

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

*На правах рукопису*

ПЛЕВАЧУК  
Юрій Олександрович

УДК 532.537

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ  
РІДИНА—РІДИНА В МЕТАЛЕВИХ  
ТА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ РОЗПЛАВАХ**

01.04.14 — теплофізика і молекулярна фізика

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів — 1995



00754940 (Т)

робота виконана в Інституті прикладної фізики Львівського  
державного університету імені Івана Франка.

Науковий консультант:  
доктор фізико-математичних наук  
професор Савицький В.Г.

Науковий керівник:  
кандидат фізико-математичних наук  
Соколовський В.І.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник АЛЬОХІН О.Д.  
кандидат фізико-математичних наук  
старший науковий співробітник ВЛАСЕНКО Л.Є.

Провідна організація: Інститут фізики конденсованих систем  
НАН України (м. Львів)

Захист відбудеться "27" 06 1996 року о 14 год. на за-  
сіданні Спеціалізованої Ради Д 01.01.26 по захисту дисертацій на  
вдодання наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою:  
253022, Київ-22, МСП, проспект Глушкова, 6, фізичний факультет  
Київського університету ім. Тараса Шевченка, ауд. 501.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці  
Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Автореферат розіслано "27" 05 1996р.

Вчений секретар

Спеціалізованої Ради

доктор фізико-математичних наук

ПОПЕРЕЧЕНКО Л. В.

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Протягом останніх років був досягтий значний прогрес в розумінні природи фазових переходів та критичних явищ в однокомпонентних та подвійних діелектричних рідинах. Поведінка властивостей цих об'єктів у критичній області визначається, за означенням, іонно-підсистемою. В той же час об'єкти, де суттєву роль в околі критичної точки відіграє електронна підсистема, а особливо електропровідні системи зі складним енергетичним спектром електронів, вивчені мало. Це зумовлено, в першу чергу, екстремальними термодинамічними умовами (високі температури і тиски) проведення відповідних експериментів.

Для досліджень таких електропровідних рідин доцільно використовувати об'єкти, електрофізичні властивості яких залежить від зовнішніх термодинамічних параметрів і помітно змінюється при зміні окремих з них. Цим був зумовлений вибір розплавів з обмеженою розчинністю компонентів, що характеризуються різним типом міжчастинкової взаємодії, а саме - металевих та напівпровідникових розплавів.

Системи метал-халькоген - добрі модельні об'єкти для дослідження критичної області, де розшарування рідин супроводжується електронним переходом метал-неметал. Щодо подвійних металевих систем, то електрофізичні властивості розшарованих рідин суттєво не відрізняються. З огляду на це, вибрані нами для дослідження розплави системи Pb-Sn - зручні об'єкти для глибокого вивчення впливу електронної та іонної підсистем на поведінку рідин в околі критичної точки рідина-рідина.

Крім того, високотемпературні експерименти дозволяють уточнити і доповнити, а для деяких систем вперше побудувати окремі ділянки діаграм стану.

Мета роботи. Експериментально дослідити особливості рівноваги рідина-рідина у металевих і напівпровідникових подвійних розплавах з обмеженою розчинністю компонентів, що характеризуються різним типом домінуючої міжчастинкової взаємодії. Для цього, використовуючи оригінальну методику високотемпературних досліджень (до 2200K):

-- дослідити поведінку електропровідності та термо е.р.с. при змішуванні та розшаруванні сплавів з обмеженою розчинністю

компонентів;

- побудувати і проаналізувати криві рівноваги рідина-рідина;
- оцінити значення критичних показників і критичних амплітуд параметра порядку;
- проаналізувати роль електронної та іонної підсистем у формуванні критичної області рівноваги рідина-рідина.

Наукова новизна роботи. В дисертаційній роботі вперше:

- в середовищі інертного газу під тиском до  $5 \cdot 10^7$  Па проведені вимірювання температурних залежностей електропровідності розплавів In-Te, In-Se, Pb-Ga в області обмеженої розчинності компонентів по висоті вимірвальної комірки;
- побудована крива рівноваги рідина-рідина на діаграмі стану системи In-Se і визначені критичні параметри - температура і концентрація; уточнені положення кривих рівноваги рідина-рідина систем In-Te, Pb-Ga та координати їхніх критичних точок; в системах In-Te, In-Se виявлено відхилення діаметрів кривих розшарування від "прямолінійного закону";
- оцінені значення критичного показника  $\beta$  і критичної амплітуди  $B_0$  системи Pb-Ga, а також показників  $\alpha, \beta$  і амплітуд  $D_0, B_0$  систем In-Te, In-Se;
- проведені дослідження температурно-часових залежностей процесів гомогенізації розплавів різних концентрацій; проведено якісний модельний аналіз процесу гомогенізації з точки зору енергетичних затрат на переміщення центру мас системи;
- проаналізована залежність значень критичних параметрів і форми кривих співіснування від тиску міжчастинкової взаємодії.

Практичне значення роботи.

