

Атомно-силовая термодилатометрия двухмерных ансамблей наночастиц

В. А. КОТЕНЕВ, М. Р. КИСЕЛЕВ, В. И. ЗОЛОТАРЕВСКИЙ,
Е. М. КАБЛОВ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина, Москва, Россия,
e-mail: kotenev2006@yandex.ru

Методом атомно-силовой термодилатометрии исследовано изменение морфологии двухмерных ансамблей металлооксидных наночастиц железа, полученных реактивным испарением и последующим программируемым низкотемпературным (20—160 °С) отжигом. Показано, что при отжиге ансамблей наночастиц происходит их термоусадка (до 25 % объема) вследствие дегидратации, окислирования и возможной коалесценции и растекания по механизму вязкого течения.

Ключевые слова: атомно-силовая термодилатометрия, наночастица, нанокompозит.

The change of morphology of two-dimensional ensembles of evaporated iron-oxide nanoparticles during programmable low-temperature annealing (20—160 °C) has been studied by the thermodilatometry atomic-force method. It is shown that at annealing of nanoparticles ensembles their shrinkage (up to 25 % of the volume) happens due to dehydration, oxidation, and possible coalescence, and spreading on the viscous flow mechanism.

Key words: atomic-force thermodilatometry, nanoparticle, nanocomposite.

Термический контроль металлических и металлооксидных наночастиц в техногенных средах в последнее время приобрел большое значение [1, 2]. Двухмерные ансамбли металлических и металлооксидных наночастиц с внутренними сферическими и цилиндрическими порами (многослойных наночастиц и нанотрубок) эффективно применяют в сенсорике, наноэлектронике, катализе в качестве темплатов для формирования функциональных покрытий и фотонных кристаллов и т. д. [3].

К одному из методов получения пористых наноструктурированных слоев металлов относится метод вакуумной конденсации [4], в результате применения которого образуются конгломераты металлооксидных наночастиц с дислокациями, межчастичными границами, изолированными нанопорами и другими дефектами. Полученные этим методом слои обладают пористой структурой и, как следствие, могут быть использованы в качестве адсорбентов и сенсоров [4—7]. Особо перспективно применение металлооксидных нанокompозитных сенсорных слоев для гравиметрического, резистометрического и лазерного мониторинга степени агрессивности окружающей среды [6, 7] как в частных задачах обеспечения надежности аэрокосмической техники, так и с точки зрения общих проблем диагностики и защиты материалов от атмосферной коррозии с участием в качестве агрессивных компонентов с широким диапазоном объемных концентраций (SO_2 , NO_x , O_2 , O_3 , NH_3 , CCl_4 , H_2O и др).

При этом обнаружение факторов, определяющих отклик сенсорного слоя, является непростой задачей, из-за малой начальной скорости атмосферной коррозии металлов. Определенную сложность представляет корректный выбор методов контроля того или иного вида атмосферной коррозии.

Наиболее распространенным методом исследования наночастиц и их морфологии является метод электронной микроскопии. Несмотря на высокое качество снимков и дру-

гие преимущества [8], данный метод обладает рядом недостатков: необходимость вакуумирования, специальная подготовка образцов, низкая чувствительность к неметаллическим образцам и др. Исследование количественных параметров морфологии наночастиц на электронных микроскопах также требует применения специальных методик. Удачной альтернативой, позволяющей осуществлять прямое исследование морфологии наночастиц, осажденных на гладкие подложки, являются методы зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ). Особый интерес представляют бесконтактные методы АСМ в сочетании с контролем *in-situ* поверхности, изменений температуры, состава атмосферы [9].

С целью изучения возможности комбинирования методов АСМ и термодилатометрического анализа авторами статьи исследован процесс изменения морфологии ансамбля наночастиц на начальных стадиях термообработки на воздухе. Такой процесс является составной частью технологии формирования двухмерных сенсорных слоев железоксидных нанокompозитов [6, 7]. При этом исследовано изменение размеров и объема ансамбля наночастиц железа, полученных реактивным испарением на стекле в вакууме при степени разрежения, соответствующей условию низкотемпературного активирования железа [10], с последующим отжигом на воздухе при атмосферном давлении при ступенчатом росте температуры от 20 до 160 °С. Для выявления деталей морфологических особенностей наночастиц использованы методы цифровой обработки АСМ-изображений.

