

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°C в течение 10 min и затем через 2 h после сброса температуры до 500°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°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-

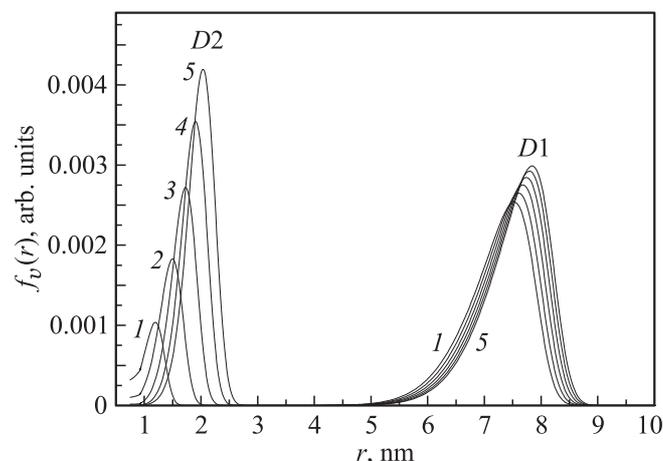


Рис. 1. Результаты расчета функции распределения по радиусам объема кластеров CuCl при нуклеации в условиях двойного отжига. Отжиг при 700°C , 10 min, а затем при 500°C в течение 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 h (5). Параметры стекла те же, что в [2].

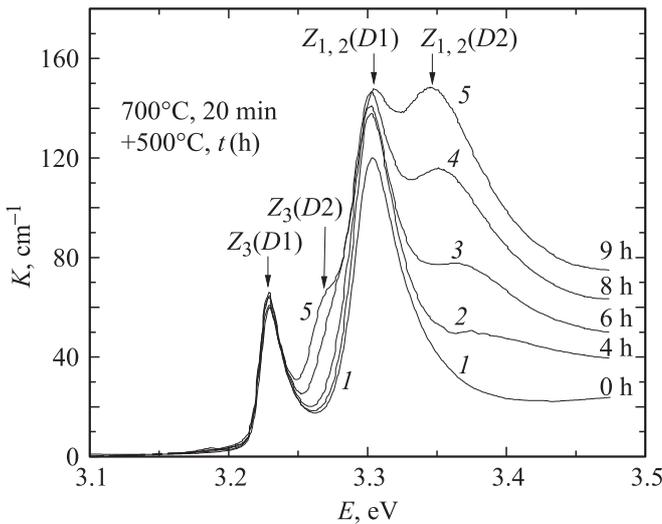


Рис. 2. Спектры поглощения НК CuCl при 80 К. Кривая 1 — отжиг при 700°C, 20 min. Изменение спектра поглощения образца в зависимости от времени второго отжига при 500°C (кривые 2–5). Время второго отжига в часах указано около кривых.

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

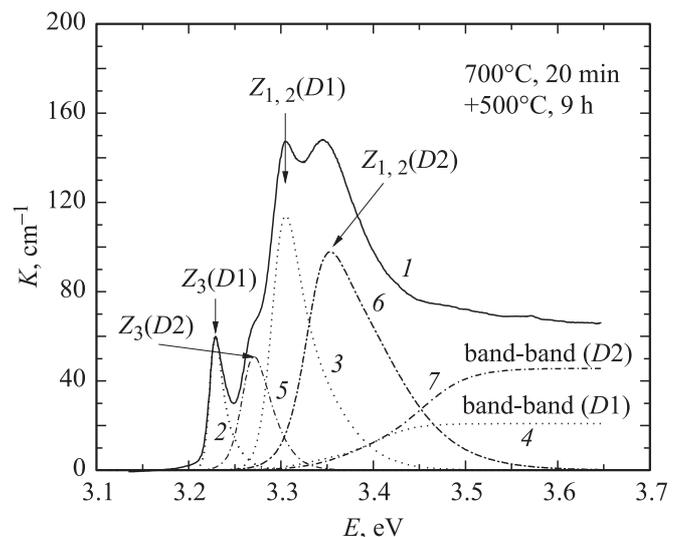


Рис. 3. Спектр поглощения образца стекла с двумя распределениями НК CuCl при 80 К (1) и компоненты разложения поглощения НК CuCl распределения D1 (2–4) и распределения D2 (5–7).

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.

