

# Неизотермическая нуклеация в твердом растворе CuCl в стекле: растворение докритических зародышей CuCl при положительном скачке температуры нуклеации

© В.И. Лейман, П.М. Валов, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров.  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Методом оптической спектроскопии и экситонно-термического анализа изучены процессы нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле при положительном скачке температуры от  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  до  $T_2 = 550, 600$  и  $650^\circ\text{C}$ . При  $T_2$  наблюдается растворение некоторой части частиц нанорасплава CuCl, созданных ранее при  $T_1$ . По кинетике плавления частиц CuCl при линейном нагреве образца определены изменения формы кривой распределения по радиусу частиц CuCl при растворении начальных зародышей. Проведено численное моделирование процесса неизотермической нуклеации CuCl в стекле в условиях скачка температуры. Результаты расчетов изменения распределения по радиусам частиц CuCl согласуются с экспериментом. Получены расчетные данные по изменению во времени критического радиуса  $r_c$  и концентрации мономеров CuCl в стекле после скачка температуры.

## 1. Введение

В большинстве работ по теории нуклеации в твердом растворе процесс нуклеации рассматривается при изотермических условиях [1–3]. Экспериментальные исследования кинетики нуклеации для модельных растворов проводились также при изотермических условиях [4–7]. Однако на практике нужные свойства, например, сплавов достигаются путем их неизотермической обработки. Поэтому неизотермическая нуклеация в твердом растворе представляет собой важную и недостаточно изученную проблему.

При малой концентрации растворенной примеси твердый раствор можно рассматривать как регулярный. Тогда процессы роста и растворения зародышей новой фазы определяются основным параметром — критическим радиусом. Критический радиус  $r_c$  частиц (кластеров) новой фазы зависит от температуры  $T$  и пересыщения раствора  $S = c_1/c_\infty$ ,

$$r_c = \frac{2\sigma\omega}{k_B T \ln S}. \quad (1)$$

Здесь  $c_1$  — концентрация молекул растворенного вещества (мономеров),  $c_\infty$  — концентрация молекул насыщенного пара над плоской поверхностью новой фазы,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения этой фазы (нанорасплава CuCl в стекле),  $\omega$  — объем, приходящийся на одну молекулу в новой фазе. В процессе нуклеации  $r_c$  растет вследствие уменьшения  $c_1$ . Однако при нуклеации возможно изменение температуры и вследствие этого изменение  $r_c$ . Особенно сильно  $r_c$  зависит от температуры вследствие экспоненциальной зависимости  $c_\infty(T)$ . При изменении температуры от  $T_1$

до  $T_2$  из уравнения Клапейрона–Клаузиуса имеем

$$c_{\infty 2}(T_2) = c_{\infty 1}(T_1) \frac{T_1}{T_2} \exp\left(\frac{L}{R_0} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \quad (2)$$

где  $c_{\infty 1}$  и  $c_{\infty 2}$  — концентрации насыщенного пара при температурах первого ( $T_1$ ) и второго ( $T_2$ ) отжига,  $R_0$  — газовая постоянная,  $L$  — мольная теплота испарения.

При изотермической нуклеации  $r_c$  монотонно возрастает вследствие уменьшения  $c_1$ , и кинетика нуклеации состоит из трех стадий [1]: стадии образования закритических зародышей и их роста, стадии индивидуального роста и стадии переконденсации. При неизотермической нуклеации, как следует из (1) и (2), критический радиус может определяться и температурой, и уменьшением концентрации мономеров  $c_1$ . Изменение температуры позволяет управлять этими стадиями нуклеации: прерывать и возобновлять их при новых условиях, а также растворять часть образовавшихся нанокристаллов.

В настоящей работе представлены результаты исследования неизотермической нуклеации CuCl в стекле в условиях положительного скачка температуры в процессе нуклеации. При скачкообразном повышении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  уменьшение пересыщения  $S$  происходит согласно (2), что приводит к скачкообразному увеличению  $r_c$  (1). Тогда частицы с  $r < r_c$  из распределения, созданного ранее при  $T_1$ , станут докритическими при температуре  $T_2$  и будут растворяться. Частицы с  $r > r_c$  будут продолжать расти, увеличивая количество выделившейся фазы CuCl в стекле. Предварительные исследования этих процессов представлены в [8].

