

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЁКЛА, КЕРАМИКА,  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.  
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ

ТОМ 43

№ 4

2017



© Ашкалунин А. Л.\*, Деркачева Е. С.\*\*, Лейман В. И.\*,  
Осовская И. И.\*, Герасин Н. А.\*

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ $\text{CuCl}$ В СТЕКЛЕ

\*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики, Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, e-mail: leiman@inbox.ru

\*\*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Методом экситонно-термического анализа изучены особенности образования наночастиц  $\text{CuCl}$  в натриевоалюмоборосиликатном стекле при различных способах термообработки образцов. Установлено, что образование фазы  $\text{CuCl}$  в стекле зависит от скорости нагревания образцов до заданной температуры изотермического отжига. При медленном (60 мин) нагревании до  $650^\circ\text{C}$  концентрация зародышей фазы  $\text{CuCl}$  проходит через максимум при  $540^\circ\text{C}$ , что обусловлено быстрым увеличением критического размера частиц фазы вследствие быстрого роста температуры и уменьшения пересыщения в стекле. В результате выше  $540^\circ\text{C}$  прекращается образование новых зародышей  $\text{CuCl}$ , а часть ранее образовавшихся с размерами меньше критического растворяются, что приводит к монотонному уменьшению концентрации частиц  $\text{CuCl}$ .

**Ключевые слова:** фотохромное стекло, образование новой фазы, нанокристаллы  $\text{CuCl}$ , концентрационный эффект.

**Введение.** Образование фазы  $\text{CuCl}$  в твердых растворах  $\text{NaCl}:\text{Cu}$  [1] и в стекле [2—6] при изотермическом отжиге теоретически и экспериментально достаточно хорошо изучено. Образование фазы  $\text{CuCl}$  в стекле на стадии его нагревания до заданной температуры отжига представляет собой неизученную проблему.

Предположим, что образец малого размера и массивное изделие отжигают при одинаковой температуре с равным временем выдержки. Казалось бы, результат будет одинаковым, однако из-за разницы в массе малый образец быстрее нагревается до температуры отжига, чем массивное изделие. Вследствие этого на стадии нагревания образца возможны неодинаковые изотермические процессы образования новой фазы.

В настоящей работе на примере промышленного фотохромного стекла типа ФХС7 [2] исследуются особенности образования частиц  $\text{CuCl}$  при различных условиях нагревания образцов до температуры изотермического отжига.

**Методика эксперимента.** В качестве объекта исследования было выбрано фотохромное стекло состава (мас. %)  $56.7\text{SiO}_2 \cdot 23.3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8.8\text{Na}_2\text{O}$  с добавками  $1.5\text{NaCl}$ ,  $0.7\text{CuO}$  и др. (типа ФХС7) [2]. Был взят ряд одинаковых образцов стекла

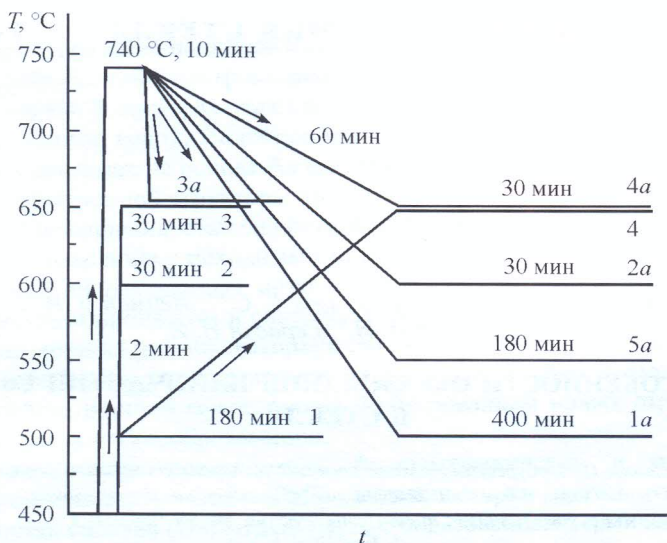


Рис. 1. Режимы термообработки образцов стекла.

