

11,12

Неизотермическая нуклеация в твердом растворе CuCl в стекле: температурная область образования закритических зародышей фазы CuCl

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

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

(Поступила в Редакцию 18 июля 2017 г.
В окончательной редакции 25 октября 2017 г.)

Экспериментально и путем расчета установлено, что в твердом растворе CuCl в стекле при температуре $T_u \geq 600^\circ\text{C}$ зародыши фазы CuCl не образуются. Ниже 500°C зародыши не образуются из-за низкого коэффициента диффузии. В области температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$ поток новых кластеров и критический радиус имеют максимумы почти при одной и той же температуре. При этом в области максимума пересыщение минимально. Экспериментальная зависимость скорости образования кластеров CuCl от температуры хорошо согласуется с расчетной зависимостью. Показано, что в твердых растворах при охлаждении „сверху“ можно эффективно управлять концентрацией зародышей, средним радиусом и шириной распределения зародышей по радиусам. Получены узкие распределения кластеров CuCl в стекле с относительной полушириной $\sim 3.7\%$.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45799.241

1. Введение

Известно, что образование зародышей новой фазы в твердом растворе происходит в ограниченной области температур. Температура нижней границы образования закритических зародышей T_l обусловлена малой величиной коэффициента диффузии. При температуре больше некоторой верхней границы T_u образование закритических зародышей прекращается, из-за того что поток испаряемых мономеров (молекул) превышает поток мономеров, падающих на докритический зародыш из твердого раствора. Очевидно, что между температурами T_l и T_u скорость образования закритических зародышей имеет максимум. Экспериментальное определение температурной области образования закритических зародышей весьма важно, так как открывает возможность управления шириной распределения по радиусам частиц и другими параметрами процесса нуклеации.

Процессы роста и растворения зародышей новой фазы зависят от критического радиуса. Критический радиус r_c частиц новой фазы зависит от температуры и пересыщения раствора $S = c_1/c_\infty$

$$r_c = \frac{2\sigma\omega}{kT \ln S}, \quad (1)$$

где c_1 — концентрация молекул растворенного вещества (мономеров) вблизи поверхности кластера, c_∞ — концентрация молекул насыщенного пара мономеров над плоской поверхностью новой фазы, σ — коэффициент

поверхностного натяжения частицы новой фазы, ω — объем на одну молекулу в частице, k — постоянная Больцмана.

Особенно сильно r_c зависит от температуры вследствие экспоненциальной зависимости $c_\infty = c_\infty(T)$. Согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса

$$c_{\infty 2}(T_2) = c_{\infty 1}(T_1) \frac{T_0}{T_2} \exp\left(\frac{1}{R_0} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \quad (2)$$

где $c_{\infty 1}$ и $c_{\infty 2}$ — концентрация насыщенного пара при T_1 и T_2 , R_0 — газовая постоянная, L — мольная теплота испарения мономеров с поверхности частицы. Из выражений (1) и (2) видно, что критический радиус, пересыщение, а с ними и скорость образования зародышей новой фазы сильно зависят от температуры.

Цель данной работы состояла в том, чтобы путем расчета и эксперимента установить температурную область гомогенной нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле и найти зависимость от температуры скорости образования зародышей, пересыщения и критического радиуса, а также выяснить возможность управления важными для практики параметрами кинетики нуклеации при охлаждении образцов от высоких температур ($700\text{--}740^\circ\text{C}$).

В работе [1] нами показана методика численного моделирования процесса образования фазы CuCl в стекле. В серии работ по неизотермической нуклеации CuCl в стекле [2–5] было показано хорошее согласие численных методов расчета и эксперимента применительно к твердому раствору CuCl в стекле.

