

Особенности эволюции структуры и морфологии поверхности икосаэдрических частиц меди в процессе отжига

А. А. Викарчук¹⁾, М. В. Дорогов

Тольяттинский государственный университет, 445667 Тольятти, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 2013 г.

Описаны результаты экспериментального исследования влияния отжига на икосаэдрические малые частицы меди. Изучены нанопористая структура и развитая поверхность из нанопор и нановискеров, формирующиеся в процессе отжига икосаэдрических малых частиц меди. Предложены механизмы их формирования.

DOI: 10.7868/S0370274X13100081

Введение. Методом электроосаждения нами было получено большое многообразие форм роста микрочастиц и кристаллов меди размером от десятка нанометров до десятка микрометров, имеющих оси симметрии 5-го порядка [1–3], запрещенные законами кристаллографии. Среди них особый научный и практический интерес представляют икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) (рис. 1), имеющие 6 осей симметрии 5-го порядка, 12 вершин, специфическую огранку в виде 20 граней из атомных плоскостей типа {111} и необычную структуру, содержащую частичные дисклинации и обрывающиеся на них двойниковые границы [1, 4, 5]. Главная особенность этих микрочастиц – большая запасенная в их объеме упругая энергия, которая сильно зависит от размера частиц. Так, согласно модели точечной дисклинации (дисклинация Макса–Иоффе) упругая энергия ИМЧ определяется выражением [5]:

$$E_{ISP} = \frac{G\beta^2(1+\nu)}{21b\pi(1-\nu)}R^3, \quad (1)$$

где ν – коэффициент Пуассона, G – модуль сдвига материала, β – дефицит телесного угла, R – размер ИМЧ.

Плотность запасенной в частицах микрометрического размера объемной энергии достигает значений $G/50$, сравнимых с энергией плавления материала. Уже в процессе роста частицы при электрокристаллизации энергия дисклинационного дефекта релаксирует разными способами [4, 5], частицы приобретают развитую поверхность, а внутри образуются дефекты, компенсирующие дальнедействующее поле дисклинации (структурные дислокации, двойниковые вставки, дисклинационные конфигурации, дис-

клинации противоположного знака и т.п.). В настоящей работе показано, что процессы релаксации объемной упругой энергии продолжают и значительно интенсифицируются при последующем отжиге частиц: происходит потеря у ИМЧ огранки, в объеме частиц формируются полости и нанопоры, а на поверхности растут нановискеры, т.е. запасенная объемная упругая энергия превращается в поверхностную. Концентрация нанопор и вискерообразования на поверхности достигает значений 10^9 – 10^{10} см⁻², а удельная поверхность микрочастицы возрастает на 4 порядка. Икосаэдрические частицы с пористой структурой и развитой удельной поверхностью, закрепленные на металлическом сетчатом носителе, могут использоваться в качестве нанокатализаторов, например в процессе производства метанола или при очистке газовых выбросов от токсичных загрязнений. Цель данной работы – исследование механизмов формирования пористой структуры и развитой поверхности в медных икосаэдрических малых частицах в процессе отжига.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Медные ИМЧ получали по авторской методике [1, 3]. Частицы выращивались до размеров 10–15 мкм. Затем их отжигали в вакуумной печи с остаточным давлением 10^{-5} мм. рт. ст. при температурах 100–850 °С с шагом 50 °С и временем выдержки до 2 ч. Кроме того, отжиг осуществлялся на воздухе при температурах 300–600 °С. Для исследования влияния температурных полей на структуру икосаэдрических малых частиц использовали сканирующую дифференциальную калориметрию, а также просвечивающую, растровую электронную и атомно-силовую микроскопию.

Проведенные ранее исследования [3] позволяют нам утверждать, что ИМЧ меди в виде бакеболов

