

05

Определение модуля упругости вольфрамовых нанопроволок

© М.А. Пугачевский

Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск
E-mail: pmaximal@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2010 г.

С помощью атомно-силовой микроскопии изучены упругие свойства вольфрамовых нанопроволок, полученных методом углеродотермического восстановления вольфраматных систем $NiWO_4$. Рассчитан модуль упругости нанопроволок при различных геометрических размерах. Сделан вывод о влиянии межкристаллических границ на упругие свойства нанопроволок.

В настоящее время нитевидные кристаллы (нанопроволоки) находят широкое применение в различных областях науки и техники, проявляется повышенный научный и практический интерес к новым способам выращивания, механизмам образования, разработке методов промышленного синтеза нанопроволок на основе металлов и их соединений [1,2]. Особую актуальность представляют исследования, посвященные изучению свойств нитевидных кристаллов, таких как: механическая прочность, модуль упругости, температурная и химическая стабильность и др. [3,4]. Определение таких характеристик позволяет прогнозировать свойства композитных материалов, изготовленных на их основе [5]. В Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН была разработана оригинальная методика получения нитевидных монокристаллов вольфрама из вольфраматных систем методом углеродотермического восстановления [6]. Целью данной работы является определение модуля упругости (модуля Юнга) нанопроволок вольфрама, выращенных из системы на основе вольфрамата никеля $NiWO_4$.

Вольфрамовые нанопроволоки были получены из системы $NiWO_4$ в трубчатой печи с программируемым нагревом SNOL 0.2/1500 в динамическом и квазиизотермическом режиме [6]. До температуры изотермической выдержки нагрев проводили в атмосфере аргона, затем в объем печи со скоростью 15 l/h подавали газ CO. В процессе нагрева рост монокристаллов инициировался появлением областей

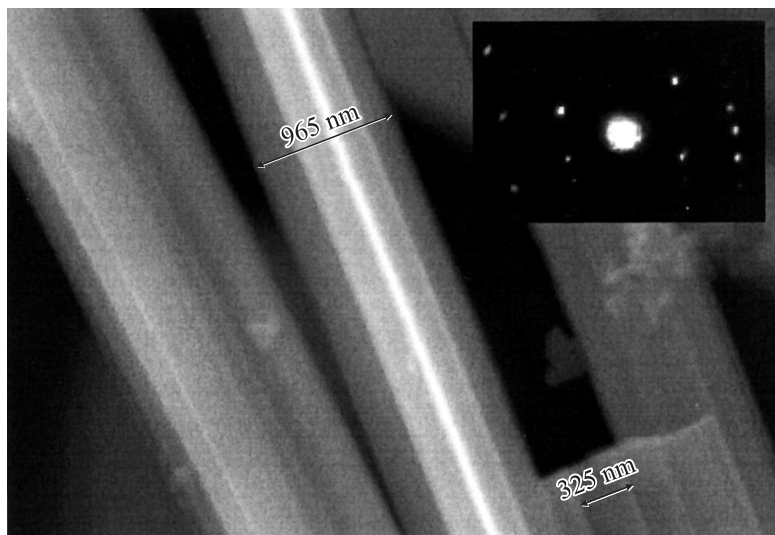


Рис. 1. СЭМ-изображение вольфрамовых нанопроволок, полученных методом углеродотермического восстановления NiWO_4 .

жидкой фазы, способных возникать с выделением WO_3 при селективном восстановлении никеля из вольфрамата газом CO и образованием близких к эвтектическим составам твердых растворов $\text{Ni}_x\text{W}_y\text{O}_z$.

Выращенные кристаллы вольфрама имеют длину $10\text{--}100\ \mu\text{m}$ и диаметр $0.2\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ [6]. На рис. 1 видно, что нанопроволоки представляют собой пучки отдельных кристаллов, сросшихся по граням, преимущественно по 5–10 штук. На вставке электронограмма от отдельного кристалла, полученная на просвечивающем микроскопе УМВ-100К, представляющая собой точечную микродифракцию, что соответствует объемно-центрированной кубической решетке $\alpha\text{-W}$ с параметром элементарной ячейки $0.316 (\pm 5\%) \text{ nm}$.

Упругие свойства нанопроволок исследовали на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima [3,7]. В эксперименте исследуемый образец закрепляли двумя способами: с фиксированным одним концом и с фиксированными двумя концами.

