

08

## Концентрационный эффект при неизотермической нуклеации в условиях нагрева твердого раствора

© А.Л. Ашкалунин, П.М. Валов, О.Ю. Деркачева, В.И. Лейман<sup>¶</sup>,  
В.М. Максимов

Высшая школа технологии и энергетики. Санкт-Петербургский  
государственный университет промышленных технологий и дизайна  
<sup>¶</sup> E-mail: leiman@inbox.ru

Поступило в Редакцию 15 декабря 2016 г.

На примере твердого раствора CuCl в стекле изучено влияние скорости нагрева твердого раствора до температуры изотермического отжига на распределение по радиусам частиц CuCl. Исследование изменений распределения по радиусам частиц фазы CuCl проводилось методом экситонно-термического анализа. Установлено, что при медленном (60 min) нагреве образца до 650°C концентрация зародышей фазы CuCl сначала быстро растет, затем происходит спад концентрации. Спад концентрации объясняется быстрым ростом с температурой критического радиуса и истощением раствора. Численное моделирование нуклеации в растворе CuCl в стекле в условиях медленного разогрева находится в хорошем согласии с данными эксперимента.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.11.44694.16611

Кластеры малого радиуса (2–6 nm) широко используются для упрочнения материалов [1,2] и в оптоэлектронных устройствах с квантовыми точками (КТ) [3]. Для этих целей, как правило, необходима высокая концентрация кластеров. Ее не всегда можно достичь в условиях изотермической нуклеации [4,5]. Эффективное управление образованием КТ возможно при использовании неизотермической нуклеации. Теоретически неизотермическая нуклеация изучалась при учете нагрева раствора за счет теплоты кристаллизации [6] или конденсации [7]. На практике неизотермическая нуклеация осуществлялась при управляемом нагреве подложки для создания КТ InAs на поверхности GaAs [8] или при создании микропор в оптическом волокне под воздействием импульсного УФ-света [9]. В частном случае неизотермической нукле-

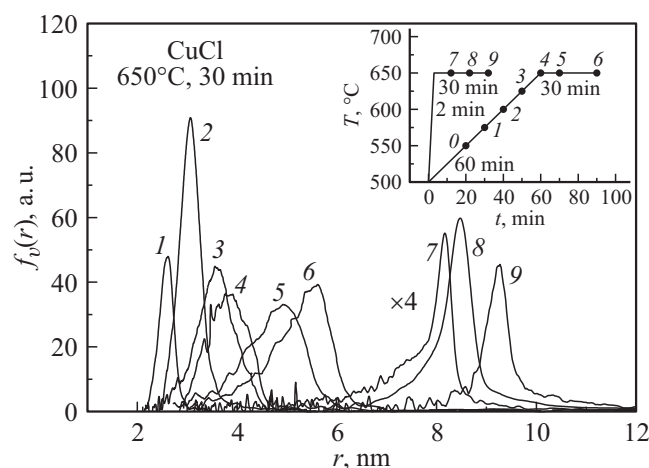
ации, при двойном отжиге твердого раствора [10], удается получить в 6–10 раз большую концентрацию КТ, чем в случае изотермической нуклеации.

Цель данной работы состояла в изучении влияния скорости разогрева твердого раствора CuCl в стекле на распределение по радиусам частиц фазы CuCl.

