

# Начальные стадии зарождения и свойства наночастиц CuCl в стекле

© П.М. Валов, В.И. Лейман, К.С. Семенов

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

E-mail:valeri\_jeiman@ip.com.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2000 г.)

Методом экситонной спектроскопии исследованы температурная и временная зависимости зарождения фазы CuCl в стекле. Кинетика образования фазы изучена при трех температурах. При всех температурах наблюдается время задержки выхода кинетики на установившуюся скорость роста новой фазы, что согласуется с теорией Зельдовича. Определены параметры кинетики образования фазы CuCl в стекле на начальной стадии, когда формируются критические зародыши с нулевой поверхностной энергией (с эффективным радиусом менее 1.3 nm) и температурой фазового перехода первого рода на 200 K ниже температуры плавления монокристаллов CuCl. На температурной зависимости зарождения фазы CuCl обнаружены вторая и третья стадии образования фазы CuCl. Определена энергия активации процесса диффузии компонентов фазы CuCl в стекле.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 00-15-96750).

Образование новой фазы должно проходить три стадии [1]. На первой стадии — стадии образования зародышей — пересыщение практически не изменяется. На второй — стадии нормального роста — происходит рост размера частиц новой фазы и уменьшается пересыщение без существенного изменения количества частиц. На третьей стадии — стадии переконденсации [2] — идет конкурирующий рост размера частиц (пересыщение и общая масса новой фазы остаются неизменными). При достаточно больших временах в стекле реализуется третья стадия, в процессе которой образуется полупроводниковая фаза CuCl [3]. Две первые стадии экспериментально пока не обнаружены. Теоретическое их рассмотрение проводилось в работах [4,5], где были получены соотношения для зависимости от времени размера частиц и массы новой фазы. Физические свойства ультрадисперсной фазы (УДФ) во многом связаны с размерной зависимостью поверхностной энергии. Во многих расчетах [6–8] принимается, что поверхностное натяжение фазы стремится к нулю при уменьшении ее размера. При этом возможно исчезновение устойчивости самой фазы. Уменьшение среднего радиуса частицы приводит также к синему сдвигу энергии ее электронных состояний [9] и существенно снижению температуры фазовых переходов первого рода [10].

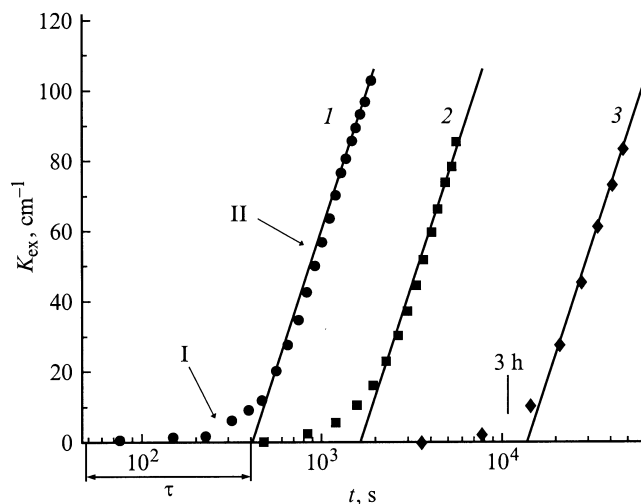
Настоящая работа является продолжением наших исследований [11–14] образования частиц УДФ CuCl в стеклянной матрице. Методом экситонно-термического анализа исследованы начальные стадии образования фазы CuCl в стекле. Удалось экспериментально выявить три стадии образования новой фазы и определить энергии активации диффузии компонентов фазы CuCl. Показано, что новая фаза может быть устойчивой даже при столь малых размерах, когда уже исчезает поверхностная энергия.

## 1. Кинетика зарождения фазы CuCl в стекле

УДФ образуется в стекле в жидком состоянии при температуре  $t_a$  отжига выше 500°C. При охлаждении образца происходит кристаллизация УДФ с выделением нанокристаллов (НК) галогенида меди. Таким способом удается получить в стеклянной матрице НК CuCl. Спектр исходного образца стекла, содержащего необходимые примеси, представляет собой бесструктурный спад поглощения от 300 до 370 nm и обусловлен длинноволновым спадом полосы поглощения распределенных в стекле ионов  $\text{Cu}^+$ . После выдержки образца при  $t_a = 500^\circ\text{C}$  или выше сначала происходит бесструктурный рост поглощения во всей отмеченной области спектра, затем начинает проявляться полоса экситонного поглощения ( $Z_{1,2}$ -экситона кристаллов CuCl в стекле) с максимумом в области длин волн 350–370 nm. По поглощению в этой области спектра определялось количество фазы CuCl в стекле.

