

ДИНАМИЧЕСКОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl

© 2018 Е. С. Машкина, К. А. Барков

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2018

Аннотация. Исследованы флуктуационные неравновесные процессы предплавления NaCl в различных кинетических режимах. На основе экспериментальных данных, полученных при изучении переходных фаз при плавлении NaCl, проведены расчеты размеров наноструктур, формирующихся в фазе предплавления. Средний размер кластеров в области предплавления NaCl составляет ~ 15 нм. Рентгеноструктурный анализ NaCl в области температур $T \geq 0.85 T_m$ показал немонокотное изменение пиковой интенсивности, которое связано с тепловыми флуктуациями в предплавлении. Размер областей когерентного рассеяния составляет ~ 60-95 нм и находится в удовлетворительном согласии с рассчитанными параметрами нанокластерных структур фаз предплавления. Нелинейное изменение термодинамических и структурных параметров, а также флуктуационный характер тепловыделения в переходной области предплавления свидетельствуют о динамической природе формирования нанофазы вблизи точки плавления NaCl.

Ключевые слова: хлорид натрия, предплавление, точка плавления, флуктуации, диссипативные состояния, нанокластер, область когерентного рассеяния.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/636>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению переходных состояний вблизи фазовых переходов I рода. Вблизи точки плавления T_m происходит возникновение особого типа фаз – фаз пред- и постплавления. О фазовом преобразовании вещества вблизи T_m свидетельствуют многочисленные экспериментальные исследования электрофизических, оптических, акустических и структурных свойств кристаллических веществ, показывающие, что в узких температурных интервалах вблизи точки фазового перехода образуются неравновесные переходные фазы, которые занимают промежуточное состояние между кристаллом и расплавом [1–4]. Флуктуации, сопровождающие переходные процессы при фазовых переходах, являются шумовыми предвестниками нелинейных неустойчивостей [5].

Выявленные нами переходные состояния вблизи точки плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи соответствуют нелинейным динамическим процессам [6] и по сумме таких отличительных признаков как эк-

зотермичность, флуктуационность, скачкообразность, необратимость могут быть классифицированы как неравновесные кинетические фазовые переходы. Тепловые флуктуации переходных процессов в области предплавления косвенным образом свидетельствуют о структурных перестройках, приводящих к образованию диссипативных структур [7].

В настоящей работе проводится исследование динамики структурирования неравновесных фаз в области предплавления ионных кристаллов NaCl в различных кинетических режимах.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl

Термодинамические параметры переходных процессов при плавлении NaCl определялись методом дифференциального термического анализа (ДТА) при скоростях нагревания $\nu = 1$ K/min (квазистатический режим) и $\nu = 5, 10$ K/min (динамический режим). В эксперименте использовались ионные кристаллы NaCl марки ОСЧ

(ТУ 6-09-476-76) с содержанием основного компонента не менее 99.8 %.

На рис. 1 представлены кривые ДТА процесса предплавления NaCl в различных кинетических режимах. Нами выявлено, что на кривых ДТА в динамических и квазистатических режимах возникающие на этапах предплавления динамические состояния имеют четкие температурные границы. Эти состояния характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров: температуры начала и конца эффекта предплавления (T'_{pre-m} , T''_{pre-m}), температурный интервал предплавления (δT_{pre-m}), теплота диссипации предплавления (ΔQ_{pre-m}) [6, 7].

Каждому режиму нагрева соответствуют свои значения термодинамических параметров переходных процессов. При увеличении скорости нагрева до 10 К/мин происходит увеличение

температурно-временного интервала предплавления NaCl. При уменьшении скорости нагрева от 5 до 1 К/мин в квазистатическом режиме температурный интервал эффекта предплавления также увеличивается, а импульс предплавления NaCl приобретает колебательный характер.