Методика и эксперимент. Для получения ансамблей пористых металлооксидных наночастиц железа применяли методику реактивного импульсного напыления, аналогичную описанной в [10]. В качестве подложек использовали прямоугольные стеклянные образцы размерами 5×5×3 мм, которые помещали в рабочую камеру универсального вакуумного поста ВУП-2К. Навеску из железа марки «Артсо» помещали в испаритель из вольфрамовой проволоки диаметром

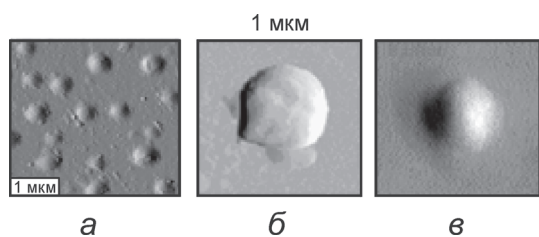


Рис. 1. Изменение морфологии нанокластера железа при отжиге: а — исходная поверхность сенсорного двухмерного слоя наночастиц; б — нанокластер при температуре 40 °С; в — нанокластер при температуре 150 °С

$d = 1,2$ нм, через который пропускали ток 55 А. Напыление проводили при давлении кислорода в камере — 133 мПа. Время напыления регулировали от нескольких десятков секунд до 1 мин. В этих условиях в процессе вакуумного осаждения можно формировать пористые металлооксидные кластеры, состоящие из нескольких наночастиц железа, каждая из которых окружена оксидной оболочкой [10]. Быстрое напыление при высоком давлении газа позволяет получать наночастицы, в которых при дальнейшем отжиге и рекристаллизации можно существенно понизить концентрацию дефектов, вакансий, пор [4, 11] и, таким образом, уменьшить суммарный объем наночастицы. После завершения процесса напыления в рабочую камеру нагнетали воздух до атмосферного давления. В течение суток образец выдерживали в камере и затем размещали в держателе атомно-силового микроскопа.

Морфологию осажденных наночастиц исследовали с использованием АСМ на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode с контроллером Nanoscope IV (Veeco, USA). Сканирование поверхности образца осуществляли в бесконтактной моде. В измерениях применяли кантилеверы типа NSG 01 с радиусом зонда 10 нм и резонансной частотой 150 кГц фирмы NT-MDT (Российская Федерация). Микроскоп был снабжен модулем программируемого нагрева образцов с помощью термоплатформы в диапазоне температур 30—200 °С, что позволяет проводить температурно-зависимые измерения для всех режимов сканирования, контролировать структуры и физико-механические свойства образцов в процессе нагревания. Для нагрева использовали пленочный нагреватель резистивного типа. Датчик температуры (термопара) был установлен на термостойке максимально близко к образцу.

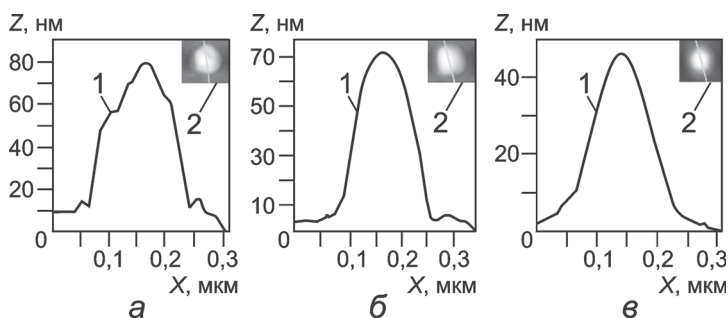


Рис. 2. Топограмма (1) и АСМ-изображение (2) отдельного нанокластера железа на стадиях отжига при температурах: а — 40 °С; б — 80 °С; в — 120 °С

В случаях, когда в процессе исследований температуру образца нужно менять, важную роль приобретает термодрейф — смещение зонда относительно образца. Благодаря контуру внутренней термостабилизации дрейф при изменении температуры образца не превышает 10—15 нм/°С и приводит к систематическому смещению всей измеряемой топограммы поверхности как целого. Чтобы данный эффект программно компенсировать при обработке полученных АСМ-снимков, площадь сканирования выбрана достаточно большой (4×4 мкм). Результирующую погрешность АСМ-измерений оценивали в 1—2 нм.

