

12,16

Неизотермическая нуклеация в твердом растворе CuCl в стекле: концентрационный эффект при нагреве твердого раствора

© В.И. Лейман, А.Л. Ашкалунин, О.Ю. Деркачева, В.М. Максимов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Высшая школа технологии и энергетики,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2016 г.
В окончательной редакции 30 января 2017 г.)

Изучено влияние скорости нагрева твердого раствора CuCl в стекле на распределение по размерам образующихся наночастиц CuCl. Кривые распределений нанокристаллов CuCl определялись методом экситонно-термического анализа. Установлено, что при замедлении нагрева образца от 2 до 60 min концентрация наночастиц CuCl возрастает в десятки раз, а средний радиус частиц уменьшается почти в два раза. В процессе нагрева образца концентрация образующихся наночастиц CuCl проходит через максимум. Численное моделирование нуклеации при медленном нагреве твердого раствора показало, что образование максимума концентрации кластеров новой фазы обусловлено быстрым ростом критического радиуса из-за роста температуры и уменьшения пересыщения раствора. В результате при некоторой температуре прекращается образование зародышей новой фазы, а часть ранее образовавшихся кластеров растворяется.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44856.273

1. Введение

Образование новой фазы в твердом растворе при изотермическом отжиге теоретически и экспериментально достаточно хорошо изучено [1–6]. Процессы выделения новой фазы в твердых растворах на стадии их разогрева до температуры изотермического отжига представляют собой важную и недостаточно изученную проблему.

Ранее [7] были впервые исследованы процессы неизотермической нуклеации при непрерывном охлаждении от 700 до 500°C твердого раствора CuCl в стекле. При выборе специального режима охлаждения можно получить два распределения наночастиц (кластеров) со значительно отличающимися средними радиусами (например, 3 и 14 nm).

Предположим, что уменьшенный пробный образец и массивное изделие отжигаются при одной и той же температуре одинаковое время. Казалось бы, результат будет одинаковым. Однако это не так. Из-за разницы в массе пробный образец быстрее нагреется до температуры отжига, чем массивное изделие. Вследствие этого появляются неодинаковые неизотермические процессы на стадии разогрева до температуры отжига. В настоящей работе на примере модельного твердого раствора CuCl в стекле исследуются закономерности формирования распределения наночастиц новой фазы в условиях разной скорости нагрева образца до температуры отжига.

2. Экспериментальные результаты

Исследования нуклеации в условиях разной скорости нагрева проводились на модельном твердом растворе

CuCl в стекле, аналогичном [7]. Распределения по радиусам нанокристаллов (НК) CuCl определялись по экспериментальной кривой их плавления методом экситонно-термического анализа (ЭТА) [8]. Метод ЭТА основан на обработке данных по изменению поглощения при плавлении НК CuCl, имеющихся в образце, с использованием зависимости температуры плавления НК от их размера. Используется известная формула Томсона [9] с линейной зависимостью температуры плавления от обратного радиуса частицы.

$$T(r) = T_{\infty} \left(1 - \frac{r_0}{r} \right),$$

где T_{∞} — температура плавления НК CuCl в стекле с $r = \infty$, r_0 — параметр длины.

Параметры в представленном выше соотношении $T(r)$ были недавно уточнены путем измерения радиусов НК CuCl на атомно-силовом микроскопе. Были измерены радиусы двух образцов с НК CuCl 19 и 5 nm. В результате параметры $T_{\infty} = 667$ K и $r_0 = 0.45$ nm.

Абсолютные значения среднего радиуса и полуширины распределения НК CuCl в исследуемых образцах сильно зависят от расчетных параметров соотношения $T(r)$. Однако относительные изменения кривых распределений НК CuCl в стекле метод ЭТА позволяет получать с большой точностью.

При анализе экспериментальных данных следует учитывать, что как в методе ЭТА, так и в большинстве других методов, наблюдаются не все закритические кластеры, а только достаточно большие, в которых может возбуждаться экситон. В данном случае принято, что это кластеры с $r > 1.1$ nm. В то же время на процессы нуклеации оказывает существенное влияние

образование и рост малых, ненаблюдаемых кластеров. Их роль особенно велика при относительно низких температурах нуклеации.