¹⁾e-mail: fti@tltsu.ru

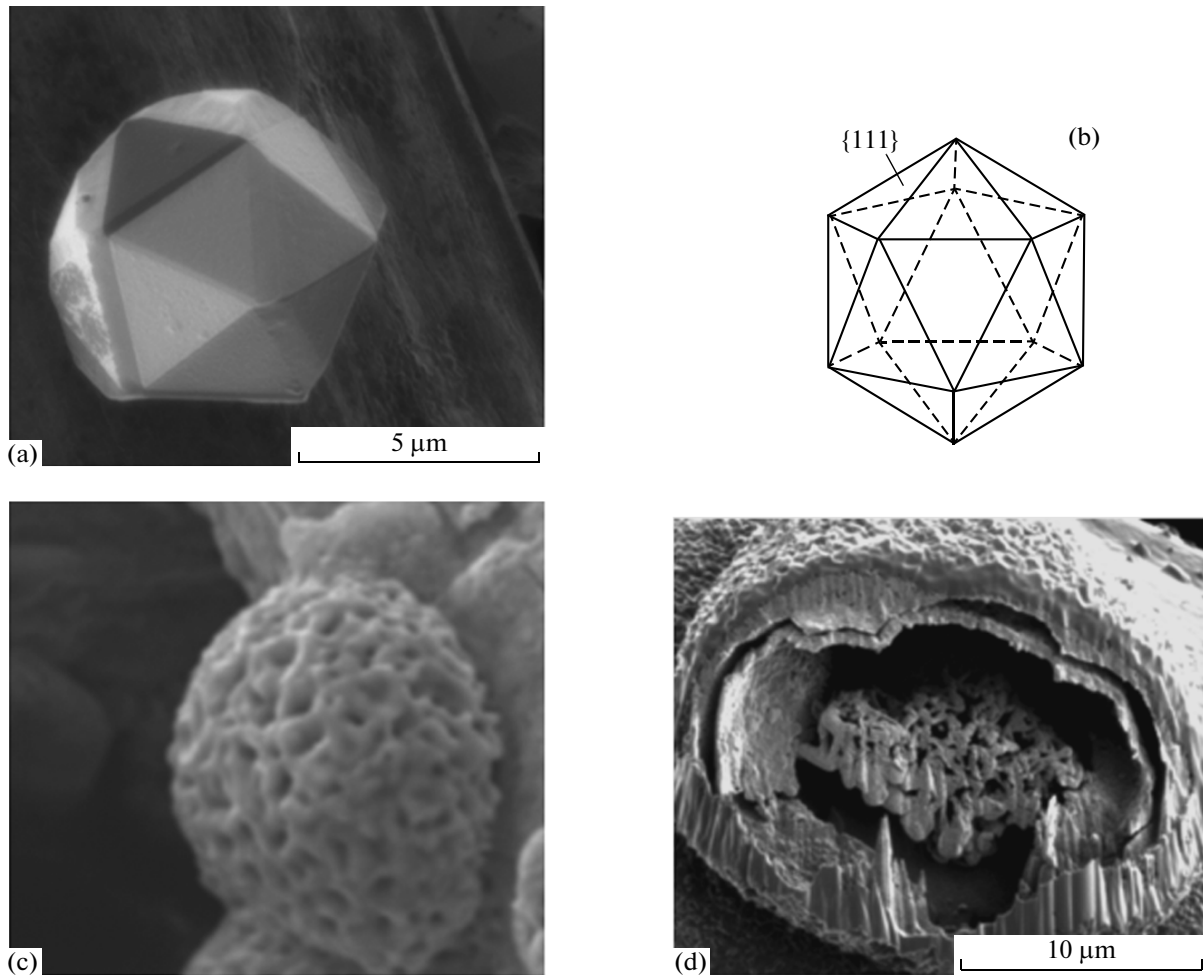


Рис. 1. Эволюция морфологии поверхности ИМЧ в температурных полях. (а) – Икосаэдрическая малая частица. (б) – Модель ИМЧ. (с) – Нанопоры в отожженной ИМЧ. (д) – Полость в отожженной частице

и звездчатых многогранников вырастают в процессе электрокристаллизации из икосаэдрических зародышей до микронных размеров. Они содержат двойниковые границы, обрывающиеся в центре частицы. В икосаэдрических малых частицах атомы вблизи плоскостей двойникового расположения в узлах ГПУ-решетки. Отдельные секторы икосаэдра имеют локальную ГЦК-решетку. Электронограмма от центра частицы имеет пентагональную симметрию. Пентагональная симметрия частицы обусловлена наличием в ней дефекта дисклинационного типа.

