

# Неизотермическая нуклеация в твердом растворе CuCl в стекле: образование двух распределений наночастиц новой фазы в твердом растворе при отрицательном скачке температуры нуклеации

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

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

E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Методом оптической спектроскопии и экситонно-термического анализа изучены процессы неизотермической нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле при отрицательном скачке температуры нуклеации. При скачке температуры от  $T_1 = 700^\circ\text{C}$  до  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  получены два распределения наночастиц CuCl, различающиеся средним радиусом  $R$  (2.3 и 14 nm). Проведено численное моделирование процесса образования двух распределений частиц CuCl и получено согласие экспериментальных и расчетных распределений по радиусам частиц CuCl.

## 1. Введение

Представлены результаты исследований неизотермической нуклеации в условиях отрицательного скачка температуры. При ступенчатом понижении температуры от  $T_1 = 700^\circ\text{C}$  (первый отжиг) до  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  (второй отжиг) в процессе нуклеации уменьшается критический радиус  $r_c$  фазы CuCl в стекле в соответствии с соотношениями (1) и (2) работы [1]. В этом случае наряду с распределением больших частиц CuCl, сформировавшихся при  $T_1 = 700^\circ\text{C}$ , возможно образование другого распределения частиц со значительно меньшим средним радиусом  $R$ . Цель настоящей работы — проведение теоретических расчетов и экспериментальных исследований распределения по размерам частиц CuCl в стекле в указанных условиях. Расчет выполнялся по методике, описанной в [2], а экспериментальные кривые распределений по размерам частиц CuCl определялись методом экситонно-термического анализа (ЭТА) [3]. Первые исследования образования двух распределений частиц CuCl в стекле были проведены нами ранее методом оптической спектроскопии [4].

## 2. Расчет образования двойного распределения частиц CuCl и сравнение с экспериментом

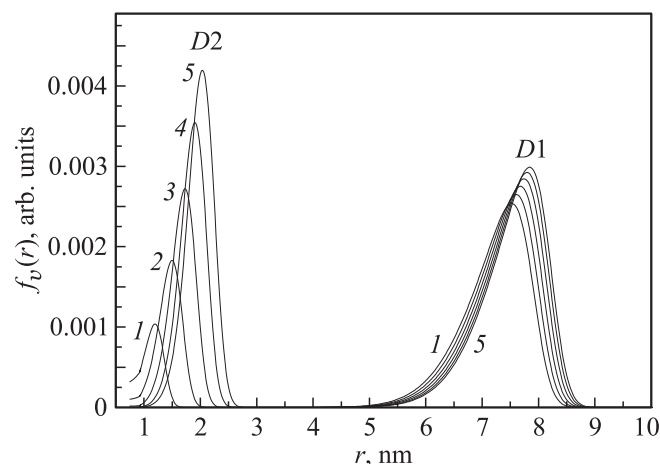
Численное моделирование процесса формирования двойного распределения частиц CuCl в стекле было проведено путем решения кинетического уравнения нуклеации по методу [2] в условиях резкого сброса температуры в процессе нуклеации.

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты расчетов для твердого раствора CuCl в стекле. Поскольку оптическое поглощение образцов пропорционально полному объему образовавшихся частиц (кластеров)

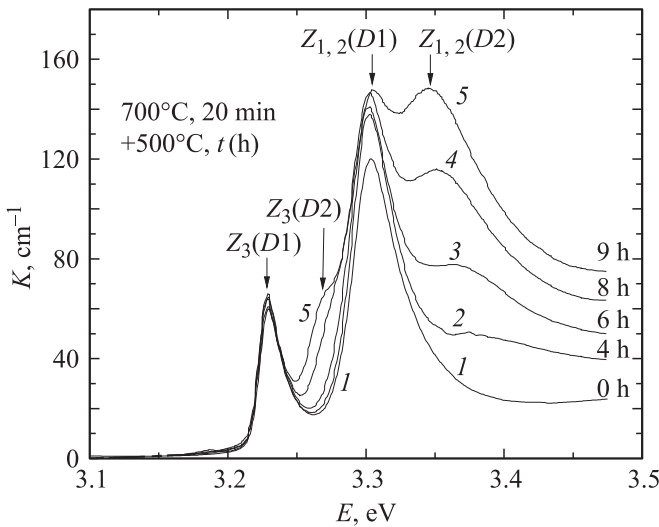
CuCl, на рис. 1 приведена функция  $f_v(r)$  — распределение объема кластеров CuCl по их радиусам.