- Криві рівноваги рідина-рідина на діаграмах стану систем In-Te, In-Se, Pb-Ga та відповідні параметри критичних точок, визначені в роботі, мають інформаційно-довідковий характер.
- Результати оцінки критичних амплітуд є важливими для дальшого розвитку теорії критичних явищ з огляду на складність їхнього теоретичного розрахунку.
- Експериментально досліджені закономірності можуть бути використані при розробці технологій отримання перспективних дрібнодисперсних сплавів з низьким коефіцієнтом тертя.

На захист виносяться наступні основні положення:

1. Тривалість гомогенізації подвійних систем з розшаруванням

In-Te, In-Se, Pb-Ga суттєво залежить від співвідношення компонентів і є максимальною в розплавах критичних концентрацій.

2. Електрофізичні властивості досліджених розплавів корелюють з фазовим переходом-розшаруванням, а саме - однозначно відображають трансформацію профілю концентрації компонентів; в системах метал-халькоген процес розшарування супроводжується електронним переходом метал-неметал.
3. Якісно-порівняльний аналіз форм кривих р'вноваги р'дина-р'дина та параметрів критичних точок двокомпонентних систем з обмеженою розчинністю компонентів, що характеризуються різним діапазоном зміни електрофізичних властивостей співіснуючих фаз.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: науково-технічному семінарі "Ближній порядок в металічних расплавах и структурно чувствительные свойства вблизи границ устойчивости фаз" (Львів, 1988); 7 Всесоюзній і 8 Всеросійській конференціях з будови і властивостей металевих і шлакових расплавів (Челябінськ, Росія, 1990; Єкатеринбург, Росія, 1994); міжнародній конференції з питань атомної енергетики (Карлсруе, ФРН, 1992); українсько-французькому симпозіумі "Конденсована речовина: наука та індустрія" (Львів, 1993); міжнародній конференції "Фізика в Україні" (Київ, 1993); першій міжнародній конференції "Конструкційні та функціональні матеріали" (Львів, 1993); першій Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993); 2 конференції з фізики рідкого стану (Флоренція, Італія, 1993); 8 міжнародній конференції з хімії високотемпературних матеріалів (Відень, Австрія, 1994).

Публікації. Основні результати дисертації висвітлені в 10 роботах, перелік яких наведено в кінці автореферату.

Особистий внесок автора. Автор брав участь у постановці задачі, проведенні всіх експериментальних робіт, створенні програмного інтерфейсу "виміривальний комплекс - IBM PC/AT". Автором розроблено пакет розрахункових програм для комп'ютерної обробки інформації; побудовано фазові діаграми; проведена інтерпретація отриманих результатів.

Структура та об'єм роботи.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів та висновків, де приведені основні результати роботи. Дисертація містить 145

сторінок машинописного тексту, включаючи 40 рисунків. Список цитованої літератури складає 127 найменувань.

#### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність тематики проведених досліджень, показано наукову новизну і практичну цінність роботи, сформульовано положення, що виносяться на захист, висвітлено об'єм та структуру роботи.

У першому оглядовому розділі розглянуті сучасні уявлення про природу критичного стану, основні положення класичної теорії фазових переходів і межі її застосовності при дослідженні рівноваги рідина-рідина. Зазначено, що для коректного застосування теорії при описі критичної точки необхідний адекватний вибір параметра порядку, чим зумовлений і відповідний вибір термодинамічних величин.

Розглянута теорія середнього поля і основні мікроскопічні моделі фазових переходів та їхній ізоморфізм. Грунтуючись на основних положеннях флуктуаційної теорії критичного стану, показано, що на відміну від передбачень класичної теорії (згідно з якою крива двофазної рівноваги в першому наближенні є квадратичною параболою), асимптотичні залежності фізичних величин поблизу критичної точки мають неаналітичний характер і визначаються критичними показниками та амплітудами.

В розділі зроблено огляд основних експериментальних досліджень електропровідних систем з обмеженою розчинністю компонентів у критичній області двофазної рівноваги, які, на відміну від діелектричних розплавів з розшаруванням, досліджені значно менше. Акцентовано увагу на універсальності поведінки об'єктів досліджень у критичній області і, відповідно, близьких значеннях їхніх критичних показників.

У другому розділі описана експериментальна методика високо-температурних досліджень розплавів з обмеженою розчинністю компонентів. Проаналізовані методичні труднощі, що виникають при роботі з хімічно агресивними розплавами, дано обґрунтування вибору конструкційних матеріалів, експериментальної техніки і застосованих методик. Велику увагу приділено специфіці синтезу зразків і заповненню ними експериментальних комірок. Синтез проводився шляхом прямого сплавлення вихідних компонентів чистотою не менше, ніж 99.999% у попередньо відкачаних і запаяних

кварцевих ампулах. Температурно-часовий режим синтезу вибирався залежно від індивідуальних властивостей об'єктів. Тривалість синтезу становила 12-16 год.

Описані камера високого тиску, а також вимірвальний комплекс для стримання даних з електропровідності (похибка  $\leq 1.5\%$ ) і термо е.р.с. (похибка  $\leq 4\%$ ) електронних розплавів з розшаруванням в широкому температурному інтервалі під тиском.

