

Стадия формирования и рост зародышей фазы CuCl в стекле

© П.М. Валов, В.И. Лейман

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

E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 февраля 2005 г.)

Образование в стекле фазы CuCl начинается спустя некоторое время после „включения пересыщения“. С ростом температуры наблюдается уменьшение периода нестационарности (стадия формирования критических зародышей) и переход кинетики роста фазы CuCl от первой ко второй стадии. Наблюдаемые закономерности кинетики роста фазы CuCl согласуются с классической теорией образования новой фазы Зельдовича–Френкеля. Время задержки определяется радиусом критического зародыша — нанорасплава CuCl — и коэффициентом диффузии лимитирующего компонента — ионов Cu⁺. Радиус критического зародыша составляет около 1 nm и в широком интервале температур остается неизменным. Энергия активации процесса роста фазы CuCl не меняется при переходе от стадии формирования критических зародышей к первой и затем ко второй стадии.

Авторы выражают благодарность Совету по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ-2223.2003.02).

1. Введение

Как следует из одного из последних обзоров [1], теоретические модели зарождения новой фазы весьма разнообразны. В связи с этим большое значение приобретают экспериментальные исследования, которые позволяют получать данные для выбора и уточнения теоретических моделей.

Одним из важных вопросов образования новой фазы является изучение нестационарной стадии и определение времени инкубации (задержки) начала интенсивного роста новой фазы. После классических работ Зельдовича [2] и Френкеля [3] продолжают интенсивные теоретические исследования нестационарной стадии образования новой фазы (см., например, работы [4–8] и ссылки в них). Приведены результаты исследований нестационарных процессов зарождения кластеров AgCl в стекле [6], электропроводности в переохлажденных расплавах [7], зарождения кристаллов на поверхности [8] и в объеме стекла [9], а также электропроводящего слоя оксида меди на поверхности различных стекол [10,11]. В большинстве работ — как экспериментальных, так и теоретических — мало или совсем не изучена роль температуры и размера критического зародыша в кинетике роста новой фазы.

Настоящая работа посвящена исследованию начальных стадий образования новой фазы в твердом растворе компонентов фазы CuCl в стеклах, где процесс формирования новой фазы лимитируется диффузией одного компонента — ионов Cu⁺ [12]. В широком интервале температур экспериментально исследованы кинетика образования фазы и рост размеров частиц CuCl. Показано хорошее согласие результатов эксперимента с классической теорией образования новой фазы Зельдовича–Френкеля.

2. Кинетика роста фазы CuCl в стекле на начальной стадии

В стекле с добавками NaCl (1.5 wt.%) и CuO (0.7 wt.%) при нагреве до 500°C и выше образуются зародыши новой фазы — нанорасплав (НР), в состав которого входят компоненты CuCl, и, возможно, некоторое количество NaCl [12,13]. При охлаждении образца прекращается рост новой фазы, затем из-за разности коэффициентов теплового расширения сначала эвтектический расплав новой фазы отделяется от стекла, затем происходит его кристаллизация с разделением на нанокристаллы (НК) CuCl и NaCl [13]. (Из данных справочника [14] следует, что выше 500°C коэффициент теплового расширения расплава CuCl и NaCl составляет около $100 \cdot 10^{-6}$, в то время как для стекла этот коэффициент много меньше — около $6 \cdot 10^{-6}$).

Образование кристаллической фазы CuCl сопровождается появлением оптического поглощения в области прозрачности стеклянной матрицы. В спектре оптического поглощения исходного образца стекла имеет место бесструктурный спад в области длин волн от 300 до 370 nm, связанный с распределенными в стекле ионами меди Cu⁺. После выдержки образца при 500°C или выше сначала происходит рост поглощения во всей отмеченной области спектра. По мере увеличения времени выдержки начинает проявляться основная полоса поглощения Z_{1,2}-экситона НК CuCl с максимумом в области длин волн 350–370 nm. По величине поглощения в максимуме полосы определялось количество выделившейся кристаллической фазы CuCl в стекле, что соответствует количеству молекул CuCl в НР зародыша новой фазы. По энергетическому положению максимума поглощения Z_{1,2}-экситона определялся средний радиус НК CuCl.

Необходимо отметить, что радиус зародыша при росте новой фазы (нанорасплава) за счет присутствия некоторой доли NaCl (согласно [13], до 30%) может быть несколько больше, чем полученный экспериментально радиус НК CuCl.

