

Температура кристаллизации микрочастиц висмута

© В.М. Егоров, О.Н. Урюпин, Ю.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 25 марта 2015 г.)

Калориметрическим методом измерена зависимость температуры кристаллизации микрочастиц висмута от их размера. Показано, что для частиц с радиусами, большими $10 \mu\text{m}$, эта зависимость может быть аппроксимирована логарифмической функцией. Значения температуры кристаллизации, соответствующие концам исследованного интервала размеров частиц, удовлетворительно согласуются с имеющимися литературными данными.

Один из авторов (О.Н. Урюпин) благодарен за финансовую поддержку РФФИ (проект № 15-08-01143).

Влияние размера микро- и наночастиц на их температуры плавления и кристаллизации изучается очень давно [1]. Однако в последние годы эти исследования приобрели большое практическое значение благодаря широкому применению различных наноструктур и наноструктурированных материалов. Например, нанопроволоки висмута и его сплавов с сурьмой перспективны для термоэлектрического преобразования энергии [2,3], нанокompозиты с висмутом могут быть использованы для создания фотонных кристаллов [4] и оптических устройств на основе плазмонного резонанса [5,6].

Температуры плавления и кристаллизации наночастиц висмута в свободном состоянии и в составе композитных соединений многократно измерялись различными методами [7–13]. Кроме сильной зависимости указанных температур от размера наночастиц следует отметить влияние на результаты измерений формы частиц, их дефектной структуры и структуры интерфейса висмут/матрица [7,14,15]. Несмотря на значительный разброс экспериментальных данных, в большинстве случаев полученные результаты удовлетворительно описываются существующими теориями, предсказывающими линейные зависимости температур плавления и кристаллизации от обратного радиуса наночастиц [7,15,16].

Значительно меньше внимания уделяется измерениям температуры кристаллизации T_c микрочастиц висмута с характерными размерами более $1 \mu\text{m}$. В работах [17,18] исследовано переохлаждение капель висмута с радиусами $r > 50 \mu\text{m}$. Оказалось, что в интервале $50 < r < 600 \mu\text{m}$ зависимость температуры кристаллизации этих капель от радиуса может быть аппроксимирована линейной функцией $\lg r$. Различие размерных зависимостей температуры кристаллизации микрочастиц и наночастиц висмута требует теоретического обоснования и экспериментальной проверки. Особенно интересна переходная область размеров $0.1 < r < 50 \mu\text{m}$, которая практически не исследована.

В настоящей работе калориметрическим методом измерена зависимость температуры кристаллизации микрочастиц висмута от их радиуса, изменяющегося в

интервале от 1 до $600 \mu\text{m}$. При этом не использовались композитные материалы на основе висмута. В процессе измерения теплоемкости дифференциальным сканирующим калориметром (ДСК) микрочастицы находились в алюминиевом контейнере в свободном состоянии, поэтому влияние окружения было минимальным.

Для приготовления образцов использовался висмут чистотой 99.9999%, который дополнительно подвергался зонной очистке. Из него изготавливались образцы двух типов. Первый тип — относительно крупные частицы массой от 0.1 до 10 mg. После плавления и кристаллизации в алюминиевых контейнерах эти частицы принимали форму, близкую к шарообразной. Для приготовления образцов второго типа висмут предварительно растирался в алундовой ступке и просеивался. Для предотвращения слипания частиц висмута состоящий из них порошок смешивался с небольшим количеством порошка графита. Последний не образует химических соединений с висмутом и обеспечивает сохранение его чистоты при кристаллизации. После плавления порошка и измерения при охлаждении зависимости его теплоемкости от температуры (экзотермический пик кристаллизации) исследовалось статистическое распределение сформировавшихся частиц по размерам. Для этого порошок высыпался на предметное стекло оптического микроскопа и фотографировался ряд участков россыпи. Одна из таких фотографий показана на вставке к рис. 1. Последующая компьютерная обработка фотографий позволила определить размеры 270 частиц, попавших в поле зрения микроскопа. Это исследование выявило разброс радиусов частиц висмута в интервале от 0.5 до $50 \mu\text{m}$. Гистограмма распределения масс частиц висмута по размерам представлена на рис. 1.