Для запобігання закипанню летючих компонентів зразка (збереження стехіометрії) під час експериментів у камері підтримувався створений за допомогою методу термокомпресії надлишковий тиск (до  $\sim 5 \times 10^7$  Па). Для забезпечення однорідного температурного поля вздовж вимірвальної комірки, тобто зведення до мінімуму конвекції аргону, використовувався трисекційний малоінерційний нагрівач з розміщенням всередині масивним мідним "контейнером-термостатом", в робочій порожнині якого при монтажі в камері розташовувалась комірка зі зразком.

Для вимірювання електропровідності  $\sigma(T)$  і термо е.р.с.  $S(T)$  виготовлялись (з врахуванням формалізму Нав'є-Стокса) багатозонні комірки з нітриду бору з впрасованими графітовими електродами, що забезпечували відносно високу точність визначення  $\sigma(T)$  і  $S(T)$  як гомогенного розплаву, так і розшарованих по висоті фаз рідких сплавів з обмеженою розчинністю компонентів.

Всі виміри виконані на автоматизованому комплексі. Для визначення  $\sigma(\omega)$  стабілізований струм (63Гц) пропущувався через нижній і верхній електроди і замірковались снади напруг  $U_{ij}$  між різними парами потенціальних електродів  $i, j$  ( $i, j = 1, 2, 3, \dots; i \neq j$ ). Електропровідність  $\sigma(T)$  розраховувалась наступним чином: Вимірювані напруги в кожному випадку можна записати у вигляді:

$$U_{ij} = \sigma^{-1} I K_{ij} + U_i + U_j + U_0 \quad (I)$$

де  $\sigma$  - шукане значення електропровідності;  $I = (U_{01} - U_0) / R_{01}$ ;  $K_{ij}$  - геометричні фактори комірок, визначені при їхньому таруванні за ртуттю і водним розчином NaCl;  $U_0$  - паразитний сигнал вимірвального приладу,  $U_i$  ( $U_i = U_j$  при  $i = j$ ) - паразитний сигнал-наведення в електричному колі "i- зонд - прилад". В результаті вимірювання  $U_{ij}$  між різними парами електродів  $i, j$  складається система рівнянь типу (I), що дозволяє аналітично вилучити наведення при обчисленні  $\sigma$  гомогенного розплаву і врахувати їх при обчисленні  $\sigma$  розшарованих фаз за окремими рівняннями типу (I). Важливе зна-

чення відіграє контроль за однорідністю температурного поля, для чого використовувалась спеціально виготовлена і відкалібрована п'ятиточкова диференціальна термопара ПР-6/ПР-30.

Для визначення термо е.р.с. вимірювались спади напруг між парами ідентичних термоелектродів і виконувались відомі розрахунки. Різниця температур по висоті комірки не перевищувала 15К. Третій розділ присвячений дослідженням електрофізичних властивостей розплавів In-Te, In-Se, Pb-Ga в концентраційному діапазоні обмеженої розчинності компонентів. Проведені дослідження процесів гомогенізації систем з розшаруванням (необхідна умова для коректних електрофізичних досліджень) виявили залежність часу змішування компонентів від концентрації. Найдовше гомогенізуються зразки критичних та білякритичних концентрацій. Швидкість гомогенізації від температури практично не залежить.

Оскільки одним з важливих факторів, що впливають на процес гомогенізації, є вплив гравітаційного поля - в роботі проведено якісний модельний аналіз процесу гомогенізації з точки зору енергетичних затрат на переміщення центру мас системи. Відзначено кореляцію між часом гомогенізації та енергією, затраченою на цей процес. Встановлено, що повна гомогенізація розплавів In-Te, In-Se досягається після ізотермічного відпалу 8-10 годин при T=1200К. Крім того, вдалося добитись повної гомогенізації розплавів системи Pb-Ga (час відпалу ~48год). Швидкість квазістатичного охолодження не перевищувала 10+15К/год.

Вимірювання електропровідності розплавів In-Te та In-Se проводились в концентраційному діапазоні 1+33ат.% Te(Se). Відзначена принципова відмінність залежностей  $\sigma(T)$  розплавів з розшаруванням In-Te, In-Se від типово металічної поведінки  $\sigma(T)$  рідкого In і від залежностей  $\sigma(T)$  розплавів стехіометричного складу  $In_2Te$  і  $In_2Se$ , що зберігають у рідкому стані напівпровідникові властивості. Для отриманих усереднених кривих  $\langle\sigma(T)\rangle$  характерні високотемпературні ділянки лінійної залежності  $\langle\sigma(T)\rangle$ , де електропровідність визначається концентрацією халькогену; області різкої зміни  $\langle\sigma(T)\rangle$ ; ділянки плавного зменшення  $\langle\sigma(T)\rangle$ , характерні для переходу метал-неметал.