Спектральные характеристики флуктуаций теплоты диссипации фаз предплавления NaCl определялись методом вейвлет-анализа. Метод вейвлет-анализа позволяет изучать локальные свойства флуктуационного процесса, выделяя при этом характеристические частоты. Спектральный анализ показал, что частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации вблизи точки плавления NaCl в различных кинетических режимах представляет собой нелинейный броуновский шум в интервале частот $\Delta f_{pre-m}^c = 0.01-0.17$ Hz или шум $1/f^2$, который отражает наличие корреляций в системе и

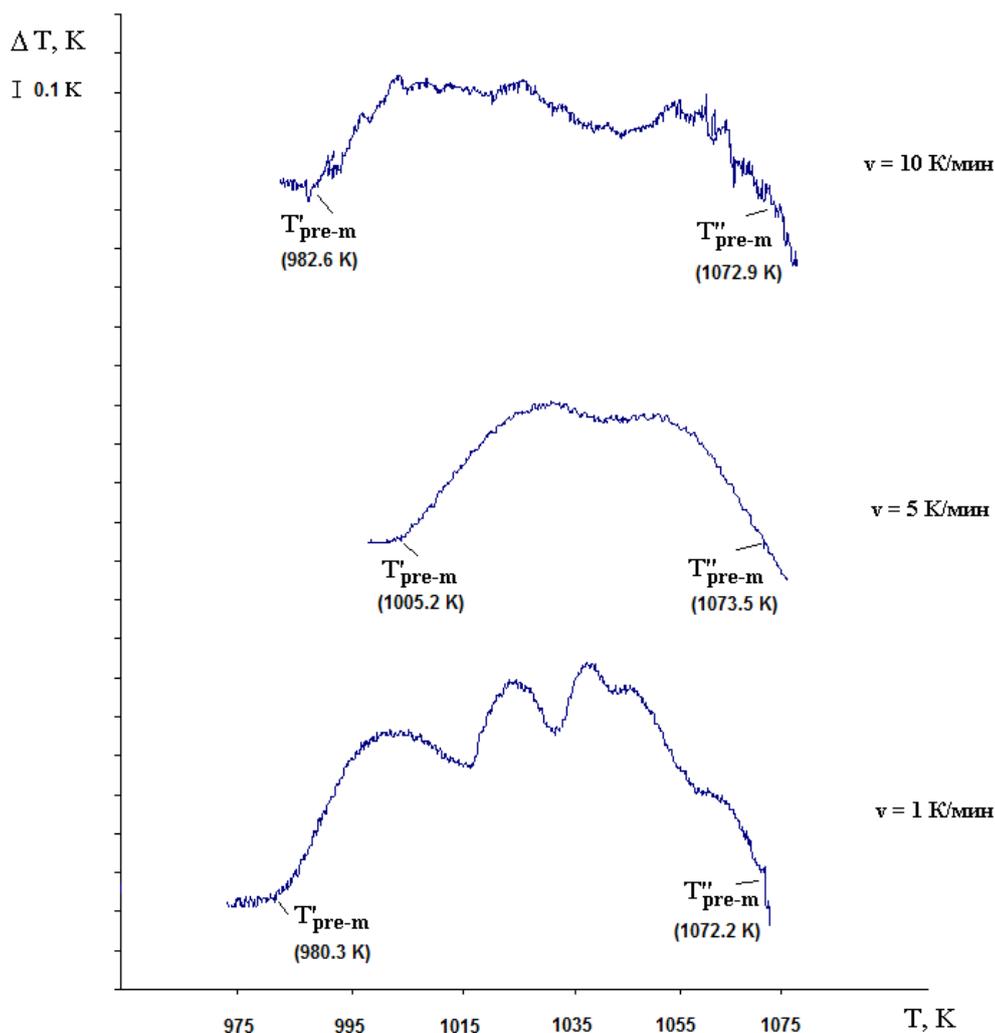


Рис. 1. Кривые ДТА предплавления NaCl в динамических и квазистатических режимах [Fig 1. DTA curve of premelting NaCl in dynamic and quasistatic conditions]

свидетельствует об образовании динамических структур [5, 7].

Таким образом, переходные процессы предплавления как неравновесные фазовые переходы чувствительны к изменяющимся внешним условиям таким, как скорость нагревания.

