

СТРУКТУРИРОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ ПЕРЕД- И ПОСТПЛАВЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Е. С. Машкина, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 31.08.2018 г.

Аннотация. Изучен частотный спектр тепловых флуктуаций вблизи точки плавления T_m как индикатор структурирования фаз пред- и постплавления плавления Sb. Методом вейвлет-анализа проведена параметризация процессов формирования наноструктурированных фаз пред- и постплавления Sb. На основе полученных нами экспериментальных данных при изучении переходных процессов при плавлении Sb проведен расчет средних радиусов кластеров, образующихся в пред- и постплавлении. Проанализирована устойчивость нанокластерной структуры переходных фаз при плавлении Sb на основе универсального алгоритма самоорганизации структур с управляемой обратной связью. Ослабление корреляций в системе за счет уменьшения скорости нагревания приводит к уменьшению размеров кластеров и снижению их устойчивости.

Ключевые слова: сурьма, предплавление, постплавление, флуктуации, неравновесные термодинамические параметры, кластер, устойчивость.

STRUCTURIZATION AND RIGIDITY OF TRANSIENT PHASES NEAR THE ANTIMONY MELTING POINT

E. S. Mashkina, E. N. Bormontov

Abstract. The evolution of frequency spectra of heat fluctuations as structuring indicator of pre- and postmelting phases of Sb has been studied. Parameterization of formation of nanostructuring pre- and postmelting phases Sb are carried out by the method of wavelet-analysis. On basis of experimental data, which obtained during study of Sb transient states at the melting, calculation of average clusters radii have been calculated. The rigidity of transient cluster states of Sb has been analysed by universal algorithm of selforganized structures in systems with controlled feedback. Weakening of correlations in system at the expense of heating rate decrease leads to decrease of clusters size and steadiness lowering.

Keywords: antimony, premelting, postmelting, fluctuations, nonequilibrium thermodynamic parameters, cluster, rigidity.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время анализ нелинейных процессов и явлений находит широкое применение в исследовании сложных систем. Одним из свойств нелинейных систем является то, что в таких системах при достижении определенных критических точек возникают неравновесные состояния, существующие при определенных условиях и имеющие определенную устойчивость.

Наши экспериментальные результаты по исследованию плавления веществ с различным типом химической связи показывают, что вблизи точки фазового перехода I рода возникают особые состояния пред- и постплавления с четкими фиксированными температурными границами областей существования [1]. Такие состояния необратимы, характеризуются флуктуационным экзотермическим выделением тепла и классифицируются как неравновесные кинетические фазовые переходы [2].

Флуктуационные процессы вблизи критических точек являются предвестником нелинейных неустойчивостей, приводящих к структурным перестройкам и образованию диссипативных структур [3]. Таким образом, флуктуационные процессы при плавлении косвенным образом свидетельствуют о возникновении промежуточных неустойчивых структур между кристаллом и расплавом. Теплота, выделяемая в переходных областях вблизи точки плавления, является теплотой диссипации, а сопутствующие флуктуации — флуктуациями теплоты диссипации [1, 2].

В настоящей работе проводится изучение частотного спектра тепловых флуктуаций как индикатора динамики структурирования фаз пред- и постплавления сурьмы. Параметризация фаз предплавления проводилась методом спектрального анализа временных рядов тепловых флуктуаций и по универсальному алгоритму самоорганизации структур при неравновесных фазовых переходах.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ Sb

Временные ряды тепловых флуктуаций теплоты пред- и постплавления Sb исследовались методом вейвлет-анализа, который дает нам возможность анализировать тепловые флуктуации переходных процессов при плавлении одновременно в физическом (время) и частотном пространствах [4]. Выявляя локальные особенности сигнала на разных масштабах, мы можем изучать локальные свойства процесса, выделяя характеристические частоты флуктуационного процесса.