При дослідженні сплавів з розшаруванням особливе значення має аналіз профілю електрофізичних властивостей. Як видно з рис.1, у високотемпературній області  $\sigma_i(T)$  (i - номер зони) усіх

зон співпадають з  $\langle\sigma(T)\rangle$ . В результаті охолодження нижче температури розшарування однорідна рідина розділяється на дві. І результаті дії сил гравітації гущіша, збагачена  $I_n$ , зосереджується в нижній частині комірки, а збагачена халькогеном - у верхній. На експерименті це відображено як розгалуження кривих  $\sigma_1(T)$  (рис.1):  $\sigma_1(T)$  - електропровідність нижньої рідини, що зростає при подальшому зниженні температури за рахунок збагачення  $I_n$ , а  $\sigma_2(T)$  і  $\sigma_4(T)$  однаково зменшуються при охолодженні за рахунок зростання концентрації халькогену. Співпадіння значень  $\sigma_2(T)$  і  $\sigma_4(T)$  вказує на однорідність властивостей і концентрації в межах кожної із співіснуючих фаз. Електропровідність зони, що містить границю розділу фаз  $\sigma_2(T)$ , подібно до  $\langle\sigma(T)\rangle$  формується в результаті як температурно-концентраційних змін  $\sigma(T)$  співіснуючих рідин, так і переміщення границі розділу фаз. Проаналізувавши особливості профілів властивостей розплавів різних концентрацій  $Se$  і  $Te$  констатовано, що низькотемпературні відрізки кривих  $\sigma_1(T)$  верхньої і нижньої груп зон всіх досліджених бінарних розплавів кожної системи перекриваються і практично в усьому температурному інтервалі накладаються на залежності  $\sigma(T)$  співіснуючих розшарованих фаз розплавів, що містять 19+20at.% халькогену.

Якісно подібний вигляд мають аналогічні криві  $Pb-Ga$ , що розшаровуються на дві металеві фази (рис.2). Вимірювання електропровідності розплавів  $Pb-Ga$  проведені в усьому концентраційному діапазоні від  $Pb_{0,05}Ga_{0,95}$  до  $Pb_{99}Ga_{0,01}$  з інтервалом 5at.%, та з кроком 1at% в околі критичної точки. У високотемпературній області вище кривої розшарування електропровідність гомогенізованих розплавів усіх досліджених концентрацій виявляє типово металічну температурну залежність, тобто змінюється лінійно в сторону незначного зменшення з нагріванням, причому абсолютне значення  $\langle\sigma(T)\rangle$  визначається концентрацією компонентів. Лінійна залежність  $\langle\sigma(T)\rangle$  зберігається аж до температури розділу фаз, при якій розплав розшаровується на дві рідини.

Подальше охолодження супроводжується неперервним перерозподілом компонентів: фаза з більшою густиною, розміщена під горизонтальною границею розділу, збагачується свинцем за рахунок більш легкої верхньої фази, що при цьому збагачується галієм. В третій області відбувається плавне зменшення  $\langle\sigma(T)\rangle$  при пониженні температури. Принципово відмінні зміни концентрацій при одна-

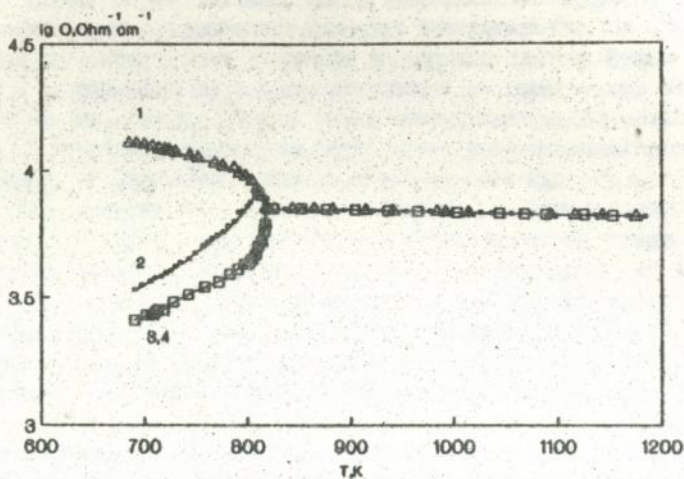


Рис. 1. Электропроводность  $\sigma_1(T)$  расплаву  $\text{In}_{80}\text{Te}_{20}$  (1-номер зоны)

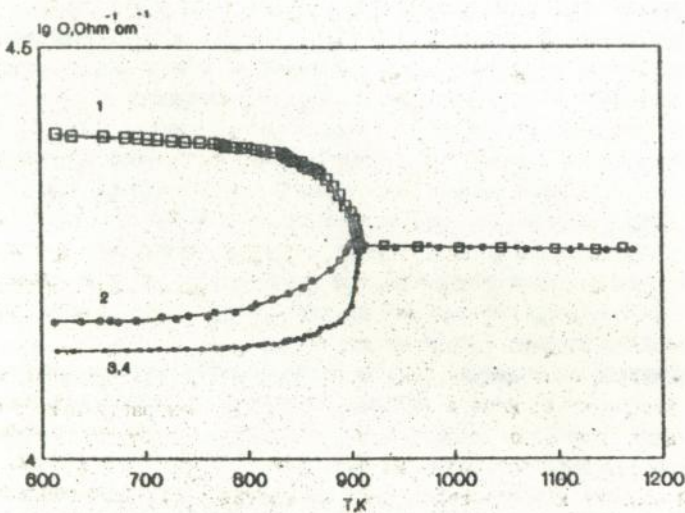


Рис. 2. Электропроводность  $\sigma_1(T)$  расплаву  $\text{Pb}_{30}\text{Ga}_{70}$  (1-номер зоны)

ковій зміні температури формують різні температурні залежності електронних властивостей кожної фази, що проявляється як початок розгалуження температурної залежності  $\sigma(T)$ .

