

05.3;12

## **Об универсальности неустойчивости термодинамических параметров переходных процессов при плавлении кристаллических веществ в квазистатических режимах**

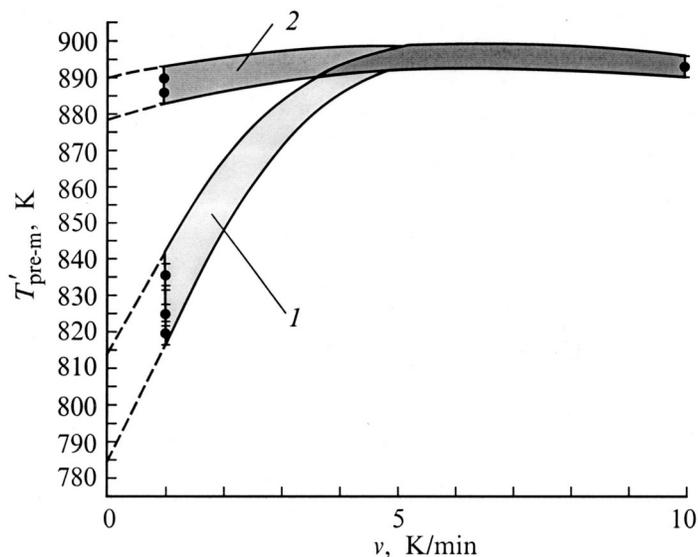
© Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина

Воронежский государственный университет

Поступило в Редакцию 12 августа 1998 г.

Цифровым методом дифференциально-термического анализа (ДТА) изучены переходные процессы при плавлении германия и сурьмы в квазистатических режимах при скоростях нагревания  $\sim 1$  К/мин. Показано, что температура начала предплавления и точка начала плавления являются неустойчивыми и зависят от начальных условий.

В работах [1–4] было показано, что плавление кристаллических веществ с различным типом химической связи в динамических режимах нагревания при скорости нагревания  $v = 5, 10$  К/мин сопровождается возникновением возбужденных областей пред- и постплавления и характеризуется системой неравновесных термодинамических параметров. В [5] в квазистатических режимах нагревания при скоростях  $v \leq 1$  К/мин была выявлена неустойчивость термодинамических параметров предплавления и плавления ионных кристаллов КСl, таких как температура начала предплавления  $T'_{\text{pre-m}}$  и точка начала плавления  $T_{\text{bm}}$ . При этом показано, что значения этих параметров зависят от начальных условий.



**Рис. 1.** Зависимость  $T'_{\text{pre-m}}$  Sb от скорости нагревания: 1 — нагрев от комнатной температуры до 1000 К, 2 — нагрев от 820 до 1000 К.

Целью настоящей работы является выявление нестабильности термодинамических параметров предплавления и точки начала плавления в квазистатических режимах нагревания для веществ с другим типом химической связи.

Объектами исследования явились ковалентные кристаллы германия и полуметалл сурьма. Термографирование проводилось в кварцевых вакуированных сосудах Степанова по методике, описанной в [1–5], при скоростях нагревания  $v \leq 1$  К/мин. Для выявления влияния начальных условий (предыстории образца) на переходные процессы при плавлении Ge и Sb нагрев осуществлялся в двух режимах: для Ge — 1 — от комнатной температуры до 1250 К и 2 — от 1000 до 1250 К; для Sb — 1 — от комнатной температуры до 1000 К и 2 — от 820 до 1000 К.

Экзотермики предплавления видоизменяются от устойчивых циклов при  $v = 5.10$  К/мин [2,3] к "шумящим" при  $v \leq 1$  К/мин. Однако тип химической связи накладывает свои особенности. Так же как и для

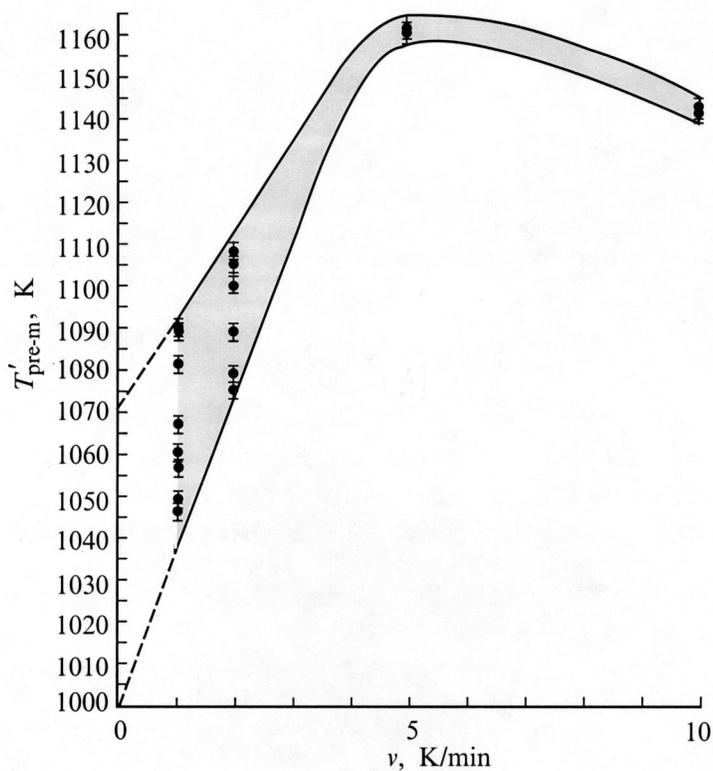
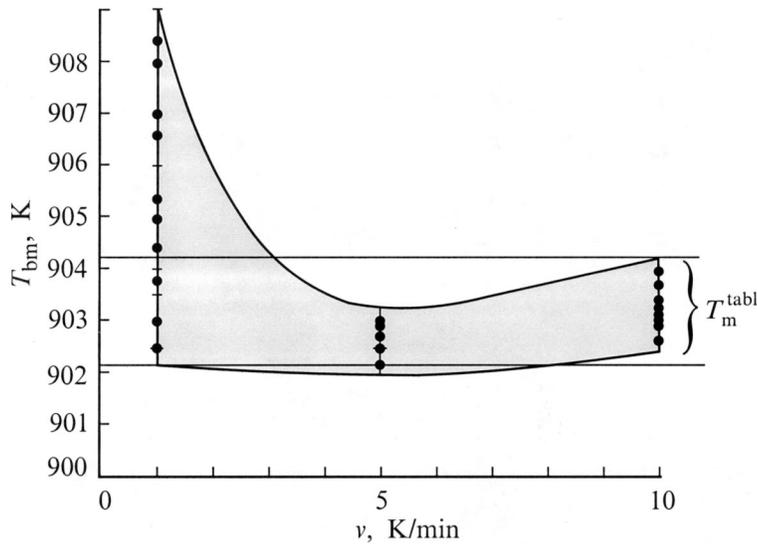


