

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕМПЕРАТУРАХ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА МЕДИ В СТЕКЛЕ

П.М.Валов, В.И.Лейман

*Государственный технологический университет растительных полимеров
192095 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 14 июля 1997 г.

После переработки 4 сентября 1997 г.

На примере нанокристаллов (НК) хлорида меди в стекле изучена размерная зависимость температур их кристаллизации T_c и плавления T_m в области размеров R_a от 1 до 30 нм. Обнаружены скачки в размерной зависимости T_c при $R_a = 13$ нм и $R_a = 1.8$ нм, скачок в размерной зависимости T_m при $R_a = 2.2$ нм и исчезновение переохлаждения расплава при кристаллизации при $R_a \leq 1.4$ нм. Предполагается, что скачок в T_c в области больших R_a происходит при радиусе НК, равном радиусу критического зародыша в расплаве, а скачки в зависимостях T_c и T_m в области меньших R_a связаны с изменением формы (огранки) НК.

PACS: 61.46.+w

Переохлаждение расплава при его кристаллизации наблюдается как в макросистемах [1], так и в ультрадисперсных фазах (УДФ) [2]. В случае УДФ почти всегда имеет место переохлаждение расплава при кристаллизации $\Delta T = T_m - T_c$, где T_m – температура плавления, T_c – температура кристаллизации [2]. Переохлаждение расплава связано с работой образования поверхности кристаллического зародыша в среде расплава. По Гиббсу, работа образования зародыша равна [3]

$$W = \frac{1}{3} \sigma_{cm} S, \quad (1)$$

где σ_{cm} – величина межфазного поверхностного натяжения на границе кристалл – расплав (удельная поверхностная энергия), S – поверхность кристаллического зародыша, образующегося в расплаве. Минимальную по размеру устойчивую частицу твердой фазы в расплаве называют критическим зародышем. По теории σ стремится к нулю при $R \rightarrow 0$ [3, 4], соответственно уменьшится и ΔT . Однако данные экспериментальных работ [2, 5] показывают, что величина ΔT стремится к нулю при некотором вполне определенном размере частицы.

Можно также ожидать, по крайней мере, еще два эффекта, которые могут привести к нарушению монотонности в размерной зависимости T_c и T_m . Если масса УДФ равна или меньше необходимой массы критического зародыша, то кристалл рождается со свободной поверхностью, соответственно с большим поверхностным натяжением $\sigma_c > \sigma_{cm}$ и с большей работой образования кристалла, что может привести к скачку величины переохлаждения расплава УДФ. Вследствие этого на зависимости $T_c = f(R)$ возможно появление скачка температуры T_c при $R_a = R_{cr}$, где R_{cr} – радиус критического зародыша в расплаве УДФ. Кроме того, в области малых размеров частиц (кластеров) может изменяться их равновесная структура [6]. Это также может привести к появлению особенностей на размерных зависимостях T_c и T_m .

Настоящая работа посвящена изучению размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации частиц УДФ на примере нанокристаллов (НК) CuCl, распределенных в стеклянной матрице. НК хлорида меди в стекле получают достаточно стабильными по свойствам, а экситонное поглощение НК CuCl уверенно регистрируется (для $Z_{1,2}$ -экситона) вплоть до температуры плавления. Важно, что при некоторой энергии E_0 в области длинноволнового спада экситонной полосы коэффициент поглощения света $K(E_0, T)$ не зависит от температуры [7]. Учитывая соотношение Урбаха [8] и работу Тойозава [9], энергию E_0 можно интерпретировать как основное состояние $Z_{1,2}$ -экситона, а поглощение при энергии E_0 – как прямой оптический переход в это состояние (без участия фононов). Энергия E_0 и полосы $Z_{1,2}$ и Z_3 экситон-фононного поглощения сдвигаются к большим энергиям при уменьшении размера НК CuCl [7]. При плавлении НК наблюдается спад поглощения $K(E_0, T)$ вследствие исчезновения кристаллической структуры и, соответственно, экситонных состояний. При охлаждении расплава УДФ при некоторой температуре наблюдается рост $K(E_0, T)$ до прежнего уровня вследствие кристаллизации УДФ. По изменению кривых $K(E_0, T)$ в области фазовых переходов определялись соответствующие температуры плавления и кристаллизации НК CuCl [5].

