

НАНОВИСКЕРЫ ОКСИДА МЕДИ: МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.Н. Абрамова^{1*}, М.В. Дорогов¹, S. Vlassov², I. Kink², Л.М. Дорогин^{1,2,3}, R. Lõhmus²,
А.Е. Романов^{1,2,3,4}, А.А. Викарчук¹

¹ Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, 445667, Тольятти, Россия

² University of Tartu, Riia, 142, 51014, Tartu, Estonia

³ Национальный исследовательский университет ИТМО, Кронверский пр., 49, 197101,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, 194021,
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: ang-aan@yandex.ru

Аннотация. В статье экспериментально изучаются CuO висцерные (нитевидные кристаллические) наноструктуры. Представлен способ получения таких висцерных наноструктур под влиянием температурного воздействия на электроосажденные частицы меди, и определены оптимальные условия для роста «леса» нановискеров. Приведены результаты исследования механических свойств нановискеров: дана оценка прочности на изгиб CuO нановискеров, показаны сравнительные результаты для прочности CuO и ZnO нановискеров.

1. Введение

В последнее время все большее внимание исследователей во всем мире привлекают нанотехнологии: разрабатываются новые методы получения нанобъектов и выявляются неизвестные ранее области их применения, предлагаются и изучаются новые типы наноматериалов. Особого внимания среди широкого спектра наноматериалов заслуживают нитевидные нанокристаллы, зачастую именуемые усами или вискерами (*англ. whiskers*).

Изначально (с конца 40-х г. прошедшего столетия) исследования строения и свойств металлических вискеров были инициированы их критической ролью в повреждении радиодеталей на оловянных припоях, см., например, сведения, приводимые в монографии [1]. По прошествии пятидесяти лет интерес к висцерным структурам со стороны материаловедов и физиков не уменьшился. Расширился круг материалов, включая полупроводники и оксиды, для которых стало возможным получение висцерных структур [2, 3]. В частности, привлекают внимание оксидные вискеры, благодаря новым открываемым возможностям их практического использования [3, 4]. На сегодняшний день уже известны некоторые уникальные свойства оксидных нановискеров, например, показано, что они обладают бездефектным внутренним строением и демонстрируют качественно новые механические свойства [4, 5], что является прямым свидетельством преимуществ наноматериалов над макроматериалами.

Важной задачей в исследовании оксидных вискеро́в является поиск эффективных способов их контролируемого синтеза. Известны различные способы получения оксидных структур [4]: специальные методы подготовки образцов, включая рост из газовой фазы, или же термическая обработка металлических изделий в кислородсодержащей атмосфере.

В настоящей статье речь идет о вискерах оксида меди CuO. В ряде исследований рост таких вискеро́в наблюдался в процессе термической обработки медных покрытий [4, 6] и массивных медных образцов [4]. Целями данного исследования были определение оптимизированной технологии получения вискерных наноструктур CuO и расчет механических характеристик синтезированных нанобъектов. Режимы синтеза как нановискеро́в CuO, так и вискеро́в других оксидов выявлялись эмпирическим путем в каждом конкретном случае. Было показано, что рост нановискеро́в зависит от многих факторов: материала подложки, режимов электроосаждения металла, от температуры и атмосферы отжига, времени выдержки при данной температуре.

2. Экспериментальная часть

В проведенных экспериментах по синтезу CuO нановискеро́в в качестве подложки использовали сетку из нержавеющей стали 12X18H10T с размером ячейки 40 мкм, на которую методом электроосаждения металла, следуя подходу, предложенному в работах [7, 8], наносили как отдельные медные икосаэдрические малые частицы (ИМЧ), кристаллы, монослои, так и покрытия из них. Осаждение меди проводили из сернокислого электролита в потенциостатическом режиме при перенапряжении –160 мВ в течение 10 минут с помощью потенциостата-гальваностата «Эллинс». Подробно методика процесса электроосаждения описана в статьях [8, 9, 10].

Для определения оптимальной температуры отжига с целью получения вискерных структур, был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющий определять фазовые превращения, происходящие в структуре исследуемого образца. Данные исследования осуществлялись на дифференциальном сканирующем калориметре EXSTAR DSC7000 в среде кислорода.

Исследование микроструктуры образцов с электроосажденными частицами меди проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Sigma.