ПАРАМЕТРЫ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl

Для моделирования фаз предплавления NaCl был взят развитый нами в [7] подход Френкеля-Хайта [8]. Согласно приближению Френкеля-Хайта в условиях ангармонизма кристаллической решетки, обусловленного резким возрастанием вакансий, вблизи точки плавления возникают коррелированные тепловые флуктуации.

Частота тепловых флуктуаций f представляется в виде:

$$f = \Delta t_{01}^{-1} \exp \left[-\frac{3A_i^3 z(T) \left(\frac{\delta T_{pre-m}}{T} \right)^2}{2} \right], \Delta t_{01} \approx \frac{A_i^2 a}{c_0}, \quad (1)$$

где Δt_{01} – время жизни тепловой флуктуации, A_i – характеристическая безразмерная длина корреляции, $z(T)$ – теплоемкость на одну степень свободы, δT_{pre-m} – температурный интервал предплавления, a – межатомное расстояние, c_0 – скорость передачи энергии, имеющая порядок скорости звука.

Вдали от точки фазового перехода корреляции отсутствуют ($A_i = 0$), и слабые флуктуации не оказывают заметного воздействия на поведение системы, отличающейся высокой устойчивостью. При приближении системы к критической точке – температуре начала предплавления T'_{pre-m} , частота тепловых флуктуаций возрастает экспоненциально и начинается термическая активация вакансий. Критическая концентрация точечных дефектов способствует возникновению корреляций в системе ($A_i > 0$), нарушению кристаллического порядка и образованию кластерной структуры, т. е. происходит формирование промежуточной фазы между кристаллом и расплавом – фазы предплавления. Таким образом, усиление флуктуаций приво-

дит к образованию диссипативных структур. Это явление известно как упорядочение через флуктуации [5, 9].

Радиус кластеров, формируемых в фазе предплавления NaCl, определяется через характеристическую длину корреляции:

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

$$r = A_i \cdot a.$$

где T'_{pre-m} – температура начала эффекта предплавления, $z(T'_{pre-m})$ – теплоемкость на одну степень свободы в области предплавления.

Данные расчетов размеров кластеров, формирующихся в фазе предплавления NaCl в различных кинетических режимах, приведены в табл. 1.

Из приведенной таблицы видно, что в динамических режимах нагревания ($v = 5, 10$ K/min) по сравнению с квазистатическим режимом ($v = 1$ K/min) происходит увеличение корреляционной длины, и, соответственно, увеличение размеров кластеров. Кроме того, частотный интервал тепловых флуктуаций (Δf_{pre-m}), рассчитанный по (1), совпадает с частотным интервалом флуктуаций теплоты диссипации предплавления NaCl, определяемым методом вейвлет-анализа. Таким образом, фазу предплавления, формирующуюся в квазистатическом режиме, можно рассматривать как систему со слабой корреляцией, а в динамических режимах – с более сильной. Нелинейная зависимость размеров кластеров от скорости нагревания связана с нелинейной зависимостью термодинамических параметров предплавления δT_{pre-m} и T'_{pre-m} от скорости нагревания.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl

Для определения структурных параметров нанокластеризованных фаз предплавления NaCl использовался рентгеновский дифрактометр Thermo ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientifics) в Центре

Таблица 1. Параметры кластерной структуры фаз предплавления NaCl
 [Table 1. Cluster structure parameters of NaCl premelting phases]

v , K/min	T'_{pre-m} , K	δT_{pre-m} , K	Δf_{pre-m} , Hz exp.	Δf_{pre-m} , Hz calc.	A_i	r , nm
1	982.6	90.3	0.005–0.1	0.05–10	19.4	11
5	1005.2	68.3	0.01–0.04		26.5	15
10	980.3	92.1	0.01–0.17		15.8	9

коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Исследования проводились при комнатной температуре ($T_0 = 296.8$ К) и в области предплавления ($T_1 = 989.2$ К, $T_2 = 1000.3$ К, $T_3 = 1011.8$ К), при CuK_α излучении ($\lambda = 1.54056$ Å) в интервале углов 2θ от 22 до 60° с фокусировкой по Брэггу—Брентано. Скорость нагревания образца составила 2 К/min.