Исходные образцы стекла с растворенными компонентами CuCl помещались в печь, где их температура поднималась до необходимой температуры отжига (600 или 650°C) и выдерживались 30 min. Причем время нагрева образцов до температуры отжига менялось от 2 min (быстрый нагрев) до 60 min (медленный нагрев). Затем определялись кривые распределения по радиусу НК CuCl методом ЭТА.

На рис. 1 показаны кривые распределения по радиусам частиц r объема наблюдаемых НК CuCl после изотермического отжига 30 min при 600°C в условиях быстрого нагрева (2 min) (кривая 1) и медленного нагрева (60 min) — (кривая 2). Такой же эксперимент был проведен и для температуры отжига 650°C. На вставке показаны соответствующие режимы изменения температуры в процессе отжига образцов.

Как следует из рис. 1, при нагреве образца за 2 min до 600°C и последующей выдержке 30 min — максимум распределения НК CuCl находится при $R = 6.6$ nm (кривая 1), а при нагреве за 60 min — максимум распределения R сместился к радиусу 4.6 nm (кривая 2). Площадь под кривыми распределений пропорциональна общей концентрации фазы CuCl в образце. Видно, что концентрация фазы CuCl в образце при медленном нагреве до 600°C в 9 раз больше, чем при быстром нагреве. Относительная полуширина распределений δ (полуширина распределения, отнесенная к среднему радиусу) увеличивается от $\delta = 3.8\%$ (быстрый нагрев) до $\delta = 7.6\%$ (медленный нагрев). При быстром нагреве увеличивается асимметрия распределения в сторону малых радиусов.

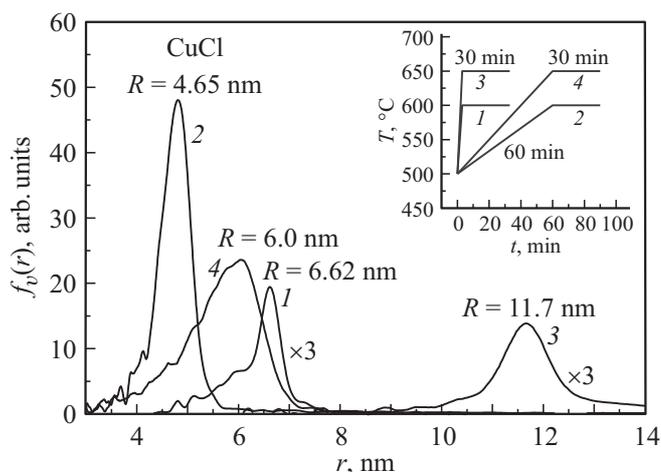


Рис. 1. Кривые распределения объема фазы CuCl по радиусам частиц при изотермическом отжиге при 600°C: быстрый нагрев до 600°C (1) и медленный нагрев (2); при 650°C: быстрый нагрев до 650°C (3) и медленный нагрев (4). На вставке показан соответствующий режим изменения температуры образцов при отжиге. Значения кривых 1 и 3 умножены на 3.

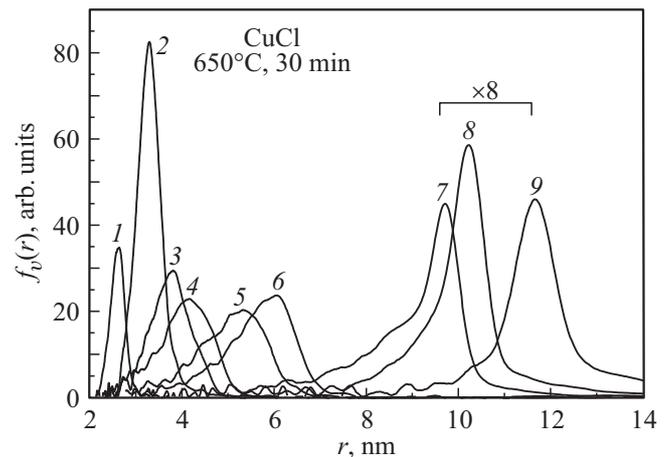


Рис. 2. Кинетика формирования распределения объема фазы CuCl по радиусам частиц в процессе медленного (60 min) нагрева до температуры 650°C и выдержке 30 min. Время отжига образца от начала, min: 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4), 70 (5), 90 (6). Кривые 7–9 представляют распределения при быстром (2 min) нагреве до 650°C и выдержке 30 min. Время от начала нагрева, min: 10 (7), 20 (8), 30 (9). Значения кривых 7–9 умножены на 8.