Были получены образцы стекла в виде пластин с непрерывным распределением среднего радиуса НК CuCl по методике [5]. При этих условиях имеет место третья стадия роста УДФ [10, 11] и в соответствии с [12] средний радиус в ансамбле частиц УДФ определяется временем t и температурой обработки T_a :

$$R_a^3 = \frac{4}{9} \alpha t D_0 \exp(-U/kT_a), \quad (2)$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения УДФ – стекло, D_0 и U – параметр диффузии и энергии активации образования новой фазы, k – постоянная Больцмана. УДФ образуется в стекле в жидком состоянии, при охлаждении образца происходит кристаллизация УДФ с выделением НК хлорида меди. Спектры поглощения и зависимости $K(E_0, T)$ измерялись на спектральном комплексе, управляемом ЭВМ. Готовые образцы представляли собой пластины длиной 60 мм и сечением $14 \cdot 0.6$ мм². Измерения на каждом участке стекла проводились с помощью перестраиваемого по энергии светового зонда шириной 0.1 мм и высотой 2 мм. Энергия E_0 для каждого участка образца (с соответствующим размером R_a кристаллов CuCl) определялась по методике [5, 7].

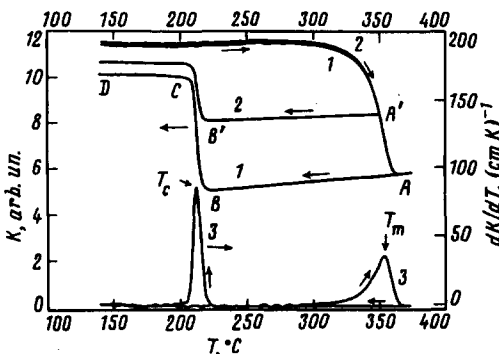


Рис.1. Зависимость поглощения $K(E_0, T)$ НК CuCl (кривые 1, 2 – частичное плавление) и I-производной dK/dT (кривая 3) от температуры. $R_a = 10.6$ нм, $E_0 = 3.242$ эВ; T_m и T_c – температуры плавления и кристаллизации частиц CuCl с $R = R_a$

Типичные зависимости $K(E_0, T)$ в области фазовых переходов плавление – кристаллизация приведены на рис.1 (кривые 1, 2). При нагреве образца от комнатной температуры до 300 °С поглощение фактически не меняется (кривая 1), от 325 °С до точки *A* происходит спад поглощения вследствие плавления НК CuCl и всей УДФ. При охлаждении расплава УДФ от точки *A* поглощение расплава несколько уменьшается, а около 200 °С в точке *B* начинается резкий рост поглощения вследствие кристаллизации УДФ и выделения кристаллов CuCl. Поглощение не восстанавливается до прежнего уровня (участок *C – D*) из-за большого количества “замороженных” дефектов в момент кристаллизации CuCl. При выдержке образца в области температур несколько ниже начала плавления (например, около 275 °С) поглощение восстанавливается до начального уровня и можно полностью повторить эксперимент (кривая 2). Остановка температуры в момент плавления (точка *A'* на кривой 2) или в момент кристаллизации приводит к остановке фазового перехода. Обратный ход кривой $K(E_0, T)$ в этом случае идет уже на другом уровне (кривая 2, участок *A' – B'*). Из этого следует, что ход кривой $K(E_0, T)$ в момент фазового перехода определяется в основном дисперсией температур плавления и кристаллизации в ансамбле частиц CuCl, имеющего некоторую ширину распределения по размерам¹⁾.

На рис.1 (кривая 3) приведена 1-я производная от $K(E_0, T)$. Пики в области 350 и 250 °С показывают интенсивность фазового перехода (dK/dT) при плавлении и кристаллизации, соответственно. Ширина соответствующего пика отражает дисперсию $T_c = f(R)$ или $T_m = f(R)$ в ансамбле частиц CuCl, а максимум пика определяет температуру T_m и T_c в максимуме распределения при $R = R_a$.