Кривые 1 соответствуют распределениям  $f_v(r)$  после проведения нуклеации при  $700^\circ\text{C}$  в течение 10 min и затем через 2 h после сброса температуры до  $500^\circ\text{C}$ . Видно практически полностью сформированное распределение  $D1$  частиц CuCl с максимумом распределения при  $R = 7.4$  nm и незначительный пик распределения  $D2$  с максимумом при  $R = 1.1$  nm. С продолжением нуклеации при  $500^\circ\text{C}$  распределение  $D2$  быстро растет как по числу, так и по радиусу частиц CuCl (кривые 3–5). В то же время распределение  $D1$  мало меняется. Происходит незначительный сдвиг  $f_v(r)$  для  $D1$  в сторону больших радиусов.

Результаты численного моделирования процесса нуклеации при отрицательном скачке температуры показы-



**Рис. 1.** Результаты расчета функции распределения по радиусам объема кластеров CuCl при нуклеации в условиях двойного отжига. Отжиг при  $700^\circ\text{C}$ , 10 min, а затем при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 h (5). Параметры стекла те же, что в [2].



**Рис. 2.** Спектры поглощения НК CuCl при 80 К. Кривая 1 — отжиг при 700°C, 20 min. Изменение спектра поглощения образца в зависимости от времени второго отжига при 500°C (кривые 2–5). Время второго отжига в часах указано около кривых.

вают возможность получения в твердом растворе CuCl в стекле двух распределений частиц CuCl с разными средними радиусами. Экспериментальные исследования распределений CuCl при сбросе температуры в процессе нуклеации проводились методом экситонной спектроскопии [1]. Начальное распределение D1 наночастиц CuCl в стекле было создано при  $T_1 = 700^\circ\text{C}$  за 20 min. Был измерен спектр фундаментального поглощения нанокристаллов (НК) CuCl при 80 К в этом образце. Затем при сбросе температуры до  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  нуклеация продолжилась, за время этого процесса образец периодически вынимался из печи и измерялся его спектр поглощения при 80 К. В отличие от расчетов, представленных на рис. 1, в эксперименте для образования большего количества фазы CuCl время отжига при 700°C было выбрано равным 20 min, что увеличило точность измерений. На рис. 2 показан спектр поглощения образца после первого отжига при 700°C (кривая 1). На кривой 1 четко выделяются полосы поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов, обусловленные НК CuCl из распределения D1. По энергии  $Z_{1,2}$ -экситонов и соотношению размерного квантования были определены средние радиусы НК CuCl в образце, причем параметр размерного квантования для НК CuCl размером более 10 nm был получен из данных работы [5]. В образце стекла при первом отжиге при 700°C за 20 min образовалось распределение D1 со средним радиусом частиц CuCl  $R_1 = 14$  nm.

Из рис. 2 видно, как с увеличением времени второго отжига (при  $T_2 = 500^\circ\text{C}$ ) появляются и растут дополнительные полосы поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов нового распределения D2 частиц CuCl (кривые 2–5). С увеличением времени отжига происходит сдвиг их максимумов в сторону меньших энергий. Полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -

и  $Z_3$ -экситонов распределений D1 и D2 показаны на рис. 2 стрелками. О меньшем радиусе частиц CuCl в распределении D2 свидетельствует синий сдвиг этих полос поглощения относительно аналогичных полос поглощения частиц CuCl распределения D1.

