

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Август **2009**, том **51**, выпуск **8**

<http://www.ioffe.rssi.ru/journals/ftt/>



С.-Петербург
«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

Распределение по размерам наночастиц CuCl в стекле на различных стадиях нуклеации

© П.М. Валов, В.И. Лейман

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

E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2008 г.)

Методом экситонно-термического анализа исследованы изменения в распределении по размерам частиц CuCl в стекле, образованных при различных температурах. По изменению интенсивности экситонного поглощения при линейном нагреве образца с нанокристаллами CuCl измерялась кинетика их плавления. Затем по известной зависимости температуры плавления наночастиц CuCl от их размера определялась кривая распределения по размерам нанокристаллов CuCl. На первой, второй и в начале третьей стадии нуклеации по мере роста среднего радиуса R_m ансамбля наночастиц растет и ширина распределения их по размерам δ . На первой стадии нуклеации при $R_m = 1.2$ nm, что ненамного превышает критический радиус, отношение δ/R_m составляет около 0.2. По мере увеличения среднего радиуса распределения до 8 nm отношение δ/R_m слабо изменяется в пределах 0.2–0.35. Дальнейшее увеличение среднего радиуса распределения до 16 nm сопровождается увеличением в 2 раза отношения δ/R_m . Как на начальной стадии роста частиц CuCl в стекле, так и на последующих стадиях форма распределения близка к гауссовому распределению.

Работа выполнена в рамках программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ-5920.2006.2) и программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)“ (проект № 2.1.1/451).

PACS: 64.60.qj, 64.70.dj, 65.80.+n, 78.67.Bf

1. Введение

В процессе нуклеации в общем случае надо учитывать как присоединение новой молекулы к зародышу новой фазы, так и возможность ее выброса при данных условиях. Это должно приводить к тому, что на любой стадии нуклеации новая фаза будет иметь некоторое распределение по размерам. Для правильного описания процесса нуклеации и его практического использования важно знать истинное распределение по размерам частиц на всех стадиях нуклеации. Теоретически наиболее полно исследовано распределение частиц на третьей стадии нуклеации при достаточно больших временах — распределение Лифшица–Слезова [1]. На более ранних стадиях нуклеации возможное распределение частиц рассмотрено в работах [2,3] и представляется в основном в виде ступеньки, смещающейся в сторону больших радиусов по мере роста новой фазы, или асимметричного распределения, несколько вытянутого в сторону меньших радиусов. Вопрос о виде распределения частиц в процессе нуклеации остается открытым вследствие того, что нет системно полученных экспериментальных данных, которые были бы достаточными по диапазону размеров и позволили бы провести их интерпретацию в рамках какой-либо теоретической модели.

Новые возможности для экспериментального решения указанной выше задачи появились в связи с исследованием размерных эффектов в физических свойствах наносистем с размерами ниже 10 nm [4–8]. Особое значение для данной задачи имеют размерное квантование электронных состояний [4,5] и зависимость от размера

частиц температур их плавления и кристаллизации [6,7]. Так, по сдвигу энергии экситонных состояний в зависимости от размера можно установить шкалу размеров частиц в широком диапазоне при абсолютной привязке ее в одной или нескольких точках. Таким же образом по изменению температуры плавления или кристаллизации можно установить шкалу размеров частиц новой фазы. В ряде исследованных систем (CuCl, CuBr) экситонные состояния существуют вплоть до температуры плавления нанокристалла, а в спектрах температурного изменения экситонного поглощения наблюдается узловая точка при некоторой энергии E_0 , поглощение в которой не зависит от температуры вплоть до плавления частицы [7,8]. На этом свойстве оптического поглощения в точке E_0 основан метод экситонно-термического анализа (ЭТА) размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц, осуществленный в работе [7].

Настоящая работа посвящена исследованию распределения по размерам частиц фазы CuCl в стекле высокочувствительным методом ЭТА. Искомые распределения частиц по размерам получены в широком диапазоне изменения среднего радиуса распределения от 1 до 16 nm и относятся к первой, второй и третьей стадии нуклеации.

