

ISSN 2223-4586

НАНО

4

ИНЖЕНЕРИЯ

2011

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



П.М. Валов, В.И. Лейман, О.Ю. Деркачева, В.М. Максимов, Е.С. Марков, А.О. Виноградов

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров)

E-mail: leiman@inbox.ru

Управление образованием наночастиц новой фазы в твердом растворе методом двойного отжига*

На примере образования нанокристаллов CuCl в стекле методом оптической спектроскопии изучены процессы образования и распада новой фазы в твердом растворе при двойном отжиге. Определены критический радиус частиц новой фазы и его зависимость от температуры. Применена новая модель расчета кинетики нуклеации в твердом растворе. Получены расчетные зависимости всех параметров процесса нуклеации CuCl в стекле от времени отжига. Получена сходимость расчетных и экспериментальных зависимостей кинетики изменения среднего радиуса и концентрация частиц CuCl при двойном отжиге.

Ключевые слова: твердый раствор, нуклеация, нанорасплав, нанокристалл, критический и средний радиус, спектры поглощения, докритический зародыш, растворение наночастиц.

By optical spectroscopy the formation and decay of a new phase in solid solution under double annealing were studied on the example of forming the CuCl nanocrystals in glass. Critical radius of the new phase particles and its temperature dependence were determined. New model to calculate the nucleation kinetics in solid solution was applied. The time dependences of all parameters from calculation of nucleation kinetics under double annealing were resulted. There was obtained a compliance of the calculated and experimental dependences of kinetics of changing the average radius and CuCl particles concentration under double-annealing.

Keywords: solid solution, nucleation, nanomelt, nanocrystal, critical and average radius, absorption spectra, subcritical nucleus, dissolution of nanoparticles.

Введение

Обычно процесс образования новой фазы проводят путем отжига при постоянной температуре. При низкой температуре образуется много мелких кластеров и для их роста требуется значительное время из-за малого коэффициента диффузии. При высоких температурах можно получить кластеры больших размеров, но их концентрация невелика.

Двойной отжиг при разных температурах позволяет значительно расширить возможности управления процессами нуклеации в твердом растворе.

Работа посвящена экспериментальному исследованию нуклеации при двойном отжиге, расчету таких процессов и сравнению результатов расчета с экспериментом.

Процессы роста и растворения зародышей новой фазы в твердых растворах определяются критическим радиусом r_c частиц (кластеров), зависящим от температуры T и пересыщения раствора $S = c/c_\infty$

*Работа выполнена в рамках программы РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 гг.)», № 2.1.1/13286.

(c и c_{∞} — соответственно концентрация молекул растворенного вещества и молекул насыщенного пара новой фазы над плоской поверхностью):

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

где σ — коэффициент поверхностного натяжения частицы новой фазы; ω — объем, приходящийся на одну молекулу в частице; k_B — постоянная Больцмана.

В процессе нуклеации r_c непрерывно изменяется вследствие изменения c . Особенно сильно r_c зависит от температуры вследствие экспоненциальной зависимости $c_{\infty}(T)$. При изменении температуры от T_0 до T_1 из уравнения Клапейрона—Клаузиуса имеем

$$c_{\infty 1}(T_1) = c_{\infty 0}(T_0) \frac{T_0}{T_1} \exp\left[\frac{L}{R_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right], \quad (2)$$

где $c_{\infty 0}$ и $c_{\infty 1}$ — концентрация насыщенного пара при T_0 и T_1 соответственно; R_0 — газовая постоянная; L — мольная теплота испарения.

Считаем L константой для выбранного интервала температур. Оценка значения r_c не всегда возможна даже вначале процесса нуклеации, так как полный набор параметров в выражении (1), как правило, неизвестен.