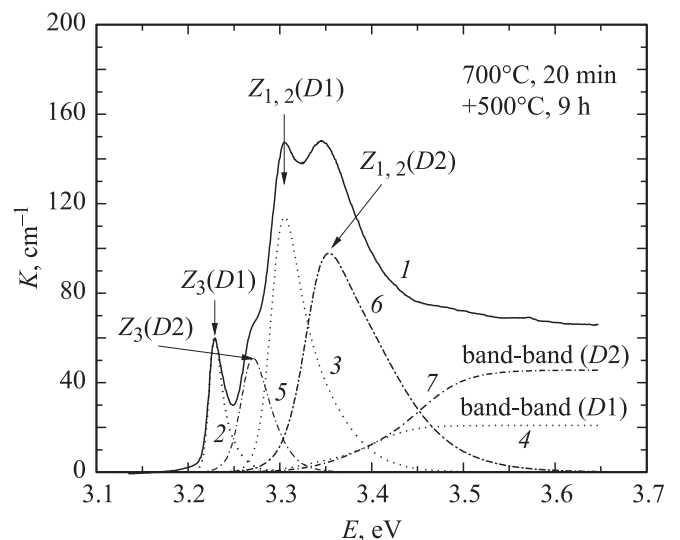
При этом создание распределения D2 при 500°C практически не повлияло на положение полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов НК CuCl распределения D1.

При разложении спектров поглощения образца мы использовали модель спектра поглощения НК CuCl, описанную в [6], но с учетом наличия двух распределений. Подбор оптимальных параметров производился автоматически методом нелинейной регрессии в системе MatLab, который позволяет проводить такую регрессию для любой функции, задаваемой пользователем.

Расчеты однозначно показывают, что при двойном отжиге спектры поглощения образцов имеют четыре экситонные полосы поглощения и две полосы поглощения зона-зонных переходов, обусловленные двумя распределениями частиц. В целом эта модель позволила хорошо описать спектры поглощения двух распределений и определить основные их характеристики: средний радиус и концентрацию наночастиц.

На рис. 3 показан пример разложения экспериментального спектра поглощения НК CuCl в образце с двумя распределениями, полученными после отжига образца в течение 20 min при 700°C и 9 h при 500°C (кривая 1). Там же приведены полученные в результате разложения компоненты полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов, а также зона-зонных переходов распределения D1 (кривые 2–4) и соответствующие компоненты полос поглощения распределения D2 (кривые 5–7).

Расчеты экспериментальных спектров (рис. 2) в программе MatLab показали, что при втором отжиге



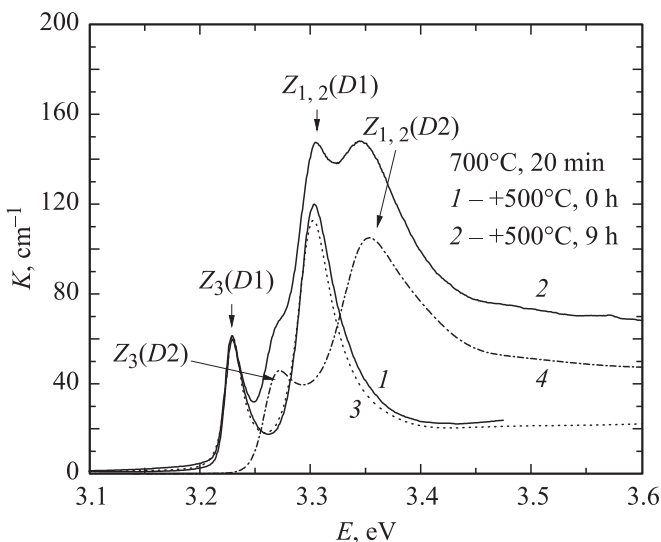
**Рис. 3.** Спектр поглощения образца стекла с двумя распределениями НК CuCl при 80 К (1) и компоненты разложения спектра поглощения НК CuCl распределения D1 (2–4) и распределения D2 (5–7).

при 500°C распределение  $D1$  с большими частицами мало изменяется, а распределение  $D2$  изменяется существенно. Для распределения  $D2$  наблюдается быстрый рост концентрации и увеличение среднего радиуса, что приводит к резкому росту вклада этого распределения в общее поглощение образца. Это хорошо видно из спектров поглощения (рис. 2) и без разложения.