2. Эксперимент

В стекле с добавками NaCl и CuO при его нагреве до 500°C и выше возможно образование нанокристаллов CuCl. Образование нанофазы CuCl при всех темпера-

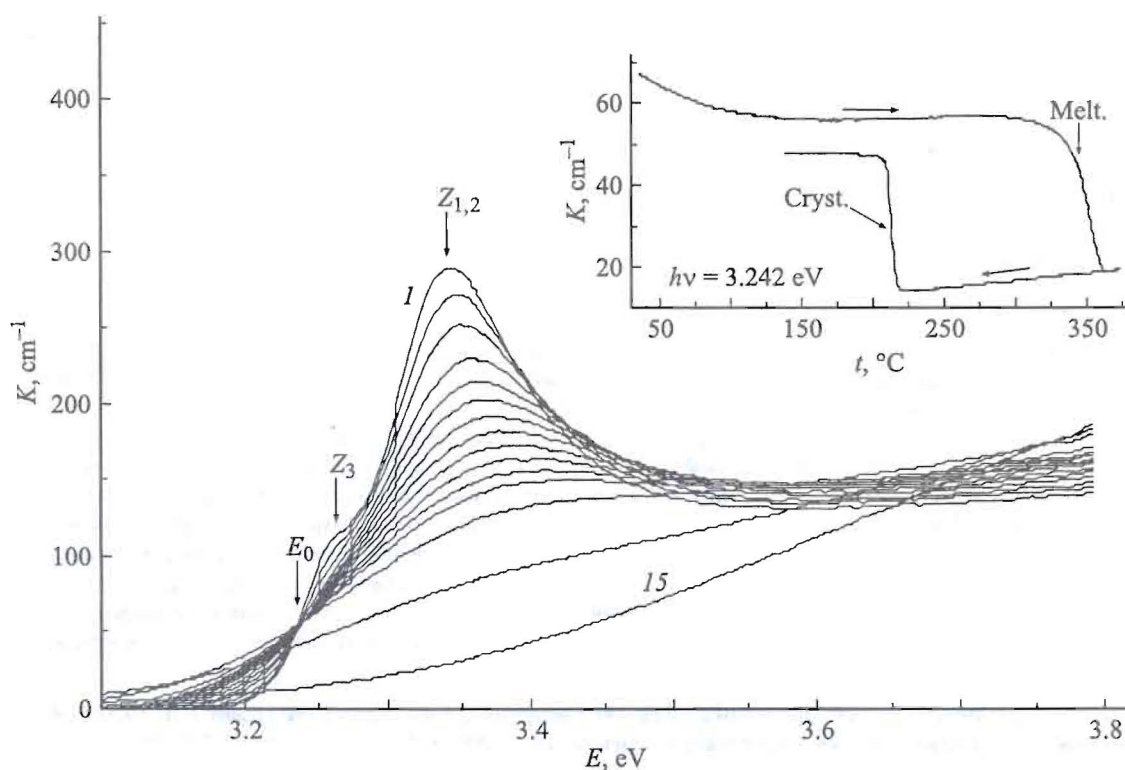


Рис. 1. Спектры фундаментального поглощения нанокристаллов CuCl в стекле при среднем радиусе частиц $R = 10$ nm при различных температурах. Температура образца последовательно изменялась от 20 (кривая 1) до 360°C (кривая 15) с шагом около 24°C. Толщина образца стекла 1 mm. На вставке — ход изменения поглощения при энергии $E_0 = 3.242$ eV в процессе линейного нагрева и охлаждения образца (показаны стрелками).

турах начинается с переходной стадии (инкубационный период), представляющей стадию флуктуационного формирования критического зародыша (нанорасплавов CuCl размером около 1 nm) [9]. Характерное время τ переходной стадии определяется размером критического зародыша и обратно пропорционально коэффициенту диффузии ионов Cu^+ . Несмотря на экспоненциальный рост с температурой коэффициента диффузии (энергия активации диффузии 1.1 eV), количество фазы CuCl, выделившееся за время τ , одинаково при всех температурах. При 500°C со временем в стекле растет количество частиц CuCl околосреднего размера (стадия I); при 600°C и выше количество частиц CuCl значительно меньше, и с течением времени их размер растет без увеличения числа частиц (стадия II). При комнатной температуре образование фазы CuCl обнаруживается по экситонному поглощению нанокристаллов CuCl. Интенсивность экситонного поглощения пропорциональна количеству выделившейся кристаллической фазы CuCl в стекле.