Расчеты показывают [5], что при размерах ИМЧ $d \approx 100$ нм ее существование уже энергетически невыгодно. Однако в действительности ИМЧ вырастают до десятков микрометров [1, 3]. Это объясняется тем, что в процессе роста или отжига ИМЧ в ней реализуется целый ряд релаксационных процессов (рис. 1), связанных с появлением внутри и на поверхности частицы дислокаций, частичных дискли-

наций, двойниковых вставок, полостей, нанопор, вискеров и т.д. [4, 6]. Нами установлено, что при отжиге в вакууме вплоть до температур 500°C (в зависимости от размера) видимых изменений морфологии поверхности ИМЧ не наблюдается и сохраняется ее четкая огранка. Начиная с температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$, ИМЧ теряют четкую огранку и приобретают сфероидальную форму. На их поверхности образуются нанопоры, а внутри – полости (рис. 1с–д). Рассмотрим подробно возможный механизм образования нанопор. Как указывалось выше, ИМЧ состоит из ГЦК-секторов, ограниченных специфическими плоскостями $\{111\}$ (рис. 1б). Их основания обеспечивают огранку частицы. При наличии высокой концентрации неравновесных вакансий (10^{-4}), которые образуются в процессе отжига икосаэдрических частиц электролитической меди, они собираются в диски, расположенные в плоскостях плотной упаковки $\{111\}$ (рис. 2а). Энергия окаймляющей дислокации

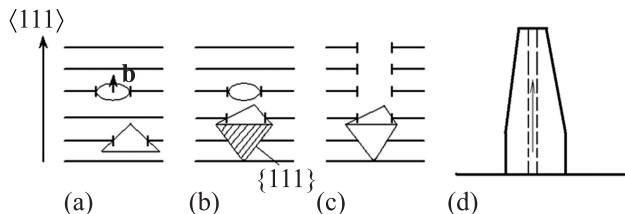


Рис. 2. Схема роста нанопоры и вискера на ней

будет минимальна, если круговая петля превратится в плоский треугольник – дефект упаковки. Периметр этого слоя (дефекта вычитания) ограничивает частичная дислокация Франка. Ее вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\mathbf{a}[111]$ направлен перпендикулярно плоскости дефекта (рис. 2а). При концентрации вакансий $C_V = 10^{-4}$ плотность дислокационных петель при их размерах $R \approx 50b$ может достичь значений порядка

$$\rho = \frac{C_V}{Rb} = 10^9 \text{ см}^{-2}. \quad (2)$$

Процесс образования вакансионных дисков происходит в ГЦК-секторах медных частиц, имеющих форму перевернутых треугольных пирамид (рис. 1b). Поэтому когда на вакансии и дислокации действует упругое далекодействующее поле напряжений от дисклинации, находящейся в центре частицы, возможно образование из плоского дефекта за счет скольжения частичных дислокаций по плоскостям $\{111\}$ объемного тетраэдра дефекта упаковки (рис. 2b) [7].

При одинаковом количестве вакансий образование тетраэдров энергетически выгоднее, чем образование плоских дефектов упаковки [7], если $E_{PD} < < 0.13b/L$, где L – длина ребра тетраэдра. Это означает, что в ИМЧ меди из рождающихся вакансий в процессе электрокристаллизации или отжига могут образовываться тетраэдры дефектов упаковки с длиной ребра L не более 0.1 мкм.

В условиях, когда источник неравновесных вакансий действует постоянно, дислокационные петли, окаймляющие диск вакансий, в поле напряжений дисклинации имеют возможность неконсервативно перемещаться в плоскостях $\{111\}$, перпендикулярных радиусу частицы. Петлям энергетически выгодно разместиться друг под другом и образовать пористые каналы, начинающиеся на тетраэдре дефекта упаковки (рис. 2с) [8].

Таким образом, при отжиге ИМЧ под действием поля дисклинации вакансионные петли располагаются в плоскостях $\{111\}$ параллельно граням поверхности частицы друг под другом так, чтобы вектора частичных дислокаций совпадали. При этом образуются

радиально направленные нанопоры, выходящие на поверхность ИМЧ и заканчивающиеся на тетраэдрических дефектах упаковки. Размеры пор определяются размерами основания тетраэдра, т.е. их диаметры не превышают 0.1 мкм, причем все они примерно одинаковы. Радиальные поры пентагональной формы возникают также и вдоль линий частичных дисклинаций, расположенных на 6 осях симметрии 5-го порядка. Так, после отжига на поверхности ИМЧ образуется развитая сетка нанопор (рис. 1с). Их плотность достигает 10^9 см^{-2} .

Вначале, когда частица еще сохраняет огранку, поры, выходящие на поверхность $\{111\}$, имеют треугольную форму. При повышении температуры отжига они приобретают цилиндрическую форму и становятся транспортными каналами, по которым атомы металла могут диффундировать из объема на поверхность. При этом в частице формируется внутренняя полость (рис. 2d).