На рис.2а представлены размерные зависимости найденных таким способом температур плавления T_m (кривая 1, точки) и кристаллизации T_c (кривые 2 и 3, точки) НК CuCl в стекле от среднего размера R_a . На рис.2б приведены размерная зависимость положения максимума полосы поглощения экситона $Z_{1,2} = f(R_a)$ НК CuCl при 300 К (кривая 1) и положения его основного состояния $E_0 = f(R_a)$ (кривая 2), соответствующего энергии фотонов при измерении кривой $K(E_0, T)$. Значения R_a для каждого измеренного участка образца вычислялись по формуле (2) с учетом времени и температуры обработки T_a ($t = 3$ ч, $T_a = 500 – 720$ °С)²⁾.

Привязка абсолютной шкалы размеров для НК с R_a более 2 нм проведена методом РМУ, погрешность которого не превышает 1%. Погрешность определения радиусов частиц CuCl, меньших 2 нм, методом РМУ резко снижается вследствие увеличения вклада в рассеяние рентгеновских лучей неоднородностей матрицы стекла. Потому размеры НК CuCl с R_a меньше 2 нм следует считать ориентировочными.

Общий ход зависимостей T_m и T_c удалось описать [5], исходя из теоретической зависимости T_m и эмпирической – для σ . Эти зависимости представлены на рис.2а сплошными кривыми 1–3.

¹⁾ Остановка фазового перехода объясняется соответственно нерасплавлением или некристаллизацией той части из ансамбля частиц CuCl, у которой температура выше (при плавлении) или ниже (при кристаллизации) температуры остановки.

²⁾ Параметры расчета подбирались эмпирически по данным работы [11]. Выборочно для некоторых температур обработки готовились контрольные образцы, на которых определялся размер НК методом рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ) и измерялись параметры T_m и T_c (большие квадратики и крестики на соответствующих кривых 1 – 3). Результаты подтвердили правильность расчета R_a по формуле (2). В области размеров 1 – 3 нм формула (2), скорее всего, дает несколько завышенные размеры из-за перехода механизма роста УДФ ко второй стадии [12].

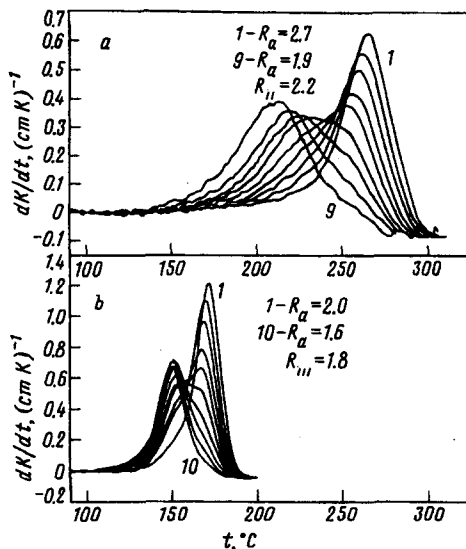
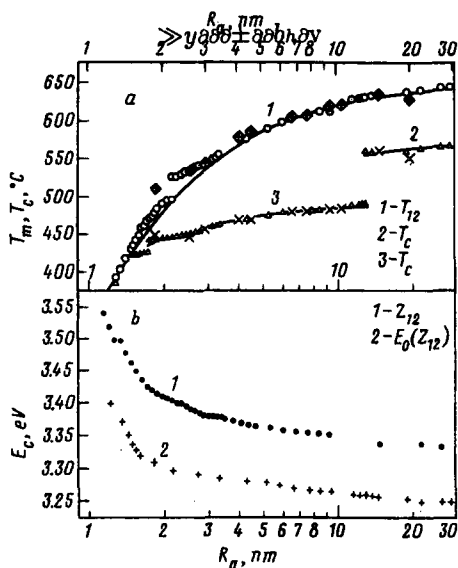


Рис.2. Зависимость температуры плавления $T_m(R_a)$, кристаллизации $T_c(R_a)$ (а), уровня E_0 и положения полосы поглощения $Z_{1,2}$ -экситона (б) от среднего радиуса частиц CuCl в стекле. а) Температура плавления T_m (кривая 1, точки – эксперимент) и кристаллизации T_c (кривые 2 и 3, точки – эксперимент) НК CuCl; большие точки – контрольные образцы с известным R_a : \diamond – T_m , \times – T_c ; теоретические кривые для T_m (сплошная кривая 1) и T_c (сплошные кривые 2 и 3) взяты из [5]; б) Положение полосы поглощения при 300 К (кривая 1) и основного состояния E_0 (кривая 2) для $Z_{1,2}$ -экситона; R_a определялся по T_a для каждого участка образца по формуле (2) при $t = 1.08 \cdot 10^4$ с, $A \cdot D_0 = 1.39 \cdot 10^{15}$ нм³·с⁻¹ и $U = 47 \cdot 10^{-20}$ Дж