При нагреве образца в результате тепловых флуктуаций происходит уширение и синий сдвиг полосы экситонного поглощения нанокристаллов CuCl [8]. На рис. 1 показаны температурные изменения спектров поглощения нанокристаллов CuCl со средним радиусом 10 nm. По мере роста температуры происходит уширение по-

лосы поглощения $Z_{1,2}$, экситона и сдвиг всего спектра в коротковолновую сторону. На длинноволновом спаде полосы поглощения наблюдается узловая точка при энергии $E_0 = 3.26$ eV, поглощение в которой не изменяется с ростом температуры вплоть до плавления нанокристаллов (см. вставку на рис. 1). При плавлении наночастиц в области температур 300–360°C наблюдается плавное уменьшение экситонного поглощения, что обусловлено дисперсией размеров нанокристаллов CuCl. При охлаждении образца (ход температуры при нагреве и охлаждении на вставке рис. 1 показан стрелками) восстановление экситонного поглощения начинается при 220°C, что связано с кристаллизацией нанорасплава CuCl. Температура кристаллизации значительно ниже температуры плавления. Переохлаждение при кристаллизации обусловлено разностью поверхностной энергии твердого и расплавленного состояния частиц CuCl [7]. Изменение среднего радиуса ансамбля частиц CuCl сопровождается изменением энергии узловой точки E_0 в спектрах поглощения и параметров кривой плавления и кристаллизации.

Для исследования влияния температуры нуклеации на средний радиус ансамбля нанокристаллов CuCl и вид распределения частиц по размерам были приготовлены протяженные образцы стекла размером 60 × 15 × 1 mm. Исходные образцы стекла с необходимыми примесями