Для проведения экспериментов были взяты три образца исходного стекла (толщиной 0.65, 0.64 и 0.63 mm), которые ступенчато прогревались при трех разных  $t_a$  (710, 612 и 500°C). После каждой выдержки при указанной  $t_a$  образец вынимался из печи, производилось измерение спектра поглощения в области длин волн 310–400 nm. Затем определялась величина поглощения  $K_{\text{ex}}$  в области полосы  $Z_{1,2}$ -экситона, которая пропорциональна количеству фазы CuCl, образовавшейся в стекле за общее время прогрева. Результаты этих измерений представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что кривые нарастания количества фазы CuCl в стекле, представленные в полулогарифмических координатах  $K_{\text{ex}} - \ln(t)$  ( $t$  — общее время выдержки образца при указанных температурах), имеют две области, отражающие, скорее всего, первую [4] и вторую стадии образования новой фазы. Из спектров поглощения выяснилось, что только на второй стадии



**Рис. 1.** Кинетика нарастания поглощения в максимуме полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона НК CuCl при температурах отжига образца стекла, равных 710 (1), 612 (2) и 500°C (3). I, II — первая и вторая стадии роста.

начинает проявляться полоса поглощения, связанная с возникновением энергетических состояний  $Z_{1,2}$ -экситона фазы CuCl. Необходимо отметить наличие при всех температурах отжига прямолинейного участка кривых кинетики роста поглощения фазы CuCl на второй стадии, причем наклон этих участков не зависит от температуры образования новой фазы. Такая закономерность образования фазы CuCl в стекле на второй стадии не согласуется с моделью, предложенной в работе [5]. При всех температурах наблюдается некоторое время  $\tau$  задержки выхода на прямолинейный участок кинетики образования фазы CuCl. В теории образования новой фазы Зельдовича [4] время  $\tau$  определяется критическим размером  $x_{cr}$  зародыша и коэффициентом  $D$  диффузии компонентов новой фазы

$$\tau = \frac{x_{cr}^2}{4D}, \quad \text{где } D = D_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь  $D_0$  — параметр диффузии,  $U$  — энергия активации диффузии,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Определяя из данных рис. 1 время  $\tau$  для указанных температур, получаем следующие параметры для соотношения (1):  $x_{cr}^2/D_0 = 3.6 \cdot 10^{-3}$  s, эффективная энергия  $U = 1.1$  eV.

Критический размер  $x_{cr}$  зависит от поверхностной энергии  $\sigma$  [4] границы раздела зародыш–стекло. Поскольку  $\sigma$  может существенным образом зависеть от температуры [15], появляется некоторая неопределенность в найденных параметрах для соотношения (1).

Параметры диффузии компонентов CuCl можно оценить другим способом. При уменьшении толщины образцов стекла примерно в 10 раз наблюдается уменьшение количества выделившейся фазы CuCl: при 710°C в 7 раз, при 612°C в 1.8 раза, а при 500°C оно не

изменяется. Уменьшение выделившейся фазы CuCl в объеме образца связано с потерей компонентов фазы на поверхности. Из этих данных, используя формулу среднеквадратичного смещения  $x^2 = 2Dt$  ( $t$  — время), из теории диффузии (как и ранее,  $D = D_0 \exp(-U/kT)$ ) можно оценить параметры диффузии компонентов УДФ в стекле. Для образца, обработанного при 600°C в течение часа, среднеквадратичное смещение составляет половину его толщины  $x \sim 0.04$  mm. В соответствии с формулой среднеквадратичного смещения получаем коэффициент диффузии  $D = 2 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>2</sup>/s. При 710°C аналогичный расчет дает оценку  $D = 600 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>2</sup>/s. Отсюда получаем среднюю энергию активации диффузии компонентов фазы CuCl в исследуемых стеклах  $U = 3.7$  eV и предэкспоненциальный множитель  $D_0 = 2.7 \cdot 10^{15}$  mm<sup>2</sup>/s.