## 2. Методика эксперимента

В качестве модельного твердого раствора использовалось алюмоборосиликатное стекло, содержа-

шее 1.7 мол.% NaCl и 0.6 мол.% CuO, того же состава, что и в [7,8]. При нагревании образцов стекла при 500°C и выше образуются частицы нанорасплава CuCl. Его кристаллизация при охлаждении образца приводит к появлению оптического поглощения нанокристаллов (НК) CuCl в области прозрачности стекла. Параметры НК CuCl определялись по спектрам их собственного поглощения при комнатной и азотной температурах, как в [6,9]. По энергии  $Z_{1,2}$ -экситона определялся средний радиус  $R$  частиц CuCl [10], а по величине коэффициента поглощения  $K_{bb}$  для зона-зонных переходов НК CuCl — концентрация фазы CuCl в стекле [6,8]. Концентрация  $N$  частиц CuCl вычислялась путем деления объема фазы на средний объем частиц  $4\pi R^3/3$ .

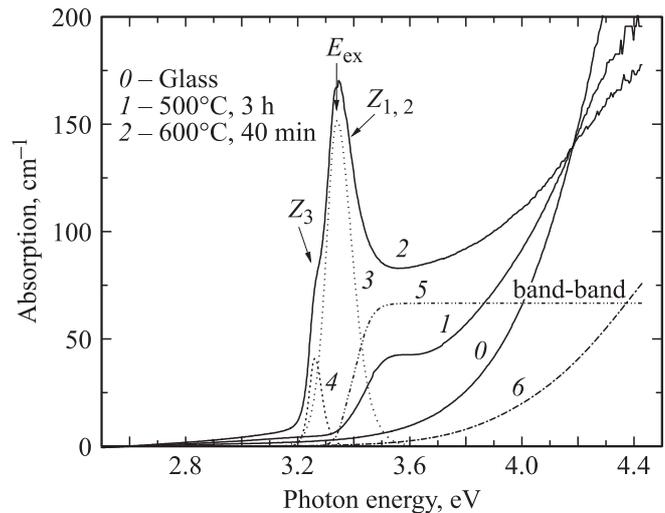
Для определения распределения по радиусам частиц CuCl использовался метод экситонно-термического анализа (ЭТА) [5,10]. Метод ЭТА состоит в измерении в процессе линейного нагрева образца с НК CuCl коэффициента поглощения  $K(E_e)$  фотонов с энергией  $E_0$ , при которой коэффициент поглощения на длинноволновом спаде полосы  $Z_{1,2}$ -экситона не зависит от температуры вплоть до плавления НК CuCl. Температура плавления НК CuCl уменьшается с уменьшением их радиуса [10,11]. При нагреве образца сначала плавятся НК малого радиуса. В результате роста температуры и плавления НК CuCl со все большим радиусом уменьшается коэффициент поглощения образца  $K(E_0)$ . Производная  $dK(E_0)/dT$  дает интенсивность плавления фазы CuCl в стекле в зависимости от температуры образца при линейном нагреве. Зная зависимость температуры плавления частиц CuCl от радиуса [11], можно, преобразовав зависимость  $dK(E_0)/dT$ , получить кривую распределения по радиусам концентрации  $f(r)$  частиц CuCl в стекле.