Независимая экспериментальная оценка критического радиуса, который определяет скорость образования закритических кластеров новой фазы, важна для теории нуклеации в твердом растворе и для его использования в нанотехнологии. Знание критического радиуса и его зависимости от времени нуклеации позволяет управлять процессом нуклеации, его важными кинетическими параметрами: средним радиусом и концентрацией наночастиц. В работе [1] был предложен способ создания зародышей новой фазы и наблюдения их распада методом оптического поглощения.

Пусть в образце твердого раствора за время первого отжига при $T = T_0$ создано распределение кластеров новой фазы с некоторым средним радиусом R . При повышении температуры от T_0 до T_1 пересыщение S скачком уменьшится вследствие скачкообразного роста c_{∞} в соответствии с выражением (2). Уменьшение пересыщения S сопровождается ростом критического радиуса до r_{c1} , соответствующего новой температуре. Тогда кластеры радиусами $r < r_{c1}$ становятся докритическими и будут растворяться, а кластеры радиусами $r > r_{c1}$ продолжат расти в процессе второго отжига при T_1 . При этом скорость роста новой фазы может возрасти в несколько раз за счет роста коэффициента диффузии. С другой стороны, по кинетике растворения начальных зародышей после скачка температуры до T_1 можно оценить r_{c1} для этой температуры и концентрации.

Полученные экспериментальные данные о критическом радиусе, кинетике роста частиц CuCl и их распределении по размерам позволили смоделиро-

вать в соответствии с работой [2] процесс нуклеации при двойном отжиге. В результате были получены расчетные зависимости критического радиуса частиц CuCl, концентрации мономеров и других параметров нуклеации от времени при T_1 .

Проведение экспериментальных исследований

Объектом исследования являлся твердый раствор галогенида меди в стеклянной матрице, прозрачной в области собственного поглощения кристаллов CuCl. Концентрацию частиц CuCl (кластеров) и средний радиус определяли по спектрам поглощения при температуре 20 °С. Начальная температура отжига образцов $T_0 = 500$ °С, время отжига — 3 ч. Температуры T_1 второго отжига были 650, 600 и 550 °С. Время второго отжига изменяли от 10 с до 60 мин.

На рис. 1 представлены спектры поглощения исходного образца стекла (см. рис. 1, кривая 0), начальных нанокристаллов (НК) CuCl, полученных за время первого отжига (см. рис. 1, кривая 1), и поглощения НК CuCl после второго отжига при 650 °С в течение 40 мин (см. рис. 1, кривая 2). Там же приведено разложение спектра фундаментального поглощения НК CuCl на экситонную и зона-зонную полосы поглощения [3].

Из разложения экспериментальных спектров поглощения НК CuCl определяли энергию E_{ex} для $Z_{1,2}$ -экситона и коэффициент поглощения K_{bb} зона-зонных переходов.

По энергии E_{ex} определяли средний радиус R НК CuCl (Валов П.М., Лейман В.И. ФТТ, 1999). Затем строили кинетические кривые нарастания K_{bb} , увеличения R и изменения концентрации N НК CuCl. Коэффициент K_{bb} пропорционален концентрации выделившейся фазы CuCl. Концентрацию N частиц CuCl вычисляли из отношения K_{bb} к поглощению объемного кристалла (10^5 см^{-1})

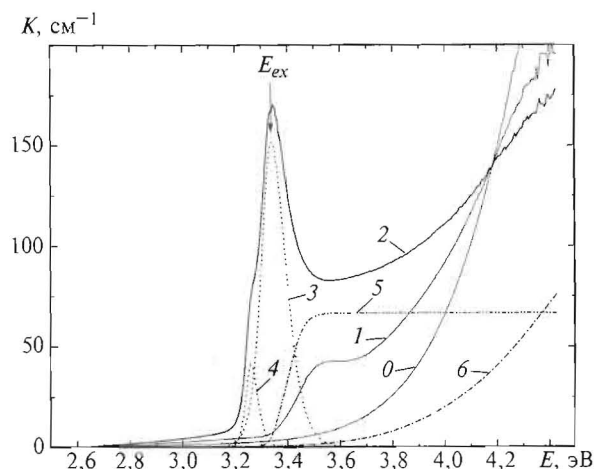


Рис. 1. Зависимости коэффициента поглощения K от энергии фотонов E . Спектры поглощения:

0 — исходного образца; 1 — начальных зародышей CuCl после отжига при 500 °С, 3 ч; 2 — нанокристаллов CuCl после отжига при 600 °С, 40 мин; 3 — $Z_{1,2}$ -экситона; 4 — Z_3 -экситона; 5 — зона-зонного; 6 — остаточных ионов меди в стекле

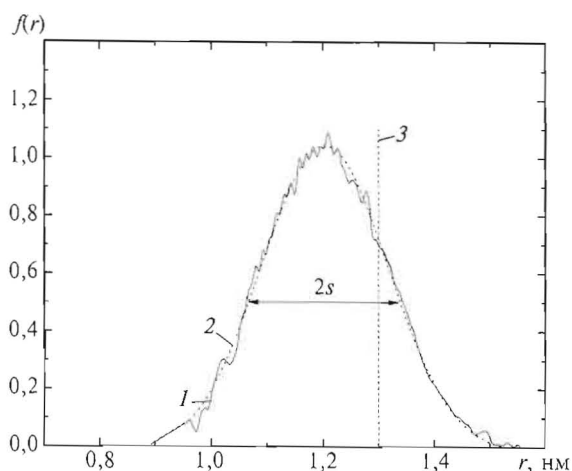


Рис. 2. Распределение по радиусу начальных зародышей CuCl: 1 — экспериментальная кривая; 2 — распределение Гаусса; 3 — положение критического радиуса после скачка температуры до 650 °С

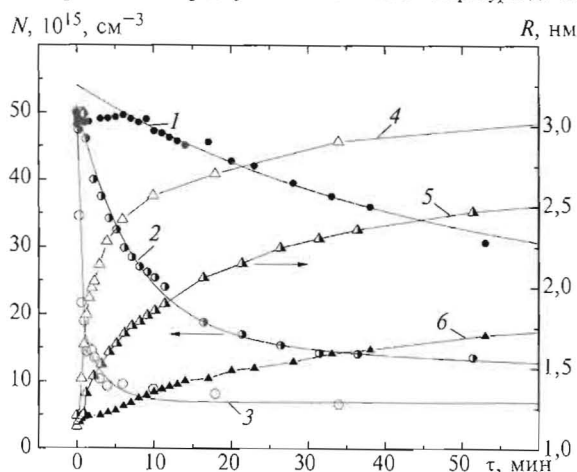


Рис. 3. Зависимости концентрации (1–3) и среднего радиуса (4–6) от времени нуклеации при температурах: 1, 6 — 550 °С; 2, 5 — 600 °С; 3, 4 — 650 °С

(Cordona M. Phys. Rev., 1963) и затем к среднему объему частиц $4\pi R^3/3$. Распределение НК по радиусам определяли методом экситонно-термического анализа кинетики плавления НК CuCl [4].

На рис. 2 приведено начальное распределение $f(r)$ по радиусам НК CuCl, полученное после первого отжига при 500 °С. Средний радиус $R = 1,2$ нм, полуширина $2s = 0,3$ нм. На графике указано положение критического радиуса r_{cl} сразу после скачка температуры до 650 °С. Распределение имеет форму кривой Гаусса с максимумом при $r_m = 1,2$ нм и полушириной 0,3 нм.

На рис. 3 приведены зависимости среднего радиуса R и концентрации N частиц CuCl от времени второго отжига после скачка температуры до 550, 600 и 650 °С. При скачке температуры от 500 до 650 °С в этом образце в десятки раз возрастает начальная скорость роста радиуса R . За 2 мин R увеличивается в два раза. Затем через 10...20 мин рост радиуса замедляется. Однако растут не все начальные кластеры CuCl.