Дифрактограммы NaCl при комнатной температуре и в температурной области предплавления приведены на рис. 2 и по своему положению хорошо согласуются с данными международной базы данных [10]. Из данных дифрактограмм вид-

но, что в предпереходной области интенсивность рефлекса (200) немонотонно уменьшается по мере приближения к T_m в $1.1 - 1.6$ раз. Следует также отметить и немонотонное изменение пиковой интенсивности рефлекса (220). Слабо выраженный рефлекс (222), наблюдаемый при $T_0 = 296.8$ К, фиксируется только при $T_1 = 989.2$ К. Такое поведение интенсивности рефлексов согласуется с изменением тепловыделения в системе вблизи точки плавления NaCl.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) D в фазе предплавления NaCl определялся по формуле Дебая–Шеррера [11]:

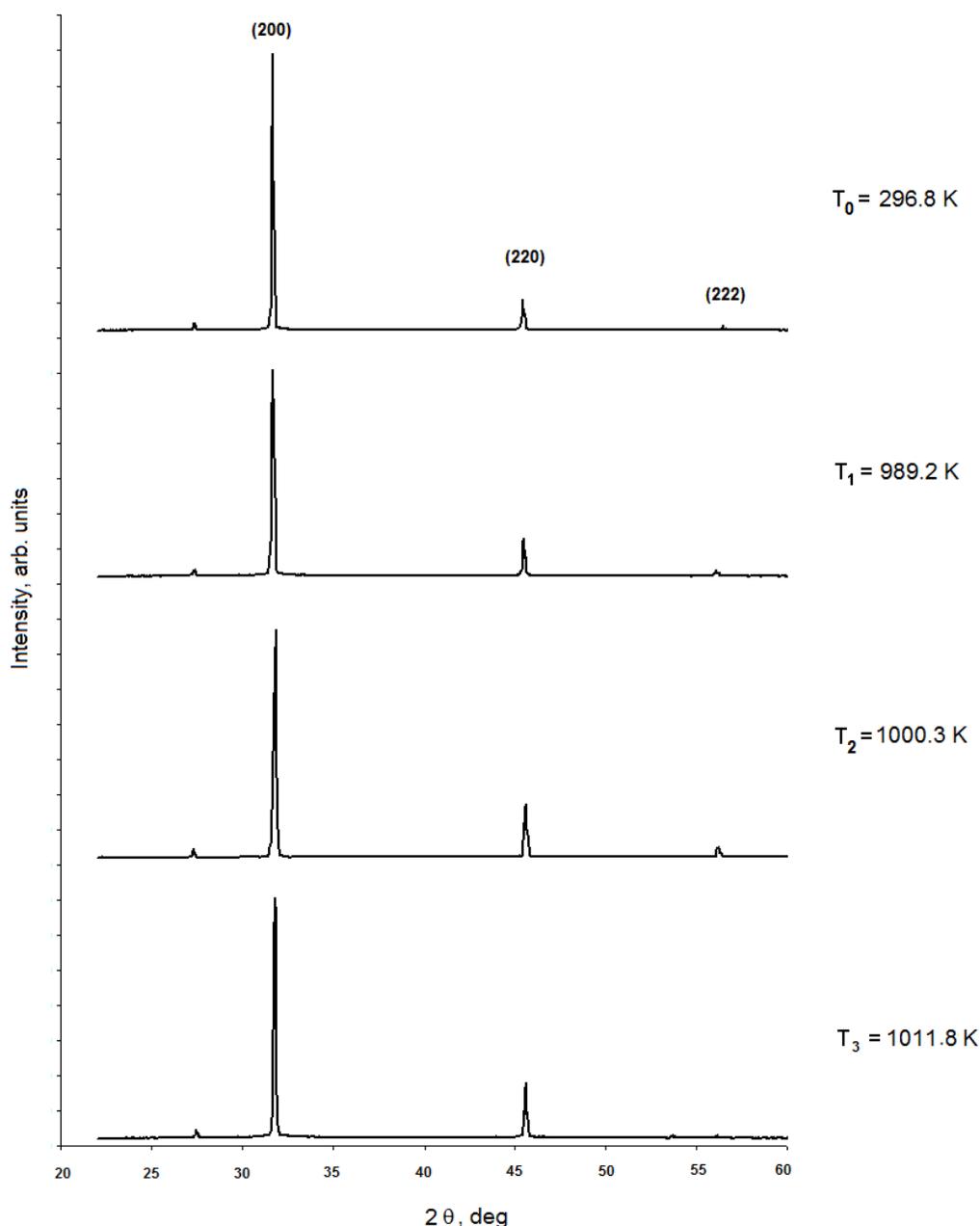


Рис. 2. Дифрактограммы NaCl при различных температурах
 [Fig 2. X-Ray diffraction spectra of NaCl at different temperature]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3)$$

где D – размер области когерентного рассеяния, k – постоянная Шеррера (в нашем случае $k = 1$), λ – длина волны излучения, $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ – уширение дифракционного рефлекса на середине его высоты, B – полуширина рефлекса исследуемого образца при нагреве, b – полуширина рефлекса исследуемого образца при комнатной температуре, θ – брэгговский угол.

