

05

## Переходные процессы при плавлении германия в динамических и квазистатических режимах

© Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина

Воронежский государственный университет  
394693 Воронеж, Россия

(Поступило в Редакцию 3 ноября 1998 г.)

Цифровым методом дифференциально-термического анализа идентифицированы условия возникновения и существования переходных процессов при плавлении германия. Кооперативные эффекты пред- и постплавления, возникающие в реальных условиях в динамических и квазистатических режимах, являются неравновесными фазовыми переходами и могут характеризоваться системой термодинамических параметров. В результате динамической нестабильности в квазистатических режимах наблюдается нестабильность термодинамических параметров переходных процессов. Введенная система параметров характеризует образование особого фазового состояния — мезофазы пред- и постплавления.

В работах [1,2] указано на существование переходных областей при плавлении. Однако переходные процессы при плавлении изучены мало и, как правило, являются сопутствующим результатом при исследовании процесса плавления. Часто данные получаются экстраполяцией с приближением к температуре плавления  $T_m$ , отсутствуют термодинамические параметры, определяющие области и условия существования переходных областей.

Обнаруживается противоречивость экспериментальных данных. С одной стороны — динамическая структура фаз предплавления [3]; изменение симметрии с появлением икосаэдрических структур, не свойственных кристаллическому состоянию [4]; изменение координационного числа; иерархия структур в расплаве [5]; осцилляции температуры в области предплавления [6]; изменение фотоакустического отклика [7] и т. д. С другой стороны — монотонное возрастание теплоемкости и других термодинамических параметров. Это противоречие снимается, если разделить экспериментальные данные, полученные в термостатических, квазистатических и динамических режимах. Неустойчивости наблюдаются в динамических и квазистатических режимах, монотонные изменения — в термостатических. В теории также существуют две концепции: монотонное нелинейное изменение свойств в результате образования вакансий [8] и возникновение коррелированных состояний [9]. Таким образом, существуют экспериментальные и теоретические предпосылки для рассмотрения переходных процессов как диссипативных. При микроскопическом описании плавления кластеров показана принципиальная роль коллективных процессов. Плавление кластеров рассматривается как фазовый переход, протекающий в некотором интервале температур [10].

В наших работах [11–14] было показано, что плавление кристаллических веществ с различным типом химической связи в динамических режимах нагревания при скорости нагревания  $v = 5, 10$  К/м сопровождается возникновением возбужденных областей пред- и постплавления и характеризуется системой неравновесных термодинамических параметров. В [15] в квазистатических режимах нагревания при скоростях  $v \leq 1$  К/м

была выявлена нестабильность термодинамических параметров предплавления и плавления ионных кристаллов KCl.

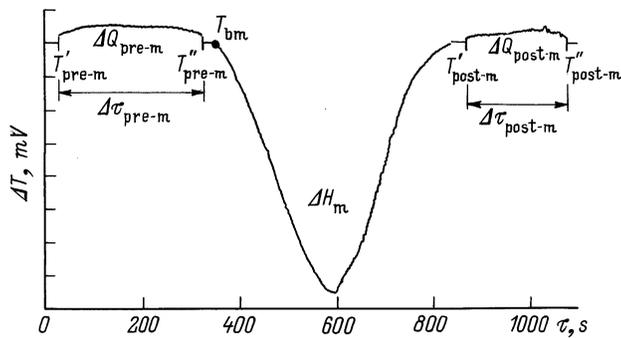
### Методика

Для исследования переходных процессов при плавлении кристаллических веществ была разработана цифровая методика регистрации и обработки сигналов дифференциально-термического анализа (ДТА) [16]. Контролируемая длина записи полоса пропускания усилителя постоянного тока позволили определить условия, при которых на кривых плавления ДТА идентифицируются переходные процессы в динамических и квазистатических режимах.