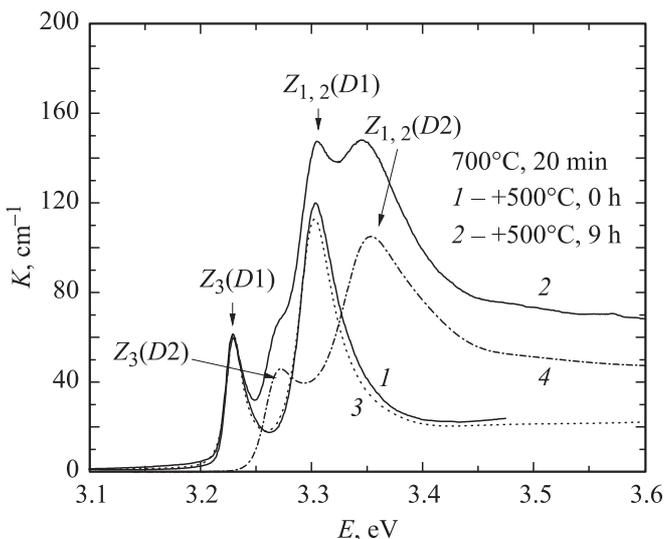


Рис. 4. Спектр поглощения НК CuCl при 80 K для распределения D1 (1) и его изменение после отжига (2) при 500°C, 9 h. Разложение кривой 2 на поглощение распределения D1 (3) и D2 (4).

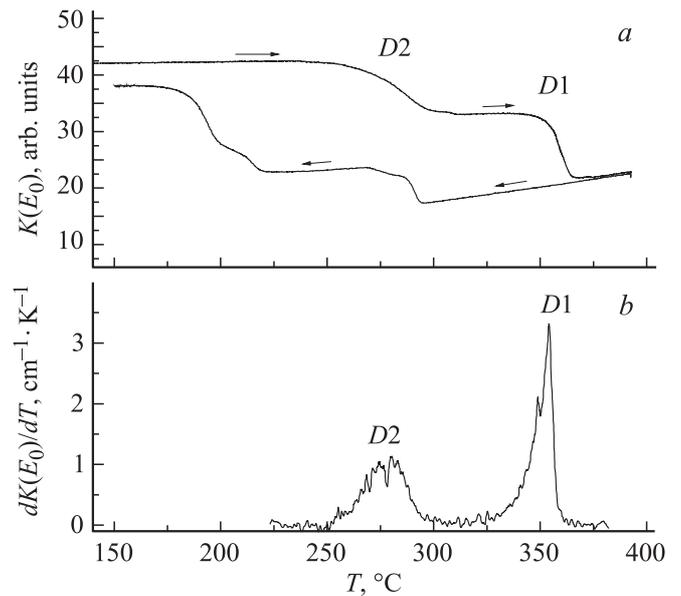


Рис. 5. Изменение поглощения $K(E_0)$ образца с двумя распределениями D1 и D2 частиц CuCl при нагреве (кривая плавления) и охлаждении (кривая кристаллизации) (a) и соответствующие кривые интенсивности плавления $dK(E_0)/dT$ распределений D1 и D2 (b).

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

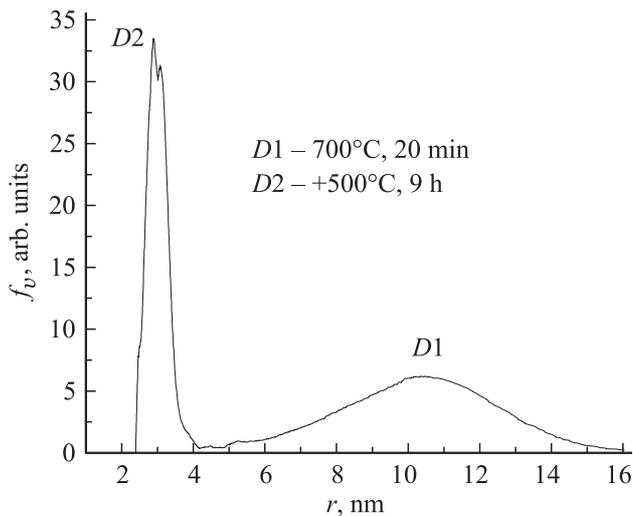


Рис. 6. Двойное распределение по радиусам объема фазы CuCl, полученное после отжига при 700°C за 20 min и затем при 500°C за 9 h. Распределение $D1$ сформировано на первой стадии отжига при 700°C , а распределение $D2$ сформировано на второй стадии отжига при 500°C .

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°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).