

# ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Май **2015**, том **57**, выпуск **5**



# Неизотермическая нуклеация в твердом растворе CuCl в стекле: нуклеация при непрерывном охлаждении твердого раствора

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

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

E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 30 октября 2014 г.)

Изучены процессы нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле в условиях непрерывного охлаждения от 700 до 500°C. В исследованных режимах охлаждения независимо от скорости охлаждения образуются два распределения наночастиц CuCl в области радиусов 8–20 и 2.5–3.5 нм при отсутствии частиц с промежуточными радиусами. При моделировании процесса нуклеации в условиях непрерывного охлаждения твердого раствора выявлены некоторые особенности кинетики образования двух распределений наночастиц, значительно различающихся по размерам. Установлено, что при определенных условиях возможно формирование одного широкого распределения (сильно перекрывающихся распределений). Показана роль изменения критического радиуса при неизотермической (охлаждение раствора) нуклеации в процессе формирования двойного распределения.

## 1. Введение

Существует множество процессов в природе или практической деятельности, в которых происходит непрерывное охлаждение расплавов или горячих изделий. При этом могут выделяться частицы новой фазы различного размера и состава. Процессы выделения новой фазы в твердых растворах при непрерывно изменяющейся температуре (нагреве или охлаждении), т.е. неизотермическая нуклеация, представляют собой важную и недостаточно изученную проблему.

В большинстве работ по теории нуклеации процесс образования новой фазы рассматривается при стационарных условиях [1–3]. Экспериментальные исследования кинетики нуклеации на модельных растворах проводились также при стационарной температуре [4–9] или при скачке температуры [10,11]. При неизотермических условиях изменение пересыщения и критического радиуса обусловлено как процессами нуклеации, так и изменением температуры, что позволяет управлять процессом роста новой фазы, а также получать новые данные для развития теории нуклеации. В работе [10] было показано, что скачок критического радиуса для нанорасплава CuCl в стекле при скачке температуры нуклеации от 500 до 650°C приводит к растворению части зародышей фазы CuCl в образце. В [11] установлено, что при отрицательном скачке температуры в процессе нуклеации (от 700 до 500°C) возможно образование двух распределений наночастиц CuCl в стекле, значительно различающихся по средним размерам.

Цель настоящей работы — исследование процесса нуклеации твердого раствора CuCl в стекле в условиях непрерывного охлаждения с различной скоростью (неизотермическая нуклеация).

В качестве модельного твердого раствора использовался раствор CuCl в стекле того же состава, что и

в [10,11]. После проведения нуклеации при охлаждении образца измерялись спектры фундаментального поглощения нанокристаллов (НК) CuCl и исследовалась кинетика их плавления методом экситонно-термического анализа (ЭТА). Методика ЭТА представлена в [10]. Важно отметить, что метод ЭТА позволяет с большим разрешением определять трансформацию распределения по радиусам фазы CuCl в стекле при усложненном отжиге.

## 2. Экспериментальные результаты

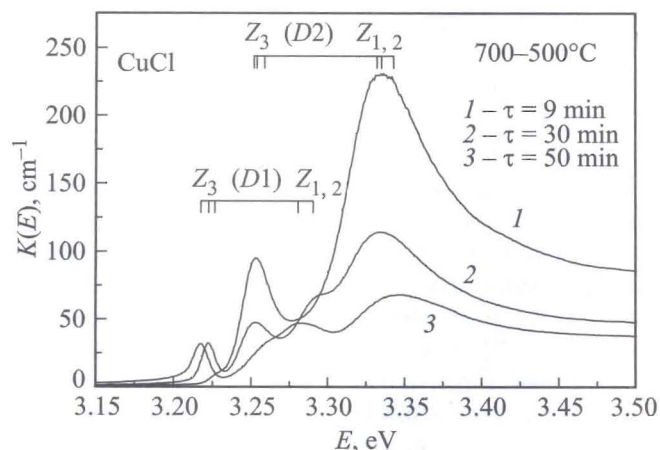
Предварительные опыты показали, что при экспоненциальном падении температуры нуклеации от 700 к 500°C за 6 h в стекле образуется одно распределение частиц CuCl с большим средним радиусом. Поэтому для получения более сложного распределения частиц CuCl была выбрана функция с замедлением экспоненциального спада температуры в зависимости от времени  $t$ , состоящая из двух экспонент:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 140 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + 60 \exp\left(-\frac{t}{3\tau}\right) + 500, \quad (1)$$

где  $\tau$  — постоянная охлаждения.