### 3. Экспериментальные результаты

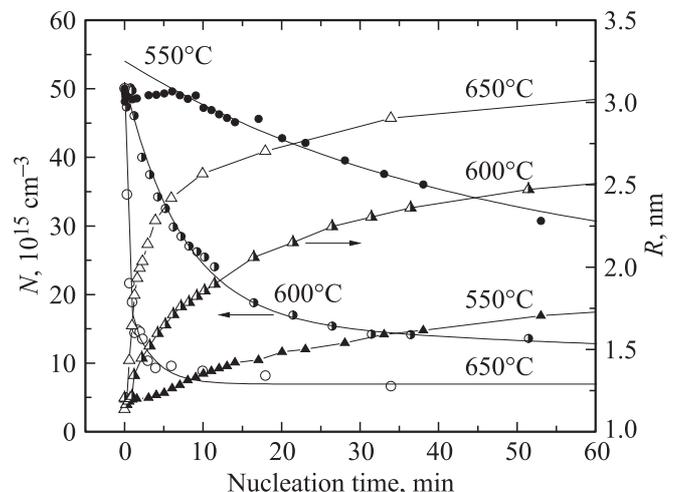
При температуре  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  за 3 h в трех образцах было создано распределение наночастиц CuCl со средним радиусом  $R = 1.1$  nm. Температура  $T_2$  второго отжига этих образцов составляла 550, 600 и 650°C. Время второго отжига изменялось от 10 s до 60 min. После второго отжига образцы вынимались из печи и производилось измерение их спектра поглощения.

В качестве примера на рис. 1 представлены спектр поглощения исходного образца стекла (кривая 0), спектр поглощения начальных НК CuCl, полученных за время первого отжига (кривая 1), и спектр поглощения НК CuCl после второго отжига при 650°C в течение 40 min (кривая 2). Здесь же показано разложение спектра фундаментального поглощения НК CuCl на экситонную и зона-зонную полосы поглощения согласно методике [6].

По изменению положения полосы  $Z_{1,2}$ -экситона в процессе второго отжига были определены средние радиусы частиц CuCl. В свою очередь по величине среднего радиуса  $R$  и коэффициента поглощения  $K_{bb}$  находилась



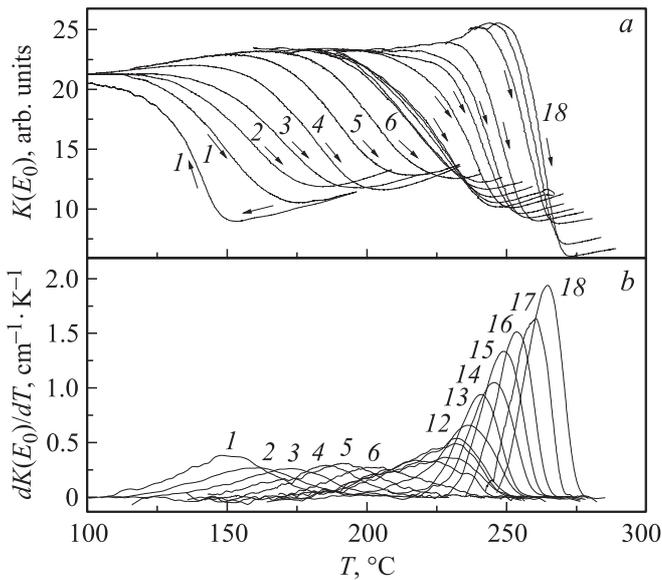
**Рис. 1.** Спектр поглощения начальных зародышей CuCl (кривая 1 — отжиг при 500°C в течение 3 h) и спектр поглощения НК CuCl после второго отжига при 650°C (40 min) (кривая 2). Разложение кривой 2: спектр поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона (3) и  $Z_3$ -экситона (4); зона-зонное поглощение  $K_{bb}$  (5) и поглощение остаточных ионов меди в стекле (6). Кривая 0 — поглощение исходного образца. Спектры измерены при температуре 300 K.



**Рис. 2.** Кинетика роста среднего радиуса  $R$  (треугольники) и уменьшения концентрации  $N$  (кружки) частиц CuCl в образце с начальными зародышами при 550, 600 и 650°C.