Рис.3. Кривые интенсивности фазового перехода $dK(E_0, T)/dT$ для НК CuCl в стекле при плавлении (а) и кристаллизации (б) в области соответствующих скачков T_m и T_c . Размеры НК уменьшались: а) от 2.7 нм (1) до 1.9 нм (9) и б) от 2.0 нм (1) до 1.6 нм (10). При $R_{II} = 2.2$ нм – скачок параметра T_m ; при $R_{III} = 1.8$ нм – скачок параметра T_c

По экспериментальной зависимости $T_a(R)$ (рис.2, кривая 3) и кривым dK/dT (рис.1, кривая 3) для НК с $R_a = 10.6$ нм, была определена полуширина дисперсии частиц по размерам. Она составляет 7.5 нм. Экспериментальная ширина в 1.6 раза шире теоретической, вычисленной по теории Лившица – Слезова [12]. Для ансамблей НК меньших размеров, например для $R_a = 2.7$ нм, экспериментальная полуширина дисперсии составляет 0.8 нм, а теоретическая 1 нм.

На экспериментальной зависимости $T_m(R_a)$ имеется разрыв при $R_a = 2.2$ нм (см. кривую 1, точки). Еще два разрыва видны на экспериментальной зависимости $T_c(R_a)$ при $R_a = 13$ нм и $R_a = 1.8$ нм. При малых размерах, $R_a \leq 1.4$ нм, происходит слияние кривой $T_c(R_a)$ с зависимостью $T_m(R_a)$, что связано с исчезновением переохлаждения расплава УДФ при кристаллизации.

Проверочные опыты показали, что ход зависимостей $T_m(R_a)$, $T_c(R_a)$ и местоположение отмеченных скачков на рис.2а не связаны с какими-либо особенностями температурных свойств матрицы стекла³⁾. Поэтому представленные на рис.2 зависимости, скорее всего, объясняются размером частиц CuCl.

³⁾ При изменении времени термообработки контрольного образца в 10 раз в большую или меньшую сторону зависимости $T_m(R_a)$, $T_c(R_a)$ и область скачков сдвигались, соответственно, в области меньших или больших температур обработки более чем на 15°.

Скачок I (в T_c на 55 К при размере 13 нм – рис.2а, разрыв между кривыми 2 и 3), по нашему мнению, связан с размером критического зародыша R_{cr} кристалла CuCl, образующегося в расплаве УДФ [5]. Переохлаждение расплава ΔT и соответственно T_c зависит от того, больше или меньше масса УДФ, чем необходимо для критического зародыша CuCl. Соответственно начальный кристалл рождается внутри расплава или со свободной поверхностью, тогда и работа на образование их поверхности разная и, следовательно, разное ΔT .

Наличие скачка II (в размерной зависимости $T_m(R_a)$ при $R_{II} = 2.2$ нм, рис.2а, кривая 1) четко прослеживается по размерным изменениям кривых интенсивности плавления dK/dT (рис.3а). По мере уменьшения R_a от 2.7 нм (кривая 1) до 1.9 нм (кривая 9) происходит постепенное перераспределение числа частиц из области размеров $R > R_{II} = 2.2$ нм, имеющих температуру плавления не ниже 253 °С, в область размеров $R < R_{II}$, имеющих температуру плавления на 25 К ниже. Путем разложения кривых 4–9 были найдены температуры T_m – максимума интенсивности фазового перехода для НК с размером несколько больше R_{II} и, соответственно, с размером меньше R_{II} . Эти данные представлены на рис.2а в области скачка в T_m .

Для скачка III (в T_c , рис.2а, кривая 3 при $R_{III} = 1.8$ нм) аналогичное перераспределение кривых dK/dT с разрывом средней температуры кристаллизации T_c показано на рис.3б для области средних размеров R_a от 2.0 нм (кривая 1) до 1.6 нм (кривая 10). Средний размер равен $R_{III} = 1.8$ нм (кривая 6), когда половина ансамбля частиц имеет T_c не ниже 170 °С, а половина – не выше 155 °С.