Согласно рис. 3 при 650 °С за 5 мин растворяется 80 % начальных кластеров. Следовательно, с учетом их распределения (см. рис. 2), при 650 °С критический радиус $r_{cl} = 1,3$ нм, так как при этом отсекается 80 % от общей площади под $f(r)$ (см. рис. 2). Растворение кластеров происходит экспоненциально, вначале с $\tau_1 = 0,26$ мин затем уже медленно с $\tau_2 = 2,9$ мин.

Быстрое растворение начальных зародышей при 650 °С приводит за первую минуту к снижению общего количества фазы CuCl на 10 %. Затем наблюдается рост количества фазы CuCl вследствие роста нерастворившихся зародышей.

При 600 и 550 °С растворение начальных кластеров CuCl происходит также экспоненциально с $\tau_1 = 7,4$ мин и $\tau_1 = 39,4$ мин соответственно (см. рис. 3). В этом случае резкого изменения τ в процессе нуклеации не наблюдается, поэтому r_c определить затруднительно. Из рис. 3 видно, что, меняя температуру и время второго отжига, можно существенным образом влиять на средний радиус наночастиц и их концентрацию.

Проведение математического моделирования

Ранее была разработана модель расчета нуклеации в твердых растворах и произведен расчет нуклеации при 500 °С применительно к твердому раствору CuCl в стекле [2]. В данной работе состав стекла и параметры раствора были те же. Эта модель расчета была применена для случая скачка температуры при нуклеации.

При расчетах использовали объединенное уравнение для функции распределения по числу частиц в кластере и по радиусам частиц. Для частиц радиусом меньше 0,94 нм решается уравнение для функции распределения по числу молекул, а для больших радиусов — уравнение для функции распределения по радиусам. Оба решения объединяются при 0,94 нм. Для расчета функции распределения по числу частиц использовали стандартную кинетическую зависимость (см. уравнение (6) в работе [2]), а для расчета функции распределения по радиусам — выведенное в работе [2] уравнение (16).

Использовали стандартную модель среднего поля, в которой концентрация мономеров принимается постоянной по всему объему и определяется из условия сохранения полного числа молекул CuCl. Локальные изменения концентрации мономеров учитывали только вблизи поверхности частиц, так как они определяют вероятность захвата молекулы кластером.

Для определения концентрации мономеров у поверхности наночастицы использовали асимптотическое решение уравнения диффузии в сферу. Диффузионное изменение концентрации мономеров вблизи поверхности частиц происходит только в том случае, если для частиц данного размера наблюдается систематическое изменение радиуса за счет сноса в пространстве размеров. Для докритических частиц

на первой стадии имеется как уменьшение радиусов за счет сноса, так и рост радиусов за счет диффузии в пространстве размеров. При этом эти процессы имеют почти одинаковую вероятность, с некоторым преобладанием диффузионного роста. В этом случае естественно принять концентрацию у поверхности таких частиц равной средней концентрации мономеров, т. е. использовать кинетический режим. Это не относится ко второй стадии отжига.

Вначале рассчитывали распределение частиц, получаемое при 500 °С за 3 ч, а также доля мономеров и значения пересыщения и критического радиуса для данного момента [2]. Затем по формулам (2) и (1) рассчитывали новые значения пересыщения и критического радиуса для температур второго отжига 650 и 550 °С и продолжали решать кинетическое уравнение при новых параметрах. Расчетные значения r_{c1} для времени 1 мин при 650 °С сравнивали с его экспериментальным значением. Молярную теплоту испарения подбирали из условия схождения с экспериментом. Так как коэффициент поверхностного натяжения в общем случае уменьшается с повышением температуры, то на второй стадии также подбирали его значение.