( $0.5 \times 10 \times 15$  мм), каждый из которых отжигали определенное время по режимам 1—4 (рис. 1) в цилиндрической печи (длина 30 см, диаметр камеры 30 мм). В центре печи создана безградиентная область длиной 30 мм для отжига образцов. Образец помещали на слюдяную пластинку, закрепленную на длинной проволоке. Время помещения образца в область температур отжига и его изъятия из печи занимает 5 с. При нагревании стекла до 500 °C и выше ( $T_g = 495$  °C) в результате диффузии ионов меди, натрия и хлора образуется новая фаза в виде капель расплава эвтектической системы CuCl—NaCl [2]. Согласно нашим исследованиям [7], расплавы CuCl и NaCl в капле разделены. После этого образцы вынимали из печи, и в процессе быстрого остывания образцов происходила кристаллизация фаз CuCl и NaCl. Это приводит к появлению оптического поглощения нанокристаллов (НК) CuCl в области прозрачности стекла. Кристаллическая фаза NaCl, находящаяся рядом с НК CuCl, не вносит вклад в спектр поглощения образцов в видимой области спектра.

Были проведены измерения поглощения НК CuCl при линейном нагревании образцов до температуры 350—400 °C (область температур плавления НК CuCl в стекле) и последующем их охлаждении до кристаллизации капли CuCl. Для этого отожженный образец помещали в специальную печь для оптических измерений.

Распределение НК CuCl по радиусам получали с помощью метода экситонно-термического анализа (ЭТА), разработанного ранее [6]. Метод ЭТА основан на особенности температурных изменений спектров поглощения нанокристаллов CuCl. На рис. 2 в качестве примера показаны спектры поглощения НК CuCl со средним радиусом 10 нм [6]. По мере роста температуры происходит уширение полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона и сдвиг всего спектра в коротковолновую сторону. На длинноволновом спаде полосы поглощения наблюдается «узловая точка» при энергии  $E_0 = 3.242$  эВ, поглощение в которой не изменяется с ростом температуры вплоть до плавления НК CuCl (рис. 2, вставка). На вставке видно, что в области температуры 300—360 °C наблюдается резкое уменьшение экситонного поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона, которое обусловлено исчезновением экситонных состояний при переходе НК CuCl в расплавленное (аморфное) состояние. При этом остается поглощение нанорасплава CuCl (рис. 2, кривая 15). При охлаждении образца (ход температуры при нагревании и охлаждении на вставке рис. 2 показан стрелками) восстановление экситонного погло-

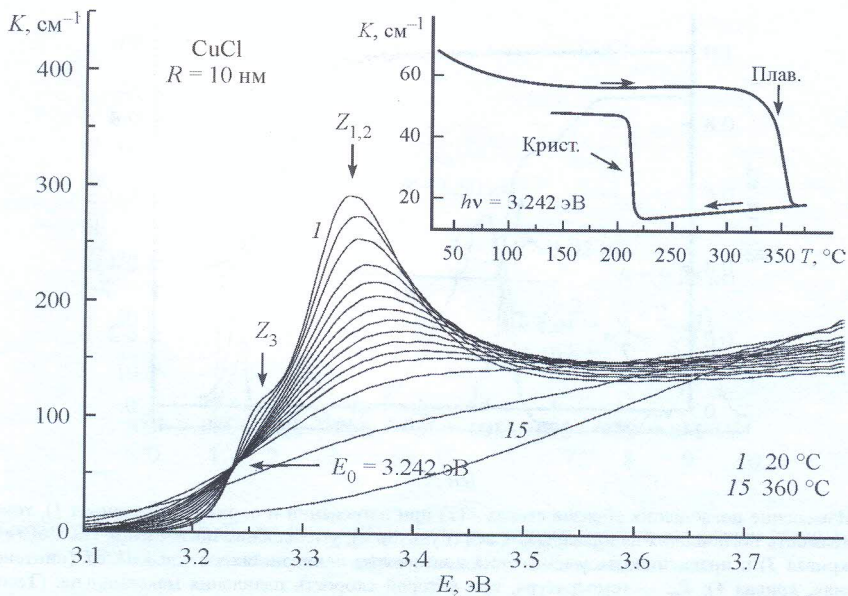


Рис. 2. Спектры фундаментального поглощения НК CuCl со средним размером 10 нм при разных температурах. Температура образцов менялась от 20 до 360 °С с шагом около 24 °С.

