

# Влияние предварительного низкотемпературного отжига на кинетику нуклеации

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

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

E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2009 г.)

Методом оптической спектроскопии изучены изменения в кинетике нуклеации CuCl в стекле при предварительном низкотемпературном отжиге. Исследовано влияние числа зародышей, созданных при 500°C, на скорость роста фазы CuCl при 650°C. Количество фазы CuCl в образце определялось по коэффициенту оптического поглощения в области зона-зонных переходов нанокристаллов CuCl. Средний радиус частиц CuCl находился по положению максимума экситонной полосы. Показано, что предварительное создание зародышей CuCl при 500°C в течение 3 h позволило в браз увеличить скорость роста фазы CuCl. При этом в образце с ранее созданными зародышами наблюдаются два противоположных процесса: термический распад части мелких зародышей, ставших при 650°C „докритическими“, и рост более крупных зародышей, „закритических“ при 650°C, за счет диффузионного притока компонентов новой фазы. При выходе на равновесную концентрацию радиус частиц новой фазы меньше, но и концентрация больше по сравнению с обычной нуклеацией при 650°C.

Работа выполнена в рамках программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)“, АВЦП, № 2.1.1/451.

## 1. Введение

Проведенные ранее исследования показали [1], что в твердом растворе на стадиях формирования закритических зародышей (нестационарная стадия [2]) и нормального роста фазы CuCl наблюдается подобие (универсальность) кинетических зависимостей роста новой фазы в широкой области температур. Эти зависимости при всех температурах хорошо описываются одним соотношением, в котором изменяется только параметр температуры. Это соотношение было получено исходя из теории Зельдовича для нестационарной стадии образования новой фазы [2]. При этом нестационарная стадия обладает важным свойством. Она заканчивается за время, разное при различных температурах. В конце этой стадии при всех температурах образуется одинаковое количество фазы CuCl, однако число закритических зародышей при низкой температуре больше в десятки раз. Указанное свойство нестационарной стадии можно использовать как фактор, существенно влияющий на кинетику нуклеации. При низкой температуре идет быстрый рост концентрации закритических зародышей, но их радиус растет очень медленно. Предварительный низкотемпературный отжиг позволяет создать высокую концентрацию малых зародышей, которые можно выращивать до необходимых размеров при более высокой температуре. При этом в общем случае часть сформированных зародышей растворяется, а часть более крупных зародышей будет интенсивно расти.

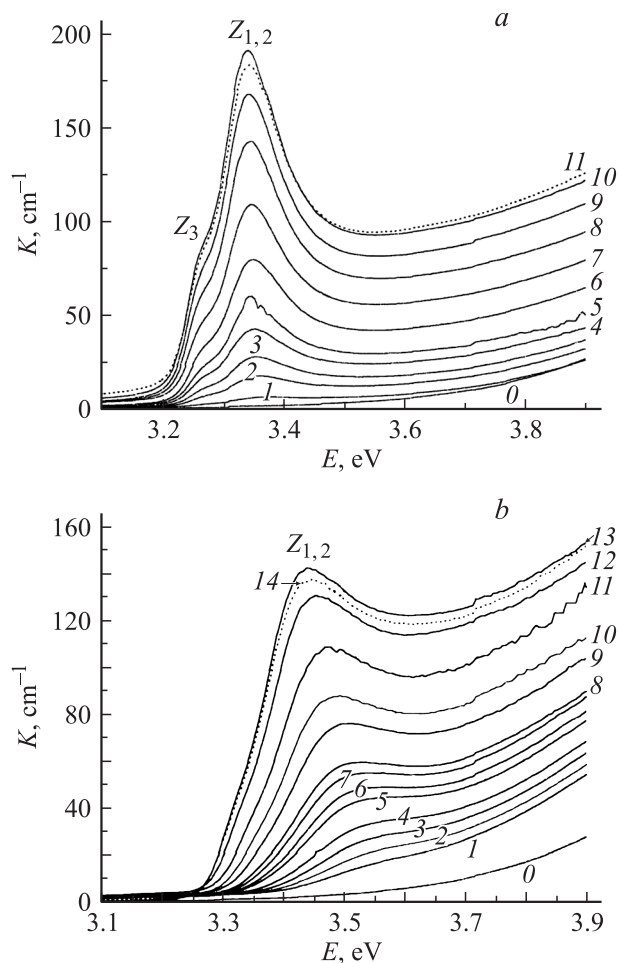
Настоящая работа посвящена исследованию влияния концентрации зародышей, сформированных в матрице стекла при температуре 500°C, на кинетику нуклеации CuCl в стеклообразной матрице при 650°C.