Отжиг образцов проводили в кислородсодержащей атмосфере в лабораторной муфельной печи ПМ-700п. Для изучения структуры полученных нановискеро́в были сняты электронограммы от отдельных нановискеро́в и проведен их энерго-дисперсионный рентгеновский спектральный анализ с использованием РЭМ высокого разрешения FEI Helios Nanolab 600.

Испытания отдельных вискеро́в на изгиб и усталостные испытания осуществлялись с использованием РЭМ высокого разрешения FEI Helios Nanolab 600 и манипулятора Kleindiek, установленного в его камере. Суть усталостных испытаний состояла в следующем: с помощью манипулятора Kleindiek нановискеры подвергались циклическим нагрузкам в 12 000 циклов с заранее заданными параметрами нагружения.

Расчеты распределения механических напряжений при изгибе проводили методом конечных элементов (finite element method, FEM) в программном пакете COMSOL Multiphysics.

3. Результаты и их обсуждение

На Рис. 1 представлены фото частиц меди, осажденных на сетчатый носитель по режиму, указанному выше. Из рисунка видно, что в данном режиме электроосаждения было получено равномерное покрытие сетки, состоящее из медных частиц (Рис. 1).

Образцы с ИМЧ меди подвергались исследованию влияния температуры на

фазовые превращения, происходящие в структуре электроосажденных частиц меди.

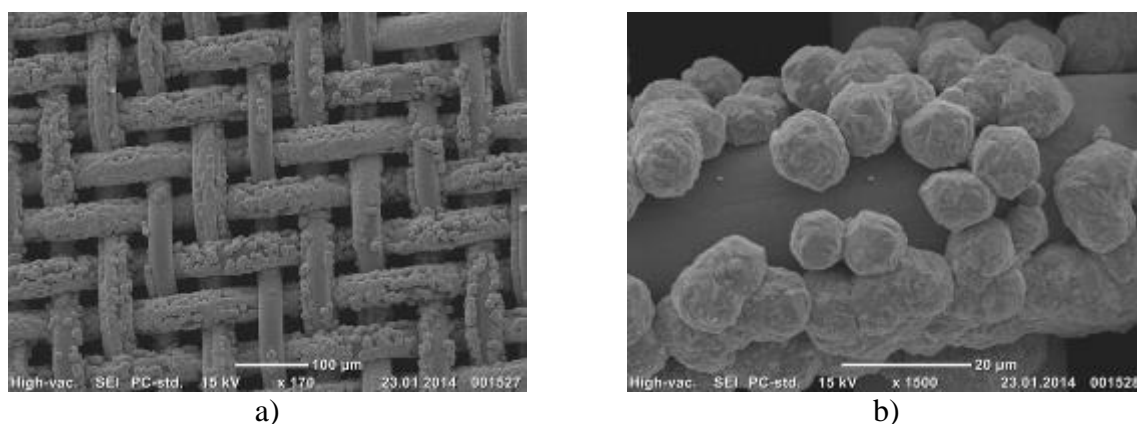


Рис. 1. Изображения РЭМ электролитических частиц меди на сетчатой подложке.

Из кривой ДСК (Рис. 2) следует, что наибольший интерес представляют две области: первая из них, с началом пика при 400 °С и его окончанием при 407 °С (температура минимума – 401.7 °С), и вторая область с началом пика при 445.6 °С и его окончанием при 529.8 °С (температура максимума – 476.6 °С). Пики температуры указывают на существенные изменения, связанные со структурными и фазовыми превращениями. Именно при этих температурах мы наблюдаем рост нановискеров и образование нанопор. Исходя из этих результатов, для получения висцерных структур температура отжига образцов была выбрана 400 °С. После отжига электроосажденной меди при 400 °С в течение четырех часов поверхность сетчатых образцов покрывается плотным «лесом» нановискеров (плотностью порядка $10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$) (Рис. 3а,б) с характерным диаметром от 30 до 100 нм.