На вставке показан ход изменения поглощения  $K(E_0, T)$  при энергии фотонов  $E_0 = 3.242$  эВ («узловая точка») в процессе линейного нагревания и охлаждения образцов (показано стрелками).

щения начинается при 220 °С, что связано с кристаллизацией капли CuCl в ячейке и соответственно с восстановлением экситонных состояний НК CuCl.

При размере капли CuCl в образце более 10 нм наблюдается появление ступеньки на кривой  $K(E_0, T)$  в области температуры 315 °С. Это объясняется образованием в ячейке нескольких кристаллов CuCl. Выдержку таких образцов проводили при температуре выше 315 °С, но ниже начала плавления, что приводит к перекристаллизации фазы CuCl (образованию одного кристалла CuCl) в ячейке.

Изменение среднего размера ансамбля частиц CuCl сопровождается изменением энергии узловой точки  $E_0$  в спектрах поглощения и сдвигом по температуре всей кривой плавления—кристаллизации  $K(T)$ . Плавное уменьшение поглощения при плавлении НК CuCl связано с распределением по размерам НК CuCl и объясняется плавлением сначала малых частиц, а затем частиц все большего размера [6].

На рис. 3 представлена типичная кривая  $K(T)$  плавления—кристаллизации фазы CuCl при энергии фотонов  $E_0$  в процессе нагревания и охлаждения образца (кривая 1). Кривая 3 получается после вычета поглощения нанорасплава. Кривая 4 — производная по температуре от кривой 3, представляющая собой интенсивность плавления НК CuCl  $dK/dT$  (подробнее см. [6]), из которой можно получить кривую  $dK/dr$  (распределение поглощения фазы CuCl по размерам частиц).

Теоретические расчеты показали экспоненциальную зависимость температуры плавления частиц от их обратного радиуса:

$$T(r) = T_{\infty} \exp\left(\frac{r_0}{r}\right),$$

где  $T_{\infty}$  — температура плавления объемного кристалла,  $r_0$  — параметр длины [8].

Первое приближение от разложения зависимости  $T(r)$  в ряд Тейлора [8] дает известную формулу Томсона [9] с линейной зависимостью температуры плавления от

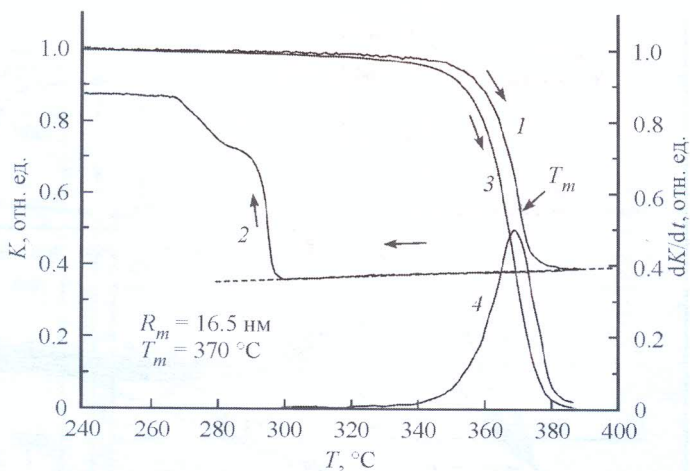


Рис. 3. Изменение поглощения образца стекла  $K(T)$  при нагревании и охлаждении (кривая 1), температурная зависимость поглощения нанорасплава  $\text{CuCl}$  (пунктир 2), уменьшение поглощения НК  $\text{CuCl}$  при плавлении (кривая 3) и интенсивность уменьшения поглощения нанокристаллов  $\text{CuCl}$   $dK/dT$  («интенсивность плавления», кривая 4);  $T_m$  — температура, при которой скорость плавления максимальна. (Температура плавления объемного кристалла  $\text{CuCl}$  —  $420^\circ\text{C}$ .)