## 2. Эксперимент

Стекло в основном прозрачно в области оптического поглощения нанокристаллов (НК) CuCl, что позволяет наблюдать оптическим методом появление фазы CuCl по всей толщине образца. Значительная сила осциллятора оптического поглощения экситона ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [3] дает возможность исследовать очень малую концентрацию фазы CuCl, а малый размер экситона (0.7 nm) позволяет обнаруживать и определять по эффекту размерного квантования [4] размер частиц вплоть до 1 nm. Величина энергии активации диффузии в стекле основного компонента (ионов Cu<sup>+</sup>) составляет около 1 eV [1]. При такой энергии активации и контролируемой величине пересыщения раствора можно всегда выбрать диапазон температур, когда возможно исследование кинетики нуклеации на всех ее стадиях — от образования закритических зародышей до стадии переконденсации (опалесценции).

Для исследования кинетики роста фазы CuCl в стекле был применен метод ступенчатого отжига [1]. Достаточно тонкий образец исходного стекла, содержащего необходимое количество примеси ионов Cu<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, помещался в печь с заданной температурой и прогревался заданное время. Затем образец вынимался из печи, и при комнатной температуре производилось измерение спектра поглощения в области длин волн 310–400 nm. Затем образец опять на некоторое время помещался в печь с той же температурой и после выдержки вынимался для очередного измерения поглощения.

На рис. 1 представлены данные по росту количества фазы CuCl в процессе ступенчатого отжига образцов при 650 и 500°C. Количество фазы пропорционально



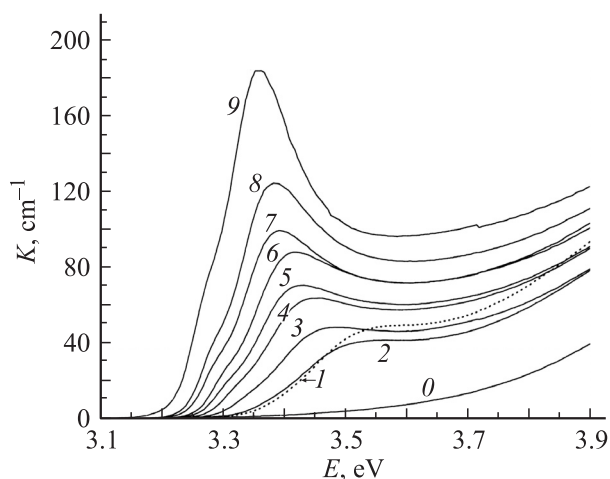
**Рис. 1.** Спектры поглощения НК CuCl при 300 К в образце стекла после ступенчатого отжига при 650 (а) и 500°С (b). Толщина образцов 0,3 и 0,5 мм соответственно. Время термообработки от 3 (1) до 518 min (11) (а) и от 150 (1) до 1800 min (14) (b). Кривая 0 — спектр исходного образца.