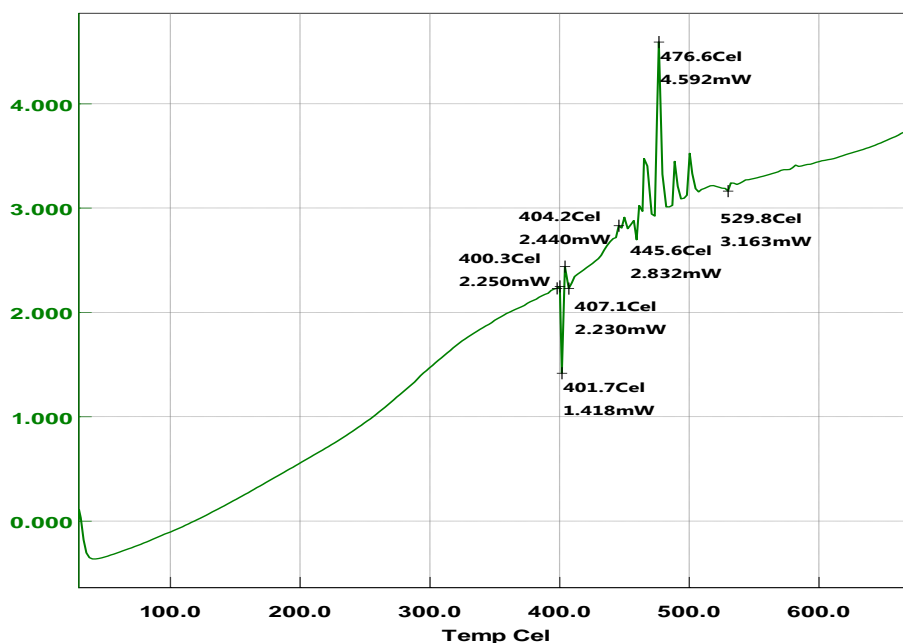


Рис. 2. Кривая ДСК, отжига частиц меди, полученная на приборе X-DSC7000 Exstar.

Просвечивающая и сканирующая электронные микроскопии показывают практически бездефектную форму нитевидных нанообъектов с заостренной вершиной,

которые могут быть содержать двойниковую границу по длине нановискера, разделяющую его пополам [16]. Кроме того, при высоких увеличениях видно, что такие нанообъекты при малом диаметре (менее 30 нм) практически не содержат дислокационных дефектов. Ранее в работе [11] было показано, что положение краевых дислокаций в малых частицах и вискерах оказывается энергетически неустойчивым.

Для изучения структуры полученных нановискеров были сняты электронограммы от отдельных нановискеров и проведен их энерго-дисперсионный рентгеновский спектральный анализ (Рис. 3 в, г). Результаты исследования структуры и химического состава вискеров позволяют сделать вывод о том, что исследуемые вискеры представляют собой нитевидные кристаллы оксида меди CuO. Структура и возможные механизмы образования и роста CuO вискеров обсуждаются также в [6, 9, 10].

Используя манипулятор Kleindiek, нами непосредственно в камере РЭМ были проведены испытания отдельных нановискеров на изгиб (Рис. 4). Установлено, что нановискеры CuO обладают высокой упругостью и достаточно хорошими прочностными свойствами: они не подвергаются пластической деформации и полностью восстанавливают свою форму после снятия приложенной нагрузки.