Изменяя  $\tau$ , можно менять скорость спада температуры при нуклеации. Общее время нуклеации во всех случаях составляло 6 h.

Образец стекла с растворенными компонентами CuCl помещался на 3 s в область с температурой  $T_1 = 700^{\circ}\text{C}$ , затем температура в печи уменьшалась в соответствии с (1) в течение 6 h. После этого образец вынимался из печи и производились измерения параметров образовавшихся НК CuCl. Оптические спектры поглощения измерялись при 80 K, а плавление и кристаллизация частиц CuCl исследовались методом ЭТА. Эксперименты



**Рис. 1.** Спектры поглощения НК CuCl в образцах стекла после нуклеации при непрерывном охлаждении с различным временем  $\tau$ . Штрихами отмечены области энергии  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов для распределений D1 и D2.

были проведены на трех образцах стекла при  $\tau = 9, 30$  и  $50$  min.

На рис. 1 показаны спектры поглощения образцов после нуклеации при всех скоростях охлаждения. Во всех представленных спектрах наблюдаются две пары полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов [12], присущие двум распределениям НК CuCl с различным средним радиусом  $R$ . Согласно эффекту размерного квантования [13], экситонные полосы поглощения при увеличении среднего радиуса НК CuCl смещаются к меньшим энергиям

$$E_{\text{ex}} = E_{\infty} + \frac{A}{R^2}, \quad (2)$$

где  $E_{\infty}$  и  $A$  — соответственно энергия экситона для объемного кристалла и параметр размерного квантования для  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов. Тогда полосы поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов в областях энергий 3.28 и 3.22 eV соответственно (отмечены на рис. 1) относятся к распределениям D1 с большим средним радиусом НК CuCl (около 8–20 nm), а полосы поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов при энергиях 3.33 и 3.25 eV соответственно — к распределениям D2 с малым средним радиусом НК CuCl (около 2.5–3.5 nm).

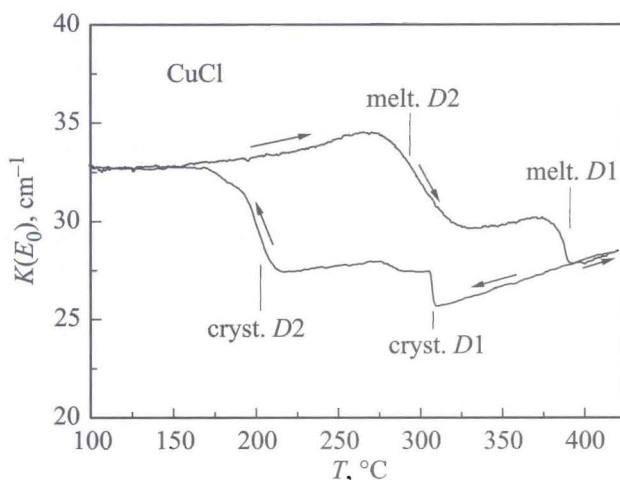
В образцах, полученных при  $\tau = 30$  и  $50$  min (кривые 2 и 3), в спектрах поглощения наблюдаются оба распределения D1 и D2 с существенно разными средними радиусами, причем доля распределения D2, получающаяся при прохождении низких температур (600–500°C), уменьшается по мере замедления охлаждения. Уменьшается также общее поглощение образцов, что связано с уменьшением количества фазы CuCl, выделившейся в стекле. При  $\tau = 9$  min, как показано далее, также образуются два распределения, но они визуально слабо проявляются на спектрах поглощения. Это обусловлено относительно малым объемом выделившейся фазы в первом распределении.

Значительный сдвиг с ростом  $\tau$  положения полосы поглощения  $Z_3$ -экситонов (от 3.227 до 3.217 eV) для распределения D1 (кривые 1–3) свидетельствует об увеличении среднего радиуса (от 8 до 20 nm) НК CuCl в образцах при замедлении прохождения области температур 700–600°C.