Тепловые свойства образцов исследовались на калориметре DSC-2 „Perkin–Elmer“ в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 10–0.62 K/min. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), шкала теплового потока — по теплоемкости сапфира. Измерения проводились в области температур

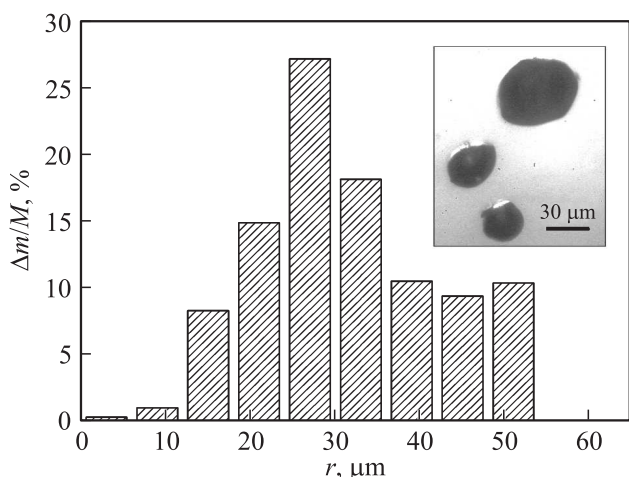


Рис. 1. Гистограмма распределения масс частиц порошка по радиусам (M — масса всего порошка). На вставке показана фотография нескольких частиц.

250–560 К. Небольшой вес образцов для испытаний, составлявший менее 10 mg, обеспечивал минимальное термическое сопротивление калориметрической ячейки и уменьшал методические погрешности.

Измеряемые калориметром эндотермические пики плавления и экзотермические пики кристаллизации микрочастиц сильно смещены по температуре относительно друг друга. Это смещение возникает по двум причинам. Прежде всего температурный гистерезис появляется из-за различия „истинных“ температур фазовых переходов плавления и кристаллизации. Это различие обусловлено задержкой образования зародышей новой фазы и не зависит от скорости изменения температуры (при умеренных скоростях сканирования). Другая причина относительного смещения положений ДСК-пиков является методической. Наличие термического сопротивления между калориметрической камерой и образцом приводит к запаздыванию температуры образца, возрастающему по мере увеличения скорости сканирования.

Для устранения методических погрешностей необходим учет термического запаздывания, возникающего вследствие конечной скорости изменения температуры V . В работах [19,20] показано, что эта методическая погрешность может быть устранена следующим образом. По экспериментальным данным, полученным для разных V , строятся зависимости $T_{\min(\max)} = f(V^{1/2})$, где T_{\max} и T_{\min} — температуры экстремумов эндотермических пиков плавления и экзотермических пиков кристаллизации соответственно. Эти зависимости при отсутствии структурных трансформаций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к $V \rightarrow 0$ позволяет получить „истинные“, методически неискаженные значения температур кристаллизации T_c и плавления T_m .

На рис. 2 представлены кривые ДСК для образца висмута массой 8.2 mg, полученные в циклах нагревание–

охлаждение с различной скоростью. При нагревании на кривых видны эндотермические пики плавления, а при охлаждении — экзотермические пики кристаллизации. На вставке приведены полученные на основе исходных кривых зависимости $T_{\min(\max)} = f(V^{1/2})$. Эти зависимости оказались близкими к линейным, что позволило экстраполяцией к $V \rightarrow 0$ получить методически неискаженные значения температур переходов. Температуры T_m и T_c , а также величина температурного гистерезиса ($\Delta T = T_m - T_c$) для данного образца равны 544.5, 535.4 и 9.1 К соответственно. Описанная процедура упрощает определение не искаженных запаздыванием „истинных“ температур фазовых переходов. Достаточно выполнить сканирование с одной скоростью и прибавить к измеренному значению T_{\min} величину соответствующей методической погрешности. В настоящей работе образцы сканировались со скоростью 5 K/min.