Для исследования кинетики роста фазы CuCl были изготовлены три образца (толщиной 0.65, 0.64 и 0.63 mm) из исходного нетермообработанного стекла. Каждый образец стекла ступенчато прогревался при одной из трех температур (500, 615 и 707°C). После выдержки при указанной температуре образец быстро вынимался из печи, производилось измерение (при 300 K) спектра поглощения в области длин волн 310–400 nm. Затем образец опять на некоторое время помещался в область печи с той же температурой и после выдержки вынимался для очередного измерения поглощения.

В качестве примера на рис. 1 показаны изменения, происходящие в спектрах поглощения НК CuCl в стекле по мере возрастания общего времени выдержки образца в печи с температурой 500°C. Кривая 0 представляет спектр поглощения ионов Cu⁺, распределенных в исходном стекле. После термообработки в течение 4 h при 500°C в спектре поглощения (кривая 1), измеряемого в единицах оптической плотности $\alpha(E) = \lg(I_0/I)$ (I_0 — интенсивность света, падающего на образец, I — интенсивность света, прошедшего через образец), наблюдается рост поглощения $Z_{1,2}$ -экситона и края зона-зонного поглощения НК CuCl.

Увеличение времени термообработки приводит к росту зона-зонного поглощения и более четкому выделению полосы поглощения $Z_{1,2}$ -экситона. Энергетическое положение E_{ex} для $Z_{1,2}$ -экситона определялось по второй производной (см. штрихи у соответствующих кривых на рис. 1). В первом приближении можно считать величину поглощения в области максимума полосы поглощения пропорциональной общему количеству выделившейся

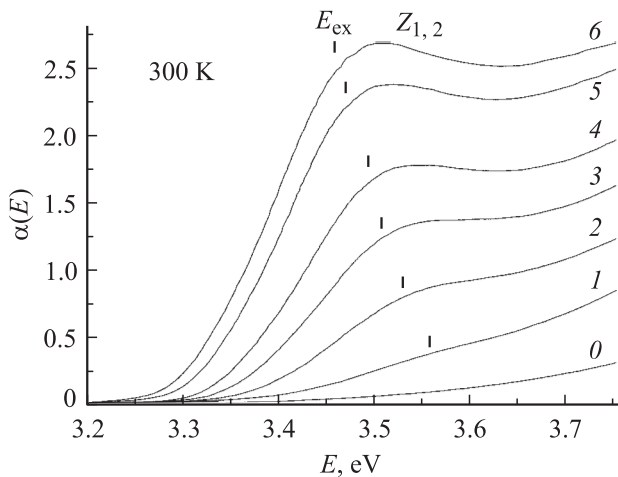


Рис. 1. Спектры поглощения НК CuCl в образце стекла после термообработки при 500°C. Время термообработки $t = 0$ (0), 4.0 (1), 5.8 (2), 7.7 (3), 9.5 (4), 11.3 (5), 13.2 h (6). Толщина образца 0.63 mm.

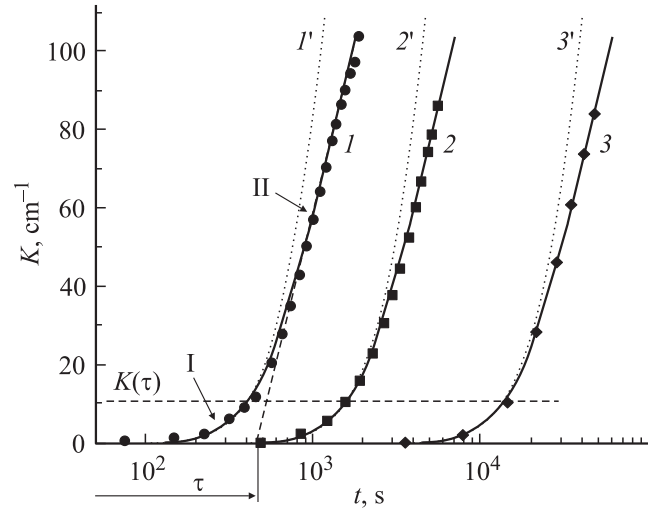


Рис. 2. Кинетика нарастания поглощения в максимуме полосы $Z_{1,2}$ -экситона НК CuCl при температуре термообработки стекла 707 (1), 615 (2), 500°C (3). Точки — эксперимент. Кривые 1'–3' рассчитаны по формуле (7), сплошные кривые 1–3 — учет уменьшения пересыщения (10). I — переходная область, II — область с установившейся скоростью роста новой фазы. $K(\tau)$ — количество фазы CuCl, выделившееся за время τ .