Для нахождения распределения частиц CuCl по размерам (распределений D1 и D2) эти же образцы были исследованы методом ЭТА [10]. В качестве примера на рис. 2 показана кривая плавления-кристаллизации (изменения коэффициента поглощения  $K(E_0)$  [10] наночастиц CuCl при нагреве и охлаждении образца) для  $\tau = 50$  min. На участке нагрева хорошо заметны две ступеньки уменьшения  $K(E_0)$ , обусловленные плавлением НК CuCl из распределений D2 (в области 300°C) и D1 (в области 380°C). При уменьшении температуры образца наблюдаются участки роста  $K(E_0)$ , обусловленные кристаллизацией нанорасплавов CuCl из распределений D1 (при 310°C) и D2 (при 200°C). По сравнению со спектрами поглощения, показанными на рис. 1, метод ЭТА дает более четкое разделение в плавлении и кристаллизации между распределениями D1 и D2 (рис. 2).

На рис. 3 приведены кривые интенсивности плавления  $dK/dT$  в точке  $E_0$  для НК CuCl в образцах стекла после нуклеации при охлаждении для разных  $\tau$ . Частицы в распределении D2 с малыми НК CuCl плавятся в области температур 280–290°C.

Максимумы плавления распределений D1 с большими НК CuCl в области температур 360–380°C сдвигаются в область более высоких температур (правая часть рис. 3) при замедлении охлаждения при нуклеации, что



**Рис. 2.** Изменение коэффициента поглощения  $K(E_0)$  при энергии фотонов  $E_0 = 3.254$  eV в образце стекла при линейном нагреве и охлаждении (показаны стрелками) со скоростью 5 K/min. Образец предварительно прошел отжиг в режиме охлаждения от 700 до 500°C в течение 6 h с  $\tau = 50$  min. Обозначены соответствующие области температур плавления (melt.) и кристаллизации (cryst.) частиц CuCl в распределениях D1 и D2.

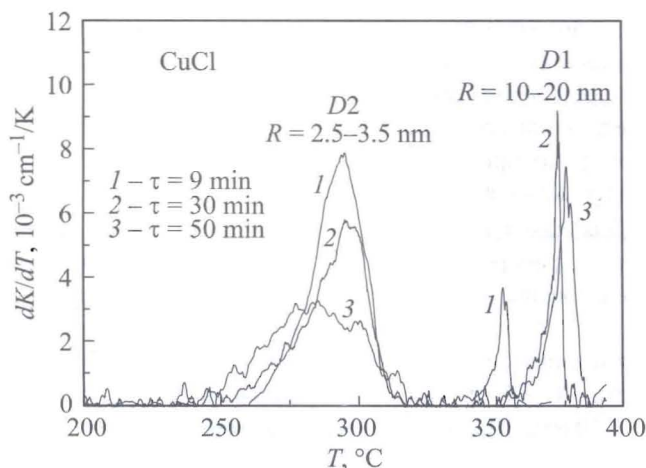


Рис. 3. Кривые интенсивности плавления НК CuCl в образцах стекла после нуклеации при охлаждении для разных  $\tau$ .

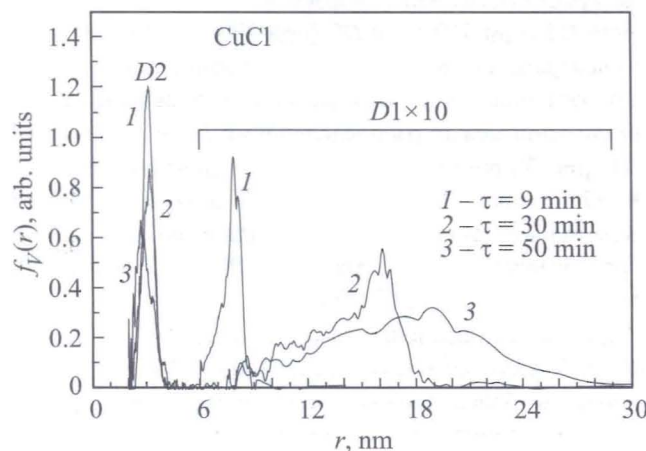


Рис. 4. Распределение по радиусам объема фазы CuCl в образцах стекла  $f_v(r)$  после нуклеации при охлаждении для разных  $\tau$ .

