

Создание и распад докритических зародышей в твердом растворе

П. М. Валов, В. И. Лейман¹⁾, О. Ю. Деркачева, В. М. Максимов

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
198095 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 6 апреля 2010 г.

Обнаружен распад “докритических” зародышей в твердом растворе при изучении кинетики нуклеации фазы CuCl в стекле. После создания “закритических” зародышей при 500 °С со средним радиусом $R = 1.1$ нм резкий подъем температуры до 650 °С превращает большинство созданных при первом отжиге зародышей в “докритические”, что приводит за 5 мин к распаду 80% зародышей, в то же время остальные 20% зародышей вырастают до 2.4 нм. Их рост обеспечивает увеличение скорости роста фазы CuCl в 6 раз по сравнению с обычным отжигом при 650 °С. Кинетические зависимости параметров нуклеации: количества фазы, среднего радиуса и концентрации частиц определялись по спектрам собственного поглощения нанокристаллов CuCl. Получена оценка для величины критического радиуса нанорасплава CuCl при 650 °С (1.3 нм) и теплоты испарения молекул фазы CuCl в стекле (13 кДж/моль). Показано, что многостадийный отжиг позволяет не только управлять параметрами частиц новой фазы, но и определять критические параметры начальной стадии нуклеации.

Критический радиус r_{cr} частиц новой фазы при температуре T определяется пересыщением $S = c_1/c_\infty$:

$$r_{cr} = 2\sigma\omega/k_B T \ln S, \quad (1)$$

где c_1 – концентрация молекул растворенного вещества, c_∞ – концентрация молекул насыщенного пара новой фазы над плоской поверхностью частицы, σ – коэффициент поверхностного натяжения частицы новой фазы, ω – объем на одну молекулу в частице.

Пусть в образце твердого раствора при $T = T_1$ сформировано распределение частиц новой фазы со средним радиусом $R_1 > r_{cr1}(T_1)$ за интервал времени, при котором пересыщение практически не меняется. Повысим температуру образца скачком от T_1 до T_2 . Вследствие инерционности процесса диффузии в момент скачка температуры c_1 можно считать неизменной, а пересыщение S скачком уменьшится за счет скачкообразного роста $c_\infty(T_2)$ в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Эту концентрацию (пренебрегая зависимостью L от температуры) можно представить в виде

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

где L – мольная теплота испарения, R_0 – газовая постоянная. Уменьшение пересыщения S , согласно (1), приведет к росту r_{cr} и тогда большинство зародышей новой фазы станут докритическими и начнут растворяться. Часть зародышей размером $r > r_{cr2}$ при T_2

продолжает расти. Несмотря на распад значительной части частиц, можно получить большую концентрацию и количество новой фазы, чем при обычном отжиге при T_2 . Это обусловлено тем, что при низкой температуре можно сформировать во много раз большую концентрацию зародышей.

Цель работы: исследовать устойчивость зародышей новой фазы при температуре, более высокой, чем та температура, при которой они были созданы, и изучить кинетику нуклеации в твердом растворе с ранее созданными зародышами.

Объектом исследования был твердый раствор галогенида меди в стеклянной матрице, прозрачной в области собственного поглощения кристаллов CuCl. При отжиге образцов выше 500 °С в результате диффузионных процессов образуются частицы фазы CuCl в виде нанорасплава. Его кристаллизация при охлаждении образца приводит к появлению оптического поглощения нанокристаллов (НК) CuCl в области прозрачности стекла [1, 2]. Параметры НК CuCl определялись по спектрам собственного поглощения при комнатной температуре [3–6]. Начальная температура отжига T_1 была равна 500 °С. Температура второго отжига образцов T_2 была 650 °С.

На рис.1 представлен ход изменения спектров поглощения НК CuCl в процессе двухстадийной температурной обработки. За 3 ч при 500 °С были созданы закритические зародыши CuCl со средним радиусом $R_1 = 1.1$ нм (кривая 1). Затем отжиг был продолжен, но уже при $T_2 = 650$ °С (кривые 2–9).