фундаментальному поглощению НК CuCl. С ростом общего времени нуклеации наблюдаются рост интенсивности оптического поглощения и сдвиг спектра поглощения в сторону меньших энергий. Последний факт свидетельствует о росте радиусов частиц CuCl в процессе увеличения общего времени отжига образцов. Кривая 0 представляет спектр поглощения ионов  $\text{Cu}^+$ , распределенных в исходном стекле. После термообработки в течение 3 min при 650°С в спектре поглощения образца (кривая 1) становится заметным вклад НК CuCl. Увеличение времени термообработки приводит к росту зона-зонного поглощения и более четкому выделению полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона НК CuCl, а также к сдвигу положения максимума ( $E_{\text{ex}}$ ) полосы экситонного поглощения.

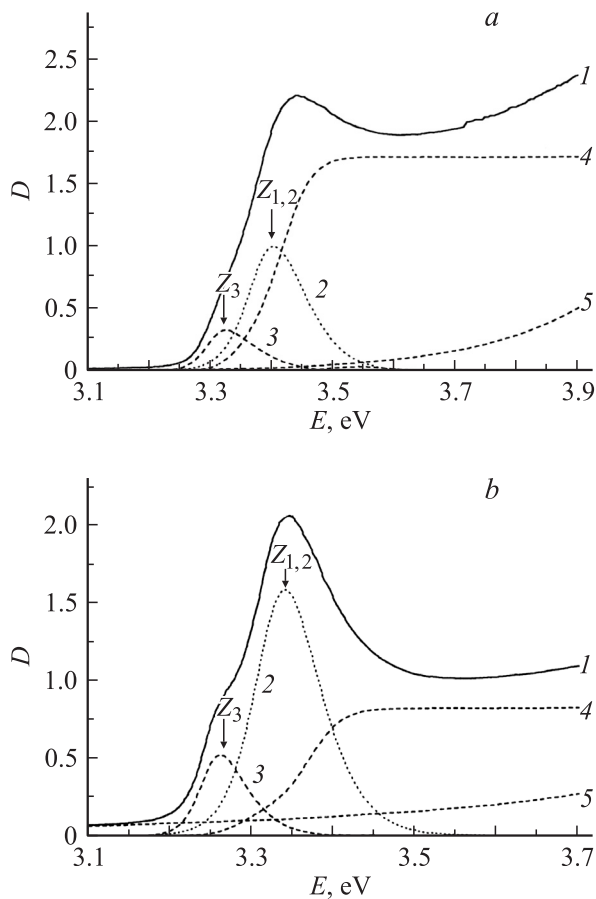
Интенсивность возникающего оптического поглощения образца пропорциональна общему количеству выделившейся фазы CuCl в стекле. Сдвиг максимума экситонной полосы  $E_{\text{ex}}$  связан с эффектом размерного

квантования и обусловлен увеличением радиуса частиц CuCl [4]. При больших временах отжига фаза CuCl прекращает рост и даже уменьшается (кривые 10 и 11). Такие же изменения происходят в спектрах другого образца при ступенчатом отжиге при 500°С (рис. 1, b), только время нарастания фазы значительно больше и положение максимума полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона при росте времени отжига сдвигается значительно больше.

При нуклеации фазы CuCl при 500°С можно создать большое количество маленьких зародышей, а затем попытаться продолжить образование фазы CuCl при более высокой температуре. На рис. 2 представлен ход изменения спектров поглощения НК CuCl в процессе сложного отжига. За 3 h при 500°С были созданы закритические зародыши CuCl со средним размером 1,1 nm (кривая 1). Затем отжиг был продолжен, но уже при температуре 650°С (кривые 2–9). Кривая 2 соответствует выдержке образца при 650°С всего 10 s. Далее образец вынимался из печи и измерялся его спектр поглощения. Затем опять производился отжиг в печи при той же температуре уже в течение 20 s и снова измерялся спектр поглощения и т.д. Общее время нуклеации при 650°С составило 2000 min. Из рис. 2 видно, что после выдержки в течение 10 s при 650°С (кривая 2) образца, в котором предварительно при 500°С созданы зародыши CuCl (кривая 1), из распределения частиц CuCl исчезла часть, отвечающая за поглощение в области зона-зонных переходов, а спектр поглощения частиц CuCl сдвинулся к меньшим энергиям из-за роста среднего радиуса частиц. Исследуемые кривые для больших времен отжига быстро смещаются в сторону меньших энергий, т.е. продолжается ускоренный рост размера зародышей CuCl.