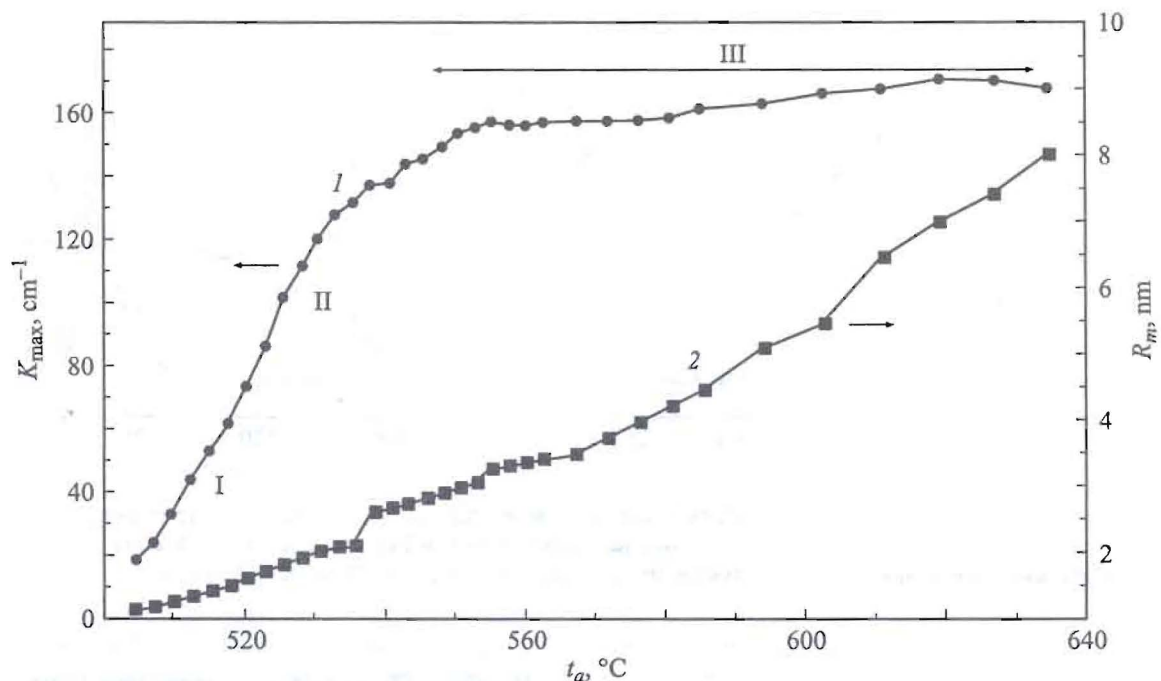


Рис. 2. Зависимости оптического поглощения при энергии E_0 (1) и среднего радиуса R_m ансамбля частиц CuCl (2) от температуры t_a образования фазы CuCl в образце стекла при времени выдержки 3 h.

помещались в градиентную печь с градиентом температур 500–710°C на 3 h. Затем производилось измерение спектров поглощения фазы CuCl в различных точках образца и определение энергии E_0 . Ход кинетики плавления и кристаллизации частиц CuCl регистрировался по изменению поглощения при энергии E_0 в зависимости от температуры, что и составляет суть метода ЭТА [7].

На рис. 2 показана зависимость интенсивности поглощения в максимуме экситонной полосы нанокристаллов CuCl (кривая 1) на различных участках образца, которая пропорциональна общему количеству молекул CuCl, выделившихся при соответствующей температуре отжига t_a на конкретном участке образца.

Как следует из рис. 2 (кривая 1), при температурах ниже 540–550°C наблюдается интенсивный рост количества фазы CuCl с ростом t_a , что обычно происходит на стадии I (стадия интенсивного роста числа закритических зародышей) и стадии II роста новой фазы (стадия роста размера закритических зародышей без существенного изменения их числа) [9]. При более высоких температурах прекращается общий рост поглощения фазы CuCl, что характерно для стадии III процесса образования новой фазы (стадия переконденсации).

На различных участках протяженного образца методом ЭТА были получены кривые изменения экситонного поглощения при линейном подъеме температуры при энергии фотонов, равной E_0 . Производился линейный нагрев образца до плавления кристаллической фазы CuCl, затем образец охлаждался до полной кристаллизации нанорасплава CuCl. На рис. 3 показаны типичные кривые плавления–кристаллизации, полученные методом ЭТА

для участков образца, где средний радиус частиц CuCl составляет 1.2 nm (рис. 3, а) и 16.5 nm (рис. 3, б).

Кривая 1 на рис. 3, а показывает температурное изменение поглощения образца стекла при нагреве и охлаждении (ход температуры показан стрелками) в том месте, где температура отжига t_a составляла около 500°C. При этом средний радиус R_m распределения частиц CuCl в этом месте составлял около 1.2 nm (рис. 2, кривая 2).

Общее поглощение образца стекла $K(t)$, зависящее от температуры t , определяется количеством молекул N_{cr} в нанокристаллах CuCl в этом месте образца и количеством молекул $N_m = N_0 - N_{cr}$ в расплавленных частицах CuCl (N_0 — общее количество молекул CuCl на этом участке образца)

$$K(t) = \gamma_1 N_{cr} + \gamma_2 N_m = \gamma_1 N_{cr} + \gamma_2 (N_0 - N_{cr}). \quad (1)$$

Здесь γ_1 и γ_2 — сила осциллятора оптического поглощения молекул CuCl в кристаллическом и расплавленном состояниях частиц CuCl в стекле. Причем перед началом нагрева образца все частицы CuCl находятся в кристаллическом состоянии, что соответствует поглощению $K_0 = \gamma_1 N_0$. Поглощение нанокристаллов $K_{cr} = \gamma_1 N_{cr}$. В первом приближении можно считать, что γ_1 не зависит от температуры. Температурную зависимость γ_2 для молекул в нанорасплаве CuCl можно определить по экспериментальным данным температурного изменения кривой 1 рис. 3, а после расплавления всех частиц CuCl (см. область температур выше 160°C). Аппроксимация данных в указанной области температур