2. Численное моделирование температурной зависимости скорости нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле

Подробно методика расчета гомогенной нуклеации в твердых растворах применительно к раствору CuCl в стекле изложена в [1]. При расчетах используется объединенное уравнение для функции распределения по числу молекул в кластерах и по радиусам кластеров. Для кластеров радиусом менее 0.94 nm решается уравнение для функции распределения по числу молекул, а для больших радиусов — уравнение для функции распределения по радиусам. Оба решения сшиваются при 0.9 nm. Для функции распределения по числу молекул используется стандартное кинетическое уравнение (6) из работы [1], а для расчета функции распределения по радиусам — выведенное в [1] уравнение (16). Концентрация c_1 на поверхности кластера определялась путем решения уравнения диффузии для c совместно с решением уравнения роста кластера — уравнения (17) и (18) в работе [1]. На бесконечности величина c принималась равной средней концентрации по образцу. Ранее этот метод был применен к ступенчатому отжигу [2,3] и к процессам экспоненциального охлаждения [4] и линейного нагрева CuCl в стекле [5].

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных наблюдается при следующих значениях параметров расчета. Объемная концентрация ионов Cu^+ и Cl^- в стекле — 0.13 nm^{-3} , а в жидком кластере — 22.5 nm^{-3} . Объем на одну молекулу в жидкости $w_L = 0.044 \text{ nm}^3$, в стекле — $w_G = 7.75 \text{ nm}^3$. Начальное пересыщение (весь CuCl в мономерах) при 500°C $S_0 = 5.4$, коэффициент поверхностного натяжения при 500°C $\sigma = 0.092 \text{ N/m}$ и линейно уменьшается до 0.085 N/m при 650°C . Теплота испарения молекул CuCl из нанорасплава CuCl $L = 41 \text{ kJ/mol}$. Энергия активации диффузии мономеров CuCl равна 1.1 eV .

Для каждой температуры отдельно, в интервале $500\text{--}650^\circ\text{C}$, рассчитывалось N число зародышей CuCl, образовавшихся в стекле за время нуклеации, равное 10 min. Пересыщение S и критический радиус r_c рассчитывались до начала нуклеации $S(0)$ и $r_c(0)$ и для момента времени нуклеации 10 min $S(t)$ и $r_c(t)$. Результаты расчета приведены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что критический радиус $r_c(0)$ до начала нуклеации растет с увеличением температуры, а пересыщение раствора $S(0)$ монотонно уменьшается. Скорость нуклеации (концентрация зародышей N через 10 min нуклеации) имеет максимум при $T = 520^\circ\text{C}$. При температурах 500 и 570°C скорость нуклеации на порядок меньше по сравнению с максимумом. До 520°C имеет место резкий рост N . Увеличение концентрации зародышей N в этом интервале температур приводит к уменьшению концентрации мономеров c_1 , а рост температуры в этом же интервале сопровождается

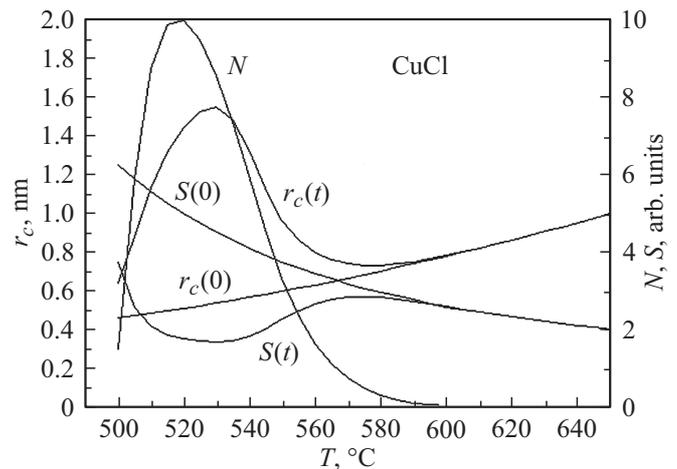


Рис. 1. Расчетные зависимости от температуры твердого раствора CuCl в стекле скорости образования зародышей CuCl (N за 10 min нуклеации), критического радиуса r_c и пересыщения S . $r_c(0)$ и $S(0)$ — в начале нуклеации, $r_c(t)$ и $S(t)$ — через $t = 10 \text{ min}$ нуклеации.