В случае, когда отжиг проводился в атмосфере воздуха, на поверхности икосаэдрических малых частиц при температурах выше 400°C наблюдалось образование вискероов (рис. 3а).

Мы считаем, что необходимым условием их возникновения являются наличие атмосферы, присутствие дисклинаций и пористых каналов. После нагрева до 450°C частица теряет огранку и на ее поверхности появляются редкие цилиндрические вискеры до 1–2 мкм в длину с диаметром от 50 до 100 нм (рис. 3b), а также многочисленные выступы, ступеньки, нанопоры. Во второй период (уже примерно через 15 мин) вискеры увеличиваются до 6–7 мкм. В третий период (выдержка при 450°C более 30 мин) вискеры достигают максимальной длины ~ 10 –15 мкм, а их число доходит до 10^9 – 10^{10} см^{-2} .

Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения показывает, что большинство вискероов представляет собой практически идеальные цилиндры с небольшой конусностью с диаметром менее 100 нм. Исследования сравнительно крупных (более 100 нм) вискероов при высоких увеличениях обнаруживают, что они имеют огранку в форме пятиугольного полиэдра, т.е. обладают пентагональной симметрией.

Мы считаем, что на нанопорах, выходящих на поверхность, на воздухе могут расти цилиндрические вискеры, в то время как на частичных дисклинациях, расположенных вдоль направления $\langle 110 \rangle$, вискеры приобретают пентагональную симметрию [9].

Просвечивающая электронная микроскопия подтверждает данные сканирующей микроскопии о практически идеальной форме цилиндрических

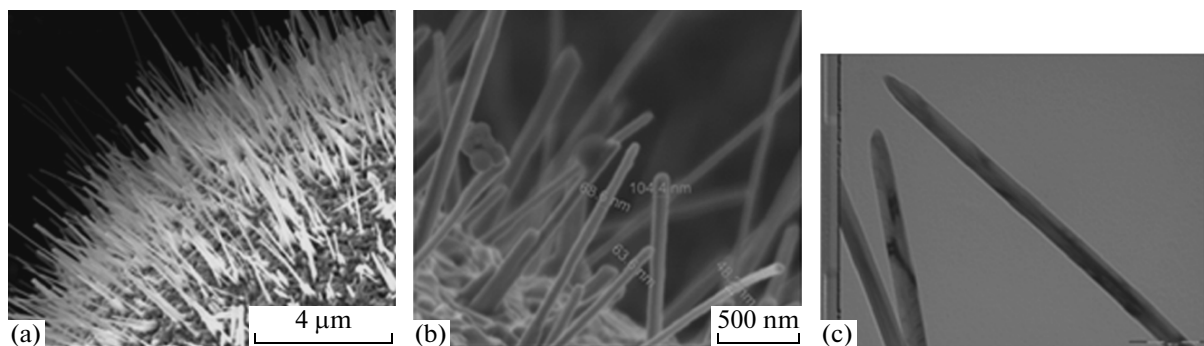


Рис. 3. Вискеры, полученные на поверхности ИМЧ в процессе ее отжига

вискером с заостренной вершиной (рис. 3с). Кроме того, при высоких увеличениях видно, что структура таких вискером практически не имеет дефектов. Действительно, при столь малом диаметре (менее 30 нм) образование дефектов становится энергетически невыгодным.

Электроннограммы от одиночных кристаллов и их рентгеноспектральный анализ позволяют предположить, что исследуемые вискером представляют собой нитевидные монокристаллы оксида меди CuO с практически бездефектной структурой и игольчатой вершиной.

Таким образом, если отжиг ИМЧ производится на воздухе, то на их поверхности растут вискером из окиси меди, а если в вакууме, то образуются только нанопоры. При этом, по нашему мнению, на нанопорах могут расти цилиндрические вискером, в то время как на частичных дисклинациях вискером приобретают пентагональную симметрию.

Выходы дисклинаций и радиальные пористые каналы обеспечивают на поверхности дефектные места, необходимые для роста вискером. В данном случае для образования окиси меди катионы металла поставляются посредством направленной диффузии по дефектам внутри частицы. Диффузия катионов металла в температурном и силовом поле к кончику уса, поддерживающая его рост, осуществляется по ядру частичной дисклинации или нанопористым каналам (рис. 2d), а затем путем поверхностной диффузии вниз за пределы усом, пока ус на ступени не соединится с окисляющим ионом. Напряжения, создаваемые дальнедействующим полем точечной дисклинации в ИМЧ, вызывают направленные интенсивные транспортные потоки атомов по дефектам и пористым каналам, поставку строительного материала к центрам зарождения с последующим ростом вискером. Высокая температура обеспечивает рекристаллизационные процессы и потерю частицей огранки.