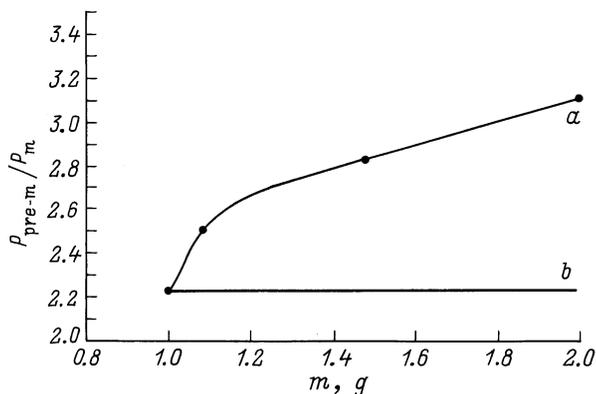
Для наблюдаемых переходных процессов и собственного эффекта плавления характерны различные масштабы измеряемых характеристик. Если при эндотермическом процессе плавления максимальное отклонение базовой линии в среднем составляет  $10^\circ$ , то в случае переходного эффекта максимальное отклонение базовой линии при такой же навеске в среднем составляет  $1^\circ$  (рис. 1). Поэтому мы вводим различные масштабы регистрации и отображения эффектов — ”макро” и ”микро”, как и в случае макро- и микродиаграмм состояния.

Методология ДТА при рассмотрении фазовых переходов I рода, таких как плавления, формировалась как обратимый скачок. И в соответствии с этим для повышения разрешающей способности, которая определяется шириной пика, уменьшалась масса исследуемого объекта, увеличивалась скорость нагревания (охлаждения).

При уменьшении массы площадь эффектов пред- и постплавления уменьшается и исчезает при навесках порядка нескольких  $mg$ , которые используются в стандартных методиках ДТА [17]. Значение массы, при котором переходные процессы не наблюдаются, можно считать критическим  $m_c$ . С увеличением массы площадь переходного эффекта увеличивается, экзотермичность сохраняется. При этом следует особо отметить, что в



**Рис. 1.** Кривая ДТА плавления германия в динамическом режиме. Скорость нагревания  $v = 5 \text{ K/m}$  при фиксированной массе вещества 2, масштаб  $\Delta T - 1 : 0.02$ .



**Рис. 2.** Зависимость приведенной площади предэффекта при плавлении Ge от массы: *a* — экспериментальная кривая, *b* — "классическая" зависимость. Эксперименты проведены в одинаковых условиях и сосудах одинаковой формы.

отличие от классической линейной зависимости [18] площади эффекта от массы вещества зависимость площади переходного эффекта от массы нелинейная (рис. 2).

В наших опытах использовались навески массой 2g, которые давали хорошее разрешение и обеспечивали оптимальное представление данных. Эксперименты проводились в стандартных графитизированных кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума  $10^{-4} \text{ Torr}$ , в качестве датчика использовались Pt-Pt/Rh (10%) термопары.

Для обеспечения надежности и достоверности получаемых данных исследования переходных процессов при плавлении Ge проводились на 10 образцах в идентичных условиях эксперимента. Каждый образец сначала сплавлялся, затем проводилось трехкратное циклирование нагревание-охлаждение. Исследования проводились как в динамическом ( $v = 5, 10 \text{ K/m}$ ), так и в квазистатическом ( $v = 1 \text{ K/m}$ ) режимах. Для выявления влияния начальных условий (предыстории образца) на переходные процессы при плавлении нагрев осуществлялся в двух режимах: 1) от комнатной температуры до 1250 K и 2) от 1000 до 1250 K.

