

Размерный эффект теплового расширения наноструктурного оксида меди

© И.Б. Крынецкий, Б.А. Гижевский*, С.В. Наумов*, Е.А. Козлов**

Московский государственный университет им М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

** Российский федеральный ядерный центр — ВНИИ технической физики им. Е.И. Забабахина,
456770 Снежинск, Челябинская обл., Россия

E-mail: gizhevskii@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2007 г.)

Проведены измерения температурной зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ образцов высокоплотной наноструктурной керамики CuO с различными размерами кристаллитов: 20, 70 и 90 nm. Нанокерамика получена методом воздействия сферическими сходящимися ударными волнами на крупнозернистый порошок CuO. Найдено, что величина коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ образцов нанокерамики при температурах $T > 50$ К увеличивается с уменьшением размеров кристаллитов и превосходит значение $\alpha(T)$ монокристалла CuO в 3.5–4.5 раза. При температурах $T < 50$ К обнаружены области с нулевыми или отрицательными значениями $\alpha(T)$. Обсуждаются возможные причины увеличения коэффициента теплового расширения в нанокерамиках на основе оксидов 3d-металлов.

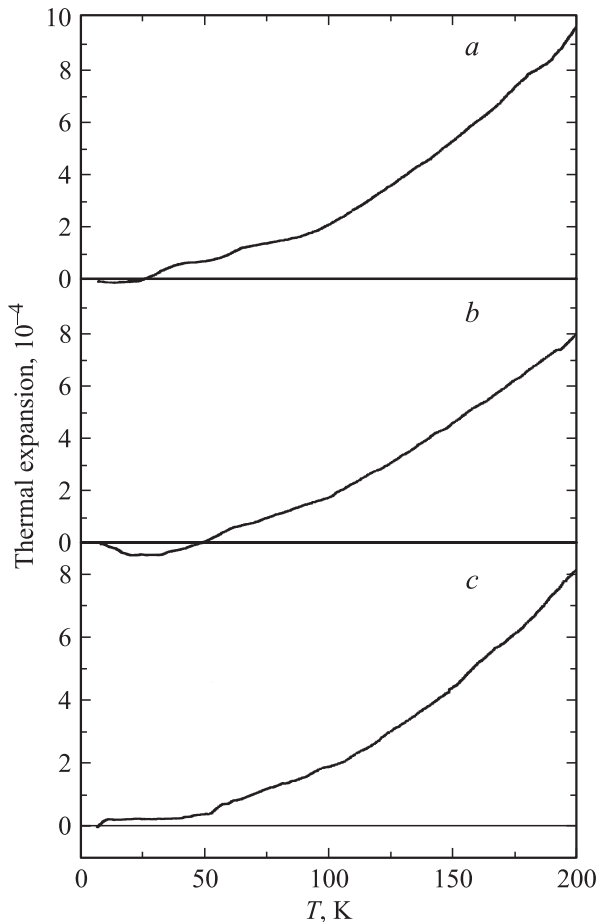
Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006.13391), при поддержке Минобрнауки (госконтракт № 02.513.11.3142), РФФИ (грант № 06-03-72003), МНТИ и программы ОФН РАН „Новые структуры и материалы“.

PACS: 61.46.-w, 65.40.De

Выяснение характера и причин особенностей физических свойств нанокристаллических материалов (НМ) представляет интерес как для фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, так и для возможных практических приложений НМ. Особое значение приобретают исследования высокоплотных оксидных НМ, поскольку такие материалы обладают повышенными механическими свойствами и перспективны для применений в газовых сенсорах, твердотопливных ячейках и т.д. В то же время получение нанокерамик с плотностью, близкой к плотности монокристаллов, является сложной задачей, так как предварительные процессы прессования и отжига нанопорошков могут привести к изменению исходного состава, рекристаллизации и утрате важных свойств НМ [1]. По этой причине число работ, посвященных исследованию широкого комплекса физических свойств высокоплотных оксидных нанокерамик, весьма ограничено. Измерения теплового расширения $\Delta L/L$ нанокерамик и его зависимости от температуры и размеров кристаллитов с последующим сравнением полученных величин с данными для монокристаллов соответствующего оксида позволяют выявить особенности термодинамических характеристик НМ, а также сделать некоторые заключения о характере границ кристаллитов (межкристаллитных интерфейсов) в нанокерамике.