Показано, що поведінка електрофізичних властивостей одно-значно відображає стимульовану температурою трансформацію профілю концентрації. Для визначення фізичних властивостей розплавів з розшаруванням однієї системи вздовж кривої рівноваги достатньо провести вимірювання цих властивостей у розплаві критичної концентрації в усьому температурному інтервалі обмеженої розчинності компонентів.

Досліджено кінетику границі розділу фаз для розплавів різних концентрацій. Швидкість руху меніска максимальна в невеликому околі критичної точки, а напрямок її переміщення однозначно задається концентрацією розплаву.

Четвертий розділ присвячений дослідженню області двофазної рівноваги рідина-рідина в системах з різним типом міжчастинкової взаємодії (In-Te, In-Se, Pb-Ga). Обґрунтовано і викладено процедуру побудови кривих рівноваги за результатами прецизійних вимірювань  $\sigma(T)$ . На рис. 3,4,5 представлені досліджені ділянки фазових діаграм систем In-Te, In-Se, Pb-Ga. Крива рівноваги для In-Se визначена вперше. В системах In-Te, In-Se криві рівноваги асиметричні, наявне відхилення їхніх діаметрів від "прямолінійного закону". Крива рівноваги системи Pb-Ga - практично симетрична, діаметр - прямолінійний.

Визначені в роботі координати критичних точок становлять: 1) для системи In-Te -  $x_c = 19.8 \pm 0.1$  ат. % Te,  $T_c = 817.5 \pm 1.7$  K. Лінія монотектики проходить на рівні  $691 \pm 1.5$  K. 2) для системи In-Se -  $x_c = 19.2 \pm 0.1$  ат. % Se,  $T_c = 949 \pm 1.8$  K. Температура лінії монотектики рівна  $768 \pm 1.6$  K. 3) для системи Pb-Ga  $x_c = 48 \pm 0.1$  ат. % Pb,  $T_c = 909 \pm 1.6$  K. Температура лінії монотектики визначена рівною  $586 \pm 0.8$  K.

Вивчення різних властивостей розплавів виявили, що потрібно вводити відповідні поправки до асимптотичної поведінки, якщо значення приведених температур  $c = (T_c - T) / T_c$ , яких можна експериментально досягнути, перевищують діапазон застосовності законів скейлінгу. Так, розклад в ряд співзвучних концентрацій, як і густин, має вигляд:

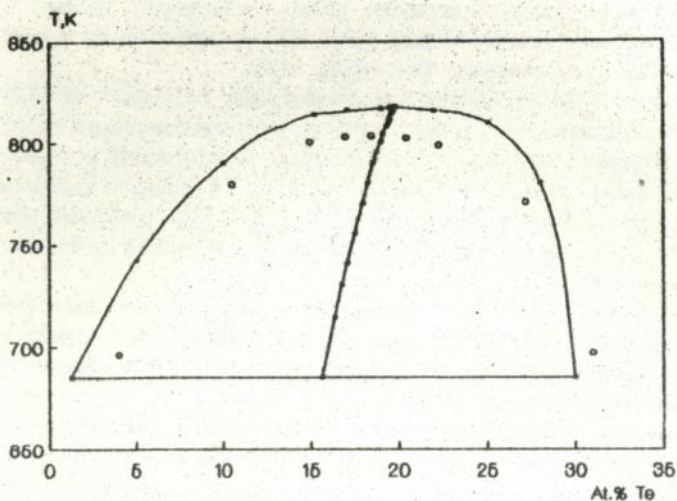


Рис.3.Крива рівноваги рідина-рідина системи In-Te.  $\circ$  - результати акустичних досліджень (Регель А.Р., 1976р.),  $\blacksquare$  - дана робота

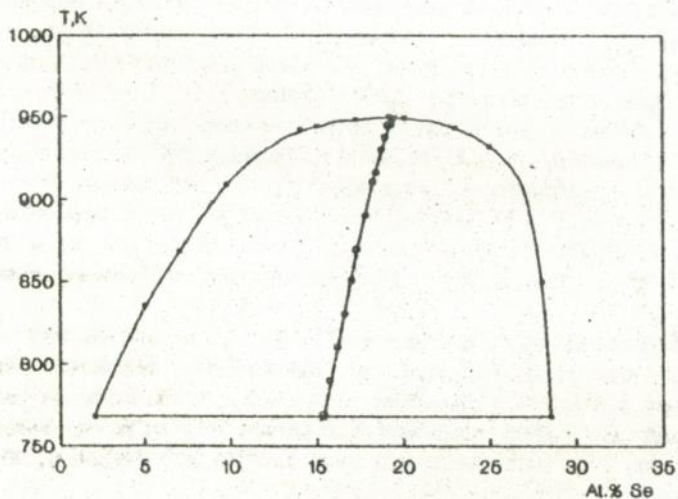


Рис.4.Крива рівноваги рідина-рідина системи системи In-Se.

$$\frac{\Delta x}{x_c} = \frac{|x_1 - x_2|}{2x_c} = B_0 \epsilon^\beta + B_1 \epsilon^{\beta+\Delta} + \dots \quad (2)$$

$$x_c = \frac{x_1 + x_2}{2x_c} = 1 + D_0 \epsilon^{1-\alpha} + D_1 \epsilon^\alpha + D_2 \epsilon^{1-\alpha+\Delta_1} + \dots \quad (3)$$

