

## ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

© 2005 Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 6.12.04

Неравновесные фазовые переходы при плавлении, представляющие собой кооперативные пред- и постэффекты, идентифицированы методом цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА). Наблюдаемые переходные эффекты имеют отличительные признаки: экзотермичность, скачкообразность, флуктуационность, необратимость и характеризуются системой параметров  $J$ . Область возбуждения переходных состояний характеризуется образованием мезофазы предплавления. Сценарии процесса плавления рассматривается с позиций теории катастроф.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование физической природы процесса перехода вещества из твердого состояния в жидкое является до настоящего времени одной из важнейших проблем физики конденсированного состояния. "Интересно отметить, что все самые общие явления известные человеку, самые трудные для понимания. Плавление является одним из них" [1]. Внутренняя сложность процесса плавления настолько значительна, что в настоящее время не существует теории плавления, которая бы давала результаты, адекватные эксперименту.

Переходные процессы при плавлении изучаются более 50 лет. Уже в первых теоретических работах Я.И.Френкеля [2] указывалось на определяющую роль самосогласованных кооперативных процессов в области предплавления. Однако, в последующем утвердился императив термостатического подхода, требующий длительных выдержек и усреднения. В результате возникло противоречие в теории и эксперименте между реальными процессами и их представлениями. С одной стороны: динамическая структура фаз предплавления; изменение симметрии с появлением икосаэдрических структур, не свойственных кристаллическому состоянию; изменение координационного числа; иерархия структур в расплаве; осцилляции температуры в области

предплавления; изменение фотоакустического отклика и т.д [3-4]. С другой стороны: монотонное возрастание теплоемкости и других термодинамических параметров [5]. Это противоречие снимается, если разделить экспериментальные данные, полученные в термостатических, квазистатических и динамических режимах. Неустойчивости наблюдаются в динамических и квазистатических режимах при непрерывном нагревании, монотонные изменения - в термостатических. В теории плавления также сосуществуют два подхода к переходным областям: монотонное нелинейное изменение свойств и возникновение коррелированных состояний [6]. Таким образом, уже давно существуют теоретические и экспериментальные предпосылки для выявления термодинамических условий возникновения переходных процессов при плавлении как неравновесных фазовых переходов.

В настоящей работе рассмотрено возникновение фазово-переходных процессов как новый тип универсальности реального плавления.

### МЕТОДИКА

Исследование переходных процессов при плавлении проводилось специальным методом цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА) [7-9]. Контролируе-



мая длина записи и полоса пропускания усилителя постоянного тока позволили определить условия, при которых на кривых плавления ДТА идентифицируются переходные процессы в динамических и квазистатических режимах.

Переходные процессы и собственно эффект плавления имеют различные масштабы фиксируемых сигналов. В общем случае взаимодействие событий на мелких масштабах, перерастающее в крупномасштабные явления, представляет специальную методическую проблему - визуализацию динамики изменения сигнала вдоль оси масштаба. Классические варианты методик ДТА (ДСК) ориентированы на регистрацию резких скачков с использованием малых масс вещества (0.1-10 мг) и высоких скоростей нагревания (до 30 К/мин) [10]. Наша методика позволяет выявлять локальные особенности изменения разности температур ( $\Delta T$ ) между эталоном и образцом при фиксиро-

ванной массе вещества при различных масштабах температурно-временной шкалы.

Для проведения экспериментов использовались модельные вещества с различным типом химической связи: ионный кристалл - хлорид калия, ковалентный кристалл - германий, металл - медь и полуметалл - сурьма. В наших опытах использовались навески массой 2 г, которые давали хорошее разрешение и обеспечивали оптимальное представление данных. Термографирование проводилось в стандартных графитизированных кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума  $10^{-4}$  мм.рт.ст., в качестве датчика использовались Pt-Pt/Rh (10%) термопары.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичные кривые ДТА пред- и постплавления представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка для веществ с ионным, ковалентным и металлическим типом химической связи пред- и постпереходные эффекты