Для исследования влияния размерного фактора на температуру кристаллизации висмута была выбрана серия образцов массой от 0.2 до 8.2 mg. Образцы с известными массой и размером нагревались выше температуры плавления, после чего охлаждались со скоростью 5 K/min. На рис. 3, а для примера представлены кривые ДСК трех образцов. Видно, что по мере уменьшения веса образца пики кристаллизации смещаются в сторону низких температур, а амплитуда пика уменьшается. Калориметр позволял надежно фиксировать пик кристаллизации образцов массой до 0.2 mg. Температуры кристаллизации образцов этой серии (температуры положения пиков на кривых ДСК) представлены на рис. 4. Им соответствует интервал радиусов частиц примерно от 0.1 до 0.6 mm.

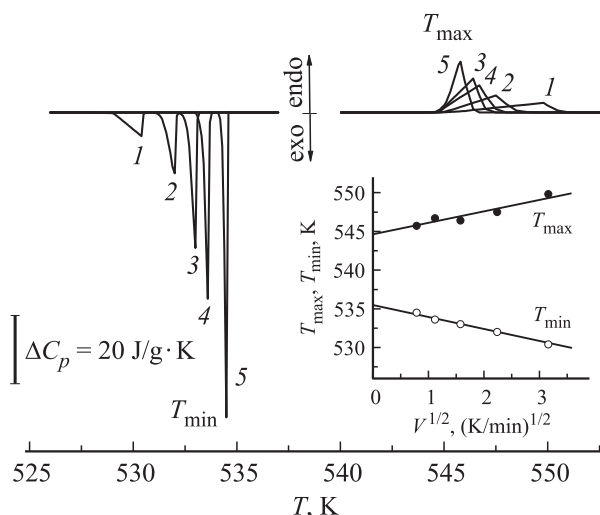


Рис. 2. Кривые ДСК, полученные при нагревании (справа) и охлаждении (слева) образца массой 8.2 mg со скоростью 10 (1), 5 (2), 2.5 (3), 1.25 (4) и 0.62 K/min (5). На вставке — зависимости температур плавления T_{\max} и кристаллизации T_{\min} от скорости сканирования, полученные по кривым ДСК. Темные точки — нагревание, светлые — охлаждение.

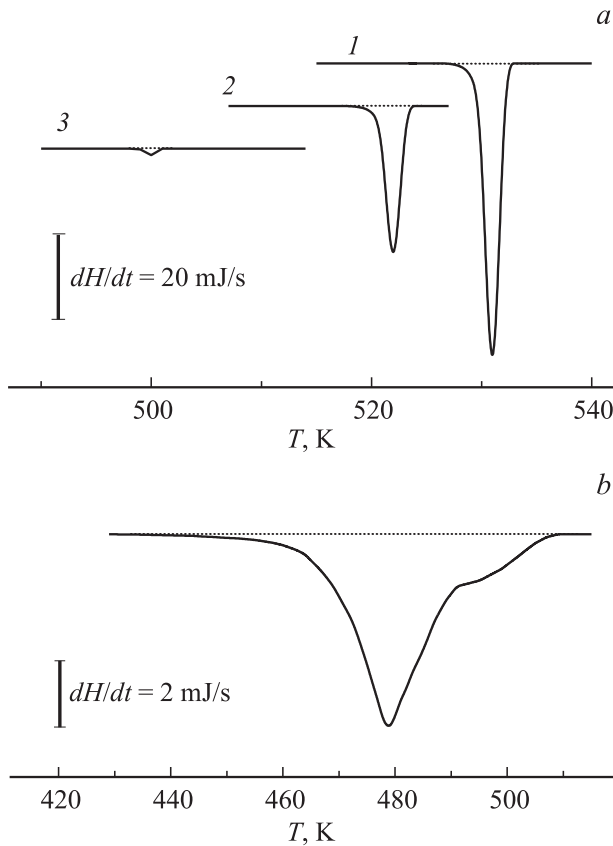


Рис. 3. Пики кристаллизации образцов висмута разной массы, полученные при охлаждении со скоростью 5 K/min. Кривым 1–3 на части *a* соответствуют массы 8,2, 4,5 и 0,45 мг. Кривая на части *b* — пик кристаллизации мелкодисперсного образца (порошка), масса которого составляет 7,80 мг.

