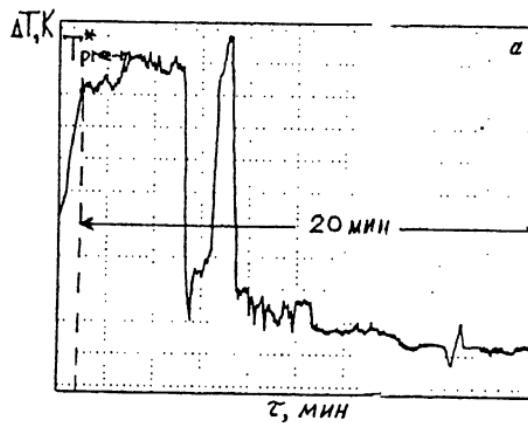
Исследования проводились на автоматизированной системе дифференциально-термического анализа (АС ДТА) [2]. В качестве датчика использовались Pt/PtRh термопары. Термографирование Sb марки ОСЧ проводилось в графитизированных эвакуированных кварцевых сосудах Степанова при скоростях нагревания 5 и 10 К/мин.

В результате термографирования на АС ДТА выявлено, что, как в изотропных веществах, таких как КСЛ, Ge [3,4], Sb имеет три стадии плавления: предплавление, плавление, постплавление. Переходные процессы при плавлении имеют совокупность макроскопических признаков, позволяющих расценивать эти эффекты как кооперативные. Эффекты пред- и постплавления экзотермические и неизотермические с ярко выраженным фронтами начала и конца эффекта, разделенного с основным эффектом во времени и температуре (рис. 1, а, б). На экзотермиках всегда наблюдаются флюктуации. При заданной скорости нагревания пред- и постэффекты имеют определенный температурно-



**Рис. 1.** Кривые ДТА переходных состояний при плавлении Sb (скорость нагревания 5 К/мин): а — предплавление (масштаб по  $\tau$  1:8 с); б — постплавление (масштаб по  $\tau$  1:9 с).  $T'_{\text{pre-m}}$ ,  $T''_{\text{pre-m}}$  — температуры начала и конца эффекта предплавления;  $T'_{\text{post-m}}$ ,  $T''_{\text{post-m}}$  — температуры начала и конца эффекта постплавления;  $\Delta\tau_{\text{pre-m}}$ ,  $\Delta\tau_{\text{post-m}}$  — длительности тепловых импульсов эффектов пред- и постплавления; А, В — точки начала и конца плавления.

временной интервал. Возбужденное состояние при протекании как пред-, так и постплавления сохраняется при фиксированной температуре ( $T^*_{\text{pre-m}}$ ,  $T^*_{\text{post-m}}$ ) достаточно долго (рис. 2). Изотермические выдержки проводились до 30 мин. В стационарных условиях характер флюктуаций может сохраняться, а может и видоизменяться. На рис. 2, а показано возникновение иерархии тепловых структур. При постплавлении на рис. 2 представлены флюктуации в изотермических условиях, имеющие статистически неупорядоченный характер и квазипериодический (рис. 2, б, в). Возникновение периодических колебаний поддерживает возбужденное состояние без понижения уровня теплового импульса.



**Рис. 2.** Изотермы кривых ДТА Sb ( $T^*_{\text{pre}-m}$ ,  $T^*_{\text{post}-m}$  — температуры изотермической выдержки): а — предплавление ( $T^*_{\text{pre}-m} = 867$  К, время выдержки 20 мин); б — постплывание ( $T^*_{\text{post}-m} = 918$  К, время выдержки 15 мин); в — постплывание  $T^*_{\text{post}-m} = 923$  К, время выдержки 15 мин).

| Скорость нагревания, К/мин | Предплавление    |                   |                  |                      | Постплавление     |                    |                          |                      |
|----------------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|
|                            | $T'$<br>pre-m, K | $T''$<br>pre-m, K | $\Delta\tau$ , с | $P_1/P_2$ , отн. ед. | $T'$<br>post-m, K | $T''$<br>post-m, K | $\Delta\tau$ , post-m, с | $P_3/P_2$ , отн. ед. |
| 5                          | 865.4            | 889.9             | 134              | 0.08                 | 919.0             | 944.4              | 148                      | 0.06                 |
| 10                         | 862.8            | 881.8             | 73               | 0.016                | 914.8             | 929.8              | 70                       | 0.017                |

Наблюдаемые эффекты пред- и постплавления необратимы.

Относительный вклад количества теплоты, выделяемого при пред- и постплавлении, оценен через модуль отношения площадей пред- и постэффекта  $P_1$  и  $P_3$  к основному эффекту плавления  $P_2$ .

В таблице приведены параметры пред- и постэффектов при плавлении Sb при различных скоростях нагревания. Скорость нагревания не изменяет характер процессов, но приводит к изменению кинетики энерговыделения, при этом заметно меняется частота флюктуаций.

Проявление переходных процессов при плавлении Sb имеет несомненное сходство с изотропными материалами, такими как KCl, Ge и др. [3,4]. Однако анизотропия кристаллической структуры Sb оказывает влияние на основные параметры пред- и постплавления. По сравнению с изотропными веществами происходит уменьшение температурно-временных интервалов при заданной скорости нагревания, уменьшается относительный вклад количества теплоты в основной эффект, скачки тепловых импульсов менее ярко выражены. При этом выявляются характерные особенности изучаемых эффектов. Амплитуда флюктуаций с ростом скорости нагревания растет. В стационарных условиях наблюдается иерархия тепловых эффектов предплавления (рис. 2, а). Эти особенности позволяют считать, что в анизотропных веществах при протекании кооперативных переходных процессов конкурентные механизмы структурных перестроек более ярко выражены, чем в изотропных.

### Список литературы

- [1] Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
- [2] Битюцкая Л.А., Китин Д.В., Хутрянский М.Ю., Выкадорова Г.В. // Заводская лаборатория. 1990. № 4. С. 53–56.
- [3] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 8–11.
- [4] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 85–88.

Поступило в Редакцию  
30 июня 1995 г.