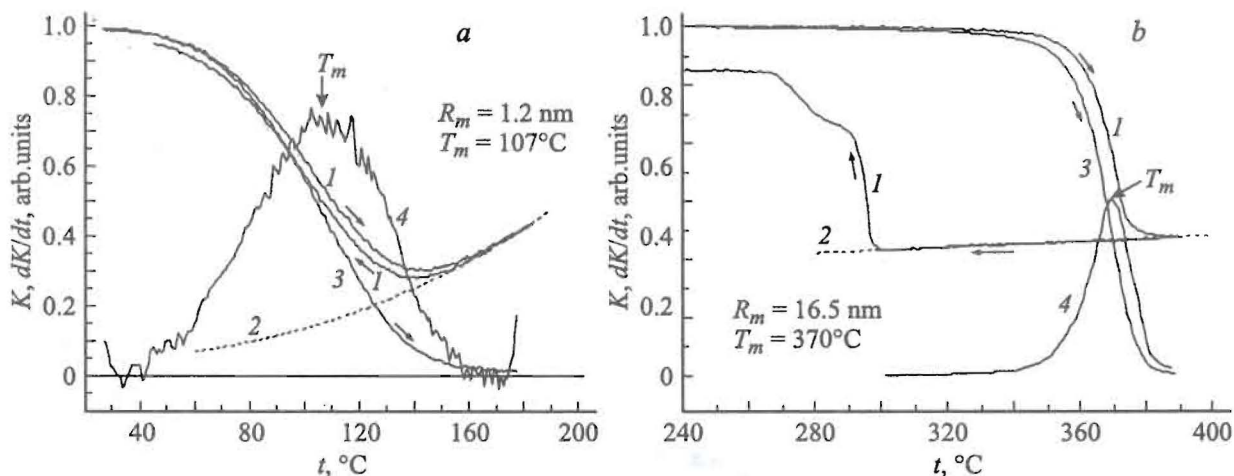


Рис. 3. Изменение оптического поглощения образца стекла при нагреве и охлаждении (1), температурная зависимость поглощения нанорасплава CuCl (2), изменение поглощения нанокристаллов CuCl при плавлении (3). Кривая 4 — интенсивность плавления нанокристаллов CuCl (производная по температуре от кривой 3). $E_0 = 3.372$ (a) и 3.248 eV (b).

дает следующую зависимость:

$$\gamma_2 = \gamma_0(1 + \alpha t^n), \quad (2)$$

где γ_0 , α и n — параметры температурной зависимости силы осциллятора поглощения молекул CuCl в нанорасплаве. Кривая 2 на рис. 3, a показывает, как изменялось бы поглощение нанорасплава CuCl, если не было бы кристаллизации. При расчетах использовались параметры $\gamma_0 = 0.42$, $n = 2.4$ и $\alpha = 3.5 \cdot 10^{-5} (\text{°C})^{-n}$.

Таким образом, с учетом соотношений (1) и (2) можно получить кривые температурного изменения поглощения K_{cr} частиц CuCl, находящихся только в кристаллическом состоянии (кривая 3 на рис. 3, a). Производная от кривой 3 по температуре dK/dt будет соответствовать скорости исчезновения поглощения нанокристаллов CuCl при плавлении ансамбля нанокристаллов.

Аналогичные рассуждения относятся и к кривым рис. 3, b. Здесь также кривая 3 показывает температурный ход исчезновения поглощения кристаллов CuCl при плавлении ансамбля частиц CuCl со средним радиусом 16.5 nm. Однако температурная зависимость поглощения нанорасплава практически не имеет кривизны. При расчетах параметры нанорасплава CuCl составляли $\gamma_0 = 0.385$, $n = 1$ и $\alpha = 70 \cdot 10^{-5} (\text{°C})^{-n}$.

Общее поглощение частиц CuCl в кристаллическом состоянии зависит от распределения числа частиц CuCl по радиусу $\omega(r)$, умноженному на количество молекул в каждой частице $N_{cr}(r) = V(r)/v$ (v — объем на одну молекулу, $V(r)$ — объем нанокристалла CuCl),

$$K_{cr}(t) = \gamma \int_{R(t)}^{\infty} \omega(r) \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{v} dr, \quad (3)$$

где $R(t)$ — радиус частиц в ансамбле, которые еще не расплавились.