Вейвлет-диаграммы пред- и постплавления Sb в динамическом режиме при скорости нагрева 5 К/мин представлены на рис. 1. На приведенных вейвлет-диаграммах переходных процессов при плавлении Sb также как и для полупроводников [5] и металлов [6] видна воспроизводимая на разных масштабах иерархическая самоподобная структура локальных экстремумов вейвлет-коэффициентов $W(a, b)$ – ветвящихся “арок”, что демонстрирует масштабное самоподобие флуктуаций теплоты диссипации германия в возбужденном состоянии

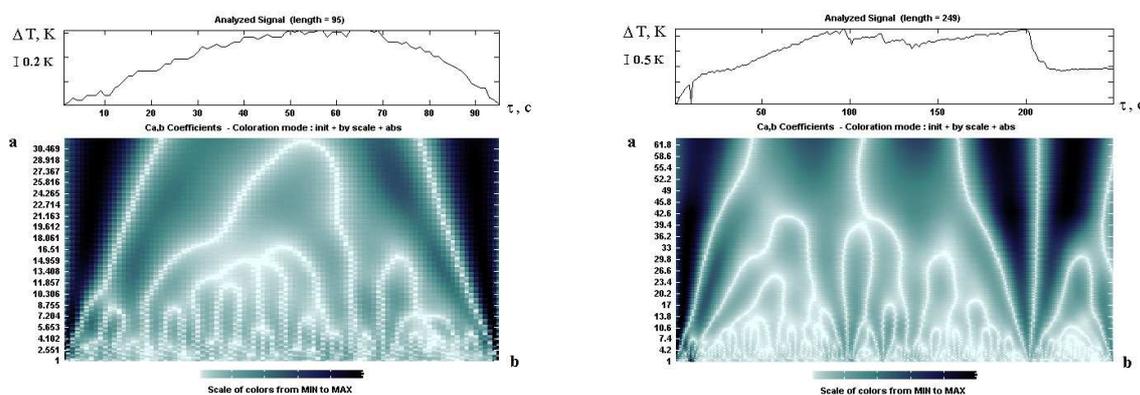


Рис. 1. Кривая ДТА флуктуаций теплоты диссипации и вейвлет-диаграмма переходных процессов при плавлении Sb (скорость нагрева $v = 5$ К/мин): а) предплавление; б) постплавление.

пред- и постплавления. Такой тип ветвления и масштабного самоподобия характерен для случайных процессов типа нелинейного броуновского шума (шум типа $1/f^2$) [3].

С помощью спектра энергии коэффициентов вейвлет-преобразования $E_W(a, b) = W^2(a, b)$ – скейлограммы определяется коэффициент самоподобия β , который указывает на степень коррелированности разных частотных компонент. Значения коэффициентов самоподобия β и частотных интервалов тепловых флуктуаций теплоты переходных процессов при плавлении

Sb приведены в табл. 1.

Таблица 1. Спектральные параметры тепловых флуктуаций переходных процессов при плавлении Sb

v, К/мин	предплавление		постплавление	
	β	Δf_{pre-m} , Гц	β	Δf_{post-m} , Гц
1	1.7	0.005-0.07	1.6	0.004-0.04
5	2.1	0.03-0.22	2.1	0.02-0.2
10	2.1	0.02-0.19	1.8	0.03-0.25

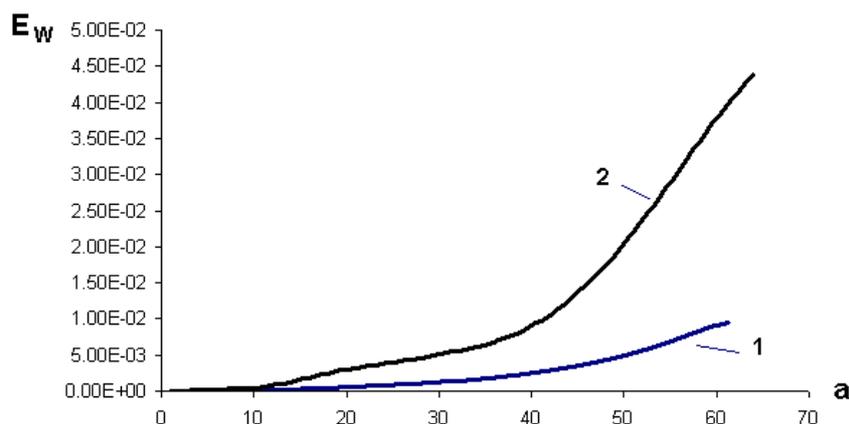


Рис. 2. Интенсивность флуктуаций теплоты диссипации переходных эффектов при плавлении Sb ($v = 5$ К/мин): 1 — предплавление; 2 — постплавление.

Изменение интенсивности флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов пред- и постплавления Sb представлено на рис. 2. Также как и в случае переходных процессов при плавлении Ge [6], интенсивность флуктуаций теплоты диссипации постплавления Sb превышает интенсивность флуктуаций теплоты диссипации предплавления.