свидетельствует о росте среднего радиуса в распределениях D1.

Для получения  $f_v(r)$  — распределения по радиусам частиц объема фазы CuCl, как и в [10,11], использовались экспериментальные кривые интенсивности плавления НК CuCl — кривые  $dK/dT$  (рис. 3), а также соотношение для зависимости температуры плавления НК CuCl от радиуса частицы

$$T(r) = T_{\infty} \left(1 - \frac{a}{r}\right), \quad (3)$$

где температура плавления  $T_{\infty}$  микрокристаллов CuCl и параметр  $a$  получены из экспериментальных данных [6,8].

На рис. 4 приведены соответствующие кривые распределения по радиусам объема фазы CuCl —  $f_v(r)$ . Средние радиусы для распределений D2 (малые НК CuCl) изменяются в пределах 2.9–3.2 nm, а концентрация частиц уменьшается при замедлении охлаждения

образца стекла. При этом, распределение D2 близко к гауссову, а его полуширина  $\sigma$  (среднеквадратичное отклонение) мало меняется и составляет 0.30, 0.36 и 0.44 nm.

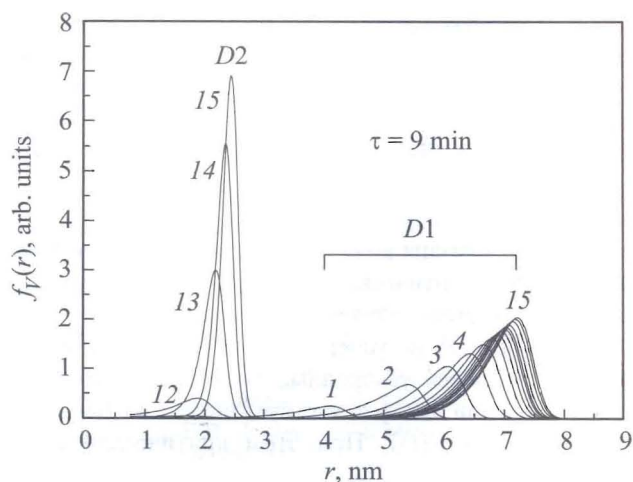
Распределения D1 (большие НК CuCl), образующиеся при охлаждении от 700 до 600°C, несимметричны (их можно удовлетворительно аппроксимировать гауссовой кривой с разной левой и правой полушириной). Их параметры существенно зависят от скорости охлаждения. Для  $\tau = 9$  min (кривая 1 на рис. 4) максимум распределения D1 находится при  $R = 8$  nm, а значения левой и правой полуширины распределения составляют  $\sigma_1 = 0.6$  nm и  $\sigma_2 = 0.3$  nm. Для  $\tau = 30$  min (кривая 2 на рис. 4)  $R = 16$  nm, а  $\sigma_1 = 2.8$  nm и  $\sigma_2 = 0.9$  nm. Для  $\tau = 50$  min (кривая 3 на рис. 4)  $R = 19$  nm, а  $\sigma_1 = 5.5$  nm и  $\sigma_2 = 3$  nm.

Таким образом, при неизотермической нуклеации в условиях охлаждения твердого раствора CuCl в стекле образуются два распределения частиц CuCl, причем замедление охлаждения приводит к значительному росту среднего радиуса больших нанокристаллов, образующихся при прохождении высоких температур, увеличению их концентрации и значительному уширению распределения по радиусам. Пока не удалось получить непрерывное распределение НК в диапазоне 3–20 nm. При всех  $\tau$  наблюдается отсутствие или очень малая концентрация НК CuCl в области промежуточных радиусов 4–8 nm. Попытки получить широкое однородное распределение путем усложнения кривой спада температуры не привели пока к успеху, хотя ширина распределения D1 (большие частицы CuCl) может быть довольно значительной.

### 3. Численное моделирование нуклеации при охлаждении твердого раствора

Экспериментальное изучение процесса нуклеации при непрерывном охлаждении твердого раствора в определенной мере ограничено вследствие необходимости проведения большого количества измерений. Поэтому было проведено численное моделирование процесса нуклеации при охлаждении раствора. Оно позволяет в более широких пределах, чем в эксперименте, менять условия нуклеации и существенно дополняет результаты эксперимента.