Для контроля невозмущающего (по отношению к исследуемому ансамблю наночастиц) характера АСМ-измерений исходную поверхность первоначально сканировали в течение 10 мин при комнатной температуре до полной стабилизации АСМ-снимков. Для контроля стабильности АСМ-измерений при развертке температуры после цикла термостабилизации выполняли контрольный эксперимент на охлажденной до комнатной температуры поверхности.

Термообработку выполняли при ступенчатой во времени развертке температуры образца, начиная с комнатной до 160 °С. Малая масса образца обусловила высокую скорость нагревания до заданной температуры. При переходе к очередной температуре исследовали морфологию поверхности до стабилизации ее топографии (примерно 20 мин).

При обработке результатов АСМ-измерений использовали программное обеспечение Veeco и программу WSxM 4.11.6 фирмы Nanotec Electronica (Испания). В ходе цифровой обработки изображений выявлялась и подчеркивалась форма и особенности морфологии металлооксидных наночастиц и кластеров. Область сканирования была фиксирована и позволяла контролировать в одном кадре 15—20 кластеров наночастиц (рис. 1). В первом кадре (до начала отжига) выбирался ансамбль из десяти кластеров с компромиссным разбросом размеров не более 20 %. В ходе измерений определяли $Z(X, Y)$ — высоту точки пространственного профиля кластера (координату границы нанокластера по нормам к поверхности) в зависимости от координат X, Y в плоскости поверхности (для каждого кластера из выбранного ансамбля) и его объем (рис. 2). При этом объем металлооксидных нанокластеров на всех стадиях отжига рассчитывали из $Z(X, Y)$ с использованием стандартной процедуры интегрирования по $dXdY$ в пределах границ области кластера из библиотеки цифровой обработки изображений пакета Matlab [12]. Средние размер и объем кластера для отдельного кадра определяли как средние арифметические значения по выбранному ансамблю кластеров кадра.

Результаты и обсуждение. На рис. 1. приведены изображения, полученные с помощью АСМ, поверхности стекла после нанесения на него двухмерного ансамбля железооксидных наночастиц. После осаждения каждая наночастица состояла из нескольких соприкасающихся блоков, разделенных границами (см. рис. 1, б). В ходе отжига количество дефектов и межблочных границ уменьшается. Граница становится гладкой, что можно соотнести с формированием внешнего тонкого слоя оксидной фазы. Из термодинамических соображений следует, что внешний оксидный слой представляет фазу гематита [5, 6].

На рис. 2 приведены полученные по данным АСМ топограммы поверхности после различных циклов термообработки подложки с осажденными наночастицами в атмосфере с программируемым ростом температуры. Если диаметр нанокластера в процессе отжига меняется незначительно, то окружающая кластер поверхность покрывается слабоконтрастным слоем, АСМ-профиль которого можно идентифицировать только на значительном расстоянии от наночастицы.

Снижение высоты и объема нанокластера при отжиге формально можно соотнести с его термоусадкой. Расчетные изменения степени уплотнения при термоусадке относительно велики (отношение высоты наночастицы к ее диаметру падает почти в 1,25 раза), что, возможно, связано с приближением к предельной степени компактирования.

Топограммы (см. рис. 2) использовали для расчета усредненного объема V нанокластеров (рис. 3) и полуколичественной оценки кажущейся энергии активации спекания на различных стадиях термоусадки. При этом применяли уравнение квазихимической кинетики для феноменологического описания изменения уровня свойств при отжиге дефектных металлов (деформированных, облученных или быстро выращенных дефектных кристаллов) для начальных стадий термоусадки в виде [11]¹:

$$d(V_0/V)/dt = A \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где V_0 , V — начальный и текущий объемы нанокластера, соответственно; E — кажущаяся энергия активации процесса усадки; A — предэкспоненциальный множитель [11]; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; в качестве параметра усадки использовали обратный объем нанокластера ($1/V$).