экспоненциальным ростом концентрации насыщенного пара согласно (2). Все это вместе приводит за время $t = 10 \text{ min}$ к падению пересыщения $S(t)$ и к резкому росту критического радиуса $r_c(t)$. В связи с этим выше 520°C , после нуклеации в течение 10 min, вероятность испарения мономеров из зародышей больше, чем вероятность их поглощения из раствора, что приводит к спаду зависимости $N(T)$ при дальнейшем увеличении температуры. Спад зависимости $N(T)$ продолжается до температуры 600°C , при которой, согласно расчетам, полностью прекращается образование закритических зародышей CuCl в стекле.

Однако, как показано в эксперименте [2,4], при температурах выше 600°C возможен рост зародышей, если их ранее создать на стадии разогрева образца. Растут зародыши из распределения с радиусами, превышающими критический при заданной температуре.

3. Экспериментальные исследования

Исследования проводились на образцах стекла того же состава, что и в [1–5]. При температуре 500°C и выше в стекле происходит интенсивная диффузия ионов Cu^+ и Cl^- , в результате которой начинают образовываться наночастицы расплава (нанорасплав) фазы CuCl (объемные кристаллы CuCl плавятся при 430°C). При росте радиуса нанорасплава происходит расталкивание матрицы стекла с образованием сферической ячейки, в которой находится нанорасплав CuCl. (Стекло при температурах 500°C и выше имеет достаточно малую вязкость.) После получения нужного размера частиц фазы CuCl образец вынимается из печи. При охлаждении образца прекращается рост нанорасплава, затем из-за разности коэффициентов термического расширения нанорасплава

CuCl и стекла сначала нанорасплав отделяется от стенки ячейки стекла с образованием „пузыря“ в ячейке, затем при 300°C и ниже происходит кристаллизация нанорасплава. Температура кристаллизации нанорасплава, как и температура плавления нанокристалла (НК), зависит от радиуса частицы CuCl [6]. Спектр поглощения нанокристаллов CuCl находится в области прозрачности стекла. На длинноволновом спаде спектра поглощения $Z_{1,2}$ -экситона НК CuCl имеется „узловая точка“ при энергии фотонов E_0 , зависящая от радиуса НК, при которой коэффициент поглощения света $K(E_0, T)$, начиная от комнатной температуры, не зависит от температуры вплоть до начала плавления НК [7]. Это свойство НК CuCl используется в методе экситонно-термического анализа (ЭТА). Метод ЭТА позволяет, по данным измерений кривых $K(E_0, T)$ при линейном нагреве образца в области температур плавления НК, определять функцию распределения фазы CuCl по радиусам частиц [8]. В данной работе метод ЭТА использовался для изучения распределений частиц CuCl в стекле в зависимости от температуры нуклеации.

На рис. 2 приведены результаты подобных исследований. Протяженный образец стекла ($15 \times 15 \times 1.5$ mm) отжигался в области температуры 740°C (10 min) для полного растворения частиц фазы CuCl в стекле. Затем образец перемещался в печи в область градиента температур 500–600°C и выдерживался 1 h. (Образец нельзя помещать в эту область температур снаружи печи, так как на стадии нагрева от комнатной температуры образуются зародыши, которые могут расти и при температуре выше 600°C [5].) Из рис. 2, кривая N , видно, что образование фазы CuCl в образце начинается несколько ниже 500°C. Концентрация N частиц фазы CuCl в образце достигает максимального значения около 513°C. Относительная концентрация N вычислялась путем деления площади под кривой распределения фазы CuCl по радиусам частиц на средний объем частиц в