обратного радиуса частицы. Использование линейной зависимости температуры плавления от обратного радиуса частицы достаточно хорошо описывает размерную зависимость температуры плавления НК  $\text{CuCl}$  в стекле [10].

В работе [5] была получена также экспоненциальная зависимость температуры плавления от обратного радиуса для НК  $\text{CuCl}$  в стекле, практически совпадающая с представленной выше зависимостью  $T(r)$ . При этом для определения параметров в соотношении  $T(r)$  средние радиусы частиц  $\text{CuCl}$  ряда образцов определялись методом рентгеновского малоуглового рассеяния.

Используя кривые  $dK/dT$  (рис. 3, кривая 4) и соотношение  $T(r)$ , были получены кривые  $dK/dr$ . Поскольку коэффициент поглощения пропорционален концентрации (объему  $V$ ) фазы  $\text{CuCl}$  в стекле, то зависимость  $dK/dr$  пропорциональна распределению объема фазы  $\text{CuCl}$  по размерам частиц (далее обозначаем как  $f_V(r)$ ).

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 показаны режимы термообработки образцов при изучении особенностей нуклеации фазы  $\text{CuCl}$  в исследуемых стеклах.

*Нагревание от комнатной температуры (режимы 1—4 на рис. 1).* В большинстве ранее проводимых исследований выделения жидкой фазы  $\text{CuCl}$  в стеклах нагревание до температуры отжига производили от комнатной температуры. После охлаждения до комнатной температуры кристаллизовались капли. На рис. 4 показаны кривые распределения по радиусам частиц  $\text{CuCl}$ , рассчитанные из кривых интенсивности плавления  $dK/dT$  в стеклах после нагревания в обычных режимах 1—4 (рис. 1). Распределения 1—3 на рис. 4 получены после относительно быстрого (2 мин) нагревания образца от  $500^\circ\text{C}$  до соответствующей температуры отжига (режимы 1—3 на рис. 1). Образцу стекла, который был получен при медленном нагревании (60 мин) от  $500$  до  $650^\circ\text{C}$  и выдержке 30 мин (режим 4 на рис. 1), соответствует распределение 4 на рис. 4.

Как следует из рис. 4, после нагревания образца за 2 мин до  $500^\circ\text{C}$  ( $T_g = 495^\circ\text{C}$ ) и последующих выдержке 3 ч и охлаждении до комнатной температуры  $T_k$  наблюдаются малые НК  $\text{CuCl}$  с максимумом распределения по размерам до  $1.3$  нм (кривая 1). После быстрого (2 мин) нагревания до температуры  $600^\circ\text{C}$  или  $650^\circ\text{C}$  и выдержке 30 мин и последующем охлаждении до  $T_k$  получается меньше частиц  $\text{CuCl}$  большего

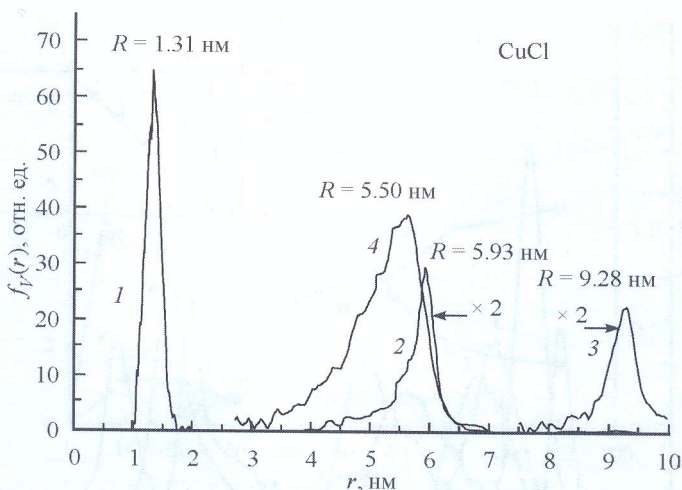


Рис. 4. Кривые распределения объема фазы по наночастицам разного радиуса при разном режиме отжига. Соответствующие номера кривых режимов отжига показаны на рис. 1.