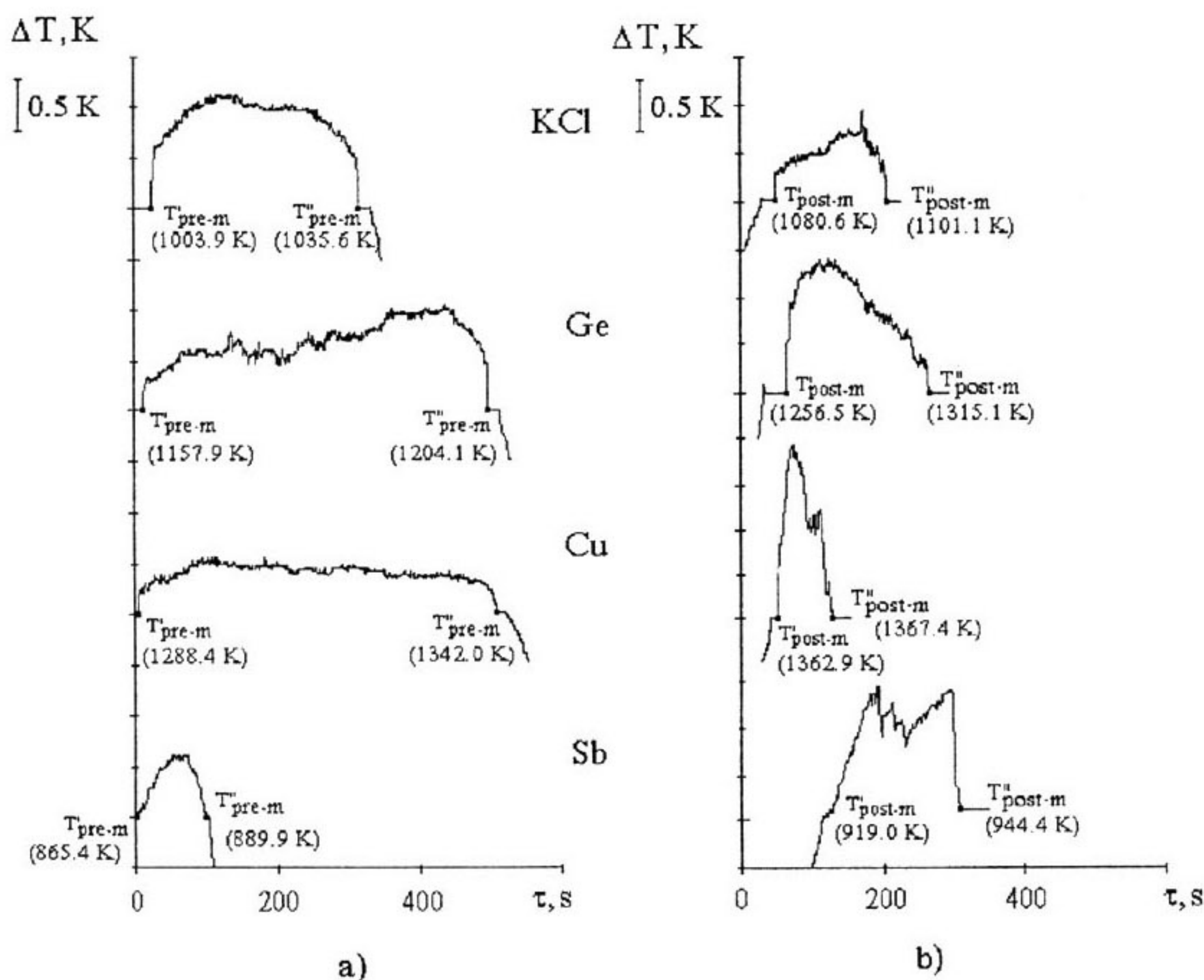


Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении веществ с различным типом химической связи ( $v = 5$  К/мин): а) предплавление; б) постплавление.