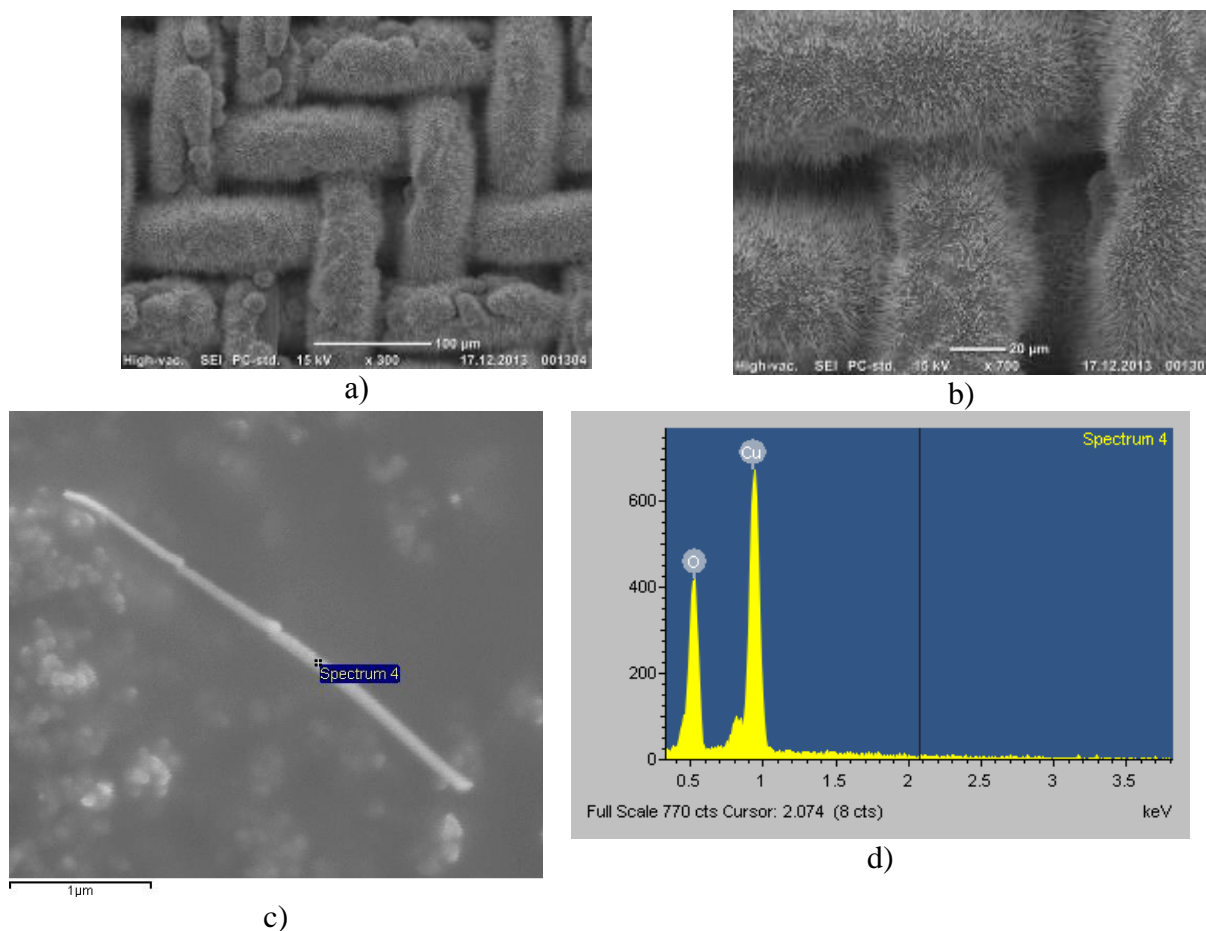


Рис. 3. Изображения РЭМ нановискерных структур, получаемых при отжиге медных частиц и слоев из них на воздухе (а, б), их точечный элементный анализ в точке «spectrum 4» в РЭМ высокого разрешения (с) и его спектр (д).

Были также проведены усталостные испытания на изгиб нановискеров. На Рис. 5 показаны изображения одного из вискеров до и после проведения испытаний, из которых следует, что CuO нановискеры способны выдержать 12 000 циклов нагрузки без видимой деформации или заметного изменения своей формы.

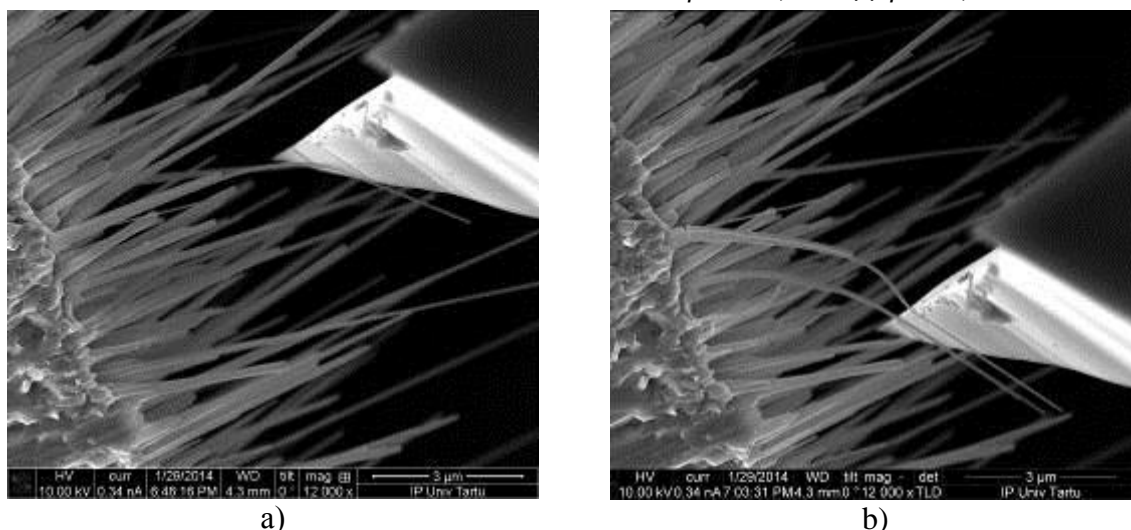


Рис. 4. Изображения РЭМ высокого разрешения при испытаниях на изгиб нановискера CuO.