В данном случае увеличение интенсивности флуктуаций теплоты диссипации постплавления Sb не связано с изменением свойств при переходе кристалл-расплав как при плавлении Ge. Однако сурьма в расплаве находится в одной структурной группе с расплавами элементарных полупроводников (Ge, Si) и также имеет октаэдрическую координацию вблизи температуры плавления [7]. С другой стороны такой характер интенсивности флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении Sb может быть связан еще и с анизотропией кристаллической структуры.

Анализ вейвлет-диаграмм позволил выявить характерные частоты тепловых флуктуаций переходных процессов при плавлении Sb как индикаторы динамического структурирования. При неравновесных фазовых переходах частота флуктуаций теплоты диссипации в конденсированных средах связана с характеристической длиной корреляции A_i , определяющей размеры кластеров переходных фаз при плавлении [5]:

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

где t_{01} — время жизни тепловой флуктуации, A_i , a — параметр решетки, $z(T)$ — теплоемкость на одну степень свободы, δT_{pre-m} — температурный интервал предплавления.

Через характеристическую длину корреляции A_i оценивался средний радиус кластеров r , формирующихся на этапе предплавления [5, 6]:

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

$$r = A_i \cdot a.$$

где T''_{pre-m} — температура начала эффекта предплавления.

Для расчета радиусов кластеров, формирующихся на этапе постплавления в (2) подставляем соответственно температуру начала постплавления T'_{post-m} , температурный интервал постплавления δT_{post-m} и теплоемкость $z(T'_{post-m})$.

В табл. 2 приведены данные расчетов частотного интервала флуктуаций теплоты диссипации, корреляционных длин и радиусов кластеров переходных процессов при плавлении сурьмы.

Таблица 2. *Расчитанные параметры кластерной структуры фаз предплавления Sb*

v , К/мин	T'_{pre-m} , К	δT_{pre-m} , К	Δf_{pre-m} , Гц эксп.	Δf_{pre-m} , Гц расч.	A_i	r , Å
1	851.3	52.0	0.005-0.07	0.05-10	3.1	14.1
5	885.4	17.8	0.03-0.22		6.4	28.7
10	880.8	22.9	0.02-0.19		5.4	24.2

Из табл. 2 видно, что в квазистатическом режиме при скорости нагревания $v \sim 1$ К/мин в области предплавления Sb возникают состояния со слабой корреляцией, характеризующиеся меньшим средним радиусом кластера, чем в динамических режимах нагревания ($v=5, 10$ К/мин). Средний радиус кластеров в области постплавления Sb в динамических режимах нагревания составил $\sim 22-24$ Å, в квазистатическом ~ 20 Å. Таким образом, в динамический режим нагревания характеризуется образованием структурированных фаз в условиях сильной корреляции.

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ФАЗ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ Sb

Рассмотрение поведения вещества вблизи температуры плавления с позиции физики неравновесных состояний выдвигает на первый план определение свойств материала в точках неустойчивости. Параметры, контролирующие точки перехода “устойчивость-неустойчивость” несут информацию о диссипативных свойствах системы.

Для количественного описания устойчивости кластеризованных фаз предплавления сурьмы к структурным перестройкам нами использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью [8]. Согласно [8] устойчивость системы контролируют критические значения управляющих параметров.

Анализ отношения характерных частот тепловых флуктуаций, определяемых программно по вейвлет-диаграммам, изучаемых веществ позволил определить меру устойчивости Δ_i кластерных структур в области пред- и постплавления и их эволюцию во времени [5, 8]:

$$A_m(f) = f_i/f_{i+1} = \Delta_i^{1/m}, \quad (3)$$

где A_m — адаптивность системы к структурным перестройкам; f_i и f_{i+1} — предыдущее и последующее значение характерной частоты тепловых флуктуаций; Δ_i — мера устойчивости структуры (константа самоподобия структурных перестроек); m — показатель обратной

связи, характеризующий механизм перестройки. Характерные частоты определялись программно сечением вейвлет-диаграммы по экстремумам для каждого временного интервала

На рис. 3 приведено изменение меры устойчивости Δ_i кластерной структуры предплавления Sb в различных кинетических режимах. В таблице 3 приведены средние значения меры устойчивости и показателя обратной связи в сравнении с радиусом кластера фаз предплавления Sb.