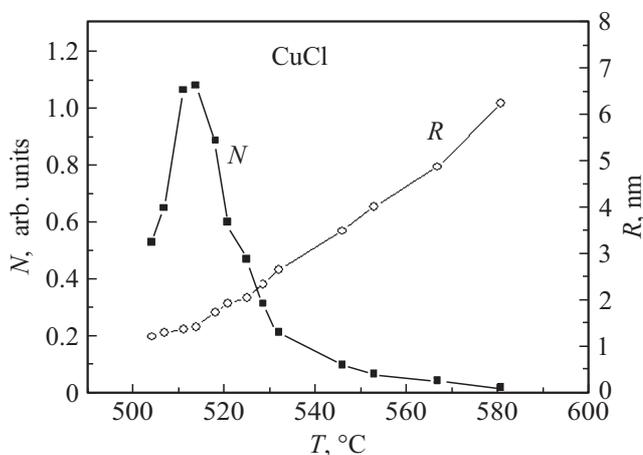


Рис. 2. Температурная область нуклеации CuCl в стекле. Концентрация N и средний радиус R частиц CuCl в зависимости от температуры образца.

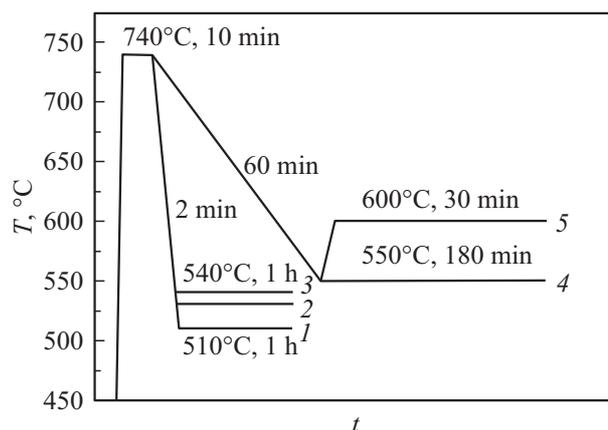


Рис. 3. Режимы термообработок образцов стекла после полного растворения фазы CuCl при 740°C.

распределении. Средний радиус частиц определялся по температуре максимума интенсивности плавления НК CuCl в образце и размерной зависимости температуры плавления от радиуса частицы [5]. При температурах выше 513°C резко падает концентрация частиц CuCl за 1 h нуклеации. Средний радиус распределений R в образцах изменяется при этом от 1.2 nm при 504°C до 6.3 nm при 580°C. Несмотря на резкое уменьшение N выше 513°C, средний радиус распределения монотонно растет с ростом температуры нуклеации. Это означает, что растет диффузионный поток мономеров на каждый зародыш CuCl независимо от уменьшения их числа. Экспериментальная зависимость концентрации N от температуры в общих чертах совпадает с расчетной (см. рис. 1). При температурах выше 600°C новые зародыши в образце, как и в расчетах, не образуются.

Метод охлаждения сверху также применялся для изучения формы кривых распределений наночастиц CuCl в стекле при различных режимах термообработки, представленных на рис. 3. Образец вначале проходил изотермический отжиг при 740°C в течение 10 min. За это время происходит полное растворение фазы CuCl в стекле и образуется регулярный раствор мономеров CuCl в стекле.

На рис. 4 приведены распределения по радиусам частиц $f_V(r)$ концентрации фазы CuCl при различных режимах второго отжига образцов. Показаны три распределения $f_V(r)$ фазы CuCl, полученные (при быстром охлаждении от 740°C) при соответствующих температурах отжига: 510°C (кривая 1), 530°C (кривая 2) и 540°C (кривая 3).

На рис. 4 также приведены распределения (кривые 4 и 5), полученные в образцах при медленном охлаждении от 740°C и затем прошедшие соответствующий отжиг по режиму 4 и 5, рис. 3. В режиме 4 при 550°C, согласно расчетам, зародыши CuCl образуются и растут с малой скоростью (см. рис. 1). При режиме 5 при 600°C новые зародыши фазы CuCl не образуются, а растут