На рис. 4 показаны расчетные и экспериментальные данные изменения концентрации N при растворении начальных зародышей при 650 °С. Продемонстрировано хорошее схождение расчета и эксперимента на начальном участке кинетики растворения зародышей CuCl радиусом $r < r_{c1}$. Расчет роста среднего радиуса кластеров дает удовлетворительное схождение с экспериментом для начального участка, но далее эксперимент показывает более быстрый рост радиусов. При большем времени, наоборот, расчет дает более быстрый рост радиусов. Это связано, по-видимому, с расчетом концентрации у поверхности кластера и переходом от кинетического режима к диффузионному.

На рис. 5 приведены расчетные данные по изменению распределения по радиусам частиц CuCl по мере растворения начальных зародышей $r < r_{c1}$ и роста зародышей $r > r_{c1}$. Кривая 1 соответствует расчет-

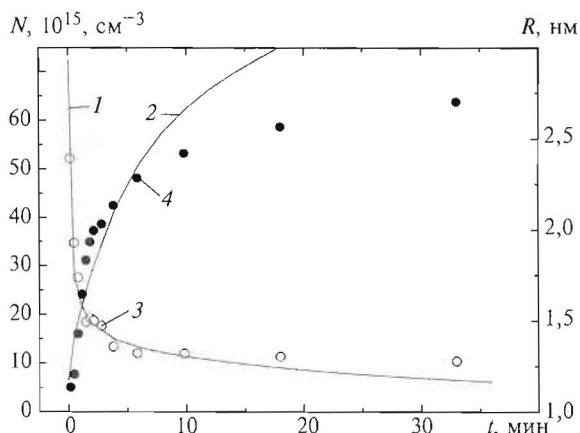


Рис. 4. Расчетные (1, 2) и экспериментальные (3, 4) зависимости концентрации (1, 3) и среднего радиуса (2, 4) от времени

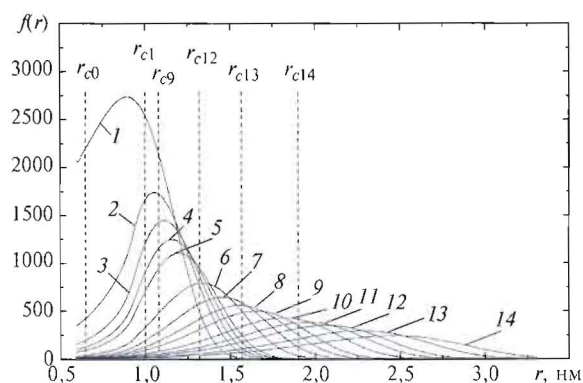


Рис. 5. Расчетные распределения частиц CuCl в процессе нуклеации при 600 °С и времени нуклеации, мин: 1 — начальное распределение; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 1,5; 5 — 2; 6 — 4; 7 — 6; 8 — 8; 9 — 10; 10 — 14; 11 — 16; 12 — 22; 13 — 32; 14 — 46. Критические радиусы r_{c1} , r_{c9} , r_{c12} , r_{c13} , r_{c14} соответствуют кривым 1, 9, 12, 13, 14, а $r_{c0} = 0,65$ нм при $T_0 = 500$ °С

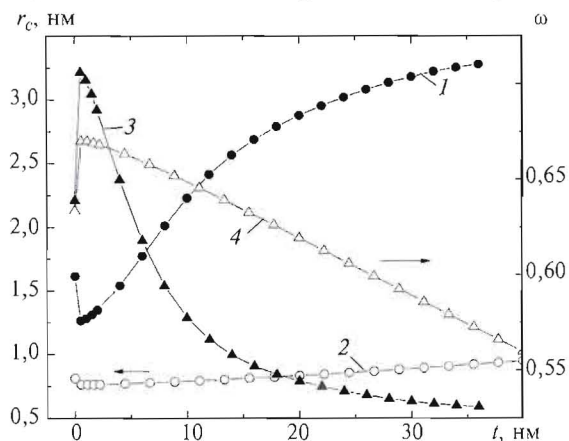


Рис. 6. Зависимости критического радиуса r_c (1, 2) и концентрации мономеров ω (3, 4) от времени нуклеации при температуре: 1, 3 — 650 °С; 2, 4 — 550 °С

ному распределению начальных зародышей CuCl, полученных при нуклеации при 500 °С за 3 ч. Последующие кривые 2—14 показывают изменения в распределении по радиусам частиц CuCl и соответствующие изменения критического радиуса за 40 мин нуклеации при 600 °С.