радиуса (рис. 4, кривые 2, 3). Средний радиус распределений 5.9 и 9.3 нм соответственно.

После этого специально было проведено медленное (60 мин) нагревание от 500 до 650 °С и отжиг в течение 30 мин при этой температуре. Для этого образец за 5 с помещали в печь с температурой 500 °С и включали программу режима нагревания печи за 60 мин до 650 °С с последующей выдержкой 30 мин при этой температуре. Полученное распределение НК CuCl смещается от 9.3 нм (кривая 3) к меньшим радиусам — 5.5 нм (рис. 4, кривая 4), а относительное количество выделившейся фазы CuCl увеличивается как минимум в 6 раз. (Площадь под кривыми распределений пропорциональна общей концентрации фазы CuCl в образце.) Если учесть уменьшение среднего радиуса в 1.7 раза, то концентрация частиц CuCl (полный объем фазы, деленный на объем частицы среднего радиуса) в образце при замедлении нагревания увеличивается в 30 раз.

На рис. 5 показано, что происходит в процессе разогрева образца (быстрого или медленного). Была исследована серия одинаковых исходных образцов стекла, каждый из которых отжигали по режиму 3 или 4 определенное время. После этого образцы вынимали из печи и проводили измерения кривых плавления фазы CuCl, по которым определяли распределения по радиусам частиц фазы CuCl в каждом образце. На рис. 5 каждое распределение представляет отдельный образец, термообработанный определенное время от начала нагревания (рис. 5, вставка).

В случае медленного нагревания за первые 20 мин фаза CuCl в образце не образуется (точка 0 на вставке). Из рис. 5 следует, что за 30 мин нагревания (температура достигла 575 °С) в образце наблюдается распределение НК CuCl (кривая 1) со средним радиусом 2.6 нм. За 40 мин нагревания (температура 600 °С) средний радиус распределения НК в образце вырастает до 3.1 нм (кривая 2). Растет также высота кривой распределения. Погрешность измерения распределений НК CuCl в наших экспериментах менее 10%. На 60-й мин нагревания (рост температуры до 650 °С) резко уменьшается высота распределения (кривые 3 и 4), а средний радиус увеличивается до 3.9 нм. Продолжение отжига образцов уже при неизменной температуре 650 °С 10 или 30 мин (кривые 5 и 6) приводит к дальнейшему росту среднего радиуса частиц CuCl при уширении распределения в сторону малых радиусов.

