

Образование двух распределений наночастиц новой фазы в твердом растворе

П. М. Валов, В. И. Лейман¹⁾, О. Ю. Деркачева, В. М. Максимов, Е. С. Марков

С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 198095 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 26 января 2012 г.

Исследованы процессы образования двойного распределения наночастиц CuCl в стекле при использовании двухстадийного отжига. При температуре $T_1 = 700^\circ\text{C}$ за 20 мин (образец 1) и 40 мин (образец 2) создается распределение наночастиц CuCl со средним радиусом $R_1 = 14$ нм (образец 1) и 18 нм (образец 2). К этому времени образование новых кластеров заканчивается и происходит только рост ранее образовавшихся кластеров (вторая стадия нуклеации). Затем образование фазы CuCl продолжается при $T_2 = 500^\circ\text{C}$. Уменьшение температуры приводит к уменьшению критического радиуса частиц новой фазы. Поэтому снова начинается образование и рост новых зародышей CuCl и формируется второе распределение со средним радиусом от 1 нм и выше. В результате в образцах 1 и 2 получены двойные распределения наночастиц CuCl со значительно отличающимися средними радиусами. Концентрация и средний радиус частиц CuCl в распределениях определялись по спектрам оптического поглощения нанокристаллов CuCl при 80 К в области длин волн 300–500 нм.

Критический радиус частиц новой фазы при нуклеации в растворе зависит от пересыщения и температуры раствора. При изменении температуры раствора в процессе нуклеации возможно появление новых факторов, позволяющих управлять процессом роста новой фазы, а также получать новые данные для развития теории нуклеации. В предыдущей работе [1] нами был установлен эффект растворения зародышей фазы CuCl в стекле при резком увеличении температуры в процессе нуклеации. При этом был определен критический радиус для частиц CuCl при температурах от 500 до 650°C .

В настоящей работе процесс нуклеации изучался при ступенчатом уменьшении температуры твердого раствора. Это позволило создать в стекле два распределения наночастиц CuCl со значительно отличающимися средними радиусами. Сначала при высокой температуре (700°C) создается распределение со средним радиусом 14–18 нм. Затем температура нуклеации скачком снижается на 200 К, вследствие чего уменьшается критический радиус нуклеации и становится возможным образование второго распределения со средним радиусом 1–3 нм.

Как и в работе [1], объектом исследования был твердый раствор галогенида меди в стеклянной матрице. Для исследования были подготовлены образцы с начальным распределением наночастиц CuCl (D1), созданных при температуре $T_1 = 700^\circ\text{C}$ за 20 мин (образец 1) и 40 мин (образец 2). Были измерены спектры фундаментального поглощения на-

нокристаллов (НК) CuCl в образцах 1 и 2 при 80 К. Затем при температуре $T_2 = 500^\circ\text{C}$ производился второй отжиг, в течение которого образцы периодически вынимались из печи и измерялся их спектр поглощения при 80 К.

На рис. 1а и б показаны спектры поглощения образцов 1 и 2 после первого отжига при 700°C (кривые 1). На кривых 1 четко выделяются полосы поглощения экситонов $Z_{1,2}$ и Z_3 , обусловленные НК CuCl [2] из распределения D1. По энергии $Z_{1,2}$ -экситонов и соотношению размерного квантования [3, 4] были определены средние радиусы НК CuCl в образцах 1 и 2. При этом, параметр размерного квантования для НК CuCl размером более 10 нм был получен из данных работы [4]. В образце 1 при отжиге при 700°C за 20 мин образовалось распределение D1 со средним радиусом частиц CuCl $R_1 = 14$ нм. В образце 2 при этой же температуре за 40 мин образовалось распределение D1 со средним радиусом частиц CuCl $R_1 = 18$ нм.

Из рис. 1а видно, как с увеличением времени второго отжига (при $T_2 = 500^\circ\text{C}$) появляются и растут дополнительные полосы поглощения справа от полос поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов НК CuCl из распределения D1 (кривые 2–5). С увеличением времени отжига происходит сдвиг их максимумов в сторону меньших энергий. Эти изменения в спектре поглощения образца 1 однозначно свидетельствуют о появлении второго распределения (D2) НК CuCl с соответствующими полосами поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов (показаны на рис. 1а стрелками). О меньшем радиусе частиц CuCl в распределении D2 свидетельствует синий сдвиг этих полос поглощения от-