**Рис. 2.** Спектры поглощения НК CuCl в образце после сложного отжига: сначала при 500°С в течение 3 h (кривая 1), затем при 650°С в течение времени  $t = 10$  s (2), 30 (3) и до 817 min (9). Кривая 0 — спектр поглощения исходного стекла без термообработок.



**Рис. 3.** Пример разложения контуров спектров поглощения НК CuCl (кривые 1), полученных при выдержке образца при 500°C, 200 min (a) и при 650°C, 40 min (b); спектры поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона (2) и  $Z_3$ -экситона (3) — расчет по соотношению (2) из работы [5], зона-зонное поглощение (4) — расчет по соотношению (1) из работы [5] — и поглощение остаточных ионов меди в стекле в виде экспоненты (5).

Чтобы определить кинетику роста фазы CuCl в стекле необходимо выделить отдельно экситонное и зона-зонное поглощение из общей кривой фундаментального поглощения НК CuCl. Способ разложения общего спектра на составляющие ранее был описан в работе [5]. На рис. 3 показаны примеры разложения спектров на составляющие для случая малых и больших температур нуклеации фазы CuCl. Экспериментальные спектры поглощения представлялись в виде суперпозиции двух полос зона-зонных переходов из расщепленной валентной зоны (расчет по соотношению (1) работы [5]), спектра поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов (расчет по соотношению (2) работы [5]) и остаточного поглощения ионов меди в стекле в виде экспоненты. Отметим, что спектр экситонного поглощения состоял из двух полос поглощения, связанных с возбуждением  $Z_3$  и  $Z_{1,2}$  (основная полоса поглощения). Интенсивность зона-зонных переходов (кривые 4 на рис. 3, a, b) и полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона (кривые 2 на рис. 3, a, b) определяли

количество фазы CuCl. Положение максимума кривой 2 определяет энергию экситона  $E_{ex}$  и соответственно радиус частиц CuCl. Положение энергии экситона  $E_{ex}$  уточнялось по второй производной от кривой 1.

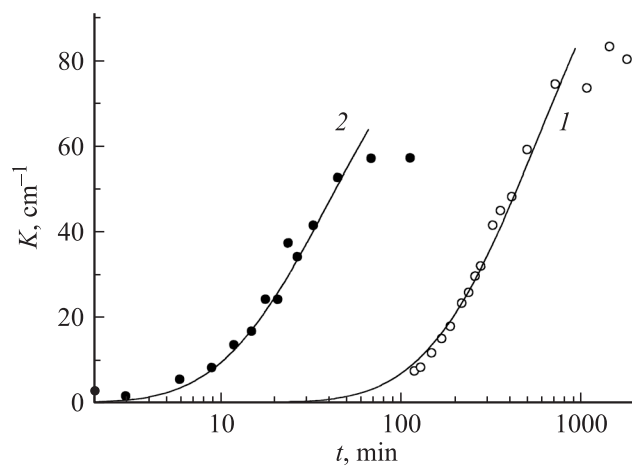
### 3. Обсуждение

После нахождения параметров  $Z_{1,2}$ -экситонных полос поглощения и поглощения зона-зонных переходов строились кинетические кривые нарастания общего количества фазы CuCl (рис. 4) и определялось изменение размера НК CuCl в процессе увеличения общего времени отжига образцов. Как следует из рис. 4, в начале нарастания интенсивности зона-зонного поглощения наблюдается нестационарная стадия нуклеации (инкубационный период), когда происходит флуктуационное формирование закритических зародышей расплава CuCl. Затем наблюдается стадия нормального роста закритических зародышей расплава CuCl. Далее, при больших временах, рост новой фазы замедляется и наступает стадия переконденсации, когда дальнейший рост количества новой фазы прекращается. Причем из приведенных данных следует, что предельное равновесное количество фазы CuCl при температуре 500°C несколько больше, чем при 650°C.