Из расчетов также следует (рис. 6), что при скачке температуры от 500 до 650 °С критический радиус сначала делает скачок до $r_{c1} = 1,65$ нм (при 500 °С — $r_{c0} = 0,65$ нм), а затем, как и показывает эксперимент, резко уменьшается до 1,3 нм. Далее критический радиус растет по мере уменьшения пересыщения при нуклеации. Виден также вначале резкий скачок увеличения количества свободных мономеров вследствие быстрого испарения зародышей CuCl $r < r_{c1}$.

При скачке температуры от 500 до 550 °С наблюдается аналогичный скачок r_c до 0,80 нм, а после — уменьшение до 0,75 нм, наблюдается его медленный рост. Количество мономеров также сначала скачком увеличивается, а затем медленно падает в процессе продолжения нуклеации при 550 °С.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОИНЖЕНЕРИИ

Проделанные расчеты r_c и кинетики нуклеации хорошо согласуются с экспериментом при следующих параметрах: при 500 °С условное начальное пересыщение (весь CuCl в мономерах) $S_0 = 5,4$; коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = 0,092$ и 0,085 при 500 и 650 °С соответственно; мольная теплота испарения молекул CuCl из нанорасплава в данном стекле $L = 41$ кДж/моль.

Заключение

Предложен и реализован способ управления образованием новой фазы в твердых растворах. Данный способ позволяет управлять концентрацией и средним радиусом наночастиц. Представлен метод определения критического радиуса r_c при нуклеации в твердом растворе с предварительно созданными зародышами новой фазы. Найдено изменение значения r_c для твердого раствора CuCl в стекле для момента скачка температуры и его изменение в процессе при втором отжиге.

Представлена модель расчета процесса нуклеации при двойном отжиге. Расчетная зависимость r_c от времени второго отжига получена в результате полного расчета кинетики нуклеации с учетом известного начального распределения частиц CuCl по размерам и экспериментального значения r_c в начале второго отжига. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей от времени для среднего радиуса и концентрации частиц CuCl в условиях усложненной нуклеации — двойного от-

жига твердого раствора. Получено хорошее согласие расчета и эксперимента, что свидетельствует об эффективности используемой модели кинетики нуклеации [2].

Проведение предварительных расчетов нуклеации и сравнение полученных результатов с экспериментом позволяет определить характеристики твердого раствора и значительно сократить время поиска оптимального режима нуклеации для получения требуемого распределения наночастиц.

В данной работе в качестве твердого раствора использовали фотохромное стекло, но основные закономерности и методика расчета носят общий характер и применимы к большинству твердых растворов.

Комплекс данных по управлению нуклеацией в твердых растворах методом двойного отжига может быть полезным для современной наноинженерии.

Библиографический список

1. **Валов П.М., Лейман В.И.** и др. Создание и распад докритических зародышей в твердом растворе // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. Вып. 11. С. 656—658.
2. **Валов П.М., Лейман В.И.** и др. Кинетика нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле. Расчет и сравнение с экспериментом // ФТТ. 2011. Т. 53. № 3. С. 446—451.
3. **Валов П.М., Лейман В.И.** Экситонное поглощение на начальных стадиях образования CuCl в стекле // Опт. и спектр. 2007. Т. 103. № 4. С. 603—608.
4. **Валов П.М., Лейман В.И.** Распределение по размерам наночастиц CuCl в стекле на различных стадиях нуклеации // ФТТ. 2009. Т. 51. № 8. С. 1607—1612.