Исследование неизотермической нуклеации проводилось на твердом растворе CuCl в стекле того же состава, что и в [10–13]. При температуре 500°C и выше в стекле образуются частицы новой фазы в виде нанорасплава CuCl. При охлаждении образца нанорасплав преобразуется в нанокристалл (НК) CuCl. Экситонный спектр поглощения НК CuCl находится в области прозрачности стекла. На длинноволновом спаде спектра поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона НК CuCl имеется узловая точка при некоторой энергии фотонов  $E_0$ , коэффициент поглощения света  $K(E_0)$  в которой не зависит от температуры вплоть до температуры плавления НК соответствующего радиуса [11]. На этом свойстве спектра поглощения НК CuCl основан метод экситонно-термического анализа (ЭТА), когда измеряется кинетика уменьшения  $K(E_0)$  при плавлении НК CuCl в процессе линейного нагрева образца и затем определяется распределение по радиусам частиц фазы CuCl в стекле. Используются известная зависимость температуры плавления  $T(r)$  от радиуса НК CuCl [11] и экспериментальная зависимость изменения  $K(E_0, T)$  при плавлении исследуемого ансамбля наночастиц CuCl. Так как  $K(E_0, T)$  пропорционально концентрации фазы CuCl, то функция  $f_v(r) = dK/dr = dK/dT \cdot dT/dr$  представляет собой распределение по радиусам частиц концентрации (объема) фазы CuCl в образце стекла.

Исследование изменения параметров распределения НК CuCl в случае медленного (60 min) и быстрого (2 min) нагрева проводилось на серии одинаковых исходных образцов, когда образец после определенного времени нагрева вынимался из печи и снималась зависимость  $K(E_0, T)$  по методике ЭТА. Затем вычислялось распределение  $f_v(r)$  для каждого образца с соответствующим временем термообработки. Время термообработки отсчитывалось от начала термообработки при 500°C.

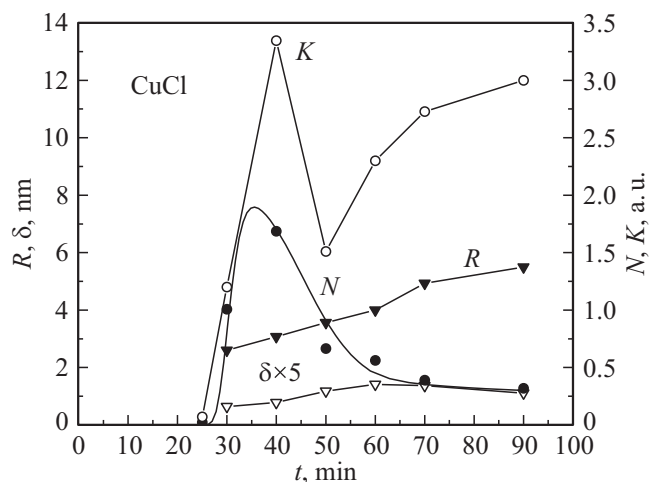
На рис. 1 показаны изменения распределений концентрации фазы CuCl в различные моменты разогрева образцов в условиях быстрого и медленного нагрева до температуры 650° и последующего отжига 30 min. Время отжига образцов от начала нагрева показано на вставке рис. 1 точками и соответствует номеру распределения.



**Рис. 1.** Изменения распределения объема фазы CuCl по радиусам частиц в образцах в режиме медленного (60 min) нагрева (кривые 1–6) и быстрого (2 min) нагрева (кривые 7–9) до температуры 650°C и выдержке 30 min. На вставке показан режим отжига образцов при медленном (60 min) и быстром (2 min) разогреве до 650°C. Время отжига образцов от начала нагрева показано на вставке точками и соответствует номеру распределения.

При медленном нагреве за первые 20 min наблюдаемая фаза CuCl в образце не образуется. Первое распределение наночастиц CuCl было получено в образце, время нагрева которого 30 min (кривая 1, рис. 1). За это время температура образца выросла до 550°C. Средний радиус  $R$  первого распределения (кривая 1) составляет 2.6 nm. Относительная полуширина  $\delta = \Delta R/R = 0.13$  ( $\Delta R$  — полуширина распределения на полувысоте,  $R$  — радиус в максимуме распределения). У образца за 40 min разогрева (кривая 2) резко выросли концентрация фазы  $K$  (площадь под кривой 2) и средний радиус до  $R = 3.07$  nm, а полуширина  $\delta$  увеличилась до 0.16. При дальнейшем росте времени термообработки образца растет средний радиус НК (кривые 3–6) и наблюдается уширение распределений.