В настоящей работе исследовалось тепловое расширение образцов высокоплотной нанокерамики оксида меди CuO с различными размерами кристаллитов. Плотность нанокерамики составляла 97–99% от теоретического значения. Нанокерамика была получена методом нагру-

жения сферическими сходящимися ударными волнами с использованием сферических взрывных герметичных систем, разработанных в РФЯЦ — ВНИИТФ [2,3]. Исходный материал представлял собой коммерческий порошок CuO марки ОСЧ со средними размерами зерна в пределах 5–15 μm . Порошок предварительно прессовался в шарообразной форме и отжигался при температуре 900°C в течение 4 h. Плотность заготовки CuO составляла $\sim 80\%$. Заготовка помещалась в сферическую стальную капсулу диаметром 49 mm. Нагружение сферически сходящейся ударной волной осуществлялось путем подрыва слоя взрывчатого вещества на поверхности капсулы. При этом одновременно происходило уплотнение материала и образование наноструктуры. Капсула сохраняла герметичность в процессе нагружения, что защищало нанокерамику от внешних загрязнений. Рентгеновские дифракционные измерения показали однофазность полученной нанокерамики; при этом объем элементарной ячейки моноклинной решетки нанокерамики несколько возрос по сравнению с исходным порошком CuO. Размеры кристаллитов оценивались из уширения рентгеновских дифракционных линий, а также с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Результаты различных методов хорошо согласуются между собой. Измерения теплового расширения производились на тензометрическом dilatометре с чувствительностью по относительной деформации $5 \cdot 10^{-7}$ в интервале температур от 4.7 до 200 К. Температура образца изменялась со скоростью 1 K/min, запись кривых осуществлялась на двухкоординатном самописце. Калибровка экспериментальной установки осуществлялась



Температурная зависимость теплового расширения $\Delta L/L$ образцов нанокерамики CuO с различными размерами кристаллитов, nm: *a* — 20, *b* — 70, *c* — 90.

по измерениям теплового расширения монокристаллов меди и редкоземельных оксидов с хорошо известной температурной зависимостью коэффициента теплового расширения $\alpha(T) = (1/L)dL/dT$.

На рисунке представлены результаты измерений для трех образцов нанокерамики CuO с размерами кристаллитов 20, 70 и 90 nm. Видно, что для всех образцов в температурной зависимости теплового расширения отчетливо выделяются две области: низкотемпературная, простирающаяся примерно до 50 K, и высокотемпературная, выше 50 K (следует подчеркнуть, что измерения теплового расширения производились в одном цикле изменения температуры образца без замены хладагента с жидкого гелия на жидкий азот). Высокотемпературная область характеризуется монотонным возрастанием относительной деформации образца с ростом температуры, тогда как в низкотемпературной области видны участки с аномальным поведением относительной деформации, характеризующиеся нулевыми и, более того, отрицательными значениями коэффициента теплового расширения. В таблице приведены значения среднего коэффициента теплового расширения исследованных образцов, вычисленные в высокотемпературной области

в интервале температур 50–200 K. Указанный интервал находится выше области аномального поведения теплового расширения нанокерамики CuO и в то же время не достигает температуры Нееля $T_N = 212$ K, где также возможны особенности термодинамических характеристик CuO. В последнем столбце представлены значения дифференциального коэффициента теплового расширения в точке $T = 150$ K. Для сравнения приводится величина α монокристалла CuO вдоль оси *c* из работы [4]. Измерения $\Delta L/L$ нанокерамик и монокристалла производились на одной установке в одинаковых условиях.