Из рис.1 видно, что уже за первые 10 с (кривая 2) спектр поглощения сдвинулся к меньшим энергиям по отношению к кривой 1 вследствие роста R . По-

¹⁾ e-mail: leiman@inbox.ru

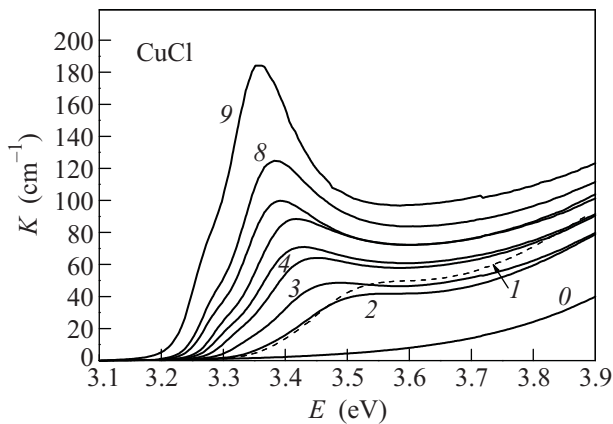


Рис.1. Спектры поглощения НК CuCl в стекле после ступенчатого отжига в течении времени t : 0 мин (0), 500 °C, 3 ч (1), затем 650 °C: 10 с (2), 30 с (3) -:- 817 мин (9)

следующие кривые для больших t быстро смещаются к меньшим энергиям, то есть продолжается рост размера зародышей CuCl.

Из экспериментальных спектров поглощения НК CuCl определялись энергия $Z_{1,2}$ экситона E_{ex} и коэффициент поглощения при зона-зонных переходах K_{bb} . Затем строились кинетические кривые нарастания K_{bb} , увеличения среднего радиуса R и изменения концентрации N частиц CuCl [4–6]. Коэффициент поглощения K_{bb} пропорционален количеству выделившейся фазы CuCl, а концентрация кластеров N вычислялась в относительных единицах путем деления K_{bb} на R_3 .

На рис.2а приведена зависимость K_{bb} от времени нуклеации при 650 °C без предварительного создания зародышей (кривая 1) и с их предварительным созданием при 500 °C (кривая 2). Во втором случае равновесное количество фазы CuCl достигается значительно раньше (кривая 2), а количество фазы при выходе на третью стадию нуклеации (при больших t) остается таким же, как и при обычной нуклеации (кривая 1).

Как следует из рис.2б (кривая 1) радиус наблюдаемых начальных зародышей при 650 °C не менее 2.5 нм. При предварительном создании зародышей при 500 °C их средний радиус $R_1 = 1.1$ нм (кривая 2). И отжиг при 650 °C приводит к быстрому росту радиуса этих зародышей. Затем скорость роста замедляется из-за уменьшения c_1 .

Изменение концентрации N частиц CuCl при обоих типах нуклеации показано на рис.3. При обычной нуклеации при 650 °C вначале N растет (кривая 1), затем вследствие уменьшения пересыщения число зародышей стабилизируется.

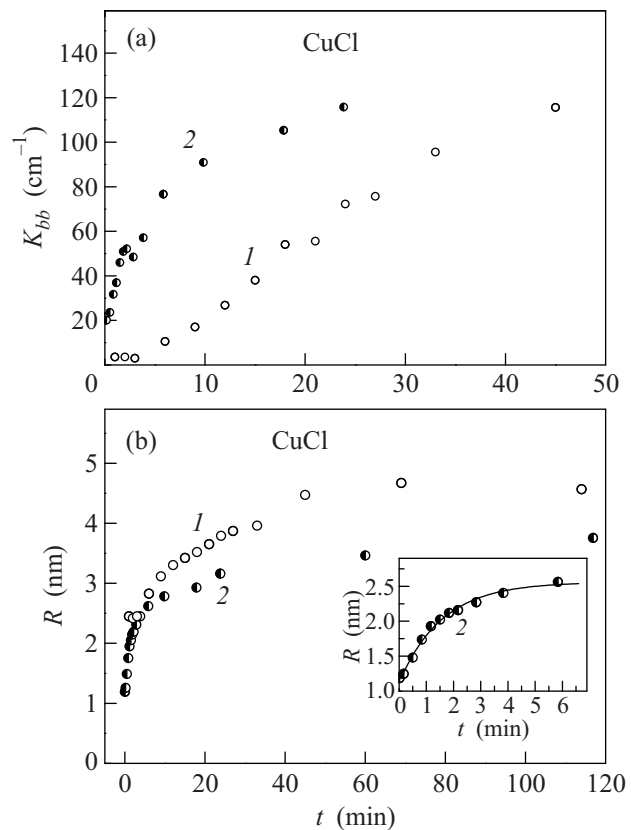


Рис.2. Кинетика нуклеации частиц CuCl: (а) нарастание количества новой фазы при 650 °C (кривая 1) и после предварительного создания кластеров при 500 °C (кривая 2); (б) кинетика роста среднего радиуса частиц при нуклеации при 650 °C (кривая 1) и после предварительного создания кластеров при 500 °C (кривая 2)