концентрация частиц  $N$  после второго отжига. Результаты приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что при 650°C за 5 min растворяется 80% начальных частиц CuCl, созданных при первом отжиге при 500°C. Это означает, что 80% созданных при 500°C частиц CuCl становятся докритическими при 650°C. С учетом их распределения по радиусам критический радиус в этом случае 1.3 nm. Это значение  $r_c$  при 650°C соответствует времени нуклеации менее 5 min (рис. 2, светлые треугольники). Аналогичный процесс



**Рис. 3.** Экспериментальные кривые  $K(E_0)$  кинетики плавления НК CuCl (*a*) и интенсивности плавления  $dK(E_0)/dT$  (*b*). Кривые 1 на части *a* — кинетика плавления и кристаллизации начальных зародышей, полученных при  $500^\circ\text{C}$  за 3 h. Кривая 1 на части *b* — интенсивность плавления до второго отжига. Кривые 2–18 — плавление (*a*) и интенсивность плавления (*b*) после второго отжига при  $600^\circ\text{C}$  при временах от 30 s (кривая 2) до 54 min (кривая 18).

растворения начальных зародышей имеет место при температурах второго отжига 600 и  $550^\circ\text{C}$ . С понижением температуры наблюдается увеличение времени растворения, уменьшение доли растворенных частиц, а также более медленный рост среднего радиуса  $R$ . Растворение частиц CuCl происходит экспоненциально с постоянными времени 0.26, 7.4 и 39 min для температур  $T_2 = 650, 600$  и  $550^\circ\text{C}$  соответственно.

На отдельном образце методом ЭТА исследовалось распределение по радиусам частиц CuCl в процессе нуклеации при втором отжиге при  $600^\circ\text{C}$ . Начальные зародыши CuCl были получены, как и в предыдущих образцах, при отжиге образца стекла при  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  в течение 3 h. На рис. 3 показаны температурные изменения при линейном нагреве (охлаждении) ( $10\text{ K/min}$ ) образца коэффициента поглощения  $K(E_0)$  и интенсивности плавления  $dK(E_0)/dT$  частиц CuCl в образце после соответствующего отжига при  $600^\circ\text{C}$ .

Кривая 1 на рис. 3, *a* представляет изменение  $K(E_0)$  в процессе плавления начальных зародышей CuCl при нагреве образца до  $220^\circ\text{C}$ . После плавления всех частиц CuCl остается оптическое поглощение нанорасплава этих частиц, которое растет с ростом температуры. При охлаждении образца (нагрев и охлаждение показаны стрелками) при  $140^\circ\text{C}$  начинается кристаллизация нанорасплава. Кривые 2–18 представляют изменение  $K(E_0)$  в процессе плавления НК CuCl различного времени отжига при  $600^\circ\text{C}$ . Для удобства представления экспе-

риментальных данных на рис. 3, *a* кривые охлаждения не показаны, а соответствующие кривые плавления совмещены с максимальным поглощением  $K(E_0)$  предыдущей кривой.

На рис. 3, *b* показаны соответствующие кривые  $dK(E_0)/dT$  для НК CuCl после отжига образца при  $600^\circ\text{C}$  в течение времени от 30 s (кривая 2) до 54 min (кривая 18). Причем предварительно было произведено вычитание поглощения уже расплавленных частиц CuCl по методике, представленной в [5].

Концентрация фазы CuCl пропорциональна коэффициенту поглощения  $K(E_0)$ . Поэтому уменьшение площади под кривыми 2, 3 на рис. 3, *b* обусловлено уменьшением концентрации фазы CuCl по мере увеличения времени отжига образца при  $600^\circ\text{C}$ , а кривые 12–18, показывают рост концентрации фазы CuCl в образце.