Для более точного определения β проводилось разложение дифракционного рефлекса (200) на компоненты $k\alpha_1$ и $k\alpha_2$ (рис. 3) с помощью функций Гаусса в программной среде MagicPlot. Из дифрактограмм, представленных на рис. 3, наблюдается значительное уширение рефлекса (200) в порошке NaCl вблизи температуры предплавления $T_1 = 989.2$ К (рис. 3b) относительно того же рефлекса при комнатной температуре $T_0 = 296.8$ К (рис. 3a), что свидетельствует о распаде крупных

кристаллов NaCl на более мелкие (порядка десятков нанометров, табл. 2) при повышении температуры, близкой к температуре плавления. Однако ввиду сложности проведения эксперимента при столь высоких температурах, статистика, полученных дифрактограмм в области рефлекса (200) является недостаточной для определения размера ОКР с точностью более 10 нм. В то же время результаты оценки размера кристаллитов в фазе предплавления NaCl обнаруживают нелинейное изменение размера ОКР в зависимости от температуры (табл. 2), что находится в хорошем согласии с рассчитанными параметрами кластерной структуры переходных фаз NaCl (табл. 1).

В процессе формирования фазы предплавления NaCl происходит изменение межъядерных расстояний (d) в пределах 3 % ($d = 2.82$ Å при $T_0 = 296.8$ К, $d = 2.91$ Å при $T_2 = 1000.3$ К).

Анализ данных показывает, что в фазе предплавления NaCl происходит ослабление межатомных связей и появляются энергетические возмож-