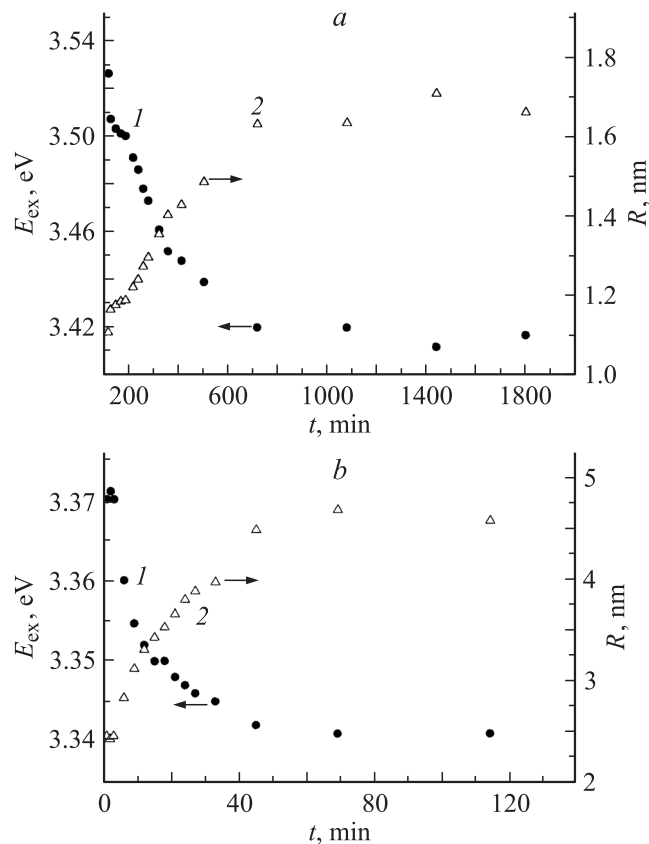
Рост количества фазы CuCl в основном идет за счет роста радиуса  $R$  частиц CuCl (рис. 5). Радиус частицы определялся из соотношения размерного квантования для энергии экситона  $E_{ex}$  [4]

$$E_{ex} = E_{\infty} + 0.67 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2},$$

где  $E_{\infty}$  — положение экситонного уровня при радиусе  $R = \infty$ ;  $m$  — эффективная масса экситона;  $\hbar$  — постоянная Планка. Для  $Z_{1,2}$ -экситона энергия  $E_{\infty} = 3.33$  eV, что соответствует положению экситонного уровня



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента поглощения  $K$  в области зона-зонных переходов НК CuCl от общего времени нуклеации  $t$  при 500 (1) и 650°C (2). Сплошные кривые — расчет по соотношению (7) из работы [1].



**Рис. 5.** Сдвиг энергии  $E_{ex}$  максимума полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона (1) и соответствующее изменение среднего радиуса  $R$  НК CuCl (2) в процессе нарастания времени нуклеации  $t$  при 500 (a) и 650°C (b).

при 300 K для объемного образца ( $R = \infty$ ). В расчетах второе слагаемое принималось равным  $0.24/R^2$  ( $R$  — средний радиус НК CuCl в nm) [6].