По экспериментальным данным зависимости температуры плавления от радиуса частиц CuCl в стекле [10] было получено соотношение, устанавливающее зависимость температуры плавления  $T$  от радиуса частицы  $r$  (в пределах изученных значений):

$$T = T_0 \left(1 - \frac{a}{r}\right), \quad (3)$$

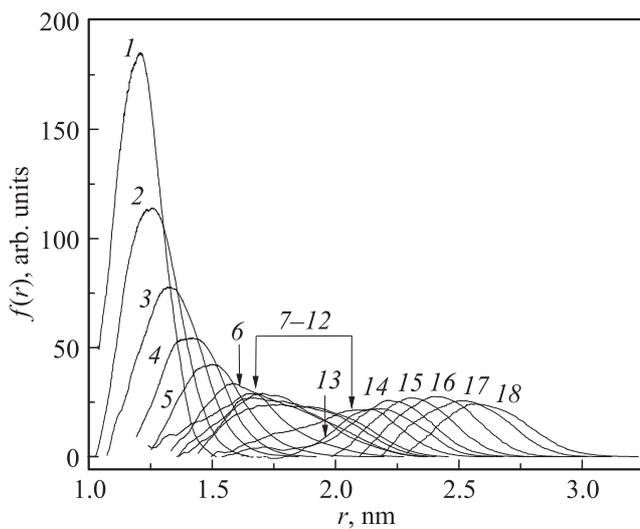
где параметр  $a = 0.47\text{ nm}$ ,  $T_0 = 653\text{ K}$  — температура плавления НК CuCl при  $r \rightarrow \infty$ .

С помощью соотношения (3) и данных рис. 3 найдены кривые  $f(r)$  — распределения по радиусам концентрации частиц CuCl в образце. Распределение изменений  $dK$  по радиусам частиц CuCl  $dK/dr = (dK(E_0)/dT)dT/dr$ . Согласно соотношению (3),  $dT/dr = aT_0/r^2$ , а поскольку  $dK$  пропорционально  $dV$  — объему фазы CuCl, получаем распределение по радиусам объема фазы CuCl  $dV/dr = (dK(E_0)/dT)aT_0/r^2$  (с точностью до постоянного множителя). Разделив на объем частицы  $V = 4\pi/3r^3$ , получаем распределение по радиусам концентрации частиц  $f(r) = (dK(E_0)/dT)4\pi aT_0/3r^5$  (с точностью до константы).

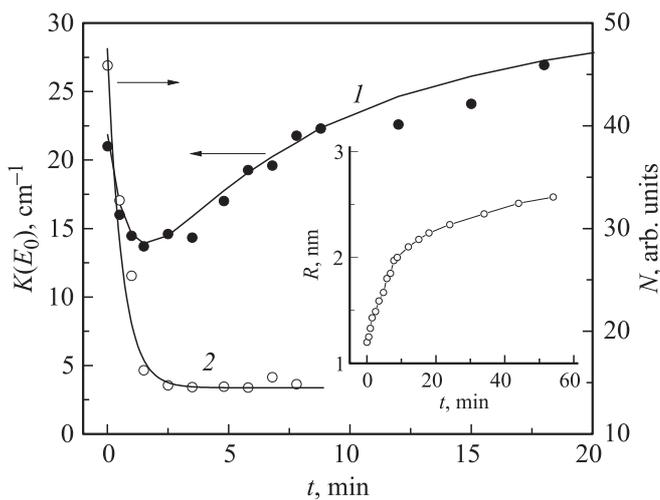
На рис. 4 показаны результаты преобразования данных рис. 3, *b* в кривые  $f(r)$ , отражающие изменение распределения по радиусам концентрации начальных зародышей CuCl при нуклеации при  $650^\circ\text{C}$ .

Из расчетов следует, что распределение начальных зародышей, полученных при  $500^\circ\text{C}$  за 3 h (кривая 1 на рис. 4), имеет средний радиус  $R = 1.2\text{ nm}$  и близко к распределению Гаусса с шириной  $\delta = 0.2\text{ nm}$ . После отжига при  $650^\circ\text{C}$  в течение 3 min (кривые 2–6) концентрация частиц CuCl уменьшается в 5 раз. Таким образом, произошло растворение более половины начальных зародышей CuCl. Это означает, что критический радиус нанорасплава CuCl при  $650^\circ\text{C}$  больше среднего радиуса  $R$  начальных зародышей. Оставшиеся зародыши продолжают расти.