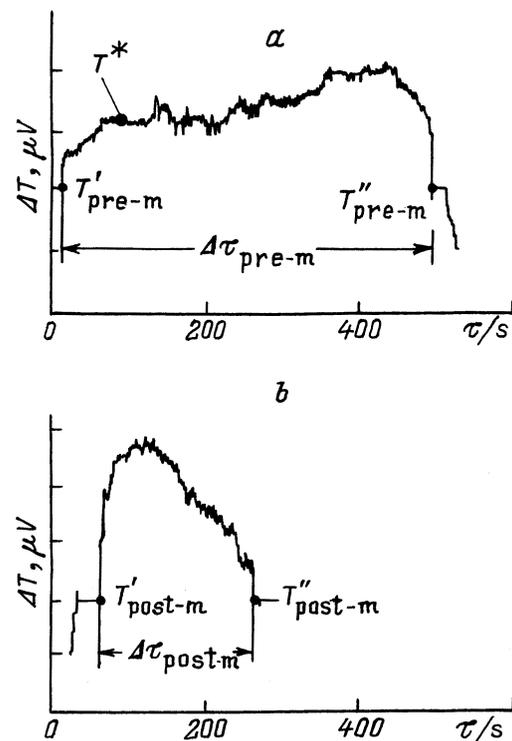
## Экспериментальная часть

Типичная кривая ДТА предплавления Ge при скорости нагревания  $5 \text{ K/min}$  представлена на рис. 3, *a*. Наряду с эффектом предплавления при той же скорости нагревания обнаруживается эффект постплавления (рис. 3, *b*), который имеет одинаковое с предплавлением проявление. При критическом значении управляющего параметра — температуры и при фиксированных массе вещества и скорости нагревания происходит генерация теплового импульса с конечной временной разверткой.

Количество теплоты, выделяемое при пред- и постплавлении, оценивалось относительно основного эффекта и определялось как модуль отношения площадей пред- и постэффекта  $P_1$  и  $P_3$  к площади основного эффекта  $P_2$ . Расчет площади пика ДТА пред- и постэффекта проводился методом трапеции. Затем площади приводились на единицу массы.

На импульсах пред- и постплавления характерно наличие тепловых макроскопических низкочастотных флуктуаций.

Для изучения устойчивости возбужденного состояния наблюдаемых эффектов в динамических режимах были проведены изотермические остановки в условиях возникновения предплавления. Кривая ДТА изотермической выдержки предплавления Ge при температуре  $T^* = 1173 \text{ K}$  показана на рис. 4, время выдержки составило 35 min. По



**Рис. 3.** Кривые ДТА переходных процессов при плавлении Ge ( $v = 5 \text{ K/m}$ ): *a* — предплавление ( $T^*$  — температура изотермической выдержки), *b* — постплавление; масштаб  $\Delta T - 1 : 5$ .

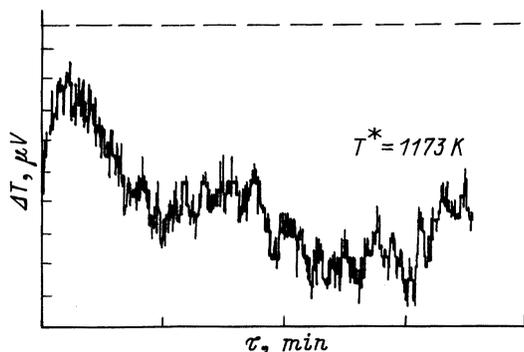


Рис. 4. Кривая ДТА изотермической выдержки предплавления Ge.

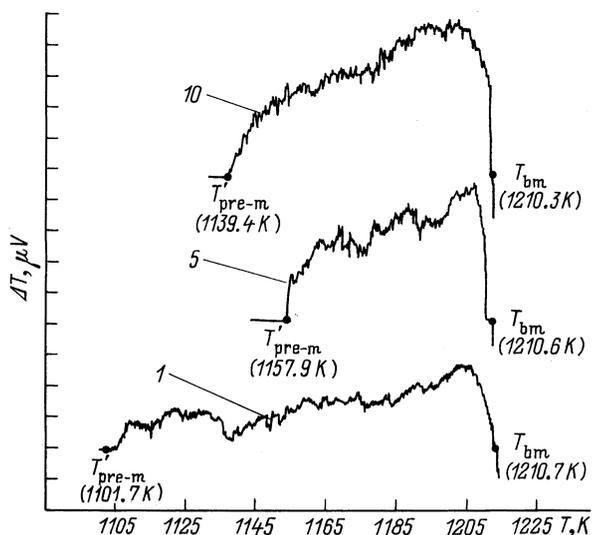


Рис. 5. Кривые ДТА предплавления Ge в динамических и квазистатических режимах. Масштаб  $\Delta T$  — 1 : 2; цифры у кривых — значения  $v$  в K/min.