В ходе проведения экспериментов появилась возможность оценить прочность CuO нановискеров на изгиб, то есть максимальное упругое напряжение растяжения в нановискере перед его разрушением под воздействием постепенно возрастающей нагрузки. Проиллюстрируем это на примере нановискера на Рис. 6. Для расчета распределения упругих напряжений достаточно учитывать длину L отрезка от корня вискера до точки соприкосновения с иглой наноманипулятора (Рис. 6), поскольку именно эта часть вискера подвергалась деформации. Еще один необходимый параметр деформации это перемещение δ (Рис. 6). Далее, зная модуль Юнга и коэффициент Пуассона из справочных данных для массивных образцов CuO (соответственно, $E=81.6$ ГПа и $\nu=0.3$ [12]), можно найти распределение упругих напряжений в нановискере по его геометрическим размерам и перемещению δ с помощью расчетов FEM. Поскольку форма сечения исследуемого вискера в данных экспериментах не может быть точно идентифицирована, был принят во внимание практический опыт исследования нановискеров CuO, имеющих прямоугольную (близкую к квадратной) или цилиндрическую форму сечения.

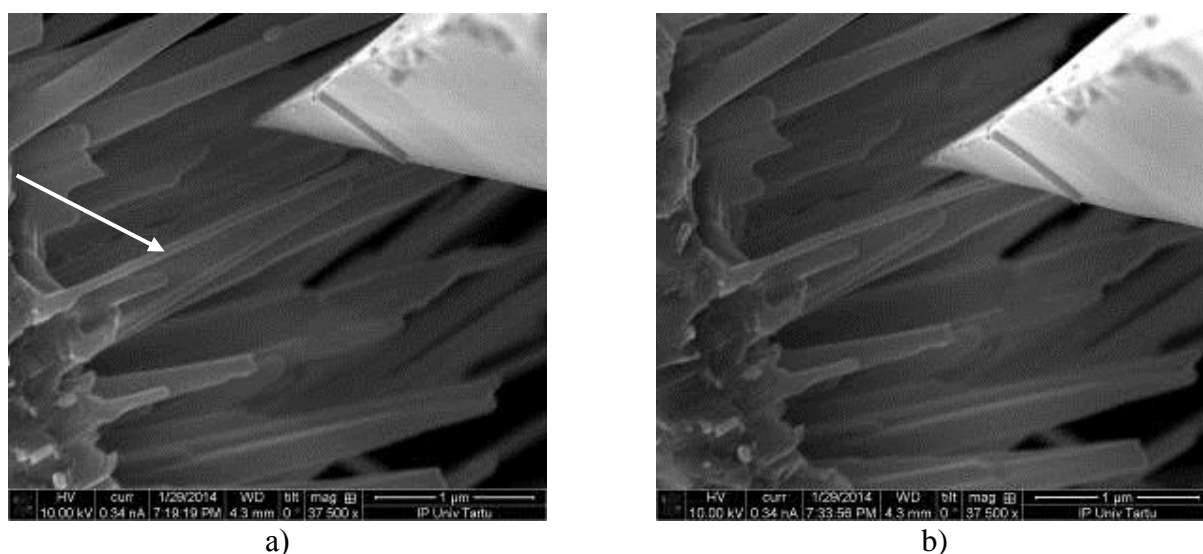


Рис. 5. Усталостные испытания нановискеров CuO: а) внешний вид нановискера до испытаний (показан стрелкой); б) внешний вид того же нановискера после 12 000 циклов.