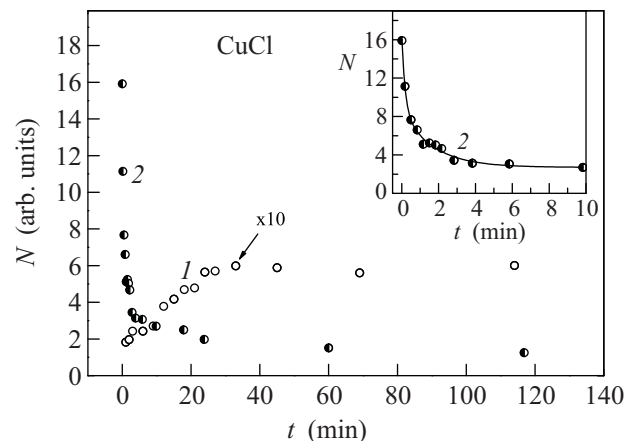


Рис.3. Изменение концентрации частиц CuCl при нуклеации при 650 °C (кривая 1, умноженная на 10) и в случае предварительного создания зародышей (кривая 2)

Совершенно иначе происходит нуклеация в образце с предварительно созданными зародышами CuCl.

Вначале наблюдается быстрый спад N (кривая 2, см. вставку). Спад прекращается через 5 мин, а число частиц при этом уменьшается в 5 раз. Это свидетельствует о том, что большинство созданных при 500°C зародышей становится докритическим для температуры 650°C . Ранее показано, что полуширина распределения по радиусу зародышей CuCl , созданных при 500°C , составляет $0.3R_1$ [6], тогда уменьшение в 5 раз концентрации зародышей CuCl при повторном отжиге при 650°C свидетельствует о том, что критический радиус r_{cr2} зародышей CuCl при 650°C превышает средний радиус R_1 и составляет не менее 1.3 нм.

За эти же 5 мин зародыши с $r \geq 1.3$ нм (закритические при 650°C) дорастают до среднего радиуса $R_2 = 2.4$ нм (кривая 2, рис.2b), как и при одностадийном отжиге при 650°C в начале нуклеации (кривая 1, рис.2b). При этом рост объема зародышей с $r > 1.3$ нм и общая масса новой фазы продолжают быстро расти (рис.2а, кривая 2).

По соотношениям (1) и (2) можно оценить теплоту испарения нанорасплава CuCl в стекле. По нашим оценкам, полученным исходя из исследований нуклеации при $T_1 = 500^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, пересыщение $S_1 = 3.3$, а критический радиус $r_{cr1} = 0.6$ нм. Если принять, что при 650°C $r_{cr2} = 1.3$ нм, то $S_2 = 1.6$. Тогда из (2) получаем, что теплота испарения для CuCl в стекле $L = 13$ кДж/моль.

Таким образом, эксперименты с двойным отжигом позволяют исследовать начальную флуктуационную стадию нуклеации в твердых растворах, которая обычно недоступна для прямого изучения из-за малого количества образовавшейся фазы. В данном эксперименте температура второго отжига намного превышает первую, что приводит к резкому падению концентрации зародышей. Снижая температуру второго отжига можно сохранить большую часть зародышей, образованных на первой стадии, и увеличить их радиус.

Нагрев новой фазы можно производить лазерным светом или другими излучениями. Порядок нагрева, то есть температуры T_1 и T_2 можно менять местами. Эти или другие приемы позволят управлять кинетикой нуклеации, что представляет интерес для материаловедения, особенно для слабелегированных сплавов.

1. В. В. Голубков, А. И. Екимов, А. А. Онущенко и др., ФХС **7**, 397 (1981).
2. В. В. Голубков, В. А. Цехомский, ФХС **12**, 206 (1986).
3. П. М. Валов, В. И. Лейман, Письма в ЖЭТФ **66**, 481 (1997).
4. П. М. Валов, В. И. Лейман, Опт. и спектр. **103**, 603 (2007).
5. П. М. Валов, В. И. Лейман, ФТТ **47**, 2148 (2005).
6. П. М. Валов, В. И. Лейман, ФТТ **51**, 1607 (2009).