Процесс нуклеации в твердом растворе определяется коэффициентом диффузии, пересыщением раствора и критическим радиусом зародышей. При изотермической нуклеации коэффициент диффузии обычно можно считать постоянным, пересыщение монотонно убывает из-за уменьшения концентрации раствора, а критический радиус монотонно растет. Это приводит в некоторый момент времени к прекращению образования новых зародышей.



**Рис. 5.** Расчетные распределения объема фазы CuCl по радиусам частиц  $f_v(r)$  в процессе нуклеации при непрерывном охлаждении раствора от 700 до 500°C (кривые 1–15) в соответствии с соотношением (1) при  $\tau = 9$  min. Кривые приводятся с постоянным шагом по температуре.

Неизотермическая нуклеация при непрерывном охлаждении протекает значительно сложнее. Коэффициент диффузии и пересыщение в твердых растворах сильно зависят от температуры. В общем случае это приводит к немонотонному изменению пересыщения раствора и критического радиуса зародышей. В результате скорость образования частиц новой фазы меняется сложным образом в зависимости от скорости охлаждения и параметров раствора: образование новых устойчивых зародышей может прекращаться, а затем снова возобновляться.

Поскольку характеристики используемого в эксперименте модельного раствора изучены недостаточно, при моделировании ставилась задача получения только качественного согласия с экспериментом.

Численное моделирование процесса нуклеации при непрерывном охлаждении твердого раствора CuCl в стекле было проведено путем решения кинетического уравнения нуклеации методом, подробно изложенным ранее в [9]. В работах [10,11] этот метод был применен к ступенчатому отжигу, получено удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами.

На рис. 5 в качестве примера приведены результаты расчета функции распределения объема фазы CuCl по радиусам частиц  $f_v(r)$  для  $\tau = 9$  min. Нужно понимать, что это значение условно, так как в действительности протекание процессов нуклеации определяется также коэффициентом диффузии и его зависимостью от температуры. Расчеты проводились для модели раствора, близкой к модели [10,11].

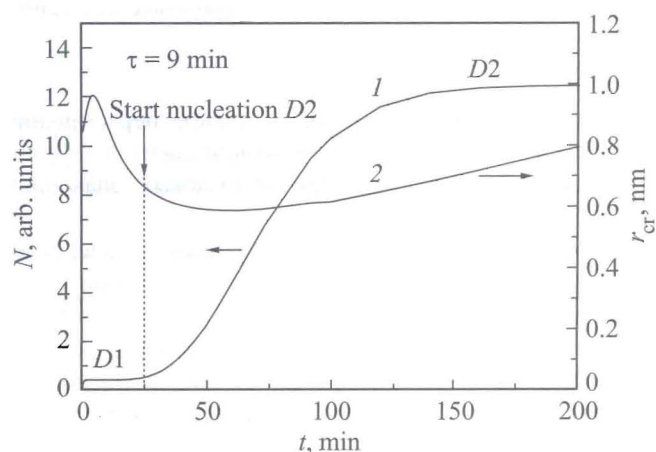
Из рис. 5 видно, что данная модель хорошо воспроизводит основные особенности результатов, наблюдаемых в эксперименте: асимметрию распределения больших нанокристаллов (распределение D1), малую ширину и симметричность распределения малых нанокристаллов

(распределение D2) и четкое разделение этих распределений.

Из рис. 5 следует, что сначала вырастают большие частицы CuCl из распределения D1 (кривые 1–15), затем начиная с кривой 12 образуются и растут частицы из распределения D2. При этом рост распределения D1 продолжается. Концентрация частиц растет заметно быстрее в распределении D2. Это хорошо видно из кривой зависимости концентрации частиц CuCl от времени в процессе нуклеации при охлаждении раствора (рис. 6).