¹⁾ e-mail: leiman@inbox.ru

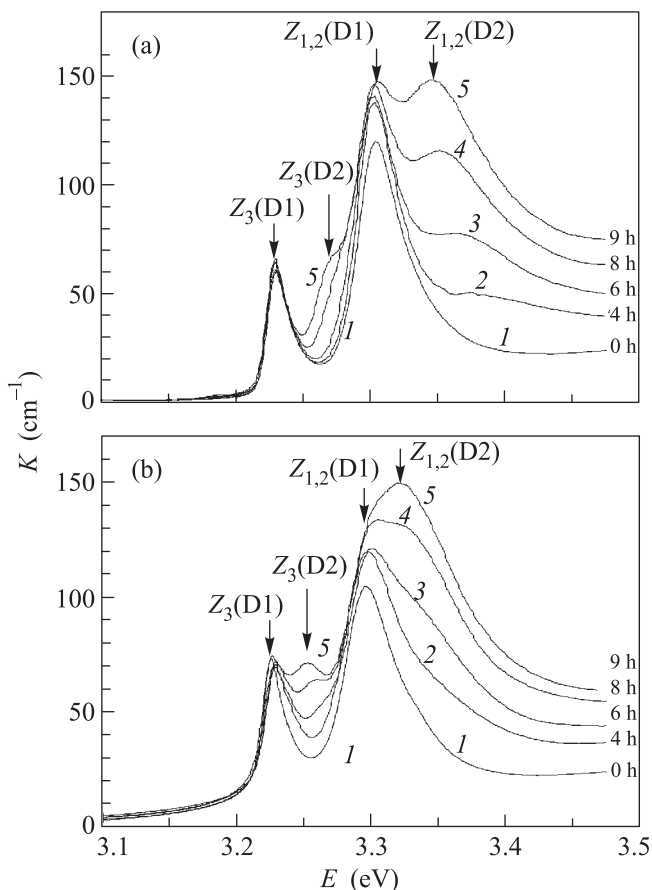


Рис. 1. Спектры поглощения НК CuCl при 80 К. (а) – Образец 1 (отжиг при 700 °С, 20 мин). (б) – Образец 2 (отжиг при 700 °С, 40 мин). Изменение спектров поглощения образцов 1 и 2 в зависимости от времени второго отжига при 500 °С. Время отжига в часах показано у кривых

носительно аналогичных полос поглощения частиц CuCl распределения D1.

При этом отжиг при 500 °С практически не повлиял на положение полос поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов НК CuCl распределения D1.

На рис. 1б наблюдаются аналогичные изменения в спектрах поглощения образца 2 при отжиге при $T_2 = 500$ °С. Соответствующие распределению D2 полосы поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов несколько сдвинуты к меньшим энергиям по сравнению с аналогичными полосами поглощения распределения D2 образца 1 (рис. 1а). Согласно размерному квантованию это означает, что при сравнимых временах второго отжига средний радиус частиц CuCl в распределении D2 образца 2 больше, чем в распределении D2 образца 1.

Для разделения спектра образцов с двойным распределением на спектр первого (D1) и спектр второго

(D2) распределений необходимо учесть в обоих распределениях компоненты спектров поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов и поглощение при переходах зона–зона, присущих НК CuCl в этих распределениях. При разложении спектров поглощения образцов с двойным распределением мы использовали модель спектра поглощения НК CuCl, описанную в [5], но с учетом наличия двух распределений. Начальное распределение D1 (с большими частицами CuCl) при отжиге при 500 °С меняется мало. Поэтому форма экситонных линий практически не изменяется. Таким образом, основными параметрами при разложении на компоненты спектра поглощения НК CuCl распределения D1 являлись энергии $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов и амплитуды их линий поглощения, а также интенсивность поглощения в области переходов зона–зона. В процессе второго отжига (при 500 °С) в образцах 1 и 2 формируется распределение D2 и соответствующие полосы поглощения изменяются. Поэтому параметры при их расчетах меняются. К ним относятся практически все перечисленные выше характеристики спектра. Подбор оптимальных параметров производился автоматически методом нелинейной регрессии в системе MatLab. Это метод 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 переходов зона–зона, 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. 2 показан экспериментальный спектр поглощения НК CuCl в образце 1 с двумя распределениями, полученными после отжига образца в течение 20 мин при 700 °С и 9 ч при 500 °С (кривая 1). Там же как результат разложения приведены компоненты полос поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов, а также переходов зона–зона распределения D1 (кривые 2–4) и соответствующие компоненты полос поглощения распределения D2 (кривые 5–7).