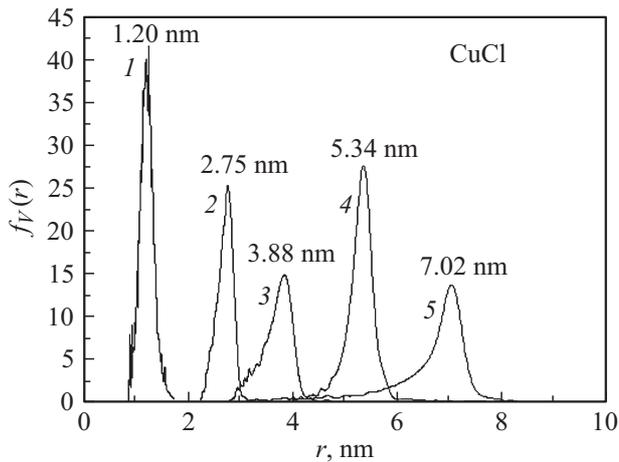


Рис. 4. Распределения концентрации (объема) фазы CuCl по радиусам частиц при соответствующих режимах термообработки, указанных на рис. 3. На рисунке приведены также средние радиусы распределений R . Относительная полуширина распределений δ : 1 — 10.3%, 2 — 5.8%, 3 — 6.5%, 4 — 3.7%, 5 — 4.0%.

те зародыши, которые образовались при охлаждении от 740°C в области температур 550–600°C. Как в режиме 4, так и в режиме 5 было получено узкое распределение $f_V(r)$ (кривые 4 и 5, рис. 4) с относительной полушириной δ , соответственно равной 3.7 и 4% ($\delta = \Delta R/R$, R — средний радиус распределения, ΔR — полуширина распределения).

Было также изучено образование фазы CuCl в стекле методом закалки образца (быстрое охлаждение от 740°C в воде), затем быстрого нагрева (1 min) до 600°C и отжига при 600°C (30 min). При этом фаза CuCl не образовалась. Это означает, что при комнатной температуре и стадии разогрева закритические зародыши CuCl не успели образоваться. Если после закалки образец выдерживался при комнатной температуре 2 h или больше, а затем быстро нагревался до 600°C и выдерживался в течение 30 min, то в образце образуется малая концентрация НК CuCl (соответствующий коэффициент поглощения $K = 3.4 \text{ cm}^{-1}$), но достаточно большого среднего радиуса ($R = 8.4 \text{ nm}$). Таким образом, закритические зародыши CuCl, пусть и с малой скоростью, могут формироваться и при комнатных температурах.

Этот эффект можно интерпретировать следующим образом. В стекле, как аморфной среде, имеются неоднородности масштаба $\sim 1 \text{ nm}$ или меньше. Эти неоднородности могут быть центрами гетерогенной нуклеации. На таких центрах возможно образование зародышей новой фазы с энергией активации, близкой к нулю [9].

4. Обсуждение результатов

Верхняя граница температурной области нуклеации T_c . Из эксперимента следует, что фаза CuCl в

стекле не образуется при температурах выше 600°C, как при охлаждении образца от 740°C, так и при закалке образцов с последующим быстрым нагревом до 600°C. Если же зародыши были созданы в твердом растворе при медленном нагреве от комнатной температуры до 600°C, то при прохождении области температур 500–520°C образуется большая концентрация закритических зародышей CuCl, часть которых с $r > r_c$ (при 600°C и выше) будет расти, а зародыши с $r < r_c$ будут растворяться. При дальнейшем нагреве такого раствора при температуре 600°C и выше будет происходить рост среднего радиуса такого распределения и уменьшение концентрации частиц.

Температурная область образования закритических зародышей CuCl. Ниже 500°C скорость нуклеации CuCl в стекле резко падает из-за малого коэффициента диффузии. Диапазон температур, в котором происходит образование закритических зародышей CuCl, составляет 500–590°C (рис. 2). Максимум концентрации закритических зародышей N (при выдержке 1 h) находится в окрестности 513°C. Выше 590°C эффективность образования закритических зародышей CuCl стремится к нулю. Ширина максимума составляет около 15°C, что в 2 раза меньше его расчетной величины (рис. 1). Экспериментальная зависимость концентрации зародышей $N(T)$ на рис. 2 во всех главных чертах повторяет расчетную зависимость $N(T)$ на рис. 1. Начало уменьшения скорости формирования закритических зародышей CuCl в эксперименте, скорее всего, находится на месте минимума S и максимума r_c , как и в расчетах (рис. 1).