Значительно больший эффект сдвига максимума распределения наночастиц CuCl наблюдается при отжиге 30 min при 650°C. При нагреве за 2 min максимум распределения $R = 11.7$ nm (кривая 3), а при нагреве 60 min $R = 6.0$ nm (кривая 4), то есть уменьшение среднего радиуса R в два раза. При этом δ также увеличивается более чем в два раза, от 5.0 до 12.4%. Судя по площади под кривыми 3 и 4, концентрация фазы CuCl в образце при быстром нагреве до 650°C в 6 раз меньше, чем при медленном нагреве.

Для исследования кинетики формирования распределения по размерам частиц фазы CuCl в стекле в процессе отжига был взят ряд одинаковых исходных образцов стекла, которые отжигались разное время в режиме быстрого и медленного выхода на соответствующую температуру отжига.

На рис. 2 показана кинетика формирования распределений в образцах через каждые 10 min увеличения их времени отжига. Распределения по радиусам частиц r объема фазы CuCl в процессе медленного нагрева до температуры 650°C и выдержке 30 min показаны кривыми 1–6. Кривые 7–9 показывают распределения фазы CuCl в образцах через каждые 10 min в режиме быстрого нагрева (2 min) до температуры 650°C и выдержке 30 min.

В случае медленного нагрева за первые 20 min фаза CuCl в образце не образуется. При этом температура образца росла от 500°C до 550°C. На 30-ой min отжига (температура 572°C) образуется распределение фазы CuCl (кривая 1) со средним радиусом $R = 2.6$ nm и $\delta = 6.9\%$. За следующие 10 min (кривая 2) средний радиус распределения в образце растет до 3.3 nm. Высота кривой распределения резко увеличивается (в 2.4 раза),

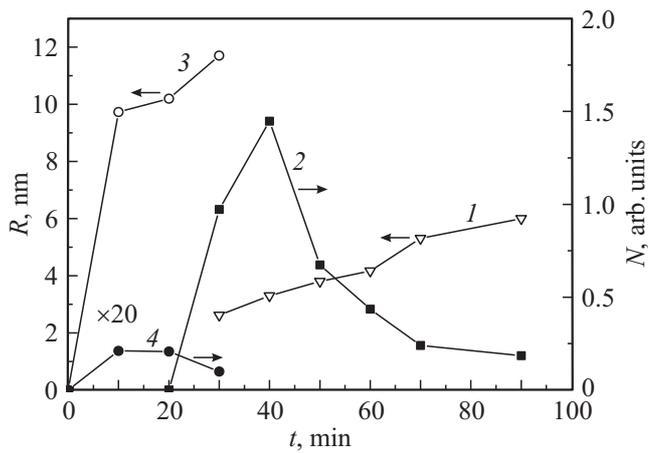


Рис. 3. Изменения среднего радиуса R (1) распределения и концентрации наночастиц N частиц CuCl (2) в условиях медленного (60 min) нагрева и соответственно (3, 4) — в условиях быстрого (2 min) нагрева до 650°C и выдержке 30 min. Значения кривой 4 умножены на 20.

а δ увеличивается до 8.8%. Затем в образцах за следующие 20 min продолжается рост температуры, растет R до 4.2 nm и δ до 15.5% (кривые 3 и 4). Однако высота распределений резко уменьшается. Затем уже при неизменной температуре 650°C в образцах (кривые 5 и 6) растет средний радиус R до 4.2 nm и 6.0 nm соответственно. Концентрация фазы CuCl немного возрастает, а распределения уширены в сторону малых радиусов ($\delta = 15.6\%$ и $\delta = 12.4\%$).

При быстром (2 min) нагреве до 650°C (рис. 2, кривые 7–9) уже за первые 10 min средний радиус R распределения CuCl в образце достигает 9.7 nm (кривая 7). За 30 min отжига образца при 650°C максимум распределения достигает $R = 11.7$ nm (кривая 9). Соответствующая относительная полуширина распределений 4.5, 5.2 и 5.0%, что меньше чем у распределений при медленном нагреве. Судя по площади под кривыми 6 и 9, концентрация фазы CuCl в образце при быстром нагреве (распределение — кривая 9) в 4 раза меньше чем при медленном нагреве, а распределения становятся более симметричными.