Оценки показывают, что при температурах порядка 400–500 °С это вполне реально. Так как CuO -вискером растут на поверхности икосаэдрических частиц меди, грани которых до отжига имели индексы $\{111\}$, направления их роста будут близки и сонаправлены. Сами нанопоры и пористые каналы образуются из неравновесных вакансий, имеющихся в электролитической меди или генерируемых в процессе отжига крайне неравновесной структуры ИМЧ. Таким образом, образование каналов и полостей и рост вискером в температурном поле стимулируются мощным источником – дисклинацией, находящейся в ИМЧ. При этом сравнительно крупные вискером, имеющие пентагональную огранку, образуются и растут на дисклинациях типа $\langle 110 \rangle$. Их значительно меньше, и они не совпадают по направлениям с “лесом” цилиндрических вискером, выросших на нанопорах, расположенных перпендикулярно граням $\{111\}$ ИМЧ.

Выводы. Итак, в настоящей работе получены следующие результаты.

1. Экспериментально установлено, что развитая нанопористая поверхность ИМЧ меди формируется при отжиге в вакууме при температурах 500 °С и выше.

2. Радиальные пористые каналы, выходящие на поверхность ИМЧ, образуются из вакансионных петель. Последние располагаются друг под другом и начинаются на тетраэдрах дефектов упаковки. Их диаметр не превышает 100 нм.

3. Экспериментально установлено, что вискером образуются на гранях $\{111\}$ медных икосаэдрических малых частиц в процессе отжига на воздухе при температуре 450 °С и выше.

4. Методом электронной дифракции и рентгеноспектрального микроанализа показано, что вискером являются оксидом меди CuO и имеют практически бездефектную структуру и игольчатую вершину. Толщина вискером в большинстве случаев не превы-

шает 100 нм. При этом более крупные вискеры имеют пентагональную огранку, а остальные – цилиндрическую форму.

5. Предложена модель роста вискеро́в на дефектах поверхностей. Транспорт строительного материала к растущему вискеру обеспечивается по нанопористым каналам изнутри частицы.

6. Пористые материалы с развитой поверхностью, полученные из металлических ИМЧ, закрепленных на сетчатом носителе, можно использовать в качестве эффективных катализаторов для различных химических реакций, в частности при синтезе метанола и очистке газовых выбросов от токсичных примесей.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках государственных заданий высшим учебным заведениям на 2012 г. (г/б тема # 7.1179.2011) при поддержке Фонда содействия малым формам предприятий в научно-технической сфере (проект # 19732), Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 13-02-00221) и гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых.

1. А. А. Викарчук, А. П. Воленко, ФТТ **47**, 339 (2005).
2. А. А. Викарчук, Н. Н. Грызунова, М. В. Дорогов, Перспективные материалы **6**, 109 (2008).
3. А. А. Викарчук, Вектор науки ТГУ **1**, 7 (2009).
4. А. А. Викарчук, Н. Н. Грызунова, М. В. Дорогов, Материаловедение **8**, 48 (2011).
5. V. G. Gryaznov, A. M. Kaprelov, J. Heydenreich et al., Crystal Research and Technology **34**, 1091 (1999).
6. А. А. Викарчук, И. С. Ясников, Материаловедение и термическая обработка металлов **3**, 13 (2007).
7. М. А. Штремель, Прочность сплавов, Ч. 1: Дефекты решетки, М.: Изд-во МИСИС, 1999, 384 с.
8. А. А. Викарчук, М. В. Дорогов, В. С. Кривов и др., Вектор науки ТГУ **4**, 37 (2012).
9. А. Е. Романов, А. А. Vikarchuk, A. L. Kolesnikova et al., Journal of Materials Research **27**, 545 (2012).
10. В. И. Владимиров, А. Е. Романов, Дисклинации в кристаллах, Л.: Наука, 1986, 224 с.
11. В. Г. Грязнов, А. М. Капрелов, А. Е. Романов, Дисклинации и ротационная деформация твердых тел, Л.: ФТИ, 1988.