На рис. 6 показаны рост концентрации частиц CuCl и изменение критического радиуса образования устойчивых зародышей нанорасплава CuCl. Стрелкой показано начало роста частиц для распределения D2. Уже через 3 min прекращается образование новых зародышей (прекращается рост  $N$ , начальный участок кривой 1 на рис. 6) из-за резкого роста критического радиуса  $r_{cr}$  (начальный участок кривой 2 на рис. 6). После 25 min нуклеации начинается быстрый рост новых зародышей CuCl для распределения D2 (новый рост  $N$ ), что происходит при уменьшении критического радиуса до 0.66 nm. Это произошло при снижении температуры до 532°C. На 130 min, (при критическом радиусе 0.7 nm) образование новых зародышей снова прекращается. Все это время рост распределения D1 на рис. 5 происходит за счет увеличения размера частиц, входящих в данное распределение, причем их концентрация много меньше ( $N = 0.4$ ), чем в случае D2 ( $N = 12$ ) (см. рис. 6).

Протекание процессов неизотермической нуклеации при охлаждении существенно зависит от параметров твердого раствора. Расчеты кинетики нуклеации проводились для разных моделей раствора. В первой модели условное пересыщение при 700°C (весь CuCl в мономерях) равно 2.5 и увеличивается до 7.5 при 500°C. Коэффициент диффузии при этом уменьшается



**Рис. 6.** Изменение концентрации кластеров CuCl (1) и критического радиуса (2) во время нуклеации при охлаждении раствора с  $\tau = 9$  min. Стрелкой отмечено начало роста частиц для распределения D2 (25 min).

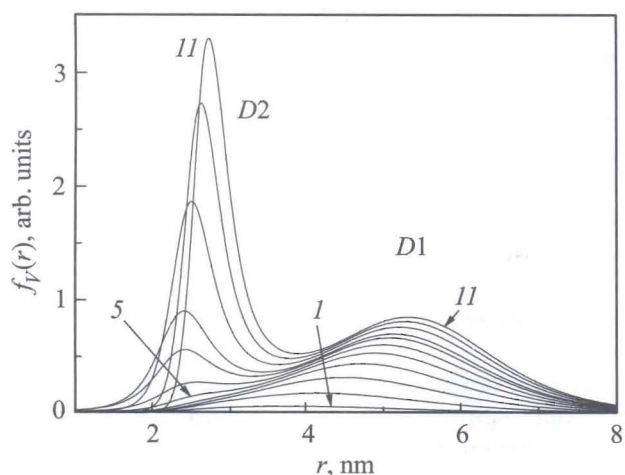


Рис. 7. Расчетное распределение по радиусам частиц объема фазы CuCl при охлаждении образца от 700 до 500°C (кривые 1–11) в условиях образования непрерывного распределения. Вторая модель раствора,  $\tau = 12$  min.

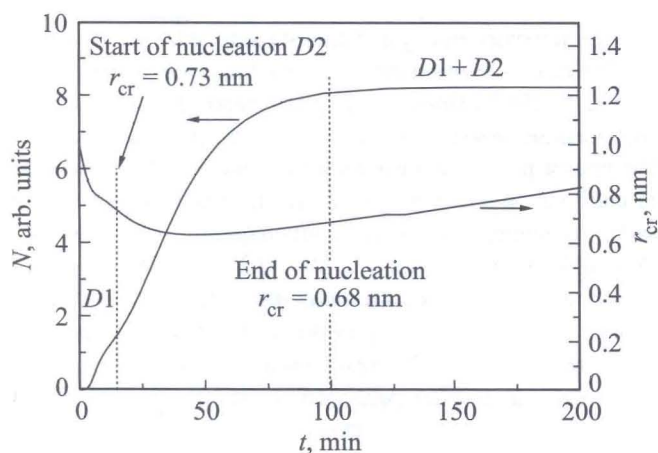


Рис. 8. Изменение концентрации кластеров CuCl и критического радиуса во время нуклеации при охлаждении раствора для второй модели,  $\tau = 12$  min. Отмечено начало роста частиц для распределения D2 и конец образования новых зародышей.

в 2000 раз. Для второй модели условное пересыщение увеличивается от 2.2 до 9.0, а коэффициент диффузии уменьшается в 1300 раз при одинаковых значениях для 700°C.