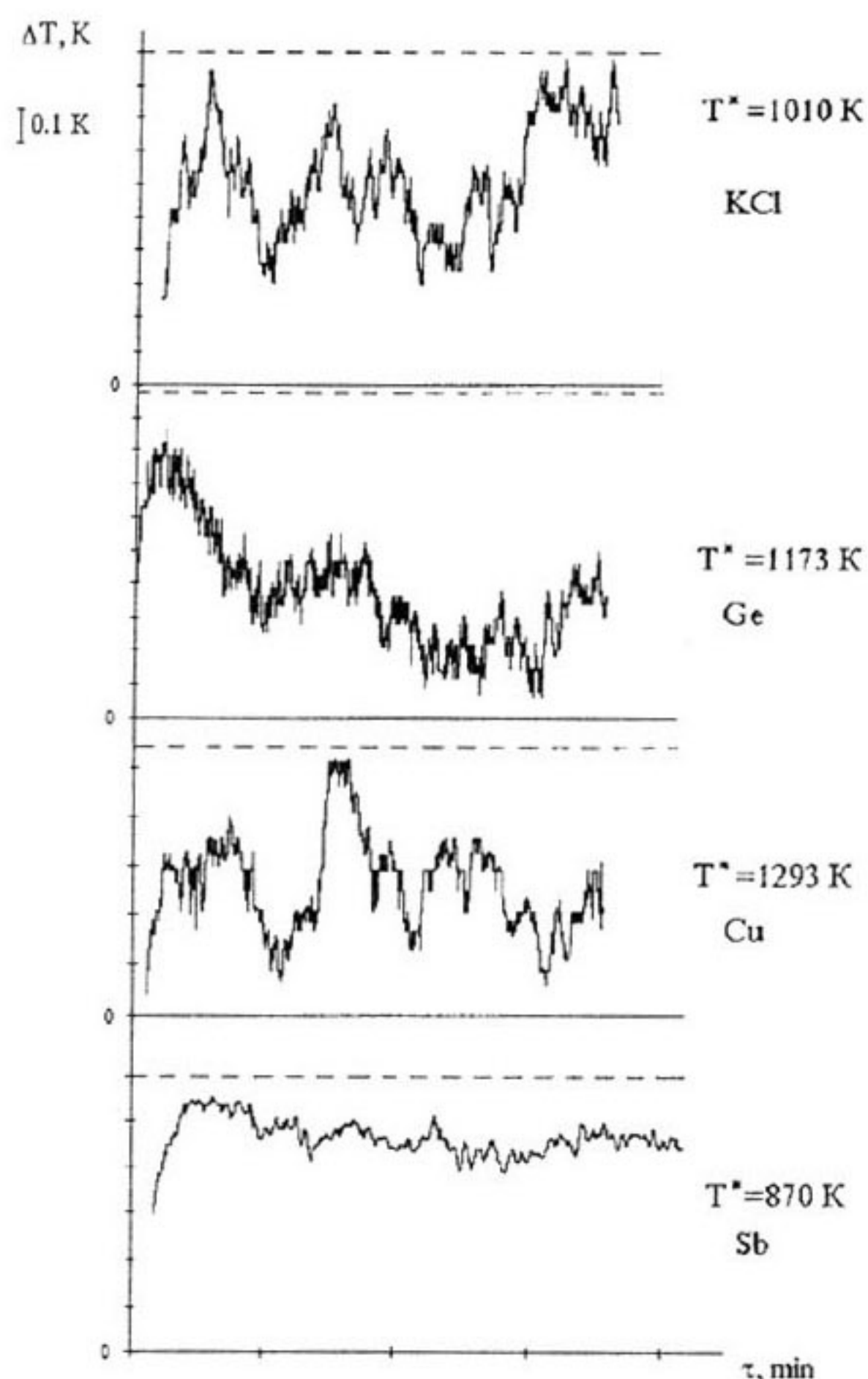


Рис. 2. Кривые ДТА изотермической выдержки при плавлении ( $T^*$  - температура изотермической выдержки).

имеют одинаковые признаки. Как парадоксальный факт воспринимается экзотермичность пред- и постплавления наряду с ярко выраженной эндотермой плавления. Выделение тепла происходит в виде "прямоугольных" импульсов с резкими фронтами начала и конца эффекта.

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 при протекании эффекта предплавления. Кривые ДТА изотермической выдержки предплавления KCl, Ge, Cu, Sb показаны на рис. 2, время выдержки составило 35 минут. По 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. Как показал в нашей работе [11] Фурье-анализ изотерм предплавления, тепловые флуктуации являются фликкер-шумом.

Т.о. обнаруженные эффекты пред- и постплавления обладают признаками термодинамически неравновесных явлений. Особенности обнаруженных эффектов является то, что регистрируемые тепловые импульсы пред- и постплавления являются интегральными характеристиками процесса и отражают изменения, происходящие 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 режимах. Эти состояния характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров -  $J$ ;  $T'_{pre-m}$ ,  $T''_{pre-m}$  - 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;  $\Delta Q_{pre-m}$ ,  $\Delta Q_{post-m}$  - теплота диссипации предплавления и постплавления соответственно.