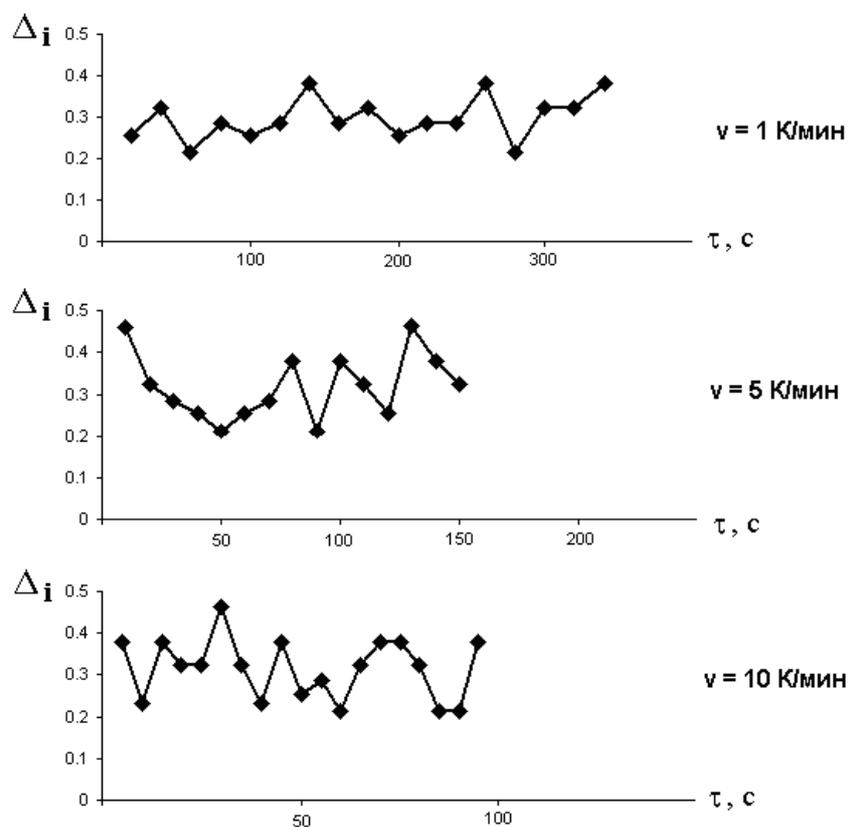


Рис. 3. Динамика изменения меры устойчивости Δ_i кластерной структуры фаз предплавления Sb в различных кинетических режимах.

Таблица 3. Параметры устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Sb в различных кинетических режимах

v , К/мин	$\Delta_{i\text{ср}}$	$m_{\text{ср}}$
1	0.285	4
5	0.324	4
10	0.324	2

Значения Δ_i , характеризующие образование кластерной структуры предплавления Sb, отвечают спектру чисел обобщенной золотой пропорции и имеют колебательный характер аналогично полупроводникам [5] и металлам [6].

Спектры мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Sb в различных кинетических режимах приведены на рис. 4.

Анализ приведенных спектров показал, что для Sb показатель обратной связи m изменяется в пределе от 1 до 8, и в условиях сильной и слабой корреляции возникает как линейная, так и нелинейная обратная связь. Таким образом, также как и для Ge [6] для Sb характерно