В работе [7] нами была определена размерная зависимость температуры плавления нанокристаллов CuCl в стекле, которую можно аппроксимировать соотношением

$$T(R) = T_0 \exp\left(-\frac{A}{(R - \delta_0)}\right), \quad (4)$$

где $T(R)$ — абсолютная температура плавления в стекле частиц CuCl радиуса R , T_0 — предельная температура плавления частиц с радиусом $R = \infty$, A и δ_0 — параметры расчета. Используя экспериментальные данные по температурной зависимости оптического поглощения стекла $K(t)$ (здесь t — температура стекла по шкале Цельсия), приведенные на рис. 3, и соотношение (4), можно найти зависимость $K(R)$. Расчеты R в соответствии с соотношением (4) проводились при значениях параметров $T_0 = 661$ K, $A = 0.62$ nm и $\delta_0 = 0.1$ nm.

Тогда в соотношении (3) можно заменить в левой части $K(t)$ на $K(R)$. В этом случае производная dK/dR будет пропорциональна функции распределения частиц по их объему $V(R)\omega(R)$, а отношение $(dK/dR)/R^3$ даст распределение частиц CuCl по их радиусу $\omega(R)$

$$\frac{dK}{dR} \approx V(R)\omega(R), \quad (5)$$

$$\frac{dK}{dR} \frac{1}{R^3} \approx \omega(R). \quad (6)$$

Таким образом, проведя операции (5) и (6) с экспериментальной зависимостью $K(R)$, можно найти распределения $V(R)\omega(R)$ и $\omega(R)$. На рис. 4, a, b показаны экспериментальные распределения $V(R)\omega(R)$ (кривые 1) и распределения $\omega(R)$ (кривые 2). Данные приведены для двух участков образца, в которых средний радиус в распределении составляет $R_m = 1.2$ nm (температура отжига 500°C, время отжига 3 h) и $R_m = 16.5$ nm (температура отжига 720°C, время отжига 3 h).

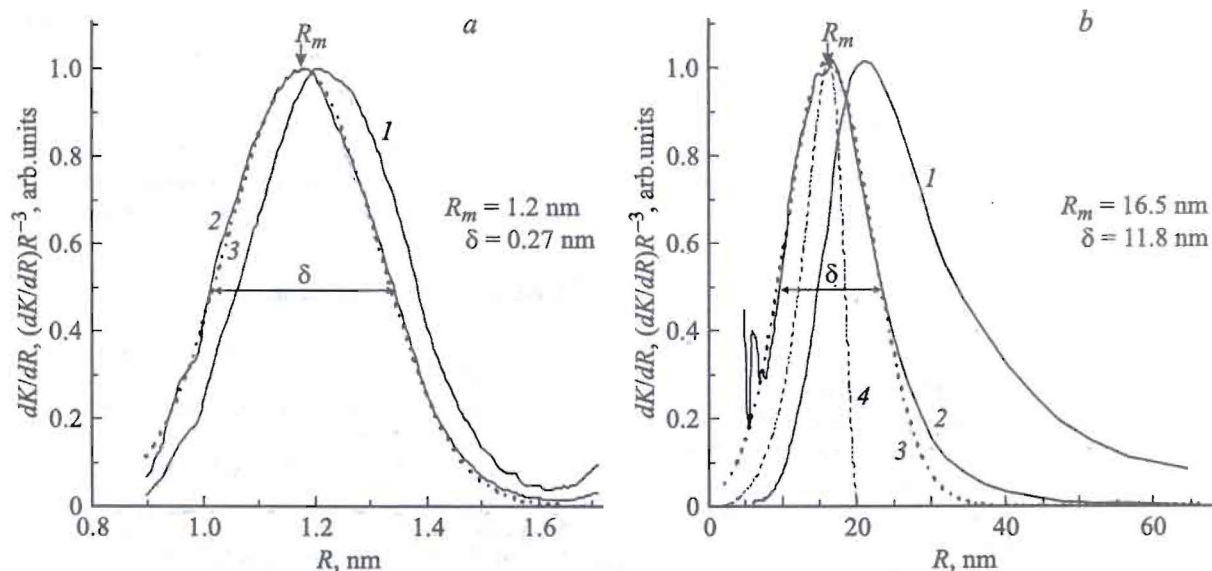


Рис. 4. Распределение нанокристаллов CuCl по объему dK/dR (1) и по радиусу $(dK/dR)R^{-3}$ (2) для участка образца с температурой отжига 500 (а) и 720°C (b). Кривые 3 (пунктир) представляют аппроксимацию кривых 2 распределениями Гаусса с шириной распределения $\delta = 2s$. Кривая 4 — распределение Лифшица-Слезова.