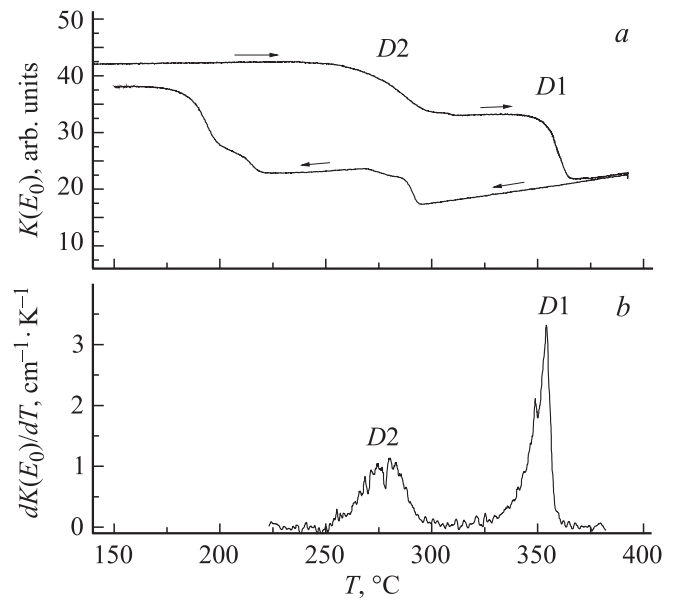
На рис. 4 показано итоговое разложение спектров образца с двойным распределением частиц CuCl. На рисунке представлены спектр начального распределения  $D1$  (кривая 1), спектр поглощения с двойным распределением частиц CuCl (кривая 2) после отжига при  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  в течение 9 h и разложение на спектры поглощения распределений  $D1$  (кривая 3) и  $D2$  (кривая 4).

Средний радиус частиц CuCl для начального распределения  $D1$  (рис. 4, кривая 1) равен 14 nm. Второй отжиг при 500°C в течение 9 h практически не повлиял на форму спектра поглощения начального распределения  $D1$  (кривые 1 и 3 на рис. 4). Но за это время появилось распределение  $D2$ , в котором положение энергии  $Z_{1,2}$ -экситона НК CuCl смещено в коротковолновую сторону (кривая 4). Соответственно средний радиус распределения  $D2$   $R_2 = 2.3$  nm. Средняя концентрация частиц распределения  $D2$  составляет  $7.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (метод расчета концентрации частиц CuCl приведен в [1]).

Полученное двойное распределение частиц CuCl было исследовано методом ЭТА [3] (описание метода ЭТА представлено в [1]). Получена дополнительная детальная информация о форме распределений по радиусу частиц CuCl. Для этого был приготовлен образец с такими же режимами первого и второго отжигов, как и для предыдущего образца, спектры поглощения которого показаны на рис. 4.



**Рис. 4.** Спектр поглощения НК CuCl при 80 K для распределения  $D1$  (1) и его изменение после отжига (2) при 500°C, 9 h. Разложение кривой 2 на поглощение распределения  $D1$  (3) и  $D2$  (4).

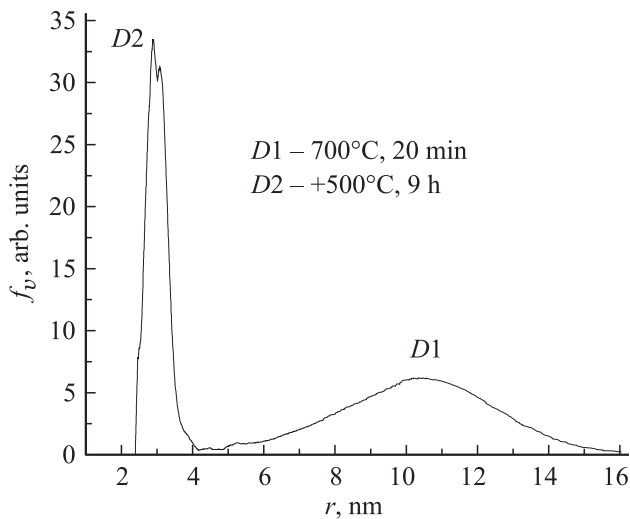


**Рис. 5.** Изменение поглощения  $K(E_0)$  образца с двумя распределениями  $D1$  и  $D2$  частиц CuCl при нагреве (кривая плавления) и охлаждении (кривая кристаллизации) (a) и соответствующие кривые интенсивности плавления  $dK(E_0)/dT$  распределений  $D1$  и  $D2$  (b).