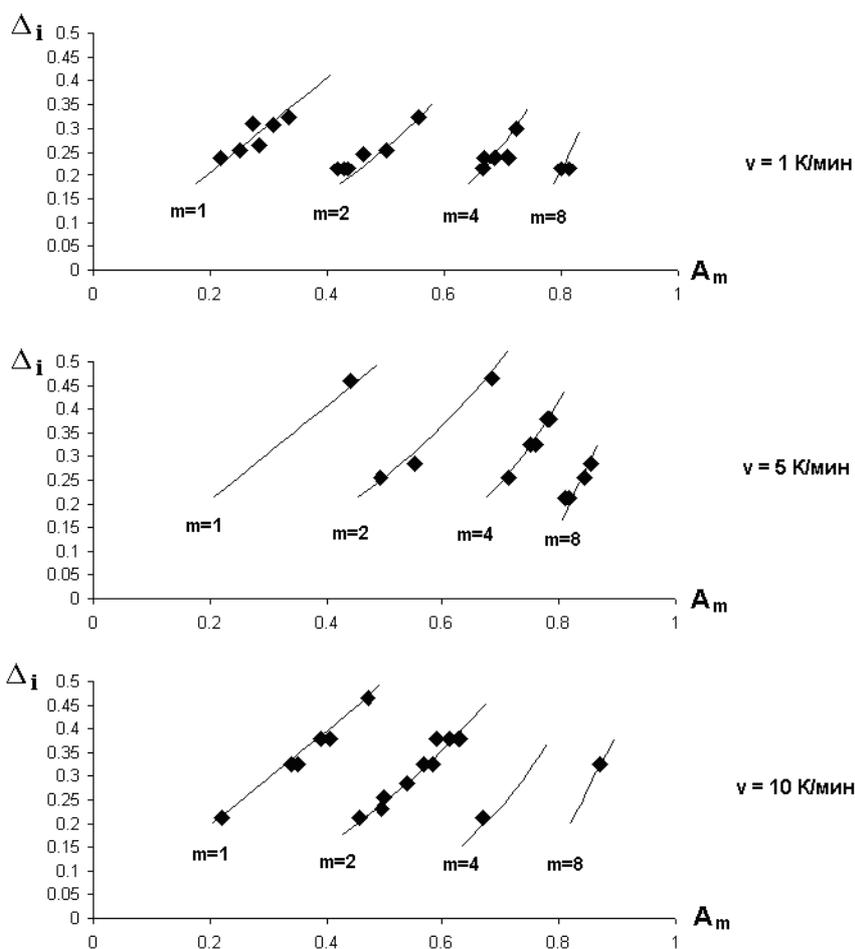


Рис. 4. Спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Sb в различных кинетических режимах.

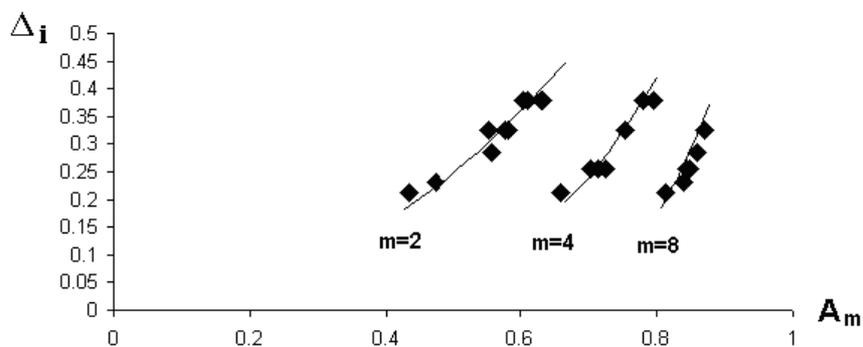


Рис. 5. Спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы постплавления Sb в динамическом режиме при $v = 5 \text{ K/min}$.

образование кластерных структур предплавления по мультипликативному и репликативному механизмам как в условиях сильной, так и слабой корреляции. В условиях слабой корреляции происходит усиление линейной составляющей обратной связи, что соотносится с расчетами кластерной структуры фаз предплавления Sb.

При переходе кристалл-расплав колебательный характер меры устойчивости сохраняется. В фазе постплавления мера устойчивости кластерной структуры Sb уменьшается ($\Delta_{icp} \sim 0.285$) по сравнению с мерой устойчивости кластерной структуры фаз предплавления. При этом показатель обратной связи становится ≥ 2 , т. е. для Sb характерно образование кластеров в области постплавления только по репликативному механизму (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации переходных эффектов при плавлении Sb представляет собой нелинейный броуновский шум, отражающий наличие корреляций в системе вблизи точки фазового перехода I рода, приводящих к перестройке кристаллической структуры. Следовательно, динамическое структурирование в переходных фазах пред- и постплавления происходит по механизму упорядочения через флуктуации.

Анизотропия кристаллической структуры Sb накладывает особенности на механизм кластерообразования вблизи точки плавления. В области предплавления Sb формируется оптимальная кластерная структура с высокой мерой устойчивости. Значения показателя обратной связи свидетельствуют об образовании кластерных структур как без изменения первоначальной структуры (мультипликативный механизм), так и с изменением структуры (репликативный механизм).