Температура кристаллизации более мелких частиц висмута определялась следующим методом. Измеряемый ДСК тепловой поток пропорционален массе образца. Поэтому в качестве образца использовался порошок висмута массой 7,8 мг. Измеренная кривая ДСК, представленная на рис. 3, *b*, демонстрирует широкий экзотермический пик в интервале температур 431–508 К. Уширение этого пика объясняется распределением частиц порошка по размерам. Гистограмма распределения масс частиц висмута по размерам показана на рис. 1.

Полученные данные позволили определить зависимость $T_c(r)$ для частиц порошка. Процедура обработки подобных экспериментальных результатов предложена в работе [21]. Тепло, выделяющееся в процессе кристаллизации образца при изменении температуры на $dT (< 0)$, можно описать двумя эквивалентными выражениями

$$-C_p(T)MdT = Hdm, \tag{1}$$

где $C_p(T)$ — удельная теплоемкость кристаллизации порошка, H — его удельная энтальпия, M — полная масса порошка, dm — масса частиц порошка, кристаллизующихся в интервале температур dT . В рассматриваемом подходе возможная температурная зависимость

энтальпии не учитывается. Это в значительной степени оправдано, так как температурный интервал отвердевания частиц порошка относительно мал. Интегрируя равенство (1) от T_c до ∞ , получим

$$M \int_{T_c}^{\infty} C_p(T)dT = H \int_{\infty}^{T_c} dm = Hm(r). \tag{2}$$

Здесь $m(r)$ — суммарная масса всех частиц, радиусы которых больше или равны r . Подразумевается, что капли радиуса r кристаллизуются при температуре T_c . Последнее равенство удобно представить в виде

$$\frac{1}{H} \int_{T_c}^{\infty} C_p(T)dT = \frac{m(r)}{M}. \tag{3}$$

При $T_c = 0$ правая часть равенства (3) равна единице, поэтому энтальпия $H \int_0^{\infty} C_p(T)dT$. Функции $C_p(T)$ и $m(r)$ известны. Следовательно, уравнение (3) неявно определяет зависимость $T_c(r)$.

Температура кристаллизации частиц порошка висмута как функция их радиуса изображена на рис. 4. Следует отметить две особенности представленных результатов. Первая состоит в том, что сегмент кривой, описывающий частицы порошка, смещен в область более высоких температур по сравнению с участком зависимости, соответствующим „крупным“ частицам. Этот разрыв зависимости, скорее всего, возник из-за подмешивания в порошок висмута небольшого количества порошка графита. Изменение интерфейсной энергии по сравнению с поверхностной энергией свободных частиц висмута, по-видимому, и привело к уменьшению переохлаждения порошка висмута.

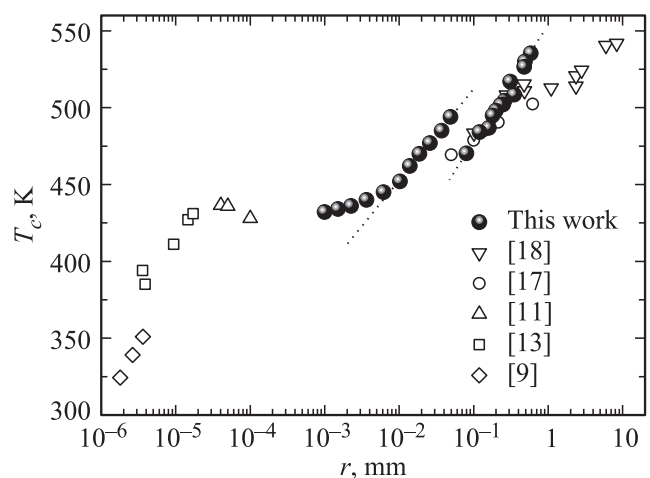


Рис. 4. Зависимость температуры кристаллизации частиц висмута от их радиуса. Представлены также некоторые результаты работ [9,11,13,17,18]. Линии — зависимости $T_c \propto \lg(r/a)$, где a — константа.