На рис. 3 показаны изменения параметров (среднего радиуса и концентрации частиц) распределений фазы CuCl в образцах в условиях медленного нагрева до 650°C (кривые 1–2) и быстрого нагрева до 650°C (кривые 3–4), которые получены из анализа данных рис. 2. При медленном (60 min) нагреве за 30 min средний радиус R (кривая 1) наблюдаемых частиц CuCl быстро растет до 2.62 nm, затем медленно растет до 6.0 nm за полное время отжига (90 min). Концентрация N наночастиц CuCl в образцах (кривая 2) до 40-ой min быстро растет. Затем за следующие 10 min происходит резкий спад N и затем медленное падение, как выясняется при расчетах, в следствие растворения части наночастиц CuCl из-за роста критического радиуса.

В режиме быстрого (2 min) нагрева до 650°C средний радиус R (кривая 3) частиц CuCl уже за 10 min достигает 9.73 nm, а за 30 min вырастает до 11.7 nm. Концентрация N наночастиц CuCl при этом (кривая 4) много меньше, чем при медленном нагреве.

3. Численное моделирование нуклеации при нагреве твердого раствора

Для лучшего понимания процессов формирования новой фазы в твердых растворах в условиях разной скорости разогрева были проведены численные расчеты процесса нуклеации новой фазы в твердом растворе по методике, изложенной в [11]. Численное моделирование позволяет понять природу происходящих процессов и объяснить результаты эксперимента. Процесс нуклеации в твердом растворе определяется коэффициентом диффузии, пересыщением раствора и критическим радиусом зародышей. Неизотермическая нуклеация при непрерывно изменяющейся температуре протекает значительно сложнее, так как критический радиус, коэффициент диффузии и пересыщение в твердых растворах сильно зависят от температуры. При этом пересыщение и критический радиус также изменяются за счет изменения концентрации раствора в процессе нуклеации. В свою очередь изменение всех этих параметров существенно влияет на различные процессы при нуклеации: образование закритических зародышей (кластеров) новой фазы, рост одних и растворение других кластеров.

На рис. 4 показаны расчетные кривые распределений в модельном твердом растворе CuCl в стекле. Параметры

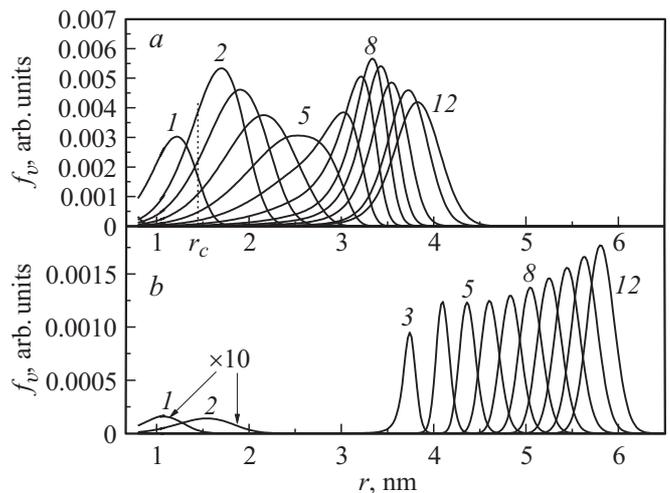


Рис. 4. Расчетные распределения объема новой фазы по радиусам частиц: а) при медленном (60 min) нагреве от 500°C до 650°C и выдержке 30 min и б) быстрым (2 min) нагреве от 500°C до 650°C и выдержке 30 min. Кривые получены: а) времена 6, 12, 18, ... 60, 75, 90 min. б) времена 1, 2 min и далее с шагом 3 min. Значения распределений 1 и 2 умножены на 10.