де  $x_c$  - критична концентрація,  $x_1, x_2$  - концентрації співіснуючих фаз,  $D_i, B_i$  ( $i=0, 1, 2, \dots$ ) - критичні амплітуди,  $\alpha, \beta$  - критичні показники. Останні містять важливу інформацію про поведінку електронної та іонної підсистем в білякритичній області. Показник  $\beta$  визначає параметр порядку як функцію температури, тобто описує криву рівноваги; показник  $\alpha$  характеризує неаналітичність ізохорної теплоємності системи  $C_v$ , тобто сингулярність діаметра залежно від  $\epsilon$ . На основі виразу (2) без врахування неаналітичних поправок  $B_i = 0, \quad i=1, 2, 3, \dots$ , побудована залежність  $\log(|x_1 - x_2|/2x_c)$  як функція від  $\log \epsilon$  і за кутом нахилу отриманої кривої визначено критичний показник  $\beta$ . Подібно визначався і критичний показник  $\alpha$ .

На рис.6 представлена у приведених координатах логарифмічна залежність параметра порядку від температури за експериментально визначеною кривою двофазної рівноваги системи In-Te. Для системи In-Te ми отримали  $\beta=0.34 \pm 0.02$ , для системи In-Se -  $\beta=0.35 \pm 0.02$ , і для системи Pb-Ga  $\beta=0.34 \pm 0.02$ . Наскільки нам відомо, для досліджуваних систем величини  $\beta$  визначались вперше. Значення  $\beta$  залишались постійним в діапазоні  $10^{-8} \leq \epsilon \leq 10^{-2}$ .

Аналіз сингулярної частини діаметрів кривих показав, що експериментальні результати, без врахування поправок, добре описуються простим степеневим законом з показником  $1-\alpha=0.88 \pm 0.02$  для In-Te (рис.6) і  $1-\alpha=0.87 \pm 0.02$  для In-Se.

За результатами згаданих логарифмічних залежностей нами отримані наступні значення критичних амплітуд: для системи In-Te -  $B_0=1.35, D_0=1.22$ ; для системи In-Se -  $B_0=1.26, D_0=1.14$ ; для системи Pb-Ga -  $B_0=2.1$ . Для системи Pb-Ga амплітуда  $D_0$  (як і показник  $\alpha$ ) не визначались у зв'язку з прямолінійністю діаметра.

У роботі проведено якісно-порівняльний аналіз форм кривих рівноваги рідина-рідина та параметрів критичних точок двокомпонентних систем з обмеженою розчинністю компонентів, що характеризуються різним діапазоном зміни електрофізичних властивостей співіснуючих фаз. Оцінені значення критичних показників  $\alpha$  і  $\beta$

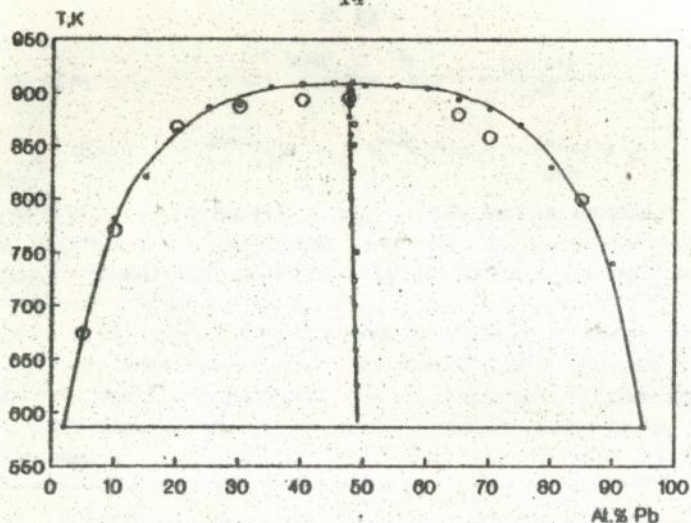


Рис. 5. Крива рівноваги рідина-рідина системи Pb-Ga. o - результати акустичних досліджень (Регель А.Р., 1976р.), • - дана робота

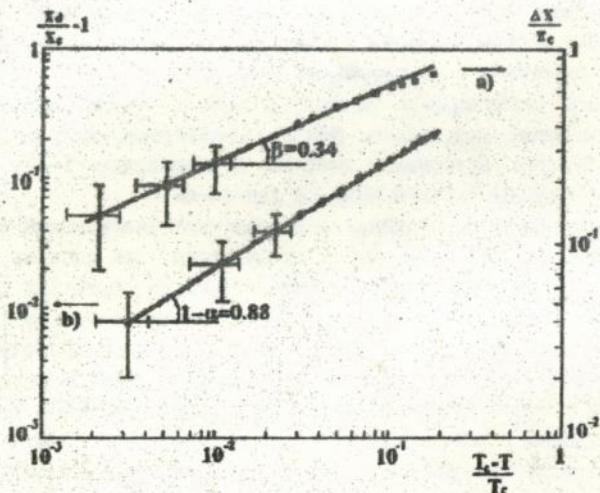


Рис. 6. Логарифмічна залежність а) приведені різниці концентрацій співіснуючих фаз і б) сингулярності діаметра кривої співіснування від приведенної різниці температур в околі критичної точки системи In-Te.