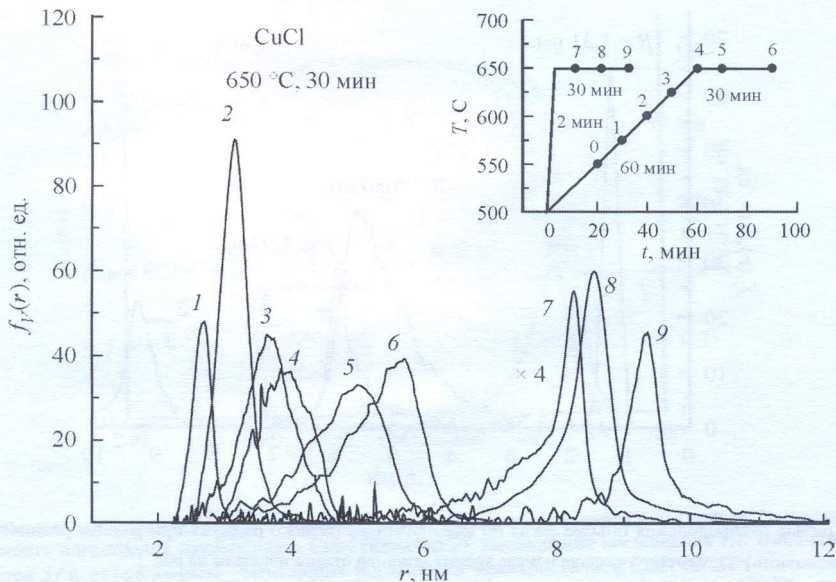


Рис. 5. Изменения распределения объема фазы CuCl по радиусам частиц в образцах в режиме медленного (60 мин) нагрева (кривые 1—6) и быстрого (2 мин) нагрева (кривые 7—9) до температуры 650 °С и выдержке 30 мин. Режим отжига образцов показан на вставке, номера у точек соответствуют номерам распределений. (Точка 0 на вставке означает отсутствие фазы CuCl в образце.)

После быстрого (2 мин) нагревания до 650 °С уже за первые 10 мин при этой температуре средний радиус наблюдаемого распределения НК CuCl достигает 8.2 нм (рис. 5, кривая 7). При увеличении времени отжига образца до 20 или 30 мин радиус частиц растет до 8.7 и 9.6 нм соответственно, причем концентрация (площадь под кривыми распределений) фазы CuCl в образцах в 4 раза меньше, чем при медленном нагревании.

На рис. 6 представлены результаты анализа данных рис. 5. Показаны зависимости от времени отжига образца среднего радиуса  $R$  и концентрации  $N$  (площадь под кривыми на рис. 5, деленная на средний объем частиц CuCl) в условиях медленного и быстрого нагревания до 650 °С и выдержке 30 мин.

При медленном (60 мин) нагревании (температура 600 °С) концентрация  $N$  НК CuCl в образцах быстро растет до 40-й мин (рис. 6, кривая 2). Затем при увеличении времени нагревания образца происходит быстрый спад  $N$  и медленное дальнейшее падение. Уменьшение концентрации НК происходит вследствие начала растворения ранее образованных капель CuCl—NaCl (размер жидких капель в статье не обсуждается, но общеизвестно, что при кристаллизации объем фазы уменьшается всего на 3 %) вследствие роста критического размера. Средний размер ( $R$ ) НК CuCl в образцах растет за первые 30 мин отжига до 2.6 нм (рис. 6, кривая 1). Далее  $R$  за полное время отжига практически монотонно растет до 5.5 нм.

В режиме быстрого (2 мин) нагревания до 650 °С средний радиус  $R$  частиц CuCl уже за первые 10 мин достигает 8.18 нм (рис. 6, кривая 3), затем медленно растет до 9.29 нм. Концентрация  $N$  наночастиц CuCl при этом много меньше чем при медленном нагревании образца (кривая 4).

Причина появления максимума в концентрации фазы CuCl при медленном нагревании образцов становится ясна, если поменять режим выхода на температуру отжига образцов. Вместо нагревания от комнатной температуры можно сначала полностью растворить фазу CuCl в образце, нагреть его до температуры 740 °С и выдержав