Тип химической связи влияет на значение параметров  $J$  (табл.1). Как видно из табл.1 вещества с различным типом химической связи имеют достаточно сильно различающиеся температурные интервалы областей протекания неравновесных фазовых переходов. Однако, значение теплот диссипации отличаются незначительно. Это указывает на слабое влияние ближнего порядка на наблюдаемые процессы и выявляет определяющую роль мак-



Параметры переходных процессов при плавлении KCl, Ge, Cu, Sb при скорости нагревания  $v = 5$  К/мин

В-во	предплавление				постплавление			
	$T'_{pre-m}$ , К	$T''_{pre-m}$ , К	$\Delta\tau_{pre-m}$ , s	$\Delta Q_{pre-m}$ , %	$T'_{post-m}$ , К	$T''_{post-m}$ , К	$\Delta\tau_{post-m}$ , s	$\Delta Q_{post-m}$ , %
KCl	1003.9	1038.6	299	7.8	1080.6	1101.1	208	4.8
Ge	1157.9	1206.1	509	7.9	1256.5	1298.1	230	6.3
Cu	1288.4	1345.0	495	8.0	1365.9	1370.1	70	2.0
Sb	885.4	903.2	145	5.5	918.5	949.1	198	7.0

роскопических процессов, что характерно для неравновесных фазовых переходов.

Выявлена зависимость пред- и постпереходных процессов от скорости нагревания  $v$  для всей группы изучаемых веществ. При увеличении скорости нагревания до 10 К/мин основные признаки переходных процессов, такие как экзотермичность, скачкообразность, флуктуационность, сохраняются. Но при этом происходит увеличение температурных интервалов пред- и постплавления и возрастание теплоты диссипации. В квазистатическом режиме при нагревании со скоростью  $\leq 1$  К/мин характер переходных эффектов качественно меняется. Экзотермики предплавления распадаются на серию мелкомасштабных тепловых импульсов. При этом термодинамические параметры  $J$  становятся чувствительными к начальным условиям эксперимента [12-13]. В условиях реального плавления при непрерывном нагревании с конечной скоростью переход твердое тело-жидкость является трехстадийным и включает в себя следующие стадии: предплавление, плавление, постплавление и плавление характеризуется наряду с параметрами  $T_m$  и  $\Delta H_m$  кинетическими параметрами переходных процессов  $J$ . С учетом этих параметров интервал плавления в среднем составляет 100-120 К.

Возникновение неравновесных фазовых переходов при плавлении кристаллических веществ и вводимая нами система параметров  $J$  подтверждает и развивает представления о возникновении коррелированных состояний, предсказанных в модели Ю.Хайта [6]. По Хайту для фазы предплавления, воз-

никшей в результате корреляций в фоновой подсистеме, характерно разрушение локальной кристаллической симметрии, порядка и стабильности, но при этом существует "порядок среднего расположения частиц", который еще близок к кристаллическому. Такое состояние может характеризоваться "ящиком" из объемов  $\delta V_i$ , в каждом из которых происходит частичное неравновесное плавление и присутствует единичная короткодействующая флуктуация, связанная с локальными дефектами. Состояние с объемом  $\delta V_i \approx (A_i a)^3$  принимается за кластер, где  $A_i a$  - диаметр кластера,  $A_i$  - характеристическая длина корреляции,  $a$  - межатомное расстояние. При низких температурах кристалл стабилен. При возрастании температуры частота флуктуаций энергии фононов возрастают экспоненциально, при этом происходит частичное неравновесное плавление и формирование кластеров. Этот процесс достигает своей критической стадии при определенной температуре  $T'_{pre-m} = T_m - \Delta T_{pre-m}$ .

По видоизмененной модели Френкеля-Хайта нами проведена оценка размеров кластеров, формирующихся на этапе предплавления в различных кинетических режимах. При этом решалась обратная задача Хайта - определение размеров кластера по величине теплоты диссипации предплавления  $\Delta Q_{pre-m}$  по данным наших экспериментов. Через характеристическую длину корреляции  $A_i$  оценивался диаметр кластеров  $d$  (Табл. 2):

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{1}{\Delta Q_{pre-m}^2 z(T'_{pre-m})}} \quad (1)$$

$$d = A_i a$$



Таблица 2

Параметры кластерной структуры предплавления

v, К/мин	d, А	N
KCl	72.1	1166
Ge	82.8	2437
Cu	53.2	2358
Sb	100.2	8174

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

Количество атомов в кластере  $N$  рассчитывалось по модели Б.М.Смирнова [14] (Табл. 2):

$$N = \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \frac{4\pi\sqrt{2}}{3a^3} \quad (2)$$

Т.о., система параметров  $J$  описывает термодинамические условия возникновения особого структурного состояния вещества - мезофазы пред- и постплавления.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаруженные эффекты пред- и постплавления кристаллических веществ естественным образом укладываются в рамки элементарной теории катастроф [15-17]. Теория катастроф широко используется для качественного и количественного описания нелинейных динамических систем при изменении соответствующих ей параметров и широко применяется в задачах структурной устойчивости механики, гидромеханики, оптики, лазерной физики, биологии [15]. Для всех этих явлений катастрофы имеют общие признаки, классифицированные Е. Зиманом: модальность, катастрофические скачки, гистерезис, расходимость, критическое замедление/смягчение моды, аномальная дисперсия [18]. Сценарии перехода из одного устойчивого состояния в другое определяются в соответствии с соглашениями: принцип максимального промедления и принцип Максвелла [15, 17].