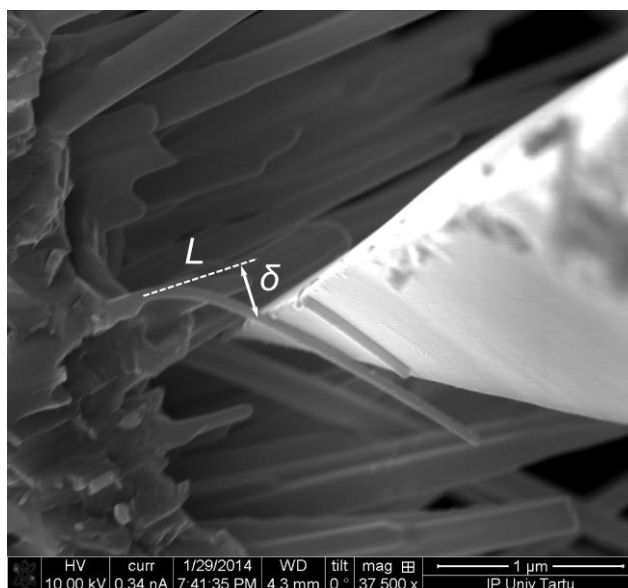


Рис. 6. Схема расчетов прочности на изгиб на исследуемом CuO нановискере.

Прочность на изгиб σ_{\max} исследуемого вискера была найдена как максимальное напряжение растяжения в месте последующего слома. В результате вычислений для исследуемого нановискера, усреднённая для двух выбранных геометрий сечений, она составила: $\sigma_{\max} \approx 6.6 \pm 0.2$ ГПа. Для сравнения можно привести значения прочности нанопроволок ZnO, которые оказались в диапазоне от 1.0 до 9.0 ГПа [13, 14]. Надо отметить, что упругие свойства наноразмерных вискеров отличаются от свойств массивных образцов CuO из-за анизотропии и размерного эффекта, что может привести к несколько большим значениям прочности, чем показано выше [15].

Сравнение свойств CuO и ZnO нановискеров позволяет заключить, что прочность на изгиб данных нановискеров находится в одном диапазоне, причем исследуемые CuO нанообъекты на примере проанализированного вискера демонстрируют достаточно высокую прочность на изгиб.

4. Заключение

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии найдены оптимальные режимы получения нановискерных структур оксида меди CuO путем термообработки электролитических медных микрочастиц, слоев микрочастиц и покрытий из них.
2. Методом электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа однозначно установлено, что полученные нанообъекты являются нитевидными нанокристаллами оксида меди – нановискерами CuO.
3. Качественные испытания CuO нановискеров на изгиб и циклическую стойкость (выносливость) показали их высокие механические свойства, что открывает широкие области их возможного применения.
4. Проведенная оценка прочности CuO нановискеров на изгиб показала, что исследованные нановискеры обладают высокой прочностью, сравнимой с аналогичным показателем для ZnO нанопроволок.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.B25.31.0011, а также при поддержке

Эстонского центра развития нанотехнологий (проект № EU29996), Европейских фондов регионального развития “TRIBOFILM” (проект № 3.2.1101.12-0028), “Nano-Com” (проект № 3.2.1101.12-0010), проекта IUT2-25 и инновационного центра “Mesosystems: Theory and Applications” (проект № TK114).

Список литературы

- [1] Г.В. Бережкова, *Нитевидные кристаллы* (Издательство «Наука», Москва, 1969).
- [2] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов // *Физика и техника полупроводников* **43(12)** (2009) 1585.
- [3] С.Р. Артемьев // *Вісник НТУ “ХПІ”* **56** (2013) 204.
- [4] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // *Progress in Materials Science* **60** (2014) 208.
- [5] B. Polyakov, L. M. Dorogin, S. Vlassov, I. Kink, A. E. Romanov, R. Lõhmus // *Micron* **43** (2012) 1140.
- [6] А.А. Викарчук, М.В. Дорогов // *Письма в ЖЭТФ* **97** (2013) 682.
- [7] А.А. Викарчук, И.С. Ясников, *Структурообразование в наночастицах и кристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов* (Изд-во Тольяттинского государственного университета, Тольятти, 2006).
- [8] А.А. Викарчук // *Вектор науки ТГУ* **1** (2009) 7.
- [9] А.А. Викарчук, М.В. Дорогов, О.А. Довженко // *Вектор науки ТГУ* **3** (2012) 15.
- [10] А.А. Викарчук, М.В. Дорогов, Е.Ю. Чернохаева, О.А. Довженко // *Наноинженерия* **4** (2013) 3.
- [11] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov // *Scripta Metallurgica* **23** (1989) 1443.
- [12] J.P. Watt, G.F. Davies, R.J. O'Connell // *Reviews of Geophysics and Space Physics* **14** (1976) 541.
- [13] E.A. Gulbransen, T.P. Copan, K.F. Andrew // *Journal of the Electrochemical Society* **108** (1961) 119.
- [14] S. Hoffmann, F. Östlund, J. Michler, H.J. Fan, M. Zacharias, S.H. Christiansen, C. Ballif // *Nanotechnology* **18** (2007) 205503.
- [15] E. Tan, Y. Zhu, T. Yu, L. Dai, C. Sow, V.C. Tan, C. Lim // *Applied Physics Letters* **90** (2007) 163112.
- [16] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, G. Zhou // *Acta Materialia* **59** (2011) 2491.