сравнению с политермической кривой ДТА происходит увеличение амплитуды флуктуаций, причем величина размаха тепловых колебаний становится соизмеримой с величиной самого эффекта предплавления. Возникает слабая дополнительная периодичность. Обращает внимание длительное сохранение возбужденного состояния. Изотермичность флуктуации исследовались методом цифрового спектрального анализа с обработкой данных по специальной программе, использующей периодикограммный метод Уэлча. Для флуктуационного процесса получена линейная в двойных логарифмических координатах зависимость величины спектральной плотности мощности от частоты, известная как фликкер-шум [19].

Таким образом, обнаруженные эффекты под- и постплавления обладают признаками термодинамически неравновесных явлений. Особенностями обнаруженных эффектов является то, что регистрируемые тепловые импульсы пред- и постплавления являются интегральными характеристиками процесса и отражают изменения, про-

исходящие в системе в целом во всем объеме вещества. Возникающие на этапах пред- и постплавления стационарные возбужденные состояния в объеме вещества имеют четкие температурные границы на поли- и изотермических кривых ДТА в динамических и квазистатических режимах. Эти состояния могут характеризоваться системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров, зависящих от массы вещества, температуры, скорости нагревания, размеров, времени, — J:  $T'_{pre-m}$ ,  $T''_{pre-m}$  — температуры начала и конца эффекта предплавления;  $T'_{post-m}$ ,  $T''_{post-m}$  — температуры начала и конца эффекта постплавления;  $\Delta\tau_{pre-m}$ ,  $\Delta\tau_{post-m}$  — длительности тепловых импульсов пред- и постплавления;  $\Delta Q_{pre-m}$ , — теплота предплавления и постплавления соответственно.

Рассмотрим параметры пред- и постплавления Ge в различных динамических режимах. Типичные значения параметров пред- и постпереходных процессов Ge при скоростях нагревания 5 и 10 K/min приведены в табл. 1. Значение теплот пред- и постплавления представлено в относительных единицах являющихся модулем отношения площади переходного эффекта к площади основного эффекта плавления.

При увеличении скорости нагревания до 10 K/min характер процессов не меняется, происходит только изменение кинетики энерговыделения.

Под квазистатическим режимом мы понимаем приближение условий близко к равновесным при непрерывном нагревании со скоростью нагревания  $v \leq 1$  K/min. Согласно классическим представлениям, в этой области должно происходить монотонное изменение параме-

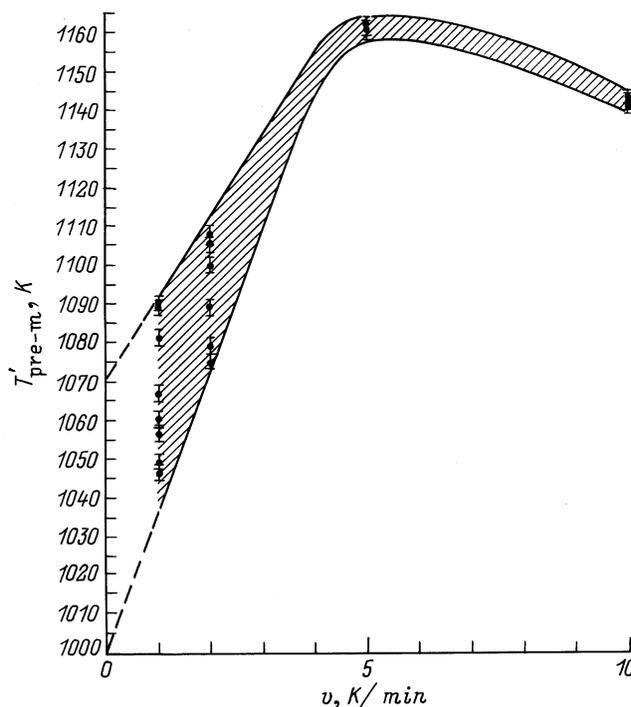


Рис. 6. Зависимость  $T'_{pre-m}$  Ge от скорости нагревания.