фазы CuCl в стекле. Аналогичные изменения в спектрах поглощения НК CuCl наблюдались при термообработке стекла при 615 и 707°C.

На рис. 2 точками показаны экспериментальные данные, полученные в случае роста коэффициента поглощения в области максимума полосы $Z_{1,2}$ -экситона, в зависимости от времени выдержки при трех температурах. Нарастание во времени коэффициента поглощения $K(t) = \ln(I_0/I)/d$ (d — толщина образца стекла) представлено в полулогарифмических координатах.

В кинетике роста кристаллической фазы CuCl можно выделить две области. Область задержки I и прямолинейный участок с установившейся скоростью роста $K(t)$ (область II). По пересечению продолжения кривых $K(t)$ на прямолинейном участке с осью абсцисс определяется величина времени задержки τ . При температуре 500°C время τ составляет более 4 h, а при 615°C — 0.5 h, а при 707°C — 7.7 min. Наклон кривых на участке II практически одинаков при всех температурах образования фазы CuCl.

3. Изменение размеров фазы CuCl в процессе роста

По мере увеличения содержания кристаллической фазы CuCl в спектрах наблюдается энергетический сдвиг максимума полосы $Z_{1,2}$ -экситона в длинноволновую сторону (рис. 1), связанный с ростом среднего радиуса НК CuCl. Этот сдвиг определяется эффектом размерного

квантования энергетических состояний экситонов [15]

$$E_{\text{ex}} = E_{\infty} + 0.67 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}, \quad (1)$$

где E_{∞} — положение экситонного уровня при радиусе $a = \infty$, m — эффективная масса экситона.

Размерный сдвиг E_{ex} для $Z_{1,2}$ -экситона в НК CuCl для случая комнатных температур показан на рис. 3. Данные, представленные на рис. 3, были получены из анализа экспериментальных данных [16,17] по размерному изменению температуры плавления НК CuCl. Экстраполяция данных рис. 3 позволяет определить параметры в соотношении (1), определяющие величину размерного сдвига энергии экситонов в НК CuCl при 300 К. Для $Z_{1,2}$ -экситона $E_{\infty} = 3.353$ eV, что соответствует положению экситонного уровня при 300 К для объемного образца ($a = \infty$); эффективная масса $m = 1.07m_0$ (m_0 — масса электрона). Для Z_3 -экситона (см. [15]) соответствующие значения составляют $E_{\infty} = 3.274$ eV и $m = 1.5m_0$. Найденные значения эффективных масс и энергии экситонных состояний в НК CuCl отличаются от полученных в работе [15] при температуре 4 К. Скорее всего, увеличение E_{∞} — результат теплового расширения кристаллической решетки НК CuCl при нагреве до 300 К [18].

Найденные параметры размерного квантования для положения энергии $Z_{1,2}$ -экситона были использованы для определения изменений среднего радиуса зародышей НК CuCl по сдвигу максимума спектров экситонного поглощения в процессе роста фазы CuCl. Данные по изменению размеров НК при разных температурах роста представлены на рис. 4.

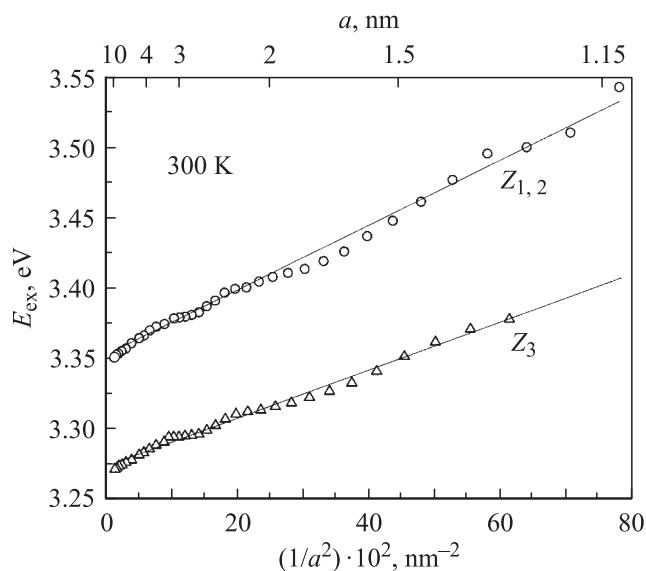


Рис. 3. Зависимость энергетического положения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов от величины обратного квадрата среднего радиуса НК CuCl.