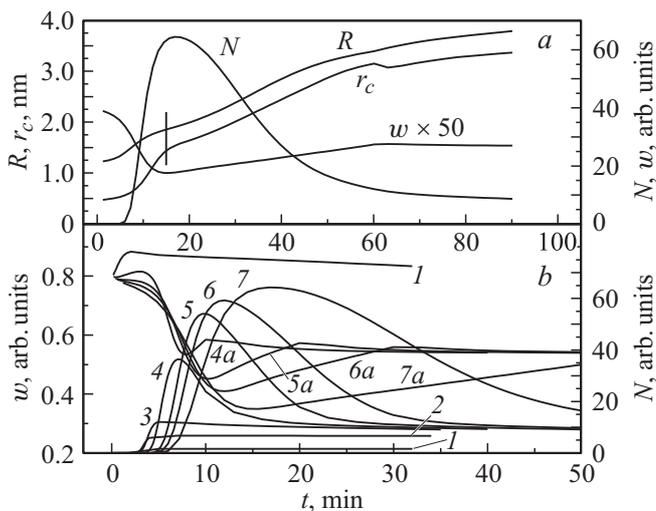


Рис. 5. (а) — расчетные зависимости изменения критического r_c и среднего R радиусов частиц новой фазы, концентрации кластеров новой фазы N и остаточных мономеров в растворе w (значения умножены на 50) в процессе нагрева (60 min) до 650°C и изотермического отжига при 650°C в течение 30 min. Вертикальной чертой обозначены R, r_c и N , при которых начинается растворение кластеров; (б) — влияние скорости нагрева образца на зависимости $N(t)$ и $w(t)$; времена разогрева, min: 2 (1), 4 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6), 60 (7).

расчетов были те же, что и в работе [9]. Для учета температурного изменения числа перескоков принималась энергия активации диффузии равной 1.1 eV. Учитывалось также изменение критического радиуса от температуры нуклеации [12].

Приведены распределения при медленном (60 min) нагреве до 650°C и выдержке при этой температуре 30 min (рис. 4, а), быстром нагреве (2 min) до 650°C и выдержке 30 min (рис. 4, б). В общих чертах расчетные распределения качественно совпадают с изменениями распределений в экспериментах, представленных на рис. 2.

На рис. 4, а, как и в эксперименте, концентрация новой фазы сначала растет, а затем уменьшается до некоторого минимума. Относительная полуширина δ уменьшается от 23% (кривая 1) до 20.3% при максимуме концентрации (кривая 2), затем растет до 21.7% (кривая 5) и в конце отжига δ наименьшая — 7.3% (кривая 12).

В общих чертах расчетные распределения частиц новой фазы изменяются схожим образом как в экспериментах с раствором CuCl в стекле. Различия параметров расчетных и экспериментальных распределений связано, скорее всего, с особенностями строения матрицы стекла. Одной из причин этих различий может быть микро-неоднородность распределения примеси ионов меди в матрице стекла, что невозможно было учесть в расчетах.

На рис. 5, а представлены изменения основных параметров нуклеации при численном моделировании. Это средний радиус R и критический радиус r_c частиц новой фазы, концентрации наблюдаемых кластеров N новой

фазы и остаточных мономеров w в твердом растворе при его медленном (60 min) нагреве до 650°C и выдержке 30 min

Из рис. 5, а следует, что на начальной стадии нагрева очень быстро растет концентрация кластеров N новой фазы, соответственно концентрация мономеров w в растворе резко падает. Это обусловлено образованием большого количества малых ненаблюдаемых кластеров. Обеднение раствора приводит к снижению скорости роста среднего радиуса R частиц новой фазы. На начальном этапе критический радиус r_c также быстро растет.

Из рис. 5, а следует, что средний радиус R (кривая 1) распределения частиц новой фазы при медленном нагреве монотонно растет, как и в эксперименте (рис. 3, кривая 1). При этом критический радиус r_c к 15-ой min отжига быстро приближается (кривая 2) к среднему радиусу при $R = 1.85$ nm распределения (отмечено вертикальным штрихом на рис. 5, а). На рис. 4 этот критический радиус r_c отмечен на соответствующем распределении (кривая 2). Вследствие этого начинается частичное растворение кластеров в распределении новой фазы с радиусами меньше r_c , и зависимость $N(t)$ начинает резко падать (кривая 3). Этим объясняется резкое уменьшение высоты следующих по времени распределений (кривые 3–5, рис. 4). То же самое наблюдается и в эксперименте — резкое падение концентрации N частиц CuCl (кривая 2, рис. 3) и уменьшение высоты кривых распределений 3–5, рис. 2.