Фазовый переход, связанный с изменением агрегатного состояния вещества, описывается катастрофой сборки. Классическим примером катастрофы сборки является переход жидкость-пар, описываемый уравнением Ван-дер-Ваальса [16]. Этот фазовый переход

адекватно описывается в рамках принципа Максвелла. Переход из одного устойчивого минимума в другой осуществляется скачком, минуя метастабильные состояния.

Рассмотрим применимость критериев катастрофы к процессу плавления как нелинейному динамическому процессу в приближении модели сборки. Как и для перехода жидкость-пар процесс плавления кристаллического вещества является бимодальным, имеет одинаковые управляющие параметры ( $P, T$ ). Потенциальная функция, описывающая переход кристалл-расплав имеет два фундаментальных минимума и морсовское седло. Однако, в случае плавления реализуются два сценария перехода: в соответствии с принципом Максвелла и принципом максимального промедления. Применимость этих принципов определяется кинетическими условиями и характерными временами релаксации.

Принцип Максвелла является примером определенности, который соответствует теории фазовых переходов I рода [19]. Переход из одного стабильного минимума (кристалл) к другому стабильному минимуму (расплав) будет сопровождаться скачком (рис. 3 а) и происходит в сверхбыстрой временной шкале. Экспериментально этот принцип реализуется при массах вещества, составляющих сотые-десятые доли мг, и высоких скоростях нагревания  $v > 10$  К/мин.

Рассмотрим применимость другого предельного случая - принципа максимального промедления. Этот принцип является аналогом эмпирического правила Оствальда и теории переходных состояний при химических реакциях [20]. Потенциальная функция в этом случае меняется очень медленно и имеет серию метастабильных локальных минимумов. Сначала состояние системы будет определяться устойчивым (стабильным) минимумом, что соответствует кристаллическому состоянию. При повышении температуры  $T$  этот минимум исчезает и возникает серия локальных минимумов, соответствующих состоянию предплавления. При переходе через морсовское седло в динамических режимах система не сразу попадает в устойчивый минимум, соответствующий расплаву, а про-