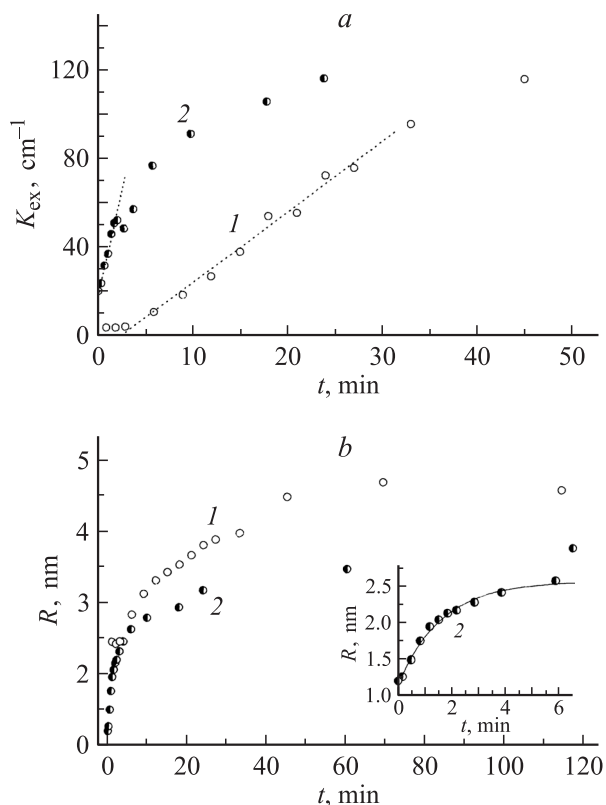
На рис. 5, a, b показаны экспериментальные данные по сдвигу в процессе ступенчатого отжига при 500 и 650°C энергии  $Z_{1,2}$ -экситона и вычисленные соответствующие средние радиусы наночастиц CuCl. При 500°C минимальный наблюдаемый радиус кристаллов CuCl составляет около 1.1 nm и увеличивается при общем времени отжига 2000 min только до 1.7 nm. При 650°C минимально возможный радиус частиц CuCl составляет 2.5 nm и возрастает в процессе отжига до 4.5 nm.

На рис. 6, a подробно показаны кинетика нуклеации при 650°C (кривая 1) и кинетика нуклеации в случае, если предварительно были созданы зародыши при 500°C (кривая 2). На рис. 6, b показано соответствующее изменение среднего радиуса частиц у образца без предварительного создания зародышей (кривая 1) и у образца с зародышами, выращенными заранее при 500°C (кривая 2). После определения наклона кривых 1 и 2 (рис. 6, a) оказалось, что предварительное создание при 500°C зародышей ускорило начальную стадию роста фазы CuCl при 650°C в 6 раз. При этом насыщение роста фазы CuCl наступает значительно раньше, а общее количество фазы CuCl при больших временах отжига

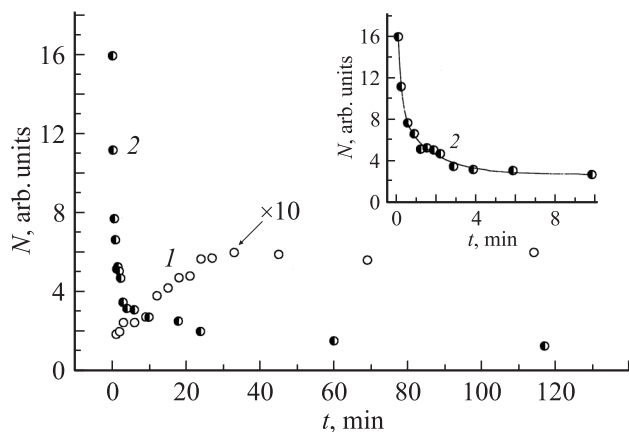
(стадия переоконденсации) остается таким же, как и при простом отжиге при 650°C.