На рис. 4 приведена температурная зависимость усадки нанокластера на воздухе при развертке температуры в координатах Аррениуса. Отметим, что данные на рис. 4 показали больший разброс по сравнению с данными на рис. 2, 3, что объясняется конечной скоростью АСМ-измерений оператором каждого кадра при ступенчатом изменении температуры, особенно при температурах выше 100–110 °С. Две крайние левые точки на рис. 4 характеризовались значительными флуктуациями, поэтому аппроксимирующая прямая на рис. 4 построена без учета данных точек, и расчет кажущейся энергии активации для нее не проводили. Можно предположить, что такая нестабильность использованной АСМ-регистрации размеров наночастиц при температурах выше 140–150 °С связана с началом ускоренного и часто нерегулярного доокисления металла и магнетитовой фазы отдельных наночастиц ансамбля до гематитовой фазы [13].

По данным рис. 4 с учетом (1) была оценена кажущаяся энергия активации на начальных стадиях термоусадки. Полученные значения кажущейся энергии активации (4050 кал/моль) существенно ниже энергии активации зернограничной диффузии в металле (175 кДж/моль) и сопоставимы с недиффузионным механизмом усадки нанокласте-

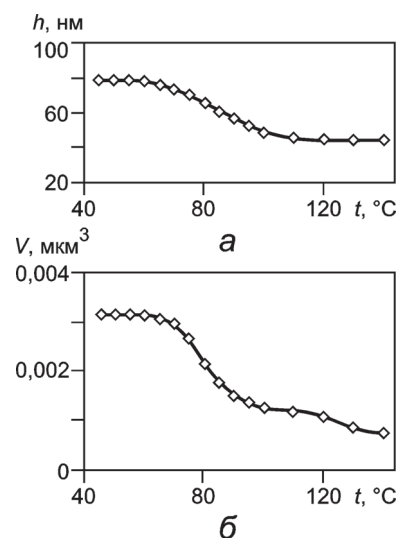


Рис. 3. Изменение высоты (а) и объема (б) нанокластера на различных стадиях отжига

ра, например, реализацией коагуляции или коалесценции составляющих его наночастиц по механизму вязкого течения. Можно предположить, что при этом происходит аннигиляция вакансий, пор, межзеренных границ, что на второй стадии приводит к уплотнению кластера и результирующему торможению скорости его усадки при приближении температуры к 160 °С. Процесс сопровождается испарением поверхностных слоев наноконденсата влаги, остаточных газов и паров воды из пор нанокластера и наночастиц [5, 6].

Термообработка на второй стадии сопровождается заметным доокислением наночастиц кластера с переходом магнетитовой фазы металлооксидных наночастиц в гематитовую [1, 5, 13]. При отжиге и рекристаллизации металла, напыленного в вакууме, объемную концентрацию дефектов наноконденсата можно понизить лишь незначительно [4]. Напыление же в присутствии кислорода трансформирует напыляемые металлические кластеры в металлооксидные, состоящие из нескольких соприкасающихся пористых металлооксидных наночастиц со значительным количеством пор и пористой магнетитовой фазы [5, 6]. Низкотемпературный

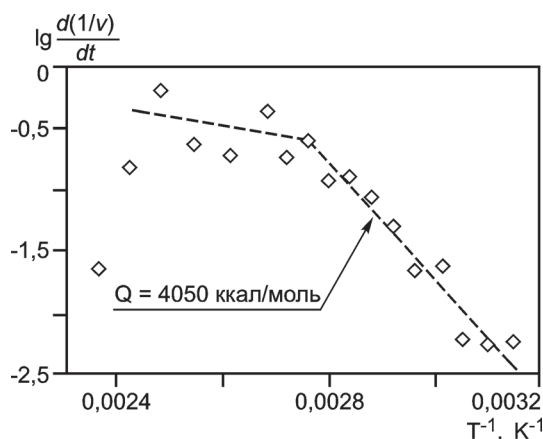


Рис. 4. Кривая Аррениуса скорости холодного спекания нанокластера железа в зависимости от температуры

¹ Авторы не рассматривают вопросы применимости различных видов уравнений спекания к процессу усадки нанокластеров, поэтому в данной работе использовано наиболее общее термохимическое приближение.