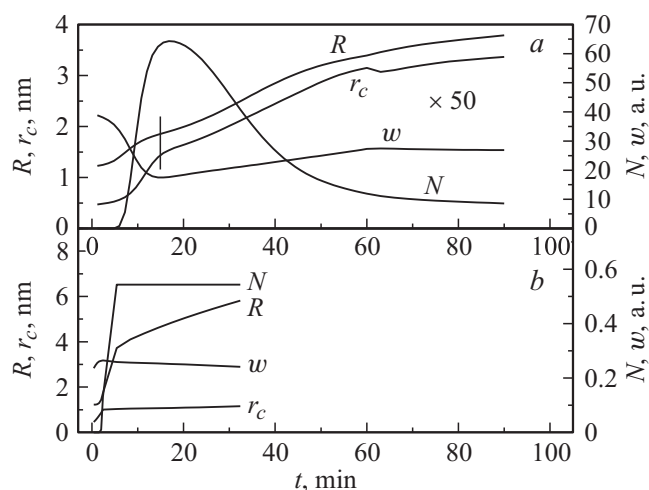
При быстром нагреве (2 min) и отжиге при 650°C (рис. 2, кривые 7–9) уже за 10 min отжига при 650°C (кривая 7) средний радиус НК CuCl достигает 8.2 nm, а с отжигом 30 min — 9.6 nm (кривая 9).



**Рис. 2.** Изменения среднего радиуса  $R$ , относительной полуширины распределения  $\delta$ , концентрации  $N$  наночастиц и концентрации  $K$  фазы  $\text{CuCl}$  в условиях медленного (60 min) нагрева до  $650^\circ$  и выдержке 30 min. Кривая  $N$  (точки — эксперимент, сплошная кривая — аппроксимация одной из расчетных кривых).

Площадь под кривыми 7–9 (концентрация фазы  $\text{CuCl}$ ) в 4–6 раз меньше, чем площади под кривыми 2–6, полученными в образцах в режиме медленного нагрева. Для распределений, представленных на рис. 1, были определены средние радиусы  $R$ , концентрация  $K$  фазы  $\text{CuCl}$  ( $K$  пропорциональна площади под соответствующей кривой на рис. 1), концентрация  $N$  частиц  $\text{CuCl}$  и относительная ширина распределений по радиусам  $\delta$ .  $N$  определялась в относительных единицах путем деления площади под соответствующей кривой на рис. 1 на средний объем частицы —  $4/3\pi R^3$ . Зависимости этих параметров от времени термообработки показаны на рис. 2.

На кинетических зависимостях  $N(t)$  и  $K(t)$  (рис. 2) при медленном нагреве наблюдаются максимумы в интервале 30–50 min. Максимумам соответствует область средних размеров наночастиц  $R = 2.6\text{--}3.6$  nm. Образование максимума концентрации фазы  $\text{CuCl}$  обусловлено началом растворения ранее образовавшихся зародышей. К 40 min критический радиус оказывается в пределах распределения, описываемого кривой 2 на рис. 1. Это приводит к растворению в распределении части



**Рис. 3.** Расчетные зависимости критического радиуса  $r_c$ , среднего радиуса  $R$ , концентрации частиц  $N$  и мономеров  $w$  фазы CuCl в стекле от времени нагрева и последующего изотермического отжига при  $650^\circ\text{C}$ .  $a$  — медленный нагрев (60 min), вертикальной чертой обозначены  $R$  и  $r_c$ , при которых начинается растворение частиц CuCl;  $b$  — те же параметры при быстром нагреве (2 min).

зародышей с  $r < r_c$  и соответственно спаду зависимости  $N(t)$  (рис. 2). Концентрация кластеров в максимуме кривой  $N(t)$  превышает в 6 раз ее величину в конце времени термообработки. Учитывая меньшую величину концентрации фазы при быстром нагреве, получается, что в области радиусов 2.6–5.5 nm при медленном нагреве твердого раствора можно получить концентрацию кластеров на 1–2 порядка больше, чем при быстром нагреве.