При росте общего времени второго отжига в интервале 10–54 min (кривые 13–18) концентрация частиц CuCl практически не меняется: сохраняется одинаковая



**Рис. 4.** Изменение распределения по радиусам зародышей после второго отжига при  $650^\circ\text{C}$  (кривые 2–18) в течение различного времени  $t$ : 30 s (2), 1 min (3) и т.д. до 54 min (18). Кривая 1 — распределение после первого отжига.



**Рис. 5.** Изменение оптического поглощения (концентрации) фазы CuCl в стекле (1) и концентрации частиц (2) на начальных стадиях второго отжига при  $650^\circ\text{C}$ . На вставке показано изменение среднего радиуса частиц CuCl при втором отжиге образца с начальными зародышами.

площадь под кривыми распределения. Следовательно, рост количества фазы CuCl на рис. 3, *b* (кривые 12–18) связан с индивидуальным ростом оставшихся нерастворенными начальными зародышей CuCl.

Искажение на рис. 4 формы кривых распределения в области радиусов  $\sim 1.7\text{--}2.1\text{ nm}$  (кривые 7–12) связано со скачком в размерной зависимости температуры плавления вследствие изменения равновесной огранки нанокристаллов CuCl [11]. Вне области размерного скачка кривые распределения опять достаточно хорошо описываются кривой Гаусса. Распределение 18 на рис. 4 имеет средний радиус  $R = 2.57\text{ nm}$  и ширину  $\delta = 0.4\text{ nm}$ .

На рис. 5 показаны итоговые данные ЭТА по изменению в процессе нуклеации при  $650^\circ\text{C}$   $K(E_0)$  — оптического поглощения (концентрации) фазы CuCl (кривая 1), концентрации частиц  $N$  (кривая 2) и среднего радиуса  $R$  частиц CuCl (вставка на рис. 5). Из рис. 5 видно, что сначала происходит быстрое растворение зародышей CuCl (кривые 1, 2), а затем рост  $K(E_0)$  вследствие увеличения радиуса  $R$  оставшихся зародышей CuCl.

Из рис. 5 следует, что за первые 3 min растворяется 0.8 начальных зародышей CuCl, затем их количество остается неизменным. Рост коэффициента поглощения  $K(E_0)$  фазы CuCl происходит за счет роста оставшихся зародышей, радиус которых превышал критический радиус  $r_c$ .

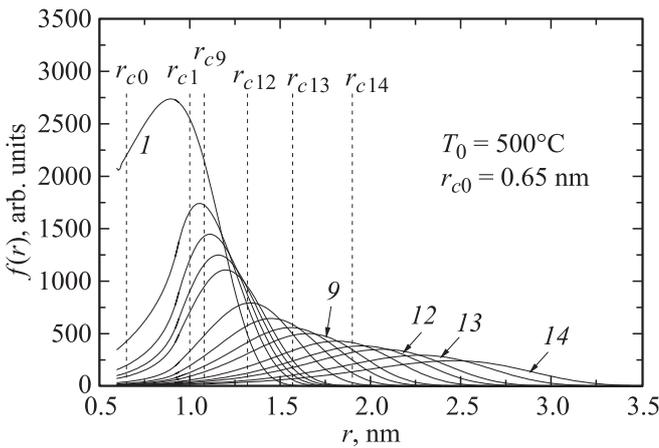
#### 4. Расчет кинетики нуклеации, определение критического радиуса

Ранее нами [7] была разработана методика расчета нуклеации в твердых растворах и произведен расчет нуклеации при  $500^\circ\text{C}$  применительно к твердому раствору CuCl в стекле. В настоящей работе данная методика применена для случая скачка температуры при нуклеации фазы CuCl. Состав стекла и параметры раствора те же, что в [7].