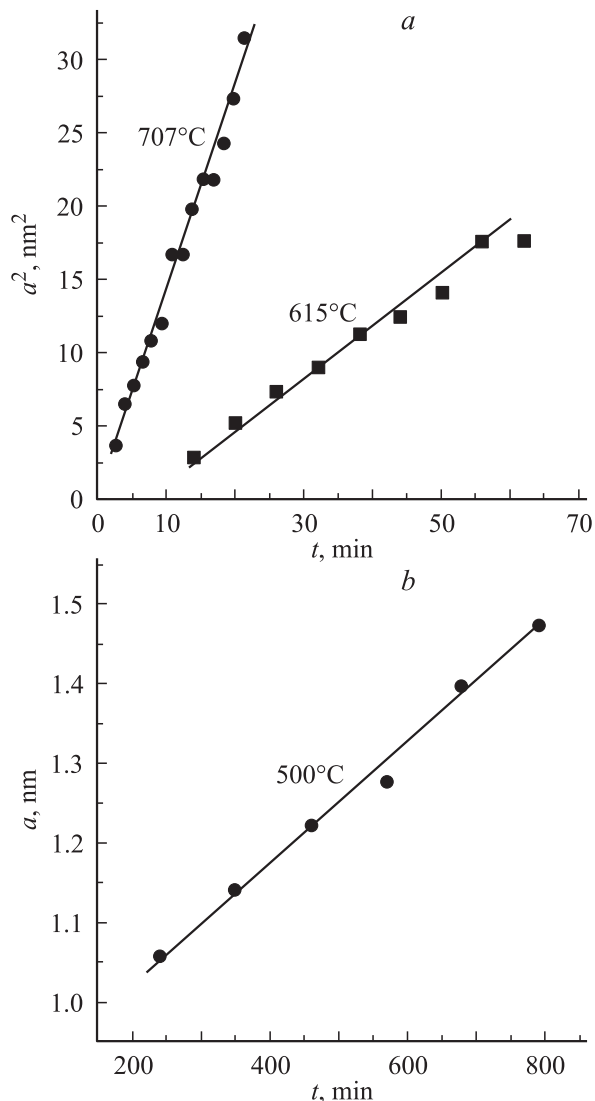


Рис. 4. Зависимость от времени роста квадрата среднего радиуса (a) и радиуса (b) НК CuCl в стекле.

4. Обсуждение результатов

Радиус НК CuCl в начале кривой, приведенной на рис. 4, b, составляет чуть больше 1 nm. Это означает, что в стекле критический радиус НК CuCl не превышает этого размера. Необходимо отметить, что размер критического кристаллического зародыша CuCl в собственном расплаве составляет 12 nm [17]. С другой стороны, НК CuCl размером менее 1.3 nm со свободной поверхностью кристаллизуется без переохлаждения, что связано с отсутствием работы на образование кристаллической поверхности [17] (т.е. у частиц CuCl такого размера со свободной поверхностью поверхностная энергия равна нулю).

Из данных рис. 4, a следует, что при 707°C средний объем зародышей фазы CuCl возрос в 6.13 раза. Общее количество фазы CuCl за это же время возросло

в 8.22 раза (см. зависимость I на рис. 2, седьмая точка которой соответствует первой точке на рис. 4, a). Превышение всего в 1.34 раза поглощения фазы CuCl над ростом объема зародышей, которое может быть обусловлено некоторым ростом силы осциллятора экситонного поглощения, позволяет предположить, что при 707°С условия роста новой фазы соответствуют второй стадии, когда происходит рост размера зародышей без существенного увеличения их числа.

Аналогичный анализ данных при температуре 615°С показал, что рост поглощения незначительно (в 1.24 раза) больше роста объема зародыша. Поэтому с учетом поправки на рост силы осциллятора поглощения можно считать, что и при 615°С имеет место вторая стадия роста фазы CuCl.