На рис. 5, б показаны изменения $N(t)$ (кривые 1–7) и $w(t)$ (кривые 4, а–7, а) при изменении скорости разогрева раствора от 2 до 60 min до 650°C и выдержке 30 min. При нагреве за 2 min до 650°C концентрация кластеров N достигает всего 1.7 (в относительных единицах) и расход мономеров незначительный. Уже при 10 min разогрева до 650°C (кривая 4) концентрация N достигает 30, а концентрация мономеров w уменьшается от 0.8 до 0.5 (в относительных единицах). При дальнейшем замедлении разогрева до 60 min (кривая 7) N еще увеличивается в 2 раза и далее уменьшается вследствие растворения малых кластеров в распределении. При этом w падает до 0.35, а затем растет из-за поступления обратно в раствор при растворении кластеров новой фазы. Таким образом, при замедлении разогрева твердого раствора растет в десятки раз максимально возможная концентрация частиц новой фазы, а максимум концентрации новой фазы наступает позднее по времени, как и соответствующий минимум остаточных мономеров в растворе.

В целом надо отметить, что процессы, происходящие при неизотермической нуклеации носят сложный характер. При изотермическом отжиге нуклеация последовательно проходит три известные стадии: образование закритических кластеров, их рост и стадия переконденсации, которая наблюдается при больших временах отжига. При постепенном нагреве раствора последовательность этих стадий может изменяться. Так стадия переконденсации (частичное растворение малых зародышей новой фазы) при большой скорости разогрева

раствора может практически сразу следовать за стадией образования закритических кластеров при одновременном росте остальных кластеров.

4. Заключение

Таким образом, на практике при изотермическом отжиге экспериментальных образцов твердых растворов необходимо учитывать масштабный фактор (размер образцов), влияющий на время разогрева образцов до заданной температуры. Как следует из представленной работы, результаты экспериментов могут существенным образом отличаться, если не учитывать стадию разогрева испытываемых образцов.

Причем, концентрация частиц при медленном нагреве и последующем отжиге большого образца намного больше, чем при быстром нагреве маленького образца и таком же отжиге. При этом средний радиус наночастиц может отличаться в 1.5–2 раза. Расчеты показывают, что эти эффекты проявляются даже при изменении скорости быстрого нагрева (2, 4, 5 min) (см. рис. 5, b).

Изменяя скорость нагрева в процессе нуклеации можно достичь необходимого по характеристикам распределения кластеров по размерам и их концентрации. Эти результаты важны для теории процессов нуклеации, учитывающих стадию разогрева твердого раствора, а также для практического создания большой концентрации наночастиц в слабо легированных твердых растворах различного назначения, применяемых в наноиндустрии.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору П.М. Валову за обсуждение и ценные замечания при написании данной работы.

Список литературы

- [1] М. Фолмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 300 с.
- [2] M. Haselhoff, H.-J. Weber. Phys. Rev. B **58**, 5052 (1998).
- [3] J. Schmelzer, U. Lembke, R. Kranold. J. Chem. Phys. **113**, 1268 (2000).
- [4] V.V. Slezov. Kinetics of First-order Phase Transitions. Wiley-Blackwell, Hardbak (2009). 429 p.
- [5] A.S. Abuzov, J.W.P. Schmelzer, A.A. Kovalchuk, V.V. Slezov. J. Non-Cryst. Sol. **356**, 2915 (2010).
- [6] П.М. Валов, В.И. Лейман. Письма в ЖЭТФ **66**, 481 (1997).
- [7] В.И. Лейман, П.М. Валов, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, А.Л. Ашкалуни. ФТТ **57**, 998 (2015).
- [8] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **51**, 1607 (2009).
- [9] Ю.И. Петров. Физика малых частиц Наука, М.: (1982). 360 с.
- [10] А.А. Барыбин, В.И. Шаповалов. Письма в ЖТФ **36**, 22, 69 (2010).
- [11] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева. ФТТ **53**, 446 (2011).
- [12] В.И. Лейман, П.М. Валов, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков. ФТТ **55**, 12 (2013).