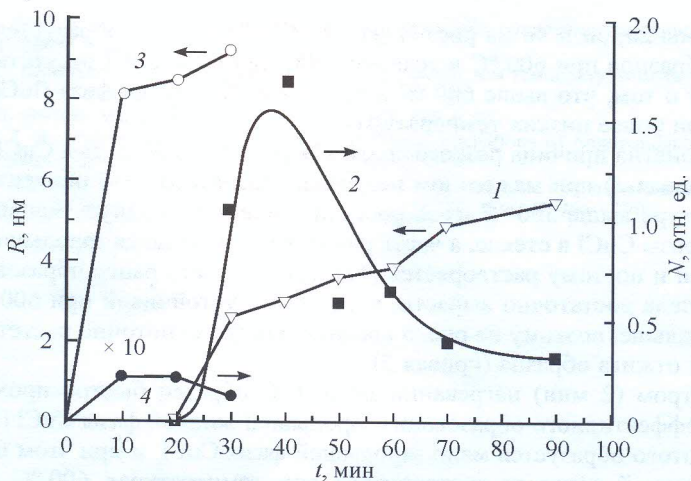


Рис. 6. Изменения в образцах среднего радиуса  $R$  (кривая 1) распределения и концентрации  $N$  наночастиц  $\text{CuCl}$  (кривая 2) в режиме медленного (60 мин) нагревания и соответственно эти же параметры в режиме быстрого (2 мин) нагревания до  $650^\circ\text{C}$  и выдержке 30 мин (кривые 3—4). Кривая 2 — точки—эксперимент, сплошная кривая—аппроксимация экспериментальных точек. Кривая 4 представляет данные  $N$ , умноженные на 10.

10 мин. Затем его охлаждают до нужной температуры и проводят термообработку необходимого количества времени.

Охлаждение от температуры  $740^\circ\text{C}$  (режимы 1а—5а, рис. 1). Как показали эксперименты, при  $740^\circ\text{C}$  за 10 мин все частицы нанорасплава  $\text{CuCl}$  растворяются в матрице стекла. Охлаждение до соответствующей температуры и отжиг образцов показывают другие результаты образования фазы  $\text{CuCl}$  в стекле, чем при нагревании от комнатной температуры и идентичном отжиге (рис. 7). После полного растворения фазы  $\text{CuCl}$  и охлаждения образцов (быстро или медленно) до температур  $600^\circ\text{C}$  или

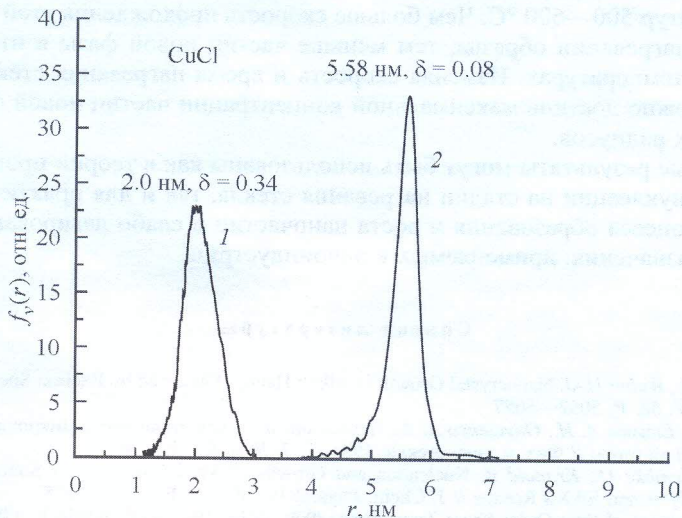


Рис. 7. Распределения по радиусам частиц объема фазы  $\text{CuCl}$  после охлаждения от  $740^\circ\text{C}$ .

Кривая 1 — распределение, полученное после термообработки при  $500^\circ\text{C}$  за 400 мин (режим 1а на рис. 1), Кривая 2 — распределение, полученное после термообработки при  $550^\circ\text{C}$  за 180 мин (режим 5а на рис. 1).



выше (режимы 2а, 3а и 4а на рис. 1) фаза CuCl в стекле не образуется. Даже после выдержки образцов при 600 °С в течение 1200 мин фаза CuCl отсутствует. Это свидетельствует о том, что выше 600 °С в стекле не образуется фаза CuCl, зарождение возможно при более низких температурах.

Теперь понятна причина резкого спада концентрации  $N$  частиц CuCl выше 550 °С на рис. 5 (кривая 1) при медленном нагревании образцов. Это объясняется тем, что при температуре выше 550 °С из-за роста критического радиуса меньше образуется зародышей фазы CuCl в стекле, а часть ранее образовавшихся зародышей становится неустойчивой и поэтому растворяется [11]. Другая часть ранее образовавшихся частиц CuCl успела достаточно вырасти, чтобы быть устойчивой при 600 °С и продолжать расти дальше, поэтому на рис. 5 средний радиус монотонно растет при увеличении времени отжига образца (кривая 2).