На рис. 5 представлены изменения коэффициента поглощения  $K(E_0)$  при линейном нагреве образца с двумя распределениями  $D1$  и  $D2$  частиц CuCl.  $E_0$  — энергия узловой точки полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона определенного радиуса НК CuCl, где коэффициент поглощения не зависит от температуры вплоть до их плавления [5]. Рис. 5, a представляет изменение  $K(E_0)$  при нагреве (кривая плавления) и последующем охлаждении образца (кривая кристаллизации). Участки нагрева и охлаждения образца обозначены стрелками. На рис. 5, b показана кривая интенсивности плавления НК CuCl —  $dK(E_0)/dT$ . Предварительно из данных для кривой плавления  $K(E_0)$  (рис. 5, a) было проведено вычитание поглощения уже расплавившихся НК CuCl, как в работе [5].

При нагреве образца наблюдаются две ступеньки плавления (рис. 5, a). Первая ступенька при 270°C соответствует плавлению НК CuCl из распределения  $D2$  (распределение с малыми радиусами частиц), а вторая ступенька — плавлению НК CuCl из распределения  $D1$  (с большими радиусами частиц). На рис. 5, b наблюдаются два соответствующих пика  $dK(E_0)/dT$ . Широкий пик с максимумом при 280°C относится к плавлению НК CuCl из распределения  $D2$ , а узкий пик с максимумом при 355°C — к плавлению НК из распределения  $D1$ .

На участке охлаждения (рис. 5, a) наблюдается несколько участков, где происходит увеличение коэффициента поглощения  $K(E_0)$ , что связано с несколькими этапами кристаллизации нанорасплавов CuCl из распределений  $D1$  и  $D2$ . Процесс кристаллизации происходит с



**Рис. 6.** Двойное распределение по радиусам объема фазы CuCl, полученное после отжига при  $700^\circ\text{C}$  за 20 min и затем при  $500^\circ\text{C}$  за 9 h. Распределение  $D1$  сформировано на первой стадии отжига при  $700^\circ\text{C}$ , а распределение  $D2$  сформировано на второй стадии отжига при  $500^\circ\text{C}$ .

переохлаждением нанорасплава и проявлением размерных эффектов, интерпретация которых описана в [5].

Как было показано в [1], из кривой интенсивности плавления  $dK(E_0)/dT$  можно получить кривую  $f_v = dV/dT$  — распределение по радиусам объема фазы CuCl. На рис. 6 приведена эта кривая, полученная путем пересчета кривой, показанной на рис. 5, *b*. Распределение  $D2$  имеет максимум объема фазы CuCl при 3 nm и ширину 0.9 nm. Распределение  $D1$  характеризуется таким же количеством фазы CuCl. Максимум объема находится при 10.5 nm, а ширина распределения  $D1$  составляет 4 nm. Полученные данные по распределениям  $D1$  и  $D2$  качественно согласуются с результатами численного моделирования процесса нуклеации при отрицательном скачке температуры, представленными на рис. 1.

### 3. Заключение

Таким образом, создание при  $700^\circ\text{C}$  (первый отжиг) распределения больших частиц CuCl в стеклянной матрице с частичным расходом исходных компонентов позволяет, изменяя условия образования частиц CuCl, продолжить процесс нуклеации. Сброс температуры нуклеации на 200 K при втором отжиге приводит к образованию нового распределения частиц CuCl со значительно меньшим средним радиусом. Эти результаты открывают возможность получения двойного распределения наночастиц в произвольном твердом растворе, где нуклеация контролируется процессами диффузии компонентов новой фазы.

Результаты расчета образования двойного распределения CuCl в стекле полностью подтверждаются экс-

периментальными результатами. Это свидетельствует о важности и применимости модифицированной методики расчета нуклеации в растворах, развитой в [2], в тех случаях, когда получение экспериментальных данных вызывает затруднение.

### Список литературы

- [1] В.И. Лейман, П.М. Валов, М.В. Максимов, О.Ю. Деркачева, Е.С. Марков. ФТТ **55**, 6, 1161 (2013).
- [2] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева. ФТТ **53**, 446 (2011).
- [3] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **51**, 1607 (2009).
- [4] П.М. Валов, В.И. Лейман, О.Ю. Деркачева, В.М. Максимов, Е.С. Марков. Письма в ЖЭТФ **95**, 273 (2012).
- [5] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 310 (1999).
- [6] П.М. Валов, В.И. Лейман. Опт. и спектр. **103**, 603 (2007).