Ширина распределения фазы CuCl. Важным результатом, полученным при исследовании распределений фазы CuCl, является получение узких распределений $f_V(r)$ с относительной полушириной, равной 3.7 и 4% (рис. 4, кривые 4, 5). Распределения с такой узкой шириной ранее не наблюдались в объеме твердого раствора. В режиме термообработки 4 (рис. 3) узкое распределение $f_V(r)$ может сформироваться в области прохождения температур 560–550°C. Далее при изотермическом отжиге при 550°C происходил рост радиуса частиц начального распределения, образование новых частиц и рост их радиуса. Из-за малого расходования мономеров (малая скорость роста числа закритических зародышей при 550°C (см. рис. 2) пересыщение и критический радиус почти не меняются. Вследствие этого возможна ситуация, когда скорость роста радиуса зародышей CuCl будет сравнима со скоростью роста критического радиуса r_c . Согласно [10], распределение $f_V(r)$ с наименьшей относительной полушириной формируется, когда средний радиус закритических зародышей новой фазы лишь немного превышает критический радиус. В итоге такой усложненной нуклеации образовалось распределение $f_V(r)$ фазы CuCl с наиболее симметричной формой (кривая 4).

При охлаждении образца стекла по режиму 5 (рис. 3) на участке температур от 560°C до 590°C образуется также узкое распределение фазы CuCl. Дальнейший изотермический отжиг при 600°C не меняет, по-видимому,

ширину распределения, приводя лишь к росту среднего радиуса и к образованию хвоста распределения со стороны меньших радиусов (рис. 4, кривая 5).

5. Заключение

В твердом растворе для гомогенной нуклеации существует температурная область образования зародышей новой фазы, ограниченная как со стороны низких температур, так и со стороны высоких температур. Эффективность образования закритических зародышей новой фазы в этой области температур имеет максимум. Ширина этого максимума, скорее всего, зависит от соотношения энергии активации диффузии мономеров и теплоты испарения мономеров из зародышей новой фазы. В твердом растворе CuCl в стекле максимум эффективности образования зародышей CuCl находится при 513°C . При температуре выше верхней границы образования зародышей новой фазы в растворе возможен рост зародышей, образующихся на стадии его разогрева от комнатной температуры. При этом из ранее созданных распределений зародыши с радиусами $r > r_c$ растут, а с радиусами $r < r_c$ — растворяются, т.е. происходит переконденсация частиц новой фазы.

Установление максимума в температурной зависимости скорости образования закритических зародышей для каждого типа твердого раствора весьма важно. При температуре в окрестности максимума можно получать максимальную концентрацию кластеров. Путем термообработки раствора можно любое ранее созданное распределение преобразовать в распределение с более высоким средним радиусом. При охлаждении твердого раствора сверху можно получать распределения квантовых точек с относительной шириной 3.7%, которые невозможно получить при нагреве от комнатной температуры.

Список литературы

- [1] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов. ФТТ **53**, 446 (2011).
- [2] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков. ФТТ **55**, 1161 (2013).
- [3] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков. ФТТ **55**, 1167 (2013).
- [4] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, А.Л. Ашкалунин. ФТТ **57**, 988 (2015).
- [5] В.И. Лейман, А.Л. Ашкалунин, О.Ю. Деркачева, В.М. Максимов. ФТТ **59**, 1811 (2017).
- [6] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **47**, 2060 (2005).
- [7] П.М. Валов, В.И. Лейман. Письма в ЖЭТФ **66**, 481 (1997).
- [8] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **51**, 1607 (2009).
- [9] Ф.М. Куни, А.К. Шекин, А.П. Гринин. УФН **171**, 345 (2001).
- [10] V.V. Slezov. Kinetics of first-order phase transitions. Wiley, Weinheim (2009). 429 p.