Видно, что образцы с нанометровым масштабом размеров кристаллитов характеризуются значительно более высокой величиной коэффициента теплового расширения по сравнению с монокристаллом, причем наблюдается корреляция между размером кристаллитов и значением α . Выявленная в нашей работе зависимость совпадает с литературными данными по тепловому расширению нанокристаллических и крупнокристаллических образцов металлической меди. В работе [5] получено, что нанокристаллическая медь со средним размером зерна 8 nm имеет коэффициент теплового расширения $\alpha = 31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что в 2 раза больше, чем $\alpha = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ крупнозернистой меди. Для выявления границ зерен на величину теплового расширения в [6] измерялось тепловое расширение прокатанной медной фольги с размером зерен 17 μm и поликристаллической меди с размером зерен 19 nm. Было обнаружено, что коэффициент теплового расширения медной фольги оказался больше, чем крупнозернистой меди. Причина в том, что границы зерен (интерфейсы) имеют существенно больший коэффициент теплового расширения, чем кристаллическая решетка отдельных зерен. В указанной работе для границ зерен (интерфейсов) определено значение $\alpha = (40\text{--}80) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т. е. в 2.5–5 раз больше α кристаллической решетки меди. В нанокерамике CuO коэффициент теплового расширения превосходит величину α монокристаллов более чем в 3 раза. Следует отметить, что в нашем случае значения плотности нанокерамики и монокристаллов CuO весьма близки между собой. Для последних по нашим оценкам она составляет 98–99% от теоретической величины. Поэтому границы кристаллитов в нанокерамике не следует рассматривать как „рыхлые“, а большие значения коэффициента теплового расширения наноструктурного CuO

Величина коэффициента теплового расширения для наноструктурных образцов CuO и монокристалла CuO в интервале температур 50–200 K и в точке $T = 150$ K

Номер образца	Размер кристаллитов, nm	α , 10^{-6} K^{-1} (50–200 K)	α_{150} , 10^{-6} K^{-1} (150 K)
1	20	5.9	7.7
2	70	5.3	7.0
3	90	5.1	6.5
4	Монокристалл	1.6 [4]	—

обусловлены высокой дефектностью межкристаллитных границ и особенностями их структуры.

Обнаруженная в нашей работе зависимость коэффициента теплового расширения от размера кристаллитов согласуется с известными данными об увеличении теплоемкости НМ по сравнению с крупнозернистыми образцами, что связано с дополнительным вкладом границ раздела (см., например, [1]). Согласно формуле Грюнейзена, коэффициент теплового расширения пропорционален теплоемкости C_V . О высокой теплоемкости нанопорошка CuO сообщается в работе [7]. Повышение коэффициента теплового расширения объемных НМ с уменьшением размера зерна можно рассматривать как характерное качество данного класса материалов. Отметим, что для нанокристаллических металлов и сплавов коэффициент α в 1.5–2 раза больше, чем в их крупнозернистых аналогах. В нашем случае даже при сравнительно крупных размерах кристаллитов коэффициент α нанокерамики CuO увеличивается в 3.5–4.5 раза по сравнению с монокристаллами, причем существенный рост коэффициента α отмечается уже для образцов с размерами кристаллитов 90 nm.

Как известно, тепловое расширение твердых тел связано в ангармоничностью тепловых колебаний. Большая величина коэффициента α для интерфейсов становится понятной, если учесть, что на границах кристаллитов сосредоточена высокая концентрация дефектов. Действительно, как показывают измерения угловых корреляций аннигиляционного излучения, проведенные на образцах нанокерамики CuO, аналогичных использованным в настоящей работе, основное число дефектов — кислородных вакансий — сосредоточено на границах кристаллитов [8]. Следует также отметить, что в нанокерамиках значительно увеличивается фактор Дебая–Уоллера, характеризующий как статическое, так и тепловое разупорядочение решетки. Это показано методами нейтронографии для высокоплотной нанокерамики Mn_3O_4 , полученной также методом ударно-волнового нагружения [9].

В области температур ниже 50 К тепловое расширение всех трех исследованных образцов характеризуется аномальной и немонотонной зависимостью от температуры. Для образцов № 1 и 2 коэффициент α имеет отрицательные значения