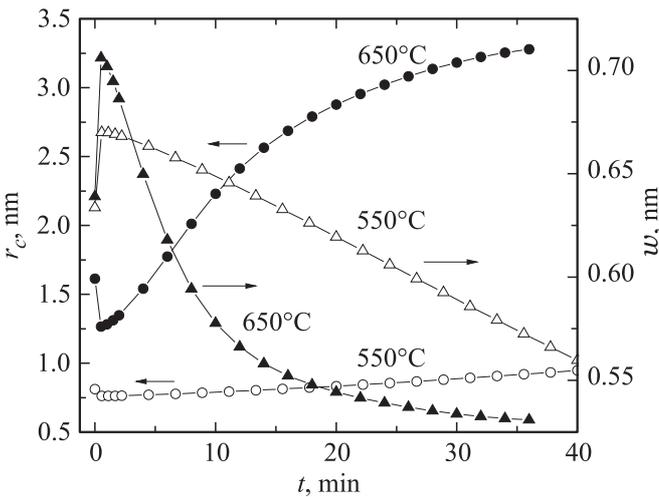
При расчетах используется объединенное уравнение для функции распределения по числу частиц в кластере и по радиусам частиц. Для частиц радиусом менее  $0.94\text{ nm}$  решается уравнение для функции распределения по числу молекул, а для больших радиусов — уравнение для функции распределения по радиусам. Оба решения сшиваются при  $0.94\text{ nm}$ . Для расчета функции распределения по числу частиц использовалось стандартное кинетическое уравнение (6) из работы [7], а для расчета функции распределения по радиусам — выведенное в [7] уравнение (16).

Сначала рассчитывалось распределение частиц, получаемое при  $500^\circ\text{C}$  за 3 h, а также доля мономеров, значения пересыщения и критического радиуса. Затем по (1), (2) для температур второго отжига  $650$ ,  $600$  и  $550^\circ\text{C}$  рассчитывались новые значения пересыщения и критического радиуса, и продолжалось решение кинетического уравнения при новых параметрах. Расчетные значения  $r_{c1}$  для времени 1 min при  $650^\circ\text{C}$  согласовывались с его экспериментальным значением. Молярная теплота испарения подбиралась из условия согласия с экспериментом. Поскольку коэффициент поверхностного натяжения в общем случае уменьшается с повышением температуры, на второй стадии также подбиралось его значение.

В качестве примера на рис. 6 приведены расчетные данные по изменению распределения по радиусам частиц CuCl по мере растворения начальных зародышей с  $r < r_{c1}$  и роста зародышей с  $r > r_{c1}$ . Кривая 1 соответствует распределению начальных зародышей CuCl, полученных при нуклеации при  $500^\circ\text{C}$  за 3 h. Кривые 2–9 показывают изменения в распределении по радиусам



**Рис. 6.** Расчетные распределения частиц CuCl и соответствующие критические радиусы в процессе нуклеации при 600°C. Кривая 1 — распределение начальных зародышей CuCl. Кривые 2–14 соответствуют времени нуклеации  $t, \text{min}$ : 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 1.5, 5 — 2, 6 — 4, 7 — 6, 8 — 8, 9 — 10, 10 — 14, 11 — 16, 12 — 22, 13 — 32, 14 — 46.



**Рис. 7.** Расчетные данные по изменению критического радиуса  $r_c$  (кружки) и количества мономеров  $w$  (треугольники) в процессе нуклеации при 650 и 550°C в образце с начальными зародышами CuCl.

частиц CuCl за 46 min нуклеации при 600°C. При сравнении расчетных средних радиусов с экспериментальными нужно учитывать, что малые кластеры ( $r < 0.9 \text{ nm}$ ) не вносят вклада в экситонное поглощение.

На рис. 7 приведены результаты расчетов зависимости от времени нуклеации при 550 и 650°C критического радиуса  $r_c$  и количества  $w$  мономеров CuCl в стекле с начальными зародышами. Из рис. 7 следует, что при скачке температуры от 500 до 650°C критический радиус сначала увеличивается скачком (темные кружки) до  $r_c = 1.65 \text{ nm}$  (при 500°C  $r_c = 0.65 \text{ nm}$ ), а затем резко уменьшается до 1.3 nm, что совпадает с эксперименталь-

ным значением. Далее критический радиус растет по мере уменьшения пересыщения. В начальный момент времени также происходит резкий скачок количества свободных мономеров  $w$  в стекле (темные треугольники) вследствие быстрого испарения зародышей CuCl с  $r < r_{c2}$ . Затем количество мономеров быстро падает.