Иная ситуация складывается при 500°С. Размер частиц фазы CuCl за время наблюдения увеличивается незначительно (рис. 4, b) — всего в 1.4 раза. При этом поглощение возрастает в 7.78 раза (кривая 3 на рис. 2). Это значит, что число частиц возросло почти в 3 раза. Следовательно, при 500°С имеет место первая стадия образования фазы CuCl (рост числа зародышей при незначительном увеличении их размера).

Таким образом, при 500°С (кривая 3 на рис. 2) наблюдается первая стадия роста фазы CuCl в стекле. При повышении температуры до 615°С и выше при том же самом пересыщении (начало линейных участков) кинетика роста новой фазы переходит ко второй стадии. Возможно, это связано с увеличением коэффициента диффузии ионов Cu^+ и соответственно средней длины диффузионного пробега компонентов новой фазы.

Далее рассмотрим возможность интерпретации экспериментальных данных в рамках теории роста новой фазы, учитывающей период нестационарности [2,3], обусловленный стадией формирования критических зародышей. Нарастание $K(t)$ в области экситонной полосы поглощения НК CuCl пропорционально $N(t)$ — числу молекул CuCl, входящих в состав новой фазы, выделившейся в стекле за время t :

$$K(t) = \gamma N(t), \quad (2)$$

где γ — эффективная сила осциллятора оптического поглощения, приходящаяся на одну молекулу CuCl.

В соответствии с теорией образования зародышей (см. [2], § 6) $N(t)$ можно определить соотношением

$$N(t) = \int_0^t J_S \exp(-\tau/t') dt'. \quad (3)$$

Здесь J_S — стационарный диффузионный поток молекул CuCl, входящих во все образующиеся критические зародыши, описываемый соотношением Зельдовича–Френкеля

$$J_S = B(g_*) f_0(g_*) Z(g_*), \quad (4)$$

куда входят коэффициент диффузии в пространстве размеров $B(g_*)$, равновесное число молекул в критических

зародышах $f_0(g_*)$ и множитель Зельдовича $Z(g_*)$:

$$f_0(g_*) = C \exp\left(-\frac{\Phi(g_*)}{kT}\right),$$

$$Z(g_*) = \sqrt{-\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{\partial^2 \Phi(g)}{\partial g^2}\right)_*}, \quad (5)$$

C — концентрация лимитирующего компонента новой фазы в растворе (стекле), $\Phi(g)$ — минимальная работа, затраченная на образование зародыша новой фазы, g_* — число молекул в критическом зародыше, k — постоянная Больцмана, T — температура. Согласно [2], время τ определяется соотношением, в которое входят начальный a_1 и критический a_* радиусы зародыша, а также коэффициент диффузии $D = D_0 \exp(-\varepsilon/kT)$ (D_0 — предэкспоненциальный множитель, ε — энергия активации диффузии),

$$\tau = \frac{(a_* - a_1)^2}{4D}, \quad a \sim g^{1/3}. \quad (6)$$

При конденсации пара коэффициент $B(g_*)$ определяется давлением пара и температурой [3,4], а при кавитации — температурой и вязкостью жидкости [2]. В случае слабых растворов, согласно [19] (задача в § 100), $B(g_*)$ пропорционален D и C .

При подстановке (3) в (2) с учетом (4)–(6) получаем соотношение для начальной стадии зарождения фазы CuCl

$$K(t) = \gamma \int_0^t DC(t')^2 \exp\left(-\frac{\Phi(g_*)}{kT}\right) \sqrt{-\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial g^2}\right)_*} \times \exp\left(-\frac{(a_* - a_1)^2}{4Dt'}\right) dt'. \quad (7)$$

По мере расходования исходных компонентов фазы CuCl происходит уменьшение равновесной концентрации C . Считается [19,20], что в случае слабых растворов у закритических зародышей пересыщение около зародышей компенсируется из объема. Тогда изменение $C(t)$ можно представить как разность между C_0 (начальной концентрацией компонентов новой фазы) и числом молекул $N(t)$, входящих в уже образовавшиеся зародыши,

$$C(t) = (C_0 - N(t)). \quad (8)$$

При умножении на γ

$$\gamma C(t) = (\gamma C_0 - \gamma N(t)). \quad (9)$$

Произведение $\gamma C_0 = K_0$ представляет собой возможное поглощение при полном выпадении фазы CuCl. С учетом соотношений (2) и (9) можно заменить в (7)

$$\gamma C(t)^2 = (K_0 - K(t))^2 / \gamma. \quad (10)$$

С учетом (10) по соотношению (7) можно численным методом рассчитать поглощение $K(t + dt)$ в момент времени $t + dt$ при известном поглощении $K(t)$ в момент времени t .