## 2. Температурная зависимость образования фазы CuCl в стекле

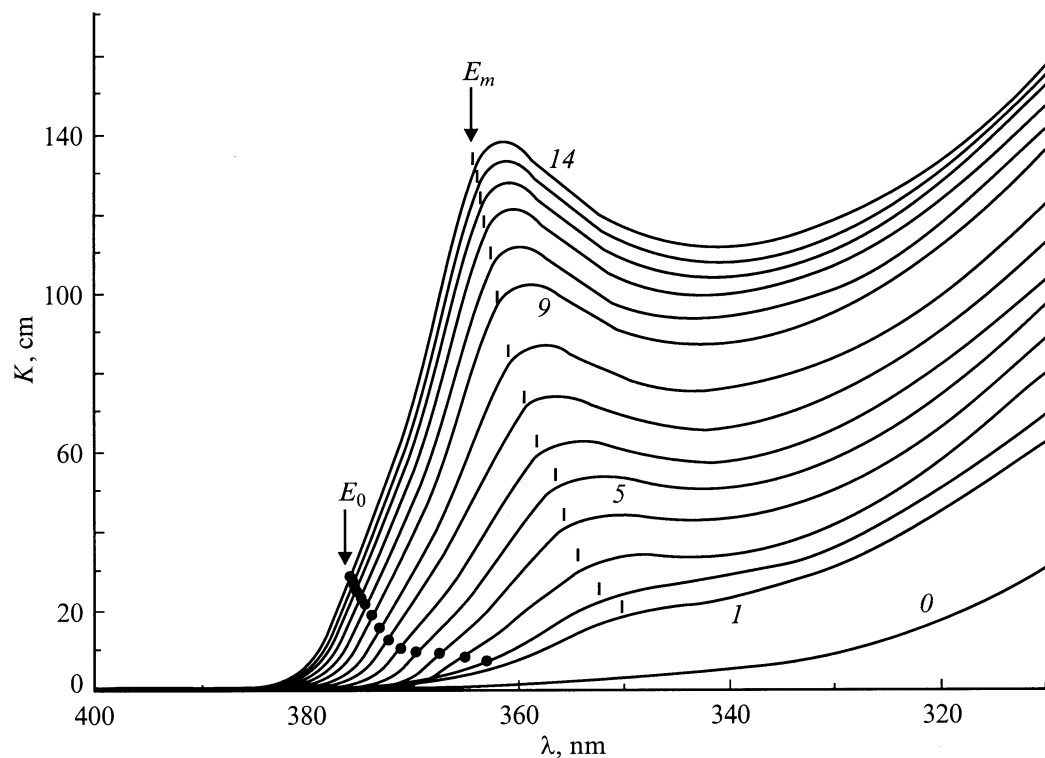
Образцы стекла были помещены в градиентную печь на 3 h в область температур  $t_a$  от 506 до 720°C. На низкотемпературном краю образца после 3 h начинается вторая стадия роста фазы CuCl (отмечено стрелкой на рис. 1).

Как показано в работе [11], при этой температуре ( $t_a = 506^\circ\text{C}$ ) образуются частицы CuCl, у которых в кристаллическом состоянии отсутствует поверхностная энергия. Ориентировочный их радиус составляет около 1.3 nm. Температура фазового перехода первого рода на 200 K ниже, чем у монокристаллов CuCl.

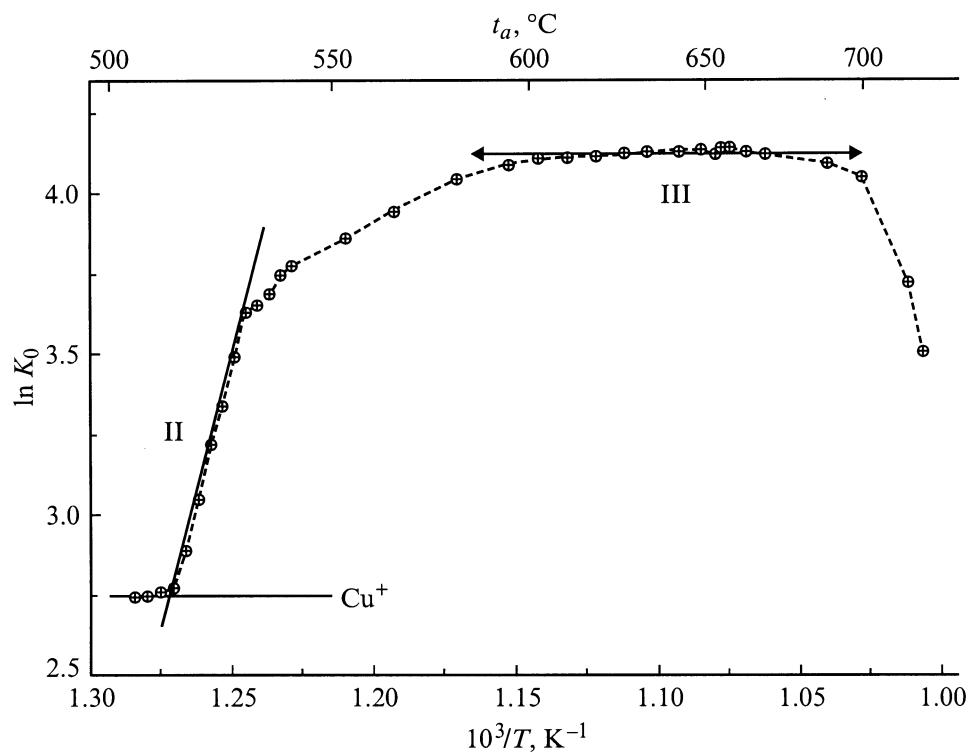
На другом конце образца ( $t_a = 720^\circ\text{C}$ ) при этом времени имеет место третья стадия перекоонденсационного роста размера частиц CuCl [3].