отжиг при температурах 100—200 °С такого металлооксидного кластера сопровождается доокислением магнетита до гематита, что существенно понижает пористость нанокластера по механизму диффузией «наружу» вакансий — от внутренней (в поре) к внешней поверхности наночастицы [13], что должно усилить проявление эффектов низкотемпературной термоусадки при спекании металлооксидного нанокластера.

После окончания усадки кластер состоит из сросшихся наночастиц, представляющих нанозерна металла, окруженные оксидной «шубой». По общеизвестной схеме окисления наночастиц железа [5, 13] оксидная «шуба» трехслойна: к металлу примыкает слой магнетита, далее $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и на внешней границе — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Дальнейший отжиг будет сопровождаться сращиванием наночастиц в объеме кластера, которое происходит окислением пористого магнетита до компактного гематита и далее обобществления внешнего слоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такая морфология наноконкомпозита более всего соответствует матричной оксидной структуре с внедренными в нее металлооксидными наночастицами. С технологической точки зрения отжиг такой структуры соответствует компактированию металлооксидного нанокластера [14]. Важно отметить, что меняя температуру и длительность низкотемпературного отжига при использовании атомно-силовой дилатометрии можно плавно контролировать структуру и свойства получаемого металлооксидного наноконкомпозита и ансамбля наночастиц.

Таким образом, атомно-силовая микроскопия в режиме контроля размера наночастиц при развертке температуры (режим термодилатометрии) можно использовать как средство термического контроля ансамблей наночастиц.

Л и т е р а т у р а

1. Суздальев И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
2. Andrievskii R. A. The role of nanoscale effects in the interaction between nanostructured materials and environments // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. V. 49. N. 5. P. 528—540.
3. Fan H. J., Gosele U., Zacharias M. Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review // Small. 2007. V. 3. P. 1660—1671.
4. Handbook of Thin Film Technology / Ed. By Maissel Leon J., Glang Reinhard. N.Y.: McGraw Hill Book Co., 1970.
5. Kotenev V. A. e. a. Vacuum oxidation of freshly deposited iron nanofilms // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. V. 49. N. 4. P. 479—484.
6. Kotenev V. A. e. a. Gravimetry, resistometry, and Fouriertransform infrared spectroscopy for monitoring the corrosivity of the atmosphere with the use of an iron-oxide nanocomposite sensor layer // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. V. 49. N. 5. P. 597—603.
7. Котенев В. А. и др. Комплекс дистанционного лазерного мониторинга степени агрессивности окружающей среды // Измерительная техника. 2010. № 9. С. 69—72; Kotenev V. A. e. a. System for remote monitoring of environmental aggressivity // Measurement Techniques. 2010. V. 53. N. 9. P. 1080—1087.
8. Impact of Electron and Scanning Probe Microscopy on Materials Research. Ed. David G. Rickerby, Giovanni Valdre, Ugo Valdre. Springer-Science+Business Media, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999.
9. Greg Haugstad. Atomic force microscopy. Understanding Basic Modes and Advanced Applications. Hoboken: JohnWiley & Sons, Inc., 2012.
10. Котенев В. А. и др. Об электроконтактном оксидировании вакуумных наноконденсатов железа // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 659—667.
11. Ивенсен В. А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985.
12. Рудаков П. И., Сафонов В. И. Обработка сигналов и изображений. М.: Диалог-МИФИ, 2000.
13. Nakamura R. e. a. Transition in the nanoporous structure of iron oxides during the oxidation of iron nanoparticles and nanowires // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 4261—4266.
14. Котенев В. А., Цивадзе А. Ю. Зондовая спектроскопия комбинационного рассеяния в контроле электродеградации тонкопленочных проводников // Измерительная техника. 2011. № 12. С. 54—58; Kotenev V. A., Tsivadze A. Yu. Probe Raman spectroscopy in monitoring the electrical degradation of thin-film conductors // Measurement Techniques. 2012. V. 54. N.12. P. 1421—1426.

Дата принятия 21.07.2014 г.