Рис. 2. Зависимость  $T'_{\text{pre-m}}$  Ge от скорости нагрева.

KCl, для Sb при малых скоростях нагрева наблюдается разделение областей неустойчивости для режимов нагрева 1 и 2 (рис. 1). И нестационарным состояниям предплавления при малых скоростях нагрева соответствует высокое значение дисперсии  $\sigma(T'_{\text{pre-m}})$ , которая также отлична для разных режимов нагрева. Дисперсия рассчитывалась для 10 точек и составила:  $\sigma_1(T'_{\text{pre-m}}) = 15.6$  — режим 1;  $\sigma_2(T'_{\text{pre-m}}) = 9.5$  — режим 2 [6]. Однако если для ионных кристаллов  $\sigma_1(T'_{\text{pre-m}})$  одного порядка с  $\sigma_2(T'_{\text{pre-m}})$ , то для Sb  $\sigma_1(T'_{\text{pre-m}})$  превышает  $\sigma_2(T'_{\text{pre-m}})$ .



**Рис. 3.** Нестабильность температуры начала плавления Sb ( $T_m^{\text{tabl}}$  — область табличных значений температуры плавления).

Для ковалентных кристаллов Ge в отличие от KCl и Sb не наблюдается разделение областей неустойчивости параметров предплавления для режимов нагрева *1* и *2* (рис. 2). И нестационарному состоянию соответствует аномальное значение дисперсии  $\sigma$  ( $T'_{\text{pre-m}}$ ), которое составляет 208.2. Интервал неустойчивости  $T'_{\text{pre-m}}$  при аппроксимации к нулевой скорости составляет в среднем 65 К.

Так же так и для KCl в анизотропных кристаллах Sb неустойчивость  $T'_{\text{pre-m}}$  при малых скоростях нагрева порождает неустойчивость точки начала плавления  $T_{\text{bm}}$  (рис. 3). Если для KCl области неустойчивости для режимов нагрева *1* и *2* находятся выше табличных значений  $T_m$ , то для Sb область неустойчивости находится как в коридоре табличных значений  $T_m$  [6], так и выше него. Коридор неустойчивости  $T_{\text{bm}}$  Sb при аппроксимации к нулевой скорости составляет 7 К. Для Sb перегрев составил 4 К относительно табличных данных. Но в отличие от ионных кристаллов при  $\nu \leq 1$  К/мин не наблюдается разделения областей

неустойчивости  $T_{\text{bm}}$ . Дисперсия  $T_{\text{bm}}$  рассчитывалась для 10 точек и составила 3.96.

Для Ge в диапазоне скоростей нагревания 1–10 K/min температура начала плавления  $T_{\text{bm}}$  является стабильным параметром.

Для интерпретации полученных результатов можно использовать модель Френкеля–Хайта [7,8], которая основана на возникновении корреляций в фононной подсистеме в условиях ангармонизма кристаллической решетки, обусловленного резким возрастанием точечных дефектов. При скоростях нагревания  $\nu \sim 1$  K/min реализуется состояние со слабой корреляцией в фононной подсистеме, характеризующееся протяженным температурно-временным интервалом, наличием ”шумящих” циклов, чувствительностью параметров переходных процессов к начальным условиям эксперимента и локальной кластеризацией.

Таким образом, квазистатический режим при непрерывном нагревании порождает неустойчивость термодинамических параметров плавления и плавления, которая является универсальным свойством для процесса плавления кристаллических веществ и объясняет природу перегревных явлений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98–03–32406).

## Список литературы

- [1] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 8–11.
- [2] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 85–87.
- [3] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 20. С. 30–33.
- [4] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 24. С. 90–93.
- [5] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 21. С. 1–5.
- [6] *Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. Ch.D. Hodgman. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co., 33-rd Edition. 1951–1952. P. 1925–1926.
- [7] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л., 1975. 592 с.
- [8] *Khait Yu.L.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. K19–K22.