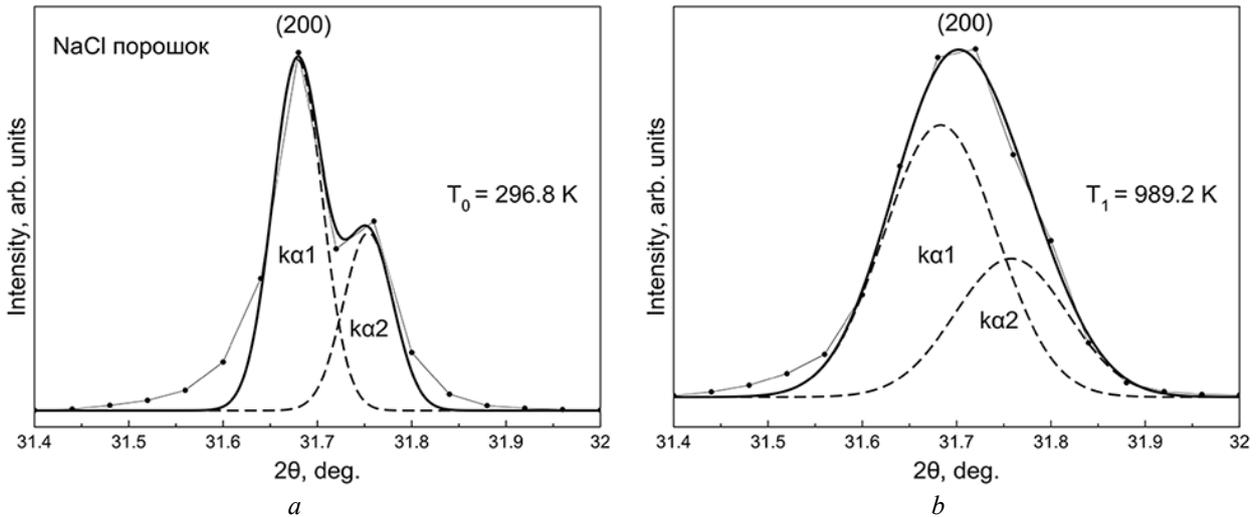


Рис. 3. Дифрактограммы NaCl в области рефлекса (200) и результаты разложения на компоненты дублета $k\alpha_1$ и $k\alpha_2$: а) порошкообразный поликристаллический NaCl при комнатной температуре; б) NaCl в области предплавления [Fig 3. Diffraction reflections NaCl (200) and the result of decomposition into components of doublet $k\alpha_1$ and $k\alpha_2$: а) powdery polycrystalline NaCl in room temperature; б) NaCl in premelting stage]

Таблица 2. Оценки размеров ОКР в фазе предплавления NaCl [Table 2. Evaluations of coherent scattering region in NaCl premelting phase]

	Положение линии [Line position] $k\alpha_1$, 2θ degree	Полуширина линии [FWHM] $k\alpha_1$, 2θ degree	D , nm
$T_0 = 296.8$ К	31.679	0.062	>1 μm
$T_1 = 989.2$ К	31.683	0.14	~70
$T_2 = 1000.3$ К	31.805	0.16	~60
$T_3 = 1011.8$ К	31.795	0.114	~95

ности для структурной перестройки вблизи точки плавления. А немонотонное изменение интенсивности пиков и размеров ОКР, связанное с флуктуациями теплоты диссипации, фиксируемыми методом ДТА, свидетельствуют о динамическом характере формирования фазы предплавления NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамическое наноструктурирование в фазе предплавления NaCl происходит по механизму упорядочения через флуктуации. При достижении критической точки $T'_{\text{pre-m}}$ происходит скачкообразное флуктуационное выделение тепла. Частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации эффекта предплавления представляет собой нелинейный броуновский шум, который отражает наличие корреляций в системе и несет информацию о стадиях перестройки системы в возбужденной переходной области.

Рентгеноструктурный анализ выявил немонотонное изменение интенсивности пиков в 1.1–1.6 раз. Определенный размер областей когерентного рассеяния в фазе предплавления NaCl при различных температурах находится в согласии с параметрами кластерных структур, рассчитанными по модели Хайта.

Таким образом, усиление флуктуаций в области предплавления NaCl приводит к образованию динамических упорядоченных состояний, имею-

щих определенное время жизни и температурную область существования.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загуренко Т. Г., Корнилов В. М., Лачинов А. Н. // *ЖТФ*, 2001, т. 71, № 8, с. 27–32.
2. Жукова Л. А. // *Расплавы*, 1995, № 2, с. 95–98.
3. Майборода В. П., Шпак А. П., Куницкий Ю. А. // *Успехи физики металлов*, 2003, т. 4, № 3, с. 123–133. DOI: <https://doi.org/10.15407/ufm.04.03.123>
4. Глазов В. М. // *Неорг. материалы*, 1996, т. 32, № 11, с. 1287–1305.
5. Зулпукаров М.-Г. М., Малинецкий Г. Г., Подлазов А. В. // *Изв. вузов. ПНД*, 2005, т. 13, № 5–6, с. 3–23. DOI: <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2005-13-5-3-23>
6. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. // *Phase Transition*, 2000, vol. 71, pp. 317–330. DOI: <https://doi.org/10.1080/1411590008209312>
7. Машкина Е. С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 3, с. 309–314.
8. Khait Yu. L. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, p. K19–K22. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221310144>
9. Николис Г., Пригожин И. *Познание сложного*. М.: Мир, 1990. 344 с.
10. *International Centre for Diffraction Data*. ICDD PDF-2, card № 00-005-0628
11. Warren B. E. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, N. Y., 1990. 381 p.