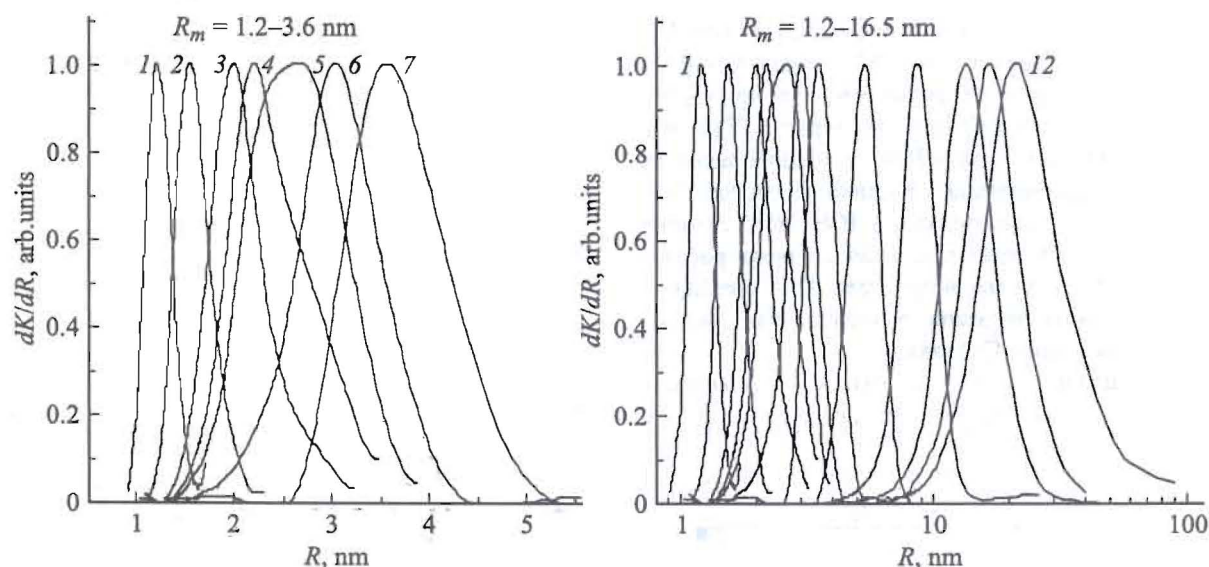


Рис. 5. Изменение формы распределения частиц CuCl по объему на различных участках образца стекла. Температура отжига изменялась вдоль образца от 500 (1) до 710°C (12).

Согласно данным рис. 2, кривые 1 и 2 на рис. 4, а, b относятся к стадиям I и III соответственно. Оба экспериментальных распределения числа частиц CuCl по радиусу (кривые 2 на рис. 4, а, b) хорошо аппроксимируются гауссовым распределением (кривые 3)

$$\omega(R) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(R - R_m)^2}{2s^2}\right), \quad (7)$$

где R_m, s — максимумы и полуширина распределения.

На рис. 4, b представлено также распределение Лифшица-Слезова (кривая 4), полученное теоретически

для стадии III [1]. Как следует из рис. 4, b, распределение Лифшица-Слезова значительно уже, чем экспериментально наблюдаемое распределение частиц CuCl для стадии III. Возможно, для более длительных времен отжига и соответственно больших средних радиусов ширина распределения (кривая 2 на рис. 4, b) будет уменьшаться.