На рис. 2 представлены спектры поглощения НК CuCl (при 300 K) в образце из градиентной печи на его начальном участке. Кривая 0 соответствует спектру поглощения нетермообработанного образца (без фазы CuCl). На каждой кривой поглощения показаны положение максимума  $E_m$  полосы  $Z_{1,2}$ -экситона и характерная энергетическая точка  $E_0$ , при которой поглощение не зависит от температуры, начиная от 300 K и до температуры плавления кристалла [11]. С уменьшением номера кривой на рис. 2 уменьшается размер  $R$  нанокристалла CuCl, и параметры  $E_m$  и  $E_0$  сдвигаются к большим энергиям в результате размерного квантования [9,11].

На рис. 3 показана зависимость величины  $\ln K(E_0)$  оптического поглощения при энергии  $E_0$  от обратной температуры обработки  $T^{-1}$  ( $T = t_a + 273$ ) участка образца при времени обработки 3 h. Величина  $K(E_0)$  пропорциональна количеству выделившейся фазы CuCl в объеме на этом участке стекла. В интервале  $t_a$  500–530°C количество выделившейся фазы CuCl в образце резко возрастает. Кривая  $\ln K(E_0)$  на этом участке спрямляется в координатах  $T^{-1}$ . Из наклона кривой определяем энергию активации  $U_2$  на второй стадии образования фазы CuCl в стекле. Это значение



**Рис. 2.** Спектры поглощения НК CuCl при 300 К на различных участках образца стекла из градиентной печи. Номер у кривой показывает расстояние от холодного конца образца (в мм),  $E_m$  — энергия максимума поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона (по второй производной),  $E_0$  — энергетический параметр [11] для полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона.  $R$  — размеры нанокристаллов.  $R = 1.15$  (1), 1.34 (5), 1.8 (9), 2.1 нм (14).



**Рис. 3.** Распределение  $K(E_0)$  поглощения при энергии  $E_0$  НК CuCl при 300 К на различных участках образца стекла из градиентной печи.  $T$  — температура отжига участка образца стекла. II, III — вторая и третья стадии роста.

$U_2 = 2.89$  eV несколько ниже энергии активации, полученной ранее.

Выше  $530^\circ\text{C}$  начинает сказываться уменьшение пересыщения, и рост фазы CuCl замедляется. В области температур от  $580$  до  $700^\circ\text{C}$  наступает третья стадия — стадия переконденсации [2], когда продолжается рост размера частиц без изменения количества новой фазы. В области температур выше  $700^\circ\text{C}$  количество образовавшейся фазы CuCl в объеме стекла начинает уменьшаться вследствие потерь на границах исходного образца.

## Список литературы

- [1] С.В. Гапоненко. ФТП **30**, 4, 577 (1996).
- [2] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 2(8), 479 (1958).
- [3] В.В. Голубков, А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Цехомский. ФХС **7**, 4, 397 (1981).
- [4] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 11–12, 525 (1942).
- [5] L.C. Lin, S.H. Risbud. J. Appl. Phys. **68**, 1, 28 (1990).
- [6] The collected works of J. Willard Gibbs. Longmans, Green and Co, N.Y.–London–Toronto (1928). Ph.D., LL.D. V. 1. P. 434. [Дж.В. Гиббс. Термодинамические работы. Госхимиздат (1950). 438 с.]
- [7] R.C. Tolman. J. Chem. Phys. **17**, 3, 333 (1949).
- [8] А.И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л. (1967). 388 с.
- [9] А.И. Екимов. Phys. Scripta **T39**, 1, 217 (1991).
- [10] А.А. Onushchenko, G.T. Petrovskii. J. Non-Cryst. Sol. **196**, 1, 73 (1995).
- [11] П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман, Т.А. Неговорова. ФТТ **36**, 6, 1743 (1994).
- [12] П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман. ФХС **23**, 2, 187 (1997).
- [13] П.М. Валов, В.И. Лейман. Письма в ЖЭТФ **66**, 7, 481 (1997).
- [14] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 2, 310 (1999).
- [15] Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева, С.В. Дукаров, В.Е. Зильберварг, В.И. Ларин, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик. ФТТ **31**, 5, 13 (1989).