Таблица 1. Параметры переходных процессов при плавлении Ge

$v$ , K/min	Предплавление				Постплавление			
	$T'_{pre-m}$ , К	$T''_{pre-m}$ , К	$\Delta\tau_{pre-m}$ , с	$\Delta Q_{pre-m}$	$T'_{post-m}$ , К	$T''_{post-m}$ , К	$\Delta\tau_{post-m}$ , с	$\Delta Q_{post-m}$
5	1157.9	1206.1	509	0.079	1256.5	1298.1	230	0.063
10	1139.4	1204.3	436	0.15	1248.9	1301.0	212	0.051

тров, сопровождающееся возрастанием энтальпии. Это вызвано увеличением удельной теплоемкости, связанное с ангармонизмом колебаний решетки при высоких температурах. Монотонность в эксперименте достигается огрублением измерений, усреднением данных и длительными изотермическими выдержками в измеряемых точках. Такой подход связан с общепринятой точкой зрения, рассматривающей фазовый переход I рода как скачок при отсутствии переходных областей.

Переходные состояния как неравновесное состояние вещества при фазовом переходе I рода сохраняются и в квазистатических режимах при непрерывном нагревании. При уменьшении скорости нагревания от 5 до 1 K/min в квазистатическом режиме импульс предплавления Ge от устойчивого преобразуется в "шумящий цикл" и увеличивается температурно-временной интервал. Температура начала предплавления при  $v \leq 1$  K/min  $T'_{pre-m}$  на 40 К меньше по сравнению с  $T'_{pre-m}$  при  $v = 10$  K/min и на 60 К меньше по сравнению с  $T'_{pre-m}$  при  $v = 5$  K/min (рис. 5).

В квазистатическом режиме в случае предплавления Ge такие параметры переходных процессов, как  $T'_{pre-m}$ ,  $T''_{pre-m}$ ,  $\Delta\tau_{pre-m}$ , становятся неустойчивыми. Неустойчивость  $T'_{pre-m}$  обнаруживается через аномальное значение дисперсии  $\sigma(T'_{pre-m})$  этого параметра по сравнению с динамическими режимами в едином цикле нагревание-охлаждение. Дисперсия рассчитывалась для 10 точек для каждой скорости нагревания (табл. 2).

Но для ковалентных кристаллов Ge в отличие от KCL [15] не наблюдается разделения областей неустойчивости параметров предплавления для режимов нагревания 1 и 2 (рис. 6). Интервал неустойчивости  $T'_{pre-m}$  составляет 65 К. Для Ge в диапазоне скоростей нагревания 1–10 K/min температура начала плавления  $T_{bm}$  является стабильным параметром.

Квазистатический режим можно характеризовать дополнительными параметрами, отражающими неустойчивость системы и проявляющимися через аномальное

значение дисперсии: коридор неустойчивости параметра  $T'_{pre-m}$ ,  $\delta T'_{pre-m}$ , коридор неустойчивости параметра  $T''_{pre-m}$ ,  $\delta T''_{pre-m}$ , коридор неустойчивости точки начала плавления  $\delta T_{bm}$ .

## Результаты и обсуждение

Наши экспериментальные результаты показывают, что различным кинетическим режимам плавления германия соответствует множество стационарных и нестационарных состояний с четкими фиксированными значениями параметров областей существования. Такие состояния соответствуют нелинейным динамическим процессам и по сумме отличительных признаков (экзотермичность, флуктуационность, скачкообразность, необратимость, неравновесность) могут быть классифицированы как неравновесные фазовые переходы [20]. В нашем случае неравновесность достигается в результате ангармонизма кристаллической решетки на этапе предплавления за счет резкого возрастания концентрации вакансий.

В развитие идей кооперативности Френкеля Хайтом Ю.Л. [9] предложено феноменологическое описание накопления энергии атомом за счет направленного потока энергии из окружения, т. е. из атомной подсистемы. И хотя Хайт не указывает конкретного механизма аномального всплеска энергии, очевидно, неустойчивость легко прогнозируется. Вблизи температуры плавления возрастает концентрация вакансий, которая составляет  $\sim 10^{-2}$  на атом [8], что должно приводить к радикальному изменению фононного спектра. При исследовании спектров комбинационного рассеяния при  $T \rightarrow T_m$  в NaOH [21] отмечено резкое уменьшение интенсивности фононных колебаний, а при температурах в непосредственной близости от  $T_m$  они практически не наблюдаются.