При быстром (2 мин) нагревании до 650 °С образец быстро проходит область температур эффективного образования зародышей жидкой фазы CuCl (500—600 °С). Вследствие этого образуется мало зародышей фазы CuCl, и при этом большая часть малых зародышей успевает раствориться при температурах 600 °С и выше [11]. Из-за малого количества израсходованной фазы оставшиеся зародыши быстро растут вследствие высокой скорости диффузии (большая температура) и большого пересыщения раствора. В итоге, по данным рис. 5, получается, что при быстром нагревании и после термообработки при 650 °С средний радиус НК CuCl в образце в 1.5 раза больше, а общее количество фазы CuCl меньше в 4 раза.

При температурах 500 и 550 °С (режимы 1а и 5а на рис. 1) фаза CuCl в стекле уже может образоваться. Из данных рис. 7 следует, что после термообработки при 500 °С за время 400 мин получается распределение НК CuCl (кривая 1) со средним радиусом частиц 2.0 нм и шириной 1 нм. После термообработки при 550 °С за 180 мин получается чрезвычайно узкое (практически монодисперсное) распределение НК CuCl (кривая 2) со средним радиусом 5.58 нм.

**Заключение.** В стекле ФХС7 существует область низких температур (500—600 °С), где возможно образование зародышей фазы CuCl, причем максимум скорости их зарождения находится при 550 °С. Выше 600 °С новые частицы фазы CuCl не образуются, но могут расти частицы, образовавшиеся ранее при прохождении области температур 500—600 °С. Чем больше скорость прохождения этой области температур при нагревании образца, тем меньше частиц новой фазы в итоге вырастет при высоких температурах. Изменяя скорость и время нагревания стекла в области нуклеации, можно достичь максимальной концентрации частиц новой фазы с малой дисперсией их радиусов.

Полученные результаты могут быть использованы как в теории процессов неизо-термической нуклеации на стадии нагревания стекла, так и для практического регулирования процесса образования и роста наночастиц в слабо легированных стеклах различного назначения, применяемых в nanoиндустрии.

#### Список литературы

1. Haselhoffand M., Weber H.-J. Nanocrystal Growth in Alkali Halides Observed by Exciton Spectroscopy // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 5052—5057.
2. Голубков В. В., Екимов А. И., Онущенко А. А., Цехомский В. А. Кинетика роста микрокристаллов CuCl в стеклообразной матрице // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 4. С. 397—401.
3. Schmelzer J., Lembke U., Kranold R. Nucleation and Growth of AgCl Clusters in a Sodium Borate Glass: Numerical Analysis and SAXS Results // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1268—1275.
4. Slezov V. V. Kinetics of First-Order Phase Transitions. 2009. Wiley-Blackwell, Hardbak. 429 p.
5. Валов П. М., Лейман В. И. Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах CuCl в стекле // ФТТ. 1999. Т. 41. № 2. С. 310—318.
6. Валов П. М., Лейман В. И. Распределение по размерам наночастиц CuCl в стекле на различных стадиях нуклеации // ФТТ. 2009. Т. 51. № 8. С. 1607—1612.

7. Валов П. М., Лейман В. И. Перестройка ближнего порядка при плавлении нанокристаллов CuNaI в стекле // ФТТ. 2007. Т. 49. № 7. С. 1294—1297.
8. Барыбин А. А., Шаповалов В. И. Дифференциальное уравнение для температуры плавления частиц малых размеров // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 22. С. 69—75.
9. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
10. Onushchenko A. A., Petrovskii G. T. Size Effects in Phase Transitions of Semiconductor Nanoparticles Embedded in Glass // JNCS. 1996. V. 196. N 1. P. 73—78.
11. Валов П. М., Лейман В. И., Максимов В. М., Деркачева О. Ю. Влияние предварительного низкотемпературного отжига на кинетику нуклеации // ФТТ. 2010. Т. 52. № 4. С. 766—770.