NANOWHISKER OF COPPER OXIDE: FABRICATION TECHNIQUE, STRUCTURAL FEATURES AND MECHANICAL PROPERTIES

A.N. Abramova^{1*}, M.V. Dorogov¹, S. Vlassov², I. Kink², L.M. Dorogin^{1,2},
R. Lõhmus², A.E. Romanov^{1,2,3,4}, A.A. Vikarchuk¹

¹Togliatti State University, Belorusskaya st., 14, 445667, Togliatti, Russia

²Institute of Physics, University of Tartu, Riia st., 142, 51014, Tartu, Estonia

³ITMO University, Kronverskiy pr., 49, 197101, St. Petersburg, Russia

⁴Ioffe Physical Technical Institute, RAS, Pjlytechnicheskaya st. 26, 194021, St. Petersburg, Russia

*e-mail: ang-aan@yandex.ru

Abstract. The work presents the technique of fabrication of copper oxide CuO nanowhiskers, the results of study of heat treatment influence on CuO nanowhisker formation, the findings on the optimal annealing temperature for nanowhisker development, and the description of

nanowhisker properties. The results of the analysis of the bending strength of CuO nanowhiskers and a comparison with that of ZnO nanowhiskers are given.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Ministry of Education and Science (program № 220, grant 14. B25.31.0011) and Estonian Nanotechnology Competence Centre (EU29996), ERDF “TRIBOFILM” 3.2.1101.12-0028, “IRGLASS” 3.2.1101.12-0027, “Nano-Com” 3.2.1101.12-0010, IUT2-25 project “Structure sensitive interaction mechanisms in functional materials at nanoscale” and Centre of Excellence “Mesosystems: Theory and Applications”, TK114.

References

- [1] G.V. Beregkova, *Whiskers* («Science», Moscow, 1969) (in Russian).
- [2] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // *Progress in Materials Science* **60** (2014) 208.
- [3] B. Polyakov, L. M. Dorogin, S. Vlassov, I. Kink, A. E. Romanov, R. Lõhmus // *Micron* **43** (2012) 1140.
- [4] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirilin, V.M. Ustinov // *Semiconductors* **43**(12) (2009) 1539.
- [5] S.P. Artemev // *Vesnik NTU “XIII”* **56** (2013) 204 (in Russian).
- [6] A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov // *JETP Letters* **97** (2013) 594.
- [7] A.A. Vikarchuk, I.S. Yasnikov, *Structure Formation in Nanoparticles and Crystals with Pentagonal Symmetry Produced during Electrocrystallization of Metals* (Togliatti State University, Togliatti, 2006) (in Russian).
- [8] A.A. Vikarchuk // *Vektor Nauki TGU* **1** (2009) 7 (in Russian).
- [9] A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov, O.A. Dovgenko // *Vektor Nauki TGU* **3** (2012) 15 (in Russian).
- [10] A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov, E.Y. Chernohaeva, O.A. Dovgenko // *Nanoengineering* **4** (2013) (in Russian).
- [11] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov // *Scripta Metallurgica* **23** (1989) 1443.
- [12] J.P. Watt, G.F. Davies, R.J. O'Connell // *Reviews of Geophysics and Space Physics* **14** (1976) 541.
- [13] E.A. Gulbransen, T.P. Copan, K.F. Andrew // *Journal of the Electrochemical Society* **108** (1961) 119.
- [14] S. Hoffmann, F. Östlund, J. Michler, H.J. Fan, M. Zacharias, S.H. Christiansen, C. Ballif // *Nanotechnology* **18** (2007) 205503.
- [15] E. Tan, Y. Zhu, T. Yu, L. Dai, C. Sow, V.C. Tan, C. Lim // *Applied Physics Letters* **90** (2007) 163112.
- [16] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, G. Zhou // *Acta Materialia* **59** (2011) 2491.