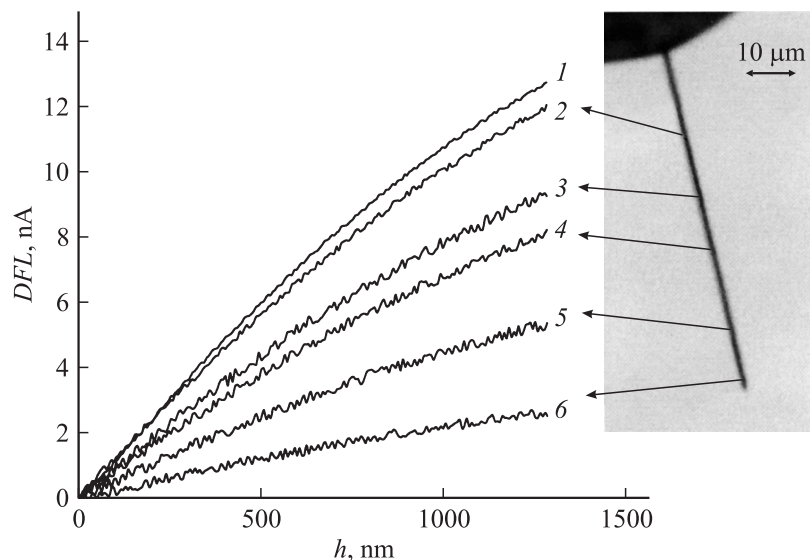


Рис. 2. Спектроскопия зависимости сигнала DFL от высоты h , на которую опускается зонд АСМ. На вставке представлено изображение нанопроволоки с фиксированным одним торцом. Толщина нанопроволоки 700 нм: 1 — кривая, характеризующая жесткость кантилевера; 2 — длина 18 μm ; 3 — длина 30 μm ; 4 — длина 40 μm ; 5 — длина 55 μm ; 6 — длина 65 μm .

Первый способ: нанопроволока закреплялась одним концом на подложке тонким слоем цианакрилатного клея. На различных расстояниях от фиксированного конца к образцу подводился зонд атомно-силового микроскопа, представляющий собой кремниевый кантилевер с алмазной иглой на конце. Такой способ позволял изучить влияние длины нанопроволоки на упругие свойства при неизменной толщине.

Второй способ: образец располагался на двух вершинах специальной подложки с регулярной поверхностью. Расстояние между вершинами подложки L составляло 70 μm , глубина h — 2 μm . Зонд АСМ подводился к середине нанопроволоки. В этом случае, используя нанопроволоки различной толщины, была возможность изучить влияние толщины нанопроволоки на упругие свойства при неизменной длине.

Толщина и длина исследуемых нанопроволок определялись в оптический и сканирующий электронный микроскоп. С помощью атомно-силового микроскопа проводилась спектроскопия зависимости сигнала DFL, характеризующего вертикальную деформацию кантилевера [3], от расстояния между зондом АСМ и исследуемым образцом (рис. 2). Под действием упругой силы прижатия зонда нанопроволока также упруго деформировалась. Зная коэффициент упругости кантилевера k_{cant} по результатам спектроскопии АСМ можно рассчитать коэффициент упругости нанопроволоки:

$$k_{nW} = \frac{k_{cant} \cdot k_{sys}}{k_{cant} - k_{sys}},$$

где k_{sys} — коэффициент упругости системы кантилевер–образец, рассчитываемый как отношение $k_{sys} = F/\Delta h$, где Δh — расстояние, на которое необходимо опустить зонд относительно фиксированного конца нанопроволоки, чтобы кантилевер действовал на нанопроволоку с силой F .

Упругие свойства материала характеризуются модулем упругости. Принимая во внимание, что нанопроволока представляет собой шестигранник с длиной L и толщиной D , модуль упругости для образца, фиксированного одним концом, можно рассчитать как:

$$E = \frac{9.85 \cdot L^3}{D^4} k_{nW},$$

для образца, фиксированного двумя концами:

$$E = \frac{0.62 \cdot L^3}{D^4} k_{nW}.$$

На рис. 3 представлены результаты расчетов модуля упругости вольфрамовых нанопроволок в зависимости от длины при неизменной толщине (рис. 3, *a*) и в зависимости от толщины при неизменной длине нанопроволоки (рис. 3, *b*). Результаты расчетов показывают, что модуль упругости вольфрамовых нанопроволок E лежит в пределах 100 ± 30 ГПа. Это значительно меньше, чем значение модуля упругости для массивного образца вольфрама $E_0 = 355$ ГПа [8]. Данный результат можно объяснить тем, что в нашем случае нанопроволоки не являются целиком монокристаллическими, а представляют собой