DYNAMICAL NANOSRUCTURING OF NaCl PREMELTING PHASES

© 2018 E. S. Mashkina, K. A. Barkov

*Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru*

Received 05.10.2018

Abstract. Complex investigation of NaCl premelting phases dynamical structuring have been carry out in different kinetic conditions. The transient states near the melting point are fluctuating, nonequilibrium processes, which are accompanied by dissipative states formation. Thermodynamic parameters of premelting transient states ($T'_{\text{pre-m}}$ – temperature of the premelting beginning, $T''_{\text{pre-m}}$ – temperature of the premelting end, $\delta T_{\text{pre-m}}$ – temperature interval of premelting, $\Delta Q_{\text{pre-m}}$ – dissipation heat of premelting) are determined in different heating rates. Each heating rate has definite value of thermodynamic parameters. Frequency spectrum of dissipation heat at different kinetic conditions is a nonlinear Brownian noise or $1/f^2$ -noise, which is indirectly indicated of dynamical reconstruction in premelting excited state. The nanocluster parameters in NaCl premelting phases have been calculated by experimental thermodynamic data. Average cluster size in NaCl premelting phase is 10–15 nm. X-ray analysis of NaCl in premelting state is indicated of nonmonotonic peak intensity. Such diffraction peaks behavior connected with heat fluctuations in premelting. Size of coherent scattering region is in agreement with calculated parameters of nanocluster premelting phases.

Thus, amplification of fluctuations has been occurred near critical point (T'_{pre-m}) in consequence of anharmonism of lattice vibrations. Increase of fluctuations reduced to dynamic formation of nanocluster structures (generation of dissipative structures or ordering through fluctuations).

Keywords: sodium chloride, premelting, melting point, fluctuation, nanocluster, dissipation states, coherent scattering region.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/636>

ACKNOWLEDGMENTS

The research results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University.

REFERENCES

1. Zagurenko T. G., Kornilov V. M., Lachinov A. N. *Technical Physics*, 2001, vol. 71, no. 8, pp. 27–32. (Russ.)
2. Zhukova L. A. *Journal Melts* [Russian Metallurgy (Metally)], 1995, no. 2, pp. 95–98. (in Russ.)
3. Maiboroda V. P., Shpak A. P., Kunitski Yu. A. *Usp. Fiz. Met.* [Progress in Physics of Metals], 2003, vol. 4, no. 3, pp. 123–133. DOI: <https://doi.org/10.15407/ufm.04.03.123> (in Russ.)
4. Glazov V. M. *Inorganic Materials*, 1996, vol. 32, no. 11, pp. 1125–1140.
5. Zulpukarov M.-G. M., Malinetsky G. G., Podlazov A. V. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2005, vol. 13, no. 5–6, pp. 3–23. DOI: <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2005-13-5-3-23>
6. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. *Phase Transition*, 2000, vol. 71, pp. 317–330. DOI: <https://doi.org/10.1080/1411590008209312>
7. Mashkina E. S. *Condensed Matter and Interphases*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 309–314. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_010.pdf (in Russ.)
8. Khait Yu. L. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, p. K19–K22. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221310144>
9. Nikolis G., Prigogine I. *Exploring Complexity*. An Introduction, 1st ed., Gordonsville, Virginia: St. Martin's Press, 1989.
10. *International Centre for Diffraction Data*. ICDD PDF-2, card № 00-005-0628.
11. Warren B. E. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, N.Y., 1990. 381 p.

Машкина Екатерина Сергеевна – к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Барков Константин Александрович – аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; e-mail: barkov@phys.vsu.ru

Ekaterina S. Mashkina – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of the Semiconductor Physic Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Konstantin A. Barkov – Postgraduate Student, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh state University, Voronezh, Russia; e-mail: barkov@phys.vsu.ru