дають підставу розглядати досліджені об'єкти як такі, що належать до одного класу універсальності з діелектричними рідинами та металами в околі критичної точки рідина-пара. Значення критичних амплітуд, що характеризують індивідуальність об'єктів і залежать від характеру міжчастинкової взаємодії - різні. Це знайшло відображення в різних формах кривих співіснування. Подібність форм кривих рівноваги рідина-рідина систем In-Te, In-Se пояснюється з точки зору подібності електронних конфігурацій халькогенів, в той час як різні значення  $T_c$  зумовлені різницею радіусів іонних каркасів (критична концентрація до цієї різниці майже не чутлива). Ширша і пологіша крива рівноваги рідина-рідина системи Pb-Ga (1, відповідно, більше значення  $V_c$ ) пояснюється меншою стисливістю подвійних металевих систем порівняно з системами метал-халькоген. Асиметрія кривих співіснування зумовлена різним характером зміни енергетичного спектру електронів співіснуючих рідин, зокрема довжини екранування іон-іонної взаємодії газом вільних електронів.

Акцентовано увагу на тому факті, що значення критичних показників  $\alpha$  і  $\beta$  та критичних амплітуд  $V_c$  і  $D_c$  у поєднанні з відомими  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\rho_c$ , може бути тим набором критичних параметрів, що дає важливу інформацію для побудови рівняння стану кожної окремої системи.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Удосконалений експериментальний вимірвальний комплекс і автоматизована система для прецизійних високотемпературних (до  $\sim 2200\text{K}$ ) вимірювань електропровідності  $\sigma(T)$  і термо е.р.с.  $S(T)$  рідких металів і напівпровідників під тиском нейтрального газу до  $5 \cdot 10^7 \text{ Па}$ . При вимірюванні  $\sigma(T)$  використано методику контролю за однорідністю теплового поля по робочій висоті комірки і відліку абсолютних значень температури агресивних розплавів. Удосконалена об'єднана методика синтезу зразків і заповнення ними спеціально виготовлених вимірвальних комірок.
2. Показано, що тривалість гомогенізації подвійних систем в розшаруваннях In-Te, In-Se, Pb-Ga суттєво залежить від співвідношення компонентів і є максимальною в розплавах критичних концентрацій.
3. Вперше в широкому температурному інтервалі (до  $1200\text{K}$ ) під ви-

соким тиском аргону (до  $5 \cdot 10^7$  Па) проведені вимірювання  $\sigma(T)$  розплавів In-Te, In-Se в області обмеженої розчинності компонентів (до 30 ат. % халькогену), а розплаву Pb-Ga в усьому концентраційному діапазоні по висоті лімірувальної комірки. Вимірювання проводились при різних швидкостях охолодження (100-1000/год) і градієнтах температури (до 5К/см). Досліджені часові залежності  $\sigma_i(t)$  по висоті розплаву при ізотермічному відпалі. Вимірювання  $S(T)$  розплавів  $In_{80}Te_{20}$ ,  $In_{80}Se_{20}$  проведене по висоті зразків до температур  $\sim 2200$ К. Діапазон робочих температур при всіх експериментах повністю включав критичну область двофазної рівноваги рідина-рідина.

4. Відзначено кореляцію  $\sigma(T)$  і  $S(T)$  у розплавах метал-халькоген, а особливості поведінки свідчать про наявний перехід метал-неметал. Показано, що поведінка електрофізичних властивостей однозначно відображає стимульовану температурою трансформацію профілю концентрації. Запропоновано спосіб визначення положення границі розділу фаз.

5. За результатами вимірювань  $\sigma(T)$  запропонована методика побудови кривих розшарування високотемпературних розплавів. Визначені криві двофазної рівноваги на діаграмах стану систем In-Te, In-Se, Pb-Ga (для системи In-Se - вперше). Визначені координати критичних точок. Показано, що для кривих співіснування систем In-Te, In-Se характерні асиметрія відносно критичної точки, а також помітне відхилення діаметра від "прямолінійного закону" у відносно широкому температурному інтервалі критичної точки. Крива співіснування системи Pb-Ga - практично симетрична, а її діаметр - прямолінійний.

6. Базуючись на побудованих кривих розшарування, вперше оцінений критичний показник  $\beta$  для системи Pb-Ga, а для систем In-Te, In-Se - критичні показники  $\alpha$  і  $\beta$ . Відзначено, що всі показники зберігають постійне значення в діапазоні приведених температур  $10^{-2} \leq t \leq 10^{-1}$ , близькому до верхньої межі асимптотичного скейлінгу в рідинах.

Вперше експериментально оцінені критичні амплітуди  $B_0$  для системи Pb-Ga і  $B_0$ ,  $D_0$  для систем In-Te, In-Se.

7. Проаналізована залежність критичних параметрів від типу міжчастинкової взаємодії. Аномалії діаметрів кривих співіснування систем метал-халькоген пояснені зміною ефективних міжчастинкових

сил при переході метал-неметал. Загальна форма кривих розплавлення відображена у відповідних значеннях критичних амплітуд.