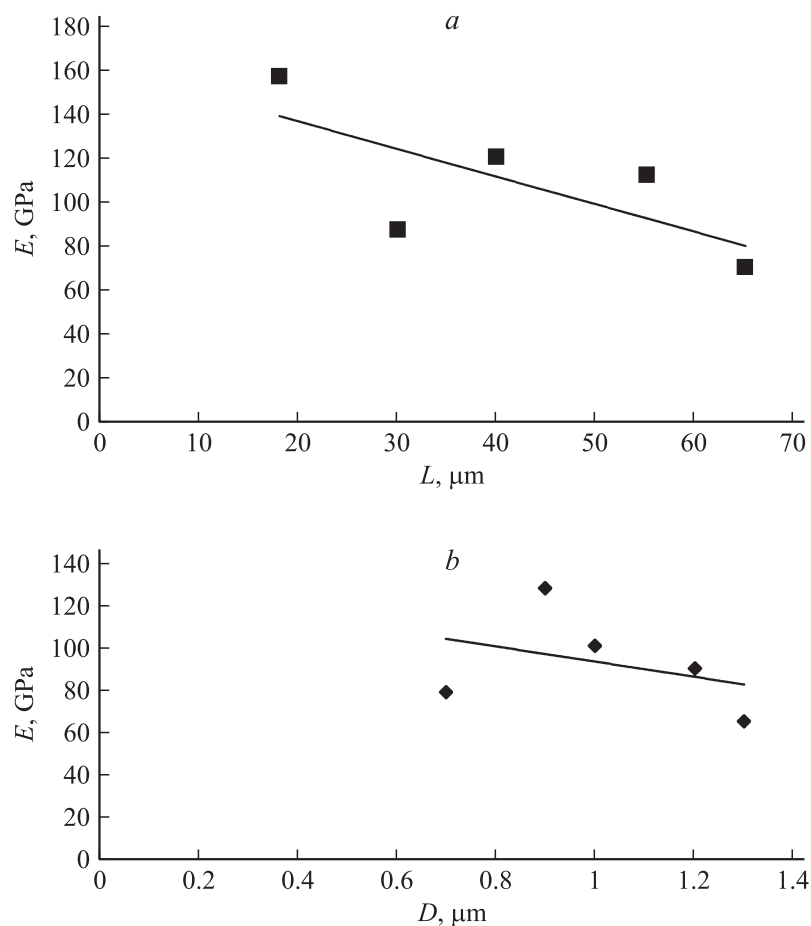


Рис. 3. Зависимость модуля упругости вольфрамовых нанопроволок от: *a* — длины при толщине проволоки 700 nm; *b* — толщины при длине проволоки 70 μm . Сплошная линия — аппроксимирующая кривая.

пучок отдельных монокристаллов, вытянутых по длине нанопроволок, а в диаметре не превышающих 200–400 nm. Этот факт следует из рис. 1, на котором отчетливо видны межкуристаллические границы в составе каждой нанопроволоки. Можно предположить, что меж-

кристаллические границы значительно уменьшают модуль упругости целого пучка, повышая эластичные свойства нанопроволок. В пользу данного предположения говорит зависимость модуля упругости от длины и толщины нанопроволок (рис. 3), по которым видно, что модуль упругости вольфрамовых нанопроволок уменьшается с увеличением их длины и толщины, а следовательно, с увеличением суммарной площади межкуристаллических границ в пучке.

Таким образом, на основе экспериментальных данных был определен модуль упругости вольфрамовых нанопроволок, среднее значение которого составило 100 ± 30 ГПа, что примерно в 3.5 раза меньше, чем для массивного образца вольфрама. Уменьшение модуля упругости с увеличением длины и толщины нанопроволок объясняется структурой выращенных нитевидных кристаллов, состоящей из нескольких отдельных монокристаллов вольфрама.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ-ДВО № 08-08-99150-р_офи.

Автор выражает глубокую признательность К.С. Макаревичу и Н.В. Лебуховой за предоставленные образцы для исследований и обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Wang S., He Y., Zou J., Jiang Y. et al. // *J. Crystal Growth*. 2007. V. 306 (2). P. 433–436.
- [2] Сибирев Н.В., Назаренко М.В., Цырлин Г.Э., Самсоненко Ю.Б., Дубровский В.Г. // *ФТП*. 2010. Т. 44. В. 1. С. 114–117.
- [3] Cimala V., Rohlig C., Pezoldt J. et al. // *Journal of Nanomaterials*. 2008. V. 1155. P. 1221–1230.
- [4] Wu X., Xu T. // TMS. 2009. 138th Annual meeting & Exhibition. San Francisco, USA, 2009. Final program. С. 320.
- [5] Пугачевский М.А., Пячин С.А., Макаревич К.С. // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. 2009. № 12. С. 1–7.
- [6] Karpovich N.F., Lebukhova N.V., Zavodinsky V.G., Makarevich K.S. // *J. Phys. Chem.* С. 2008. V. 112 (47). P. 18455–18458.
- [7] Дедков Г.В. // *УФН*. Т. 170. № 6. С. 585–618.
- [8] *Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.