Оба последних скачка могут быть связаны с изменением равновесной формы кристалла. В соответствии с теорией [3, 4] удельная поверхностная энергия σ частицы уменьшается с уменьшением ее размера, однако по расчетам Русанова [4] при некоторых малых размерах может начаться рост σ из-за увеличения доли ребер в поверхностной энергии. В связи с этим кристаллу энергетически выгоднее изменить свою огранку, чтобы не произошло роста его свободной энергии из-за увеличения поверхностной энергии. Как показывают эксперименты, в случае НК CuCl изменение формы кристалла происходит без существенного изменения кристаллической структуры кристалла, так как на размерной зависимости положения $Z_{1,2}$ -экситона нет скачка в этой области размеров (рис.2б, кривая 1,2).

Некоторый сдвиг к меньшим размерам $R_{III} = 1.8$ нм скачка в T_c относительно скачка в T_m ($R_{II} = 2.2$ нм), возможно, объясняется более низкой температурой фазового перехода кристаллизации, из-за чего изменение равновесной огранки становится выгодным при меньших размерах.

Необходимо отметить еще один важный размерный эффект, проявляющийся на рис.2, – это слияние кривых 1 и 3 (рис.2а) при размерах НК CuCl меньше $R_\delta = 1.4$ нм. Ход температуры кристаллизации $T_c(R)$ идет по кривой $T_m(R)$, и, следовательно, исчезает переохлаждение расплава $\Delta T = 0$. Такой эффект предсказан в [1]. Этот эффект объясняется в [5] исчезновением поверхностной энергии у частиц, размер которых близок к толщине поверхностного слоя кристалла. О кристаллической структуре таких частиц свидетельствует четкое проявление экситонного поглощения и наличие фазового перехода плавление – кристаллизация. У этих частиц проявляется (рис.2б, кривые 1, 2) резкое усиление размерного сдвига энергетических состояний $Z_{1,2}$ -экситона.

Таким образом, полностью подтвердилось замечание Гиббса о возможности существования физической гетерогенности (УДФ) с нулевой поверхностной энергией [3, с.255]. Как мы видели, это особый тип кристаллов, главным свойством которых является отсутствие у них поверхностной энергии. Возможно, это обусловлено быстрым обменом между электронными подсистемами атомов в объеме и на поверхности. Если это активационный обмен, возможно, удастся его заморозить при низких температурах. В любом случае, исследование таких кристаллических образований при низких температурах весьма перспективно. Эти кристаллы с большим правом можно называть квантовыми точками или сверхатомами [10], так как в них отсутствует разница между поверхностными и объемными атомами.

Выражаем особую благодарность В.В.Голубкову за измерение R_a контрольных образцов методом РМУ. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 96-02-16966.

-
1. В.П.Скрипов, В.П.Каверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных расплавов*, М.: Наука, 1984.
 2. Г.Л.Жданов, Изв. АН СССР, сер. физ. **41**, 1004 (1977).
 3. *The collected works of J. Willard Gibbs*, Ph.D., LL.D. v.1, Longmans, Green and Co, New York-London, Toronto, 1928, p.434. Дж.В.Гиббс, *Термодинамические работы*, М.: Госхимиздат, 1950.
 4. И.А.Русанов, *Фазовые равновесия и поверхностные явления*, Л.: Химия, 1967.
 5. П.М.Валов, Л.В.Грачева, В.И.Лейман, Физ. и хим. стекла **23**, 187 (1997).
 6. Ю.И.Петров, *Кластеры и малые частицы*, М.: Наука, 1986.
 7. П.М.Валов, Л.В.Грачева, В.И.Лейман, Т.А.Неготорова, ФТТ **36**, 1743 (1994).
 8. M.V.Kurik, Phys. Stat. Sol. (a) **8**, 9 (1971).
 9. M.Schreiber and Y.Toyozawa, J. of Phys. Soc. Jap. **51**, 1528 (1982).
 10. С.В.Гапоненко, ФТП **30**, 577 (1996).
 11. В.В.Голубков, А.И.Екимов, А.А.Онущенко, В.А.Цехомский, Физ. и хим. стекла **7**, 397 (1981).
 12. И.М.Лившиц, В.В.Слезов, ЖЭТФ **35**, 479 (1958).