Вторая особенность представленных данных — изменение функциональной зависимости $T_c(r)$ вблизи значения $r \approx 10 \mu\text{m}$. В области больших значений радиуса температура кристаллизации неплохо описывается логарифмической функцией. Однако в интервале $1-10 \mu\text{m}$ наклон кривой $T_c(r)$ уменьшается. С одной стороны, такое поведение функции может быть обусловлено неточностью измерения низкотемпературного „хвоста“ зависимости $C_p(T)$, так как энтальпия кристаллизации порошка при уменьшении температуры стремится к нулю. С другой стороны, полученные данные неплохо коррелируют с результатами измерений других авторов, также представленными на рис. 4. В частности, измеренная в работе [11] температура кристаллизации наночастиц висмута ($r \sim 100 \text{nm}$) на графитовой подложке медленно убывала с ростом радиуса. Можно предположить, что в интервале размеров частиц от 50nm до $5 \mu\text{m}$ изменяется механизм образования зародышей новой фазы.

Представленные результаты показывают, что переохлаждение не только наночастиц, но и микрочастиц висмута может превышать сотню градусов Кельвина. Температура кристаллизации относительно больших микрочастиц может быть аппроксимирована логарифмической функцией радиуса. Однако во всем интервале размеров частиц, изученном в данной работе и публикациях других авторов, зависимость $T_c(t)$ не удается описать одной монотонной функцией.

Список литературы

- [1] D. Ganguli. *Trans. Ind. Ceram. Soc.* **67**, 49 (2008).
- [2] J.P. Heremans, M.S. Dresselhaus. In: *Nanomaterials Handbook* / Ed. Y.G. Gogotsi. CRC Press (2006). P. 739.
- [3] S. Tang, M.S. Dresselhaus. *J. Mater. Chem. C* **2**, 4710 (2014).
- [4] V. Kamaev, V. Kozhevnikov, Z.V. Vardeny, P.B. Landon, A.A. Zakhidov. *J. Appl. Phys.* **95**, 2947 (2004).
- [5] J. Toudert, R. Serna, M.J. de Castro. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20 530 (2012).
- [6] M.J. de Castro, F. Cabello, J. Toudert, R. Serna, E. Haro-Poniatowski. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 113 102 (2014).
- [7] H.W. Sheng, K. Lu, E. Ma. *Acta Mater.* **46**, 5195 (1998).
- [8] G. Kellermann, A.F. Craievich. *Phys. Rev. B* **65**, 134 204 (2002).
- [9] G. Kellermann, A.F. Craievich. *Phys. Rev. B* **78**, 054 106 (2008).
- [10] E.A. Olson, M.Yu. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang, L.H. Allen. *J. Appl. Phys.* **97**, 034 304 (2005).
- [11] M.K. Zayed, H.E. Elsayed-Ali. *J. Appl. Phys.* **99**, 123 516 (2006).
- [12] E. Haro-Poniatowski, M.J. de Castro, J.M.F. Navarro, J.F. Morhange, C. Recolletau. *Nanotechnology* **18**, 315 703 (2007).
- [13] E. Haro-Poniatowski, R. Serna, M.J. de Castro, A. Suarez-Garcia, C.N. Afonso, I. Vickridge. *Nanotechnology* **19**, 485 708 (2008).
- [14] W.H. Qi, M.P. Wang. *Mater. Chem. Phys.* **88**, 280 (2004).
- [15] Q.S. Mei, K. Lu. *Prog. Mater. Sci.* **52**, 1175 (2007).
- [16] P.R. Couchman, W.A. Jesser. *Nature* **269**, 481 (1977).
- [17] T. Takahashi, W.A. Tiller. *Acta Metall.* **17**, 643 (1969).
- [18] В.Д. Александров, В.А. Постников. *Письма в ЖТФ* **29**, 7, 48 (2003).
- [19] K. Illers. *Eur. Polym. J.* **10**, 911 (1974).
- [20] V.A. Bershtein, V.M. Egorov, T.J. Kemp. *Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology*. Ellis Horwood, N.Y. (1994). 253 p.
- [21] M. Zhang, M.Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Greene, L.H. Allen. *Phys. Rev. B* **62**, 10 548 (2000).