На рис. 5 представлены кривые распределения объема частиц CuCl, полученные для участков протяженного образца от самой низкой температурой отжига (500°C), где средний радиус распределения, скорее всего, близок

к критическому размеру фазы CuCl в стекле (1 nm), до самой большой (710°C), где средний радиус распределения составляет уже 16.5 nm. На рис. 5 кривые 5 имеют сложную форму вследствие разрыва в размерной зависимости температуры плавления наночастиц CuCl в стекле [7], что отразилось при переводе по соотношению (4) шкалы температур в радиус частиц CuCl.

3. Обсуждение

Все полученные экспериментальные кривые распределения объема частиц затем пересчитывались согласно соотношению (6) в распределение числа частиц по радиусу и затем аппроксимировались распределением Гаусса. Практически на всех исследованных стадиях роста фазы CuCl (рис. 2) экспериментальные кривые удовлетворительно соответствовали распределению Гаусса, как это было показано на примере рис. 4. Соответствующие данные сдвига вдоль образца максимума распределения R_m частиц CuCl и изменения относительной ширины распределения δ/R_m (где $\delta = 2s$) по мере роста температуры образования фазы CuCl вдоль образца представлены на рис. 6. Как следует из данных рис. 6, относительная ширина распределения числа частиц CuCl на стадиях I, II роста фазы CuCl составляет около 0.25 и мало меняется по мере увеличения среднего радиуса частиц при сдвиге вдоль образца в область больших температур образования фазы CuCl. В начале стадии III при средних радиусах от 3 до 8 nm относительная ширина распределения практически остается в пределах 0.3. В области средних радиусов выше 10 nm относительная ширина распределения частиц CuCl резко возрастает. Для сравнения на рис. 6 крестиком показана относительная ширина распределения Лившица–Слезова.

Физическая интерпретация наблюдаемого поведения относительной ширины распределения частиц CuCl по

размерам в процессе роста фазы CuCl пока не ясна и является задачей дальнейших исследований, как экспериментальных, так и теоретических. В области средних радиусов 2.1–2.6 nm, наблюдается разрыв в распределении частиц CuCl, обусловленный разрывом размерной зависимости температуры плавления, обнаруженным нами ранее для систем CuCl и CuBr [7].

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). 528 с.
- [2] Z. Kozisek, K. Sato, P. Demo, A.M. Sveshnikos. J. Chem. Phys. **120**, 14, 6660 (2004).
- [3] J. Schmelzer, Jr., U. Lembke, R. Kranold. J. Chem. Phys. **113**, 3, 1268 (2000).
- [4] A.I. Ekimov. Phys. Scripta T **39**, 217 (1991).
- [5] П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман, Т.А. Неговорова. ФТТ **36**, 6, 1743 (1994).
- [6] П.М. Валов, В.И. Лейман. Письма в ЖЭТФ **66**, 7, 481 (1997).
- [7] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 2, 310 (1999).
- [8] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **44**, 4, 694 (2002).
- [9] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **47**, 11, 2148 (2005).

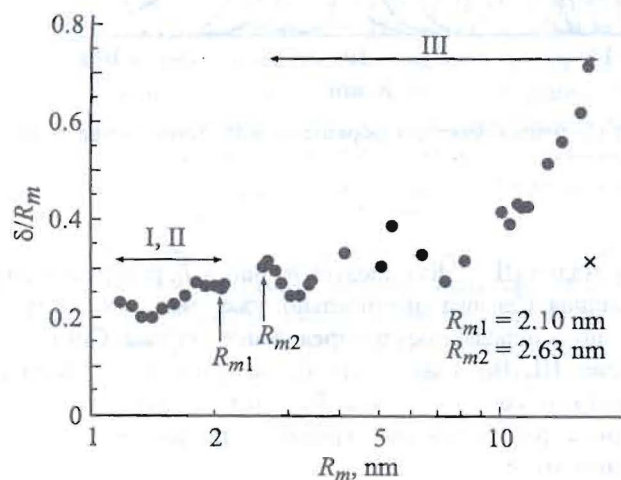


Рис. 6. Изменение относительной ширины распределения числа частиц CuCl по мере роста среднего радиуса распределения. Римские цифры — области соответствующих стадий роста фазы CuCl в образце стекла.