На рис. 7 показана кинетика образования распределения наночастиц CuCl для второй модели при охлаждении по закону (1) с  $\tau = 12$  min. В этом случае образуются распределения с близкими средними радиусами (практически непрерывное распределение по радиусам частиц фазы CuCl). До кривой 5 в распределении  $f_v(r)$  второй пик отсутствует, оно просто имеет длинный „хвост“ в сторону больших радиусов. За первые 3 min охлаждения от 700 до 665°C образуется распределение D1 частиц CuCl со средним радиусом 4 nm (кривая 1). Затем частицы в распределении D1 быстро

растут в размерах. Образование новых зародышей в этой модели не прекращается, оно только замедляется. После 11 min при 602°C начинает формироваться второй пик распределения наночастиц CuCl (кривая 5) со средним радиусом 2.5 nm. Далее быстро растет число частиц в распределении D2 (кривые 5–11) при незначительном росте среднего радиуса (до 2.9 nm).

На рис. 8 показана кинетика изменения концентрации кластеров  $N$  и критического радиуса  $r_{cr}$  при охлаждении раствора для этого случая. Образование зародышей в распределении D1 не успевает закончиться, как на 15-й минуте начинается ускоренный рост новых зародышей в распределении D2 (отсутствует плато на начальном участке кривой  $N(r)$ ). При этом критический радиус  $r_{cr} = 0.73$  nm.

В этой модели критический радиус монотонно убывает до 50-й минуты охлаждения (температура 520°C), а затем растет. Образование новых зародышей (рост концентрации наночастиц) прекращается на 100-й минуте при температуре 505°C.

#### 4. Заключение

В работах [10,11] изучена нуклеация в условиях скачка температур. При положительном скачке температуры наблюдается частичное растворение наночастиц новой фазы при ускоренном росте оставшихся частиц. При отрицательном скачке температуры возможно образование двойного распределения частиц новой фазы с существенно разными средними радиусами. Оба эти явления обусловлены изменением пересыщения и критического радиуса при скачке температуры нуклеации.

В реальных условиях охлаждение деталей или заготовок происходит непрерывно с большей или меньшей скоростью. В настоящей работе на примере модельного твердого раствора показано, что в зависимости от характеристик твердого раствора и кривой охлаждения могут формироваться различные распределения частиц новой фазы: одинарное распределение; два неперекрывающихся распределения с разным средним радиусом частиц; сильно перекрывающееся двойное распределение. Замедление охлаждения твердых растворов увеличивает средний радиус распределения больших наночастиц и слабо влияет на средний радиус распределения малых наночастиц, лишь уменьшая их концентрацию. С помощью численного моделирования показано, как изменение критического радиуса в процессе неизотермической нуклеации влияет на скорость образования новых зародышей и форму двойного распределения. Характер формируемых распределений определяется не только скоростью охлаждения, но и зависимостью коэффициента диффузии и пересыщения от температуры.

Результаты цикла публикаций, включающего настоящую работу и [10,11], позволяют лучше понять процессы, происходящие при отжиге и закалке слабо легированных материалов.

## Список литературы

- [1] М. Фолмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 300 с.
- [2] V.V. Slezov. Kinetics of first-order phase transitions. Wiley—Blackwell, Hardbak (2009). 429 p.
- [3] A.S. Abuzov, J.W.P. Schmelzer, A.A. Kovalchuk, V.V. Slezov. J. Non-Cryst. Solids **356**, 2915 (2010).
- [4] J. Schmelzer, U. Lembke, R. Kranold. J. Chem. Phys. **113**, 1268 (2000).
- [5] M. Haselhoff, H.-J. Weber. Phys. Rev. B **58**, 5052 (1998).
- [6] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 310 (1999).
- [7] П.М. Валов, В.И. Лейман. Опт. и спектр. **103**, 603 (2007).
- [8] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **51**, 1607 (2009).
- [9] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева. ФТТ **53**, 446 (2011).
- [10] В.И. Лейман, П.М. Валов, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков. ФТТ **55**, 1161 (2013).
- [11] В.И. Лейман, П.М. Валов, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков. ФТТ **55**, 1167 (2013).
- [12] M. Cardona. Phys. Rev. **129**, 69 (1963).
- [13] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плюхин, Ал.Л. Эфрос. ЖЭТФ **88**, 4, 1490 (1985).