При скачке температуры нуклеации от 500 до 550°C наблюдается аналогичный скачок  $r_c$  до 0.80 nm (светлые кружки), а после уменьшения до 0.75 nm — медленный рост. Количество мономеров  $w$  (светлые треугольники) также сначала скачком увеличивается, а затем медленно падает в процессе дальнейшей нуклеации при 550°C.

Расчетные значения  $r_c$  и параметры кинетики нуклеации близки к экспериментальным при следующих параметрах: условное начальное пересыщение (весь CuCl в мономере) при 500°C  $S_0 = 5.4$ ; коэффициент поверхностного натяжения при 500°C  $\sigma = 0.092 \text{ N/m}$ , а при 650°C  $\sigma = 0.085 \text{ N/m}$ ; мольная теплота испарения молекул CuCl из нанорасплава в этом стекле  $L = 41 \text{ kJ/mol}$ .

Расчетные распределения по радиусам частиц CuCl (рис. 6) в общем согласуются с экспериментальными распределениями (рис. 4) и подтверждают эффект растворения частиц при положительном скачке температуры нуклеации. Полуширина расчетных распределений несколько больше экспериментальных. При расчетах также не учтено изменение огранки частиц CuCl в области радиусов 1.8–2.4 nm [11], где в эксперименте наблюдается усложнение кривой распределения по радиусам частиц CuCl (рис. 4, кривые 7–12).

## 5. Заключение

При положительном скачке температуры в процессе нуклеации часть ранее созданных зародышей новой фазы растворяется, другая часть продолжает расти. Доля этих частей зависит от температуры и соответствующего критического радиуса частиц новой фазы. По плавлению наночастиц новой фазы при линейном нагреве образца можно экспериментально определить форму кривой их распределения по радиусам.

Реализована модель численного расчета основных параметров нуклеации при положительном скачке температуры. Рассчитаны изменения кривых распределения по радиусам частиц новой фазы при растворении начальных зародышей, а также зависимость от времени критического радиуса для нанорасплава CuCl и количества мономеров в стекле после скачка температуры нуклеации. Новый подход к расчету процесса неизотермической нуклеации в твердых растворах позволил адекватно описать процесс растворения зародышей новой фазы CuCl в стекле, а также предсказать возможность создания двух распределений частиц CuCl с разными средними радиусами [12].

## Список литературы

- [1] М. Фолмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 300 с.
- [2] J. Schmelzer, U. Lembke, R. Kranold. *J. Chem. Phys.* **113**, 1268 (2000).
- [3] A.S. Abuzov, J.W. P. Schmelzer, A.A. Kovalchuk, V.V. Slezov. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2915 (2010).
- [4] M. Haselhaff, H.-J. Weber. *Phys. Rev. B* **58**, 5052 (1998).
- [5] П.М. Валов, В.И. Лейман. *ФТТ* **51**, 1607 (2009).
- [6] П.М. Валов, В.И. Лейман. *Опт. и спектр.* **103**, 603 (2007).
- [7] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева. *ФТТ* **53**, 446 (2011).
- [8] П.М. Валов, В.И. Лейман, О.Ю. Деркачева, В.М. Максимов. *Письма в ЖЭТФ* **91**, 656 (2010).
- [9] П.М. Валов, В.И. Лейман, О.Ю. Деркачева, В.М. Максимов, Е.С. Марков. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 273 (2012).
- [10] П.М. Валов, В.И. Лейман. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 481 (1997).
- [11] П.М. Валов, В.И. Лейман. *ФТТ* **41**, 310 (1999).
- [12] В.И. Лейман, П.М. Валов, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков. *ФТТ* **55**, 6, 1167 (2013).