Расчеты всех экспериментальных спектров (рис. 1) в программе MatLab показали, что при втором отжиге при (500 °С) распределение D1 с большими частицами изменяется мало, а распределение D2 изменяется существенно. Для второго распределения наблюдаются быстрый рост концентрации и рост среднего радиуса, что приводит к резкому росту вклада второго распределения в общее поглощение образцов. Это хорошо видно на спектрах

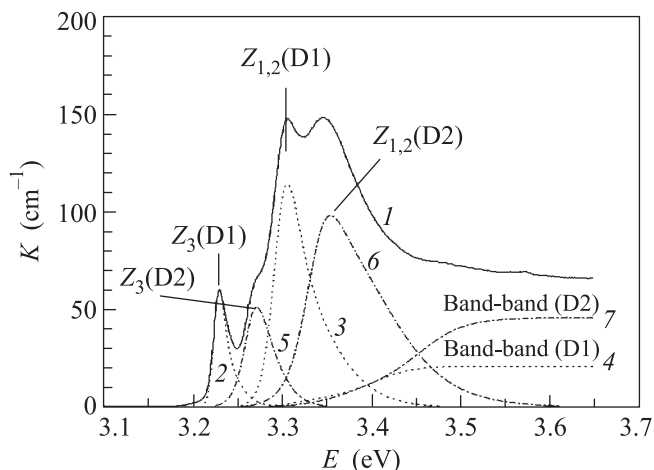


Рис. 2. Спектр поглощения (кривая 1) при 80 К образца 1 с двумя распределениями НК CuCl. Компоненты разложения поглощения НК CuCl: D1 (2–4) и D2 (5–7)

поглощения и без разложения (рис. 1). Полученные при расчетах изменения среднего радиуса и концентрации частиц CuCl при отжиге при T_2 соответствуют как общим физическим представлениям о кинетике процесса нуклеации, так и результатам расчетов на основе решения кинетического уравнения нуклеации по методике [6].

На рис. 3 для двух образцов показаны спектры начального распределения D1 (кривые 1 с рис. 1), спектры поглощения с двойным распределением частиц CuCl (кривые 2) образцов после отжига при $T_2 = 500^\circ\text{C}$ в течение 9 ч (образец 1) и 10 ч (образец 2), а также их разложение на спектры поглощения распределения D1 (кривые 3) и D2 (кривые 4).

В образце 1 средний радиус частиц CuCl начального распределения D1 (рис. 3а, кривая 1) составлял 14 нм. Второй отжиг при 500°C в течение 9 ч практически не повлиял на форму спектра поглощения распределения D1 (см. кривые 1 и 3 на рис. 3а). В распределении же D2 положение энергии $Z_{1,2}$ -экситона НК CuCl смещено в коротковолновую сторону (кривая 4). Соответственно, средний радиус распределения D2 вырос до $R_2 = 2.3$ нм. Средняя концентрация частиц распределения D2 составляет $7.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (метод расчета концентрации частиц CuCl приведен в [1]).

В образце 2 (рис. 3б) средний радиус частиц CuCl начального распределения D1 составлял 18 нм. Второй отжиг при 500°C в течение 10 ч привел к росту среднего радиуса частиц CuCl распределения D2 до $R_2 = 3$ нм. Средняя концентрация частиц распределения D2 составляет $2.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, создание при 700°C (первый отжиг) распределения больших частиц CuCl в стеклян-

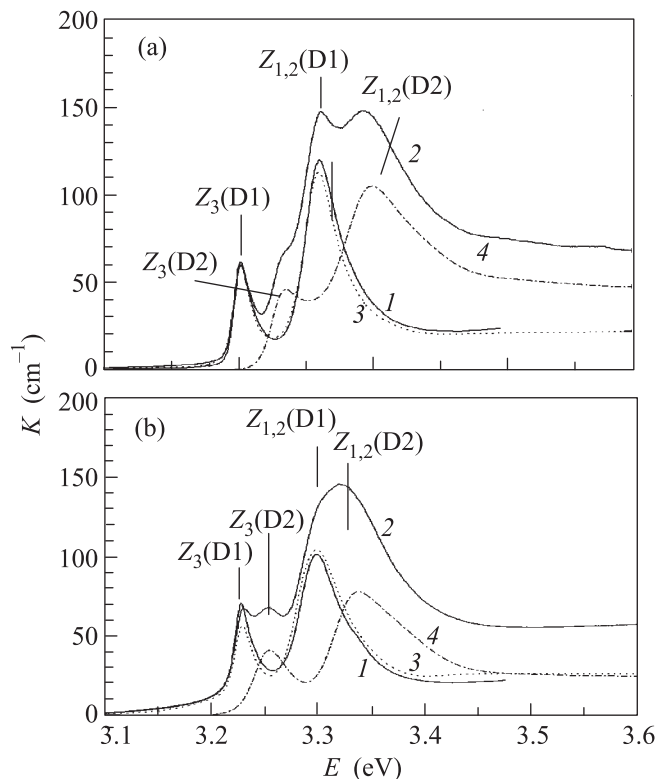


Рис. 3. Спектр поглощения НК CuCl при 80 К распределения D1 (1) и его изменение после отжига (2) при 500°C в течение: (а) – 9 ч (образец 1), (б) – 10 ч (образец 2). Разложение кривых 2 на поглощение распределения D1 (3) и D2 (4)