Соотношение (7) без учета уменьшения пересыщения правильно описывает кинетику роста фазы при всех температурах на начальном участке I при $t \leq \tau$, т.е. на стадии формирования критических зародышей (кривые 1'–3' на рис. 2). Расчет производился при следующих параметрах: в показателе второй экспоненты в (7) $a_*^2/4D_0 = 0.9 \cdot 10^{-3}$ s (параметр a_1 в показателе экспоненты принят равным нулю, так как в начале эксперимента при всех температурах зародыши отсутствуют), энергия активации диффузии $\varepsilon = 1.10$ eV, величина $\Phi(g_*)$ составляет не более 0.05 eV. Остальные множители $\gamma D_0 C_0^2 \sqrt{-(\partial^2 \Phi / \partial g^2)_*} = 1.178 \cdot 10^5$ cm⁻¹.

В результате вычислений для τ получаются следующие значения: 460 s при 707°C, $1.8 \cdot 10^3$ s при 615°C и $15.54 \cdot 10^3$ s при 500°C, которые практически совпадают со значениями, найденными ранее из рис. 2 графическим методом.

На участке II подстановкой соотношения (10) в (7) можно учесть уменьшение $C(t)$ по мере расходования исходных компонентов фазы CuCl. Результат численных расчетов (сплошная кривая 3 на рис. 2) точно описывает экспериментальные данные для первой стадии роста фазы. При этом параметры $K_0 = 355$ cm⁻¹ и $D_0 \sqrt{-(\partial^2 \Phi / \partial g^2)_*} / \gamma = 0.885$ cm⁻¹. В процессе роста фазы CuCl при всех температурах пересыщение уменьшается одинаково (всего на 30%).

Хотя соотношение (4) для диффузионного потока J_S не может быть использовано при расчете $K(t)$ для температур 707 и 615°C (вторая стадия), совпадение расчетных кривых и экспериментальных данных (см. сплошные кривые 1, 2 на рис. 2) нам кажется не случайным. Это может быть обусловлено тем, что основной вклад в диффузионный поток на второй стадии вносят коэффициент диффузии D и величина пересыщения $C(t)$, а параметры, связанные с изменением $\Phi(g)$, влияют мало.

Расчеты показали, что $K(\tau)$ — количество фазы CuCl, выделившееся за время τ (время формирования критических зародышей), — при всех температурах одинаково и составляет 10.9 cm⁻¹ (горизонтальная штриховая прямая на рис. 2). При этом радиусы зародышей составляют 1.05, 1.67 и 1.84 nm при температурах 500, 615 и 707°C соответственно. Из этого следует, что при 615 и 707°C начинается усиленный рост первых зародышей из-за большой средней длины диффузионного смещения компонентов фазы CuCl.

Необходимо отметить, что неизменность множителя $a_*^2/4D_0$, определяющего характер изменения τ с температурой, может свидетельствовать о независимости от температуры размера критического зародыша, расталкивающего стекло при своем росте. В соответствии с классической теорией образования зародышей новой

фазы

$$a_* = \frac{2\sigma v'}{\mu - \mu'}, \quad (11)$$

где σ — удельная поверхностная энергия границы раздела критического зародыша и стекла, v' — средний объем молекул зародыша, μ и μ' — химические потенциалы разделенных компонентов новой фазы в стекле и их соединения в расплаве зародыша соответственно. Согласно (11), независимость a_* от температуры при образовании новой фазы может означать, что поверхностная энергия σ уменьшается с ростом температуры так же, как и знаменатель.

Согласно рис. 4, a , при температурах 707 и 615°C квадрат a растет линейно по времени. Полученные данные можно описать соотношением, определяющим рост фазы CuCl на второй стадии [20]. Для согласования с экспериментом в соотношении для изменения a на второй стадии, приведенное в [20], было введено некоторое время задержки τ_1

$$a^2(t) = 2Dv'C(t - \tau_1) + a_1^2, \quad (12)$$

где v' — молярный объем новой фазы.