Основні результати дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. B. Sokolovskii, Yu. Plevachuk and V. Didoukh, Electroconductivity and liquid-liquid equilibrium in Pb-Ga system// Physica status solidi (a), -1995, -v.140, -p.123-128.
2. B. Sokolovskii, V. Sklyarchuk, V. Didoukh, and Yu. Plevachuk. High Temperature and High Pressure measurements of Electroconductivity and Thermopower for  $Cu_2Se$ ,  $Cu_2Te$ , In-Se and In-Te Alloys // High Temperature and Materials Science, -1995, -v.34, -p.213-223.
3. Соколовский Б.И., Плевачук Ю.А., Волошина Р.В., Алексеев П.Н. Субботин С.А. Физико-технические свойства расплавов на основе эвтектики Pb-Mg// В кн.: Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научные сообщения VII Всесоюзной конференции. - Челябинск: ЧПИ, 1990, т.2. ч.2, -с.203-206.
4. Alexeev P.N., Didoukh V.P., Plevachuk Yu.O., Sklyarchuk V.M., Sokolovskii B.I., Subbotin S.A. Perspective on the use of the Pb-Mg eutectic as a coolant for new-generation inherently-safe nuclear reactors// Proceedings of annual meeting on nuclear technology, 5.-7. Mai 1992 Karlsruhe, Deutsches Atomforum e.V., -p. 31-34.
5. Плевачук Ю.О. Електрофізичні властивості системи Pb-Ga// В кн. "Структура і фізичні властивості невідповідних систем". - Львів, -1993, -с.138.
6. Sokolovskii B.I., Didoukh V.P., Plevachuk Yu.O. Metal-Nonmetal Transition and Critical Phenomena in Many-component Liquid Alloys with a Miscibility Gap// Proceeding of International Conference "Physics in Ukraine." - Kiev, -1993, -p.124-127.
7. B.I. Sokolovskii, V.M. Sklyarchuk, V.P. Didoukh, Yu.O. Plevachuk. Thermophysical investigation of metallic and semiconductor melts: fundamental and applied aspects// Proceeding of First international conference on engineering and functional materials. - Lviv, -1993, -p.266-267.
8. Б.И. Соколовский, В.П. Дідух, Ю.О. Плевачук. Критичні явища в електронних розплавах// В кн. "Структура і фізичні властивості невідповідних систем". - Львів, -1993, -с.90.

9. V. P. Didoukh, B. I. Sokolovskii and Yu. O. Plevachuk. Investigation of the profile of physical properties and concentration in phase-separating liquids // Proceeding of 2nd Liquid Matter Conference. - Firenze, Italy, -1993, -p.150.

10. Ю. А. Плевачук, В. П. Дидух, Б. И. Соколовский. Закономерности гомогенизации расслаивающихся жидких сплавов // В кн.: Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научные сообщения VIII Российской конференции. - Екатеринбург, -1994, т.2, -с.71.

Abstract:

Plevachuk Yu.O. Experimental investigations of liquid-liquid equilibrium in metallic and semiconducting alloys.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.I4 - physics of heat and molecular physics. Kiev Taras Shevchenko University, Kiev, 1995.

10 scientific papers are supported. They cover the electrical conductivity and thermopower investigations in a wide range of temperatures (up to 2200K) under high excess pressure of argon (up to 500 bar) for the set of liquid alloys with miscibility gap, namely  $In_{1-x}Te_x$ ,  $In_{1-x}Se_x$ , where  $x < 0.3$  and  $Pb_{1-x}Ga_x$  where  $0.03 < x < 0.95$ . Basing on these results 1) the liquid-liquid coexistence curves and the critical points were determined; 2) critical exponents and amplitudes were evaluated. The influence of conductivity electrons and ion subsystem on shaping of the critical region is analysed.

Резюме:

Плевачук Ю.А. Экспериментальные исследования равновесия жидкость-жидкость в металлических и полупроводниковых расплавах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.I4-теплофизика и молекулярная физика. Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев, 1995.

Защищается 10 научных работ, содержащих результаты экспериментальных исследований электропроводности и термо э.д.с. расплавов с ограниченной растворимостью компонентов  $In_{1-x}Te_x$ ,  $In_{1-x}Se_x$ . ( $x < 0.3$ ) и  $Pb_{1-x}Ga_x$  ( $0.03 < x < 0.95$ ), впервые проведенные в широком температурном интервале (до 2200K) в условиях избыточного давления (до 500 атм). На базе полученных результатов: 1) определены кривые двухфазного равновесия жидкость-жидкость; 2) оценены критические показатели и амплитуды. Изучено влияние электронной и ионной подсистем на формирование критической области в двойных расплавах с различным типом межчастичного взаимодействия.

Ключові слова: рівновага рідина-рідина, фазові діаграми, критичні параметри, електропровідність, термо е.р.с.



Підписано до друку 15.05.95р. Формат 60x84/16 Друк офсетн. Папір  
офсетн. Умов.друк.арк. 1,18 Умов. фарбо-відб.1,30 Обл.-вид.арк. 1,22  
Тираж 100 прим. Зам. 2417

---

Львівська обласна книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефанька, 11



453163

AB 32.614