Как следует из рис. 6, b, радиус ранее созданных при 500°C зародышей CuCl составляет около 1.1 nm. При последующей нуклеации при 650°C наблюдается значительная скорость роста радиуса этих зародышей (кривая 2). Затем (после 10 min отжига) рост радиуса замедляется из-за влияния уменьшения пересыщения. Максимальный радиус частиц CuCl при 120 min нуклеации достигает 3.5 nm. При нуклеации без предварительного создания зародышей (кривая 1 на рис. 6, b) радиус частиц CuCl составляет 4.5 nm. При этом общее количество фазы CuCl в обоих образцах одинаково. А это значит, что концентрация частиц CuCl в 2 раза больше в образце с предварительно созданными зародышами.

Если общее количество фазы CuCl, определяемое по коэффициенту поглощения в области зона-зонных переходов  $K_{b-b}$ , разделить на величину  $R^3$ , пропорциональную объему зародыша CuCl, получим относительную концентрацию  $N$  ( $N = K_{b-b}/R^3$ ) зародышей CuCl в процессе нуклеации при 650°C. На рис. 7 представлены расчеты  $N$  при обычном отжиге при 650°C (кривая 1) и при предварительном создании зародышей при 500°C (кривая 2).



**Рис. 6.** a) Кинетика роста  $K_{ex}$  при выдержке при 650°C образца НК CuCl (1) и образца с предварительно созданными зародышами при 500°C в течение 3 h (2). b) Изменение среднего радиуса частиц при нуклеации при 650°C без предварительного создания зародышей (1) и после предварительного создания зародышей при 500°C в течение 3 h (2). На вставке показан ход кривой (2) в течение первых 6 min.



**Рис. 7.** Изменение концентрации  $N$  частиц  $\text{CuCl}$  в образце при нуклеации при  $650^\circ\text{C}$  (1) и в случае предварительного создания зародышей при  $500^\circ\text{C}$  (2). На вставке показан начальный участок кривой 2, соответствующий экспоненциальному спаду концентрации частиц  $\text{CuCl}$ .

Как видно из рис. 7, при нуклеации при  $650^\circ\text{C}$  число частиц  $\text{CuCl}$  вначале растёт (кривая 1), затем вследствие уменьшения пересыщения число частиц стабилизируется. Совершенно иначе происходит нуклеация в образце с предварительно созданными (при  $500^\circ\text{C}$ ) малыми зародышами (кривая 2). Наблюдается резкий спад концентрации частиц  $\text{CuCl}$ , которая затем стабилизируется. На вставке к рис. 7 показан начальный участок экспоненциального спада кривой 2. Этот спад фактически прекращается через 5 min. За это время концентрация зародышей  $\text{CuCl}$  уменьшилась в 5 раз. Полуширина гауссового распределения по радиусу частиц  $\text{CuCl}$ , созданных при  $500^\circ\text{C}$ , составляет  $0.3R_m$  ( $R_m = 1.1 \text{ nm}$  — средний радиус) [7]. В этом случае уменьшение в 5 раз концентрации зародышей  $\text{CuCl}$  при нуклеации при  $650^\circ\text{C}$  свидетельствует о том, что критический радиус  $R_{\text{cr}}$  фазы  $\text{CuCl}$  при этой температуре составляет 1.3 nm.

Таким образом, создавая при низкой температуре зародыши меньшего размера, можно ускорить рост новой фазы при более высоких температурах. В этом случае при высокой температуре происходят сложные процессы с зародышами  $\text{CuCl}$ . Одновременно реализуются процесс термического распада мелких зародышей с  $R < R_{\text{cr}}$  и, с другой стороны, быстрый рост крупных ( $R > R_{\text{cr}}$ ) зародышей  $\text{CuCl}$ .

## Список литературы

- [1] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **47**, 2148 (2005).
- [2] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
- [3] M. Cardona. Phys. Rev. **129**, 69 (1963).
- [4] A.I. Ekimov. Phys. Scripta T **39**, 217 (1991).
- [5] П.М. Валов, В.И. Лейман. Опт. и спектр. **103**, 603 (2007).
- [6] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 310 (1999).
- [7] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **51**, 1607 (2009).