При описании экспериментальных данных с помощью соотношения (12) для температур 707 и 615°C основные параметры одинаковы и равны $D_0 v' / C = 1.2 \cdot 10^4$ nm²/s, $a_1 = 1$ nm и $\varepsilon = 1.10$ eV. Различается только время задержки τ_1 : при 707°C параметр $\tau_1 = 40$ s, а при 615°C $\tau_1 = 600$ s.

При 500°C ситуация резко меняется. Размер кристаллической фазы CuCl растет значительно медленнее. Фактически при таком незначительном (1.5 раза) росте данные (рис. 4, b) можно представить линейной зависимостью от времени

$$a(t) = 1.27 \cdot 10^{-5}(t - \tau_1) + a_1. \quad (13)$$

Если принять $a_1 = 1$ nm, то время задержки $\tau_1 = 10.2 \cdot 10^3$ s. Если принять время задержки равным нулю, начальный радиус $a_1 = 0.87$ nm.

5. Заключение

Кинетика роста фазы CuCl в стекле на первой стадии с учетом уменьшения пересыщения полностью согласуется с классической теорией для нестационарного случая. Для роста фазы CuCl в стекле время задержки, необходимое для стадии формирования критических зародышей, может составлять от нескольких часов до нескольких минут. Время задержки определяется размером критического зародыша и коэффициентом диффузии компонентов новой фазы. Размер критического зародыша — нанорасплава CuCl — практически не зависит от температуры образования и не превышает 1 nm.

При одинаковом пересыщении кинетика роста фазы CuCl в стекле при повышении температуры переходит от первой стадии ко второй, что может свидетельствовать о значительном влиянии температурного

изменения средней длины диффузии компонентов новой фазы на кинетику роста. Кинетика роста количества фазы CuCl на первой и второй стадиях может описываться одним соотношением, учитывающим стадию формирования критических зародышей.

Список литературы

- [1] М.П. Анисимов. Успехи химии **72**, 7, 664 (2003).
- [2] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 11–12, 525 (1942).
- [3] Я.И. Френкель. Собрание избранных трудов. Изд. АН СССР, М. (1958). Т. 2. 600 с.
- [4] Z. Kozisek, K. Sato, P. Demo, A.M. Sveshnikov. J. Chem. Phys. **120**, 14, 6660 (2004).
- [5] V.A. Shneidman. J. Chem. Phys. **115**, 17, 8141 (2001).
- [6] J. Schmelzer, jr., U. Lembke, R. Kranold. J. Chem. Phys. **113**, 3, 1268 (2000).
- [7] P. Demo, A.M. Sveshnikov, K. Nitsch, M. Rodova, Z. Kozisek. Mater. Phys. Mech. **6**, 1, 43 (2003).
- [8] V. Filipovich, V. Fokin, N. Yuristin, A. Kalinina. Thermochim. Acta **280/281**, 205 (1996).
- [9] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **43**, 9, 1698 (2001).
- [10] О.С. Щавелев, В.Н. Полухин, В.И. Лейман, П.М. Валов, К.О. Щавелев. ФХС **22**, 5, 614 (1996).
- [11] О.С. Щавелев, В.Н. Полухин, В.И. Лейман, П.М. Валов, К.О. Щавелев. ФХС **22**, 6, 739 (1996).
- [12] В.В. Голубков, А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Цехомский. ФХС **7**, 4, 397 (1981).
- [13] В.В. Голубков, В.А. Цехомский. ФХС **12**, 2, 206 (1986).
- [14] Справочник по расплавленным солям. Химия, Л. (1971). Т. 1. 300 с.
- [15] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плюхин, Ал. Л. Эфрос. ЖЭТФ **88**, 4, 1490 (1985).
- [16] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 2, 310 (1999).
- [17] П.М. Валов, В.И. Лейман. Письма в ЖЭТФ **66**, 7, 481 (1997).
- [18] П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман, Т.А. Неговорова. ФТТ **36**, 6, 1743 (1994).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Физическая наука. Наука, М. (1979). 528 с.
- [20] В.И. Марченко. Письма в ЖЭТФ **64**, 1, 61 (1996).