В области постплавления Sb происходит снижение устойчивости системы. Образование кластерных структур происходит преимущественно с изменением структуры, что можно связать с изменением координационного числа в расплаве, которое происходит при разрушении кластеров фазы предплавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bityutskaya, L. A. System of kinetic parameters of the transition processes under melting of crystalline substances / L. A. Bityutskaya, E. S. Mashkina // Phase Transition. — 2000. — V. 71. — P. 317–330.
2. Битюцкая, Л. А. Кооперативность переходных процессов как новый тип универсальности реального плавления в динамических режимах / Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина // ЖФХ. — 2000. — Т. 74, № 7. — С. 1189–1194.
3. Зульпукаров, М.-Г. М. Пример решения обратной задачи теории бифуркаций в динамической системе с шумом / М.-Г. М. Зульпукаров, Г. Г. Малинецкий, А. В. Подлазов // Изв. вузов. ПНД. — 2005. — Т. 13, № 5–6. — С. 3–23.
4. Астафьева, Н. М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения / Н. М. Астафьева // УФН. — 1996. — Т. 166, № 11. — С. 1145–1170.
5. Машкина, Е. С. Анализ устойчивости и адаптивности структурированных переходных фаз при плавлении германия / Е. С. Машкина, М. В. Гречкина // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. — Т. 15, № 1. — С. 28–33.
6. Машкина, Е. С. Анализ устойчивости динамических наноструктурированных фаз вблизи точки плавления меди / Е. С. Машкина // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2017. — Т. 19, № 2. — С. 262–267.
7. Полтавцев, Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов / Ю. Г. Полтавцев. — М. : Металлургия, 1984. — 176 с.
8. Иванова, В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение / В. С. Иванова. — М. : Сайнс-Пресс, 2005. — 208 с.

REFERENCES

1. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. System of kinetic parameters of the transition processes under melting of crystalline substances. *Phase Transition*, 2000, vol. 71, pp. 317–330.
2. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. Cooperativity of transient processes as new universal type of real melting in dynamic regimes. [Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. Kooperativnost' perehodnykh processov kak novyi tip universal'nosti real'nogo plavleniya v dinamicheskikh regimakh]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol. 74, no. 7, pp. 1189–1194.
3. Zulpukarov M.M., Malinetskii G.G., Podlazov A.V. Bifurcation theory inverse problem in a noisy dynamical system. Example solution. [Zulpukarov M.M., Malinetskii G.G., Podlazov A.V. Primer resheniya obratnoi zadachi teorii bifurkacii v dinamicheskoi sisteme s shumom]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya nelineinaya dinamika – Izvestiya VUZ, Applied Nonlinear Dynamics*, 2005, vol. 13, no. 6, pp. 3–23.
4. Ataf'eva N.M. Wavelet analysis: basic theory and some applications. [Ataf'eva N.M. Veivlet-analiz: osnovy teorii i primery primeneniya]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Physics – Uspekhi*, 1996, vol. 39, pp. 1085–1108.
5. Mashkina E.S., Grechkina M.V. Steadiness and adaptability analysis of structured transient phases during melting of germanium. [Mashkina E.S., Grechkina M.V. Analiz ustoichivosti i adaptivnosti strukturirovannykh perehodnykh faz pri plavlenii germaniya]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy – Condensed matter and interphases*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 28–33.
6. Mashkina E.S. Analysis of the stability of dynamic nanostructured phases near the melting point for copper. [Mashkina E.S. Analiz ustoichivosti dinamicheskikh nanostrukturirovannykh faz vblizi tochki plavleniya medi]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy – Condensed matter and interphases*, 2017, vol. 19, no. 2, pp. 262–67.
7. Poltavtsev Yu.G. Structure of semiconductor's melts. [Poltavtsev Yu.G. Struktura poluprovodnikovyykh rasplavov]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 176 p.
8. Ivanova V.S. Introduction in interdisciplinary material science. [Ivanova V.S. Vvedeniye v mezhdisciplinarnoye materialovedeniye]. Moscow: Science-press, 2005, 208 p.

Машкина Екатерина Сергеевна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
E-mail: me22-1@phys.vsu.ru
Тел.: +7(473)220-86-33

Ekaterina S. Mashkina, Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor of Semiconductor Physics department, Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: me22-1@phys.vsu.ru
Tel.: +7(473)220-86-33

Бормонттов Евгений Николаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
E-mail: bormontov@phys.vsu.ru
Тел.: +7(473)220-86-33

Eugeny N. Bormontov, Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of Semiconductor Physics department, Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: bormontov@phys.vsu.ru
Tel.: +7(473)220-86-33