ной матрице с частичным расходом исходных компонентов позволяет, изменяя условия образования частиц CuCl, продолжить процесс нуклеации. Сброс температуры нуклеации на 200 К при втором отжиге приводит к образованию нового распределения частиц CuCl со значительно меньшим средним радиусом.

Было проведено численное моделирование процесса формирования двойного распределения частиц CuCl в стекле путем решения кинетического уравнения нуклеации по методу, изложенному в [6], в условиях резкого сброса температуры в процессе нуклеации. Показано, что при определенных условиях возможно образование двух распределений со сравнимым количеством выделившейся в них фазы.

На рис. 4 как пример приведены результаты расчетов для твердого раствора с параметрами, аналогичными стеклу образцов 1 и 2. Так как оптическое поглощение образцов (рис. 1) пропорционально полному объему кластеров CuCl, на рис. 4 приведена функция $f_v(r)$ распределения объема кластеров CuCl по их радиусам. Кривая 1 соответствует распределению $f_v(r)$ после нуклеации при 700°C в течение

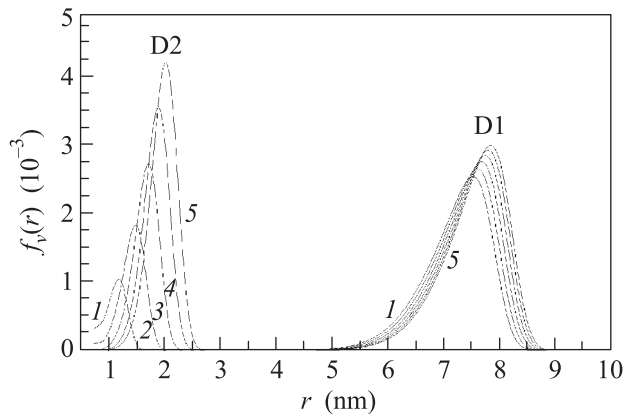


Рис. 4. Изменение функции распределения объема кластеров CuCl по их радиусам в стекле при нуклеации в условиях двойного отжига. Отжиг при 700 °C (10 мин), затем при 500 °C в течение времени t [ч]: 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5). Параметры стекла те же, что и в работах [1, 5]

10 мин и последующих 2 ч после сброса температуры до 500 °C. На рис. 4 видны практически полностью сформированное распределение D1 с максимумом при $r = 7.4$ нм и незначительный пик распределения D2 с максимумом при $r = 1.1$ нм. С продолжением нуклеации при 500 °C распределение D2 быстро растет как по числу частиц CuCl, так и по их радиусу (кривые 2–5). Распределение же D1 в это время меняется мало. Происходит незначительный сдвиг $f_v(r)$ в сторону больших радиусов.

Результаты численного моделирования процесса нуклеации при образовании двух распределений час-

тиц CuCl в стекле качественно совпадают с результатами эксперимента.

С помощью двойного отжига с резким падением температуры в процессе нуклеации твердого раствора впервые удалось создать и изучить два распределения частиц новой фазы с разными средними радиусами. Несмотря на частичное расходование мономеров на создание первого распределения частиц CuCl с большим средним радиусом, сброс температуры нуклеации на 200 К привел к росту новых частиц CuCl. Эти частицы имеют намного меньший средний радиус и большую концентрацию.

Реализация усложненного отжига при нуклеации новой фазы в твердых растворах расширяет возможности получения данных о процессах формирования наносистем. Открывается возможность создания сложных мульти-распределений частиц и получения изделий на основе наносистем, обладающих неожиданными свойствами.

1. П. М. Валов, В. И. Лейман, О. Ю. Деркачева, В. М. Максимов, Письма в ЖЭТФ **91**, 656 (2010).
2. M. Cardona, Phys. Rev. **129**, 69 (1963).
3. A. I. Ekimov, Phys. Scripta. **39**, 217 (1991).
4. П. М. Валов, В. И. Лейман, Письма в ЖЭТФ **66**, 481 (1997).
5. П. М. Валов, В. И. Лейман, Опт. и спектр. **103**, 603 (2007).
6. П. М. Валов, В. И. Лейман, В. М. Максимов, О. Ю. Деркачева, ФТТ **53**, 446 (2011).