Кооперативность на этапе предплавления по Хайту возникает в результате корреляции в фононной подсистеме, что приводит в конечном итоге к образованию кластеров. Для наших данных корреляционная модель Френкеля-Хайта является предельным квазистатическим случаем при непрерывном нагревании со скоростью  $v \sim 1$  K/min. При этих скоростях нагревания предплавление характеризуется протяженным температурно-временным интервалом, наличием "шумящих" циклов и чувствительностью параметров переходных процессов к начальным условиям эксперимента. Это состояние можно рассматривать как систему со слабой корреляцией. При увеличении скорости нагревания до 5.10 K/min

Таблица 2.

Скорость нагревания, K/min	Дисперсия $\sigma(T'_{pre-m})$ , К
1	208.2
5	0.34
10	0.25

”шумящий” цикл преобразуется в динновременные тепловые импульсы, т.е. возникают сильно коррелированные состояния, приводящие к образованию кластеров, происходящему во всем объеме кристалла.

В приближении Френкеля–Хайта нами проведена оценка размеров кластеров, формирующихся на этапе предплавления. При этом решалась обратная задача Хайта — определение размеров кластера по величине температурного интервала предплавления  $\delta T_{\text{pre-m}} = T''_{\text{pre-m}} - T'_{\text{pre-m}}$  на основании данных наших экспериментов. Через характеристическую длину корреляции  $A_i$  оценивался диаметр кластеров  $d$  при экспериментально фиксируемом температурном интервале предплавления  $\delta T_{\text{pre-m}}$ :

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{T_m^2}{\delta T_{\text{pre-m}}^2 z (T'_{\text{pre-m}})}}, \quad d = A_i a,$$

где  $z$  — теплоемкость на одну степень свободы,  $a$  — параметр решетки.

Для Ge диаметр кластеров составляет  $\sim 21.2$ – $27.5$  Å при температурном интервале предплавления 50–65 К.

Данные по расчету кластеров фаз предплавления имеют оценочный характер, так как в модели Хайта не учитывается динамической зависимости параметров  $J + f(m, \nu, x, \tau)$  и энергетика процессов, но они являются принципиальными, поскольку показывают возникновение особого фазового состояния в твердом теле — мезофазы предплавления.

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

## Список литературы

- [1] Уббелде А. Расплавленное состояние вещества. М., 1982. 376 с.
- [2] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л., 1975. 592 с.
- [3] Панова Н.Н., Жукова Л.А., Попель С.И. // Расплавы. 1991. № 6. С. 15–19.
- [4] Жукова Л.А., Манов В.П., Попель С.И., Разикова Н.И. // Расплавы. 1992. № 5. С. 15–20.
- [5] Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
- [6] Hiroaki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. Vol. 8. P. 2784–2789.
- [7] Kojima S. // Jap. J. Appl. Phys. Pt 1. 1989. Vol. 28. P. 228–230.
- [8] Карасевский А.И., Крис Р.Е., Панов Э.В. // Расплавы. 1992. № 5. С. 51–60.
- [9] Khait Yu.L. // Phys. St. Sol. (b). 1985. Vol. 131. P. K19–K22.
- [10] Kunz R.E., Berry R.S. // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 49. P. 1895–1901.
- [11] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 18. С. 8–11.
- [12] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 18. С. 85–87.
- [13] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 20. С. 30–33.
- [14] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 24. С. 90–93.
- [15] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 21. С. 1–5.
- [16] Битюцкая Л.А., Китин Д.В., Хухрянский М.Ю., Быкадорова Г.В. // Зав. лаб. 1990. № 4. С. 53–56.
- [17] Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.
- [18] Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- [19] Битюцкая Л.А., Селезнев Г.В. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 14. С. 24–27.
- [20] Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
- [21] Закирьялова И.Д., Хайменов А.П., Хохлов В.А., Кочедыков В.А. // Расплавы. 1977. № 3. С. 45–51.