На рис. 3 приведены результаты численных расчетов кинетики неизотермической нуклеации при нагреве твердого раствора CuCl в стекле по методике, изложенной в [6].

В ходе расчетов были получены зависимости изменения во времени среднего и критического радиусов ( $R$  и  $r_c$ ), концентрации наблюдаемых кластеров  $N$  и концентрации мономеров  $w$  в растворе (рис. 3).

На рис. 3,  $a$  видно, что на зависимости концентрации зародышей  $N$  от времени при медленном нагреве имеется максимум при малых радиусах

зародышей, так же как и в эксперименте. Значение  $N$  в максимуме на два порядка превышает среднюю концентрацию зародышей, образующуюся при быстром нагреве (рис. 3, *b*). Наблюдаемое на начальной стадии медленного нагрева уменьшение концентрации мономеров  $w$  объясняется быстрым ростом количества зародышей, а последующий медленный рост  $w$  обусловлен растворением зародышей с  $r < r_c$ . После стабилизации температуры на 60 min продолжается постепенное обеднение раствора. Средний радиус  $R$  распределения при медленном нагреве монотонно растет (рис. 3, *a*), как и в эксперименте (рис. 2). При этом критический радиус  $r_c$  к 15 min нагрева приближается к среднему радиусу  $R = 1.85$  nm (отмечено вертикальным штрихом на рис. 3, *a*) и далее следует за средним радиусом. Вследствие этого начинается растворение части частиц новой фазы с радиусами  $r < r_c$ , и поэтому зависимость  $N(t)$  начинает резко падать. В дальнейшем падение  $N(t)$  продолжается, хотя и медленно, до самого конца нуклеации.

При быстром нагреве (рис. 3, *b*) уже за 5 min средний радиус  $R$  вырастает до 4 nm. Критический радиус  $r_c$  все время остается существенно меньше среднего радиуса  $R$ . Поэтому образовавшаяся в начале (5 min) концентрация частиц  $N(t)$  на порядок меньшая, чем при медленном нагреве в максимуме (см. масштаб осей  $N$ ,  $w$ ), дальше не меняется. Этим объясняется довольно слабое расхождение мономеров  $w$  при росте радиуса кластеров при 650°C.

Таким образом, в работе изучен процесс неизотермической нуклеации на стадии разогрева твердого раствора, выявивший возможность получения максимальной концентрации КТ в твердом растворе. Изменяя скорость нагрева в процессе нуклеации, можно управлять размерами и концентрацией КТ. Полученные экспериментальные и расчетные результаты важны для теории и практики нуклеации, учитывающей стадию разогрева твердого раствора.

## Список литературы

- [1] Lundin L., Fallman S., Andzen H.O. // Mater. Sci. Technol. 1997. V. 13. P. 232.
- [2] Андриевский Р.А. // УФН. 2014. Т. 184. С. 1017.
- [3] Алферов Ж.И. // УФН. 2002. Т. 172. С. 1072.
- [4] Slezov V.V. Kinetics of First-order phase Transitions. Wiley-Blackwell, 2009. 429 p.
- [5] Haselhoff M., Weber H.J. // Phys. Rev. 1998. V. 58. P. 5052.

- [6] Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). СПб.: Наука, 1996. 304 с.
- [7] Щекин А.К., Куни Ф.М., Лезова А.А. // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. С. 392.
- [8] Ledentsov N.N., Shchukin V.A., Bimberg D. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2001. V. 16. P. 502.
- [9] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Шлягин М.Г. // ЖТФ. 2006. Т. 78. С. 73.
- [10] Валов П.М., Лейман В.И., Деркачева О.Ю., Максимов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 656.
- [11] Валов П.М., Лейман В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 481.
- [12] Лейман В.И., Валов П.М., Максимов В.М. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 998.
- [13] Валов П.М., Лейман В.И., Максимов В.М., Деркачева О.Ю. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 446.