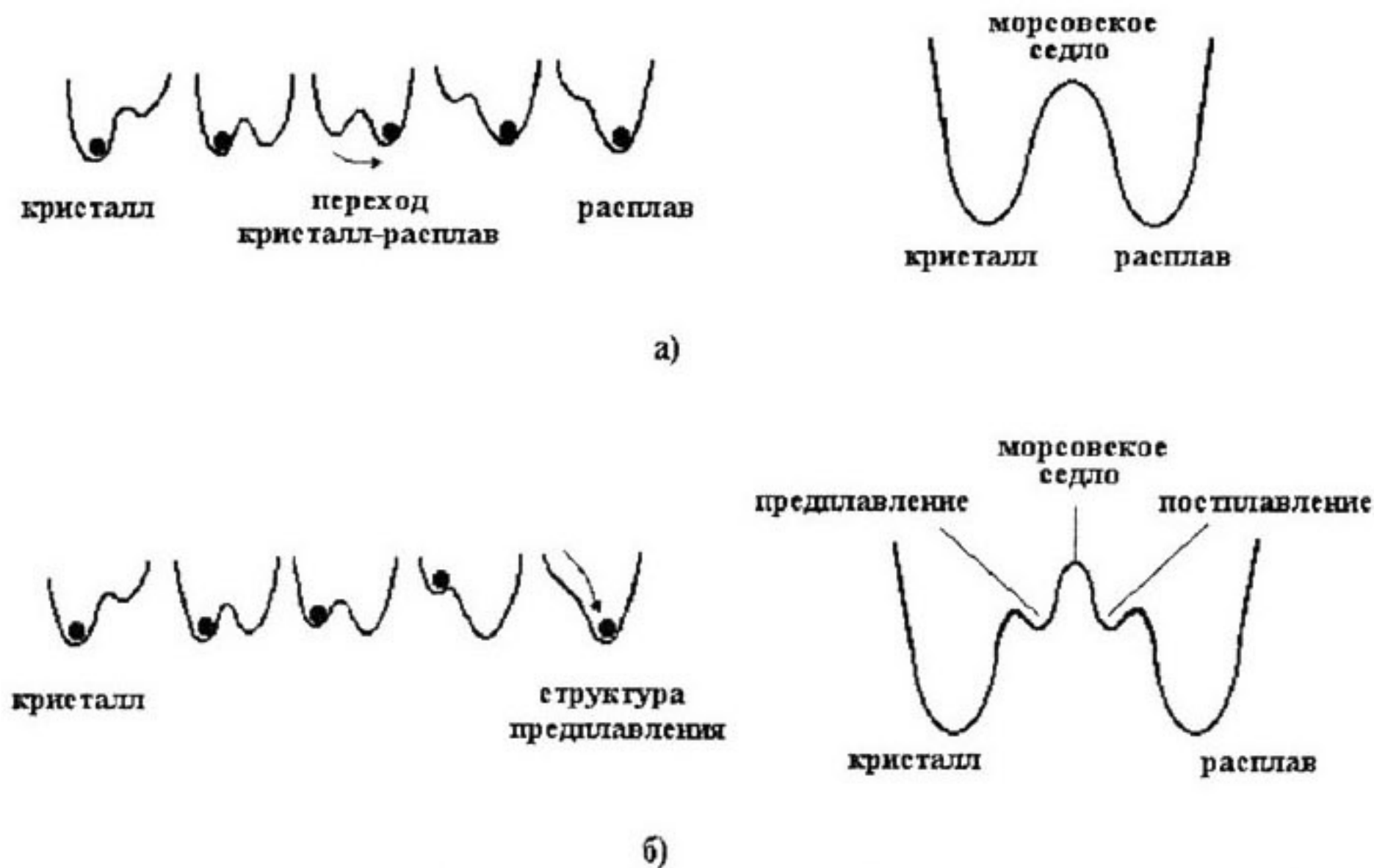


Рис. 3. Динамика потенциальной функции бимодальной системы: а) принцип Максвелла; б) принцип максимального промедления.

ходит через локальный минимум постплавления (рис. 3 б). Экспериментально этот принцип реализуется при скоростях нагревания, соизмеримых с характерными временами релаксации неравновесных состояний. Для изучаемых модельных кристаллов (KCl, Ge, Cu, Sb) скорости нагревания составляют ~1-10 К/мин. В реальных технологических, а также естественных геологических условиях принцип максимального промедления является определяющим.

Работа выполнена при поддержке РФФИ «Р2003цчр\_а», грант № 03-03-96501.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotterill R.M.J. // *J. Cryst. Growth*. 1980. V. 48. P. 582-588.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л. 1975. 592 с.
3. Жукова Л.А., Манов В.П., Попель С.И., Разикова Н.И. // *Расплавы*. 1992. № 5. С. 15-20.
4. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия. 1984. 176 с.
5. Уббелоде А. Расплавленное состояние вещества. М.: Мир. 1982. 376 с.
6. Khait Yu.L. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1985. V. 131. P. K19-K22.
7. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. // *Phase Transition*. 2000. V. 71. P. 317-330.

8. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // *ЖТФ*. 1999. Т. 69. № 12. С. 57-61.
9. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // *ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189-1194.
10. Уэндланд У. Термические методы анализа. М. Мир. 1978. 526 с.
11. Битюцкая Л.А., Селезнев Г.Д. // *ФТТ*. 1999. Т. 41. Т. 9. С. 1679-1682.
12. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // *Письма в ЖТФ*. 1996. Т. 22. В. 21. С. 1-5.
13. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25. № 4. С. 1-5.
14. Смирнов Б.М. // *УФН*. 1994. № 11. С. 1165-1184.
15. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф. М. Мир. 1980. 608 с.
16. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф: В 2-х книгах. Кн. 1. М. Мир. 1984. 350 с.
17. Thom R. The two-fold way of catastrophe theory. / In *Structural Stability, the Theory of Catastrophes and Applications in the Sciences. Lecture notes in mathematics 525* (ed. Hilton P.J.). Springer. Berlin and New York. 1976. P. 235-252.
18. Zeeman E.S. Catastrophe theory // *Sci. American*, 1976. V. 234. № 4. P. 65-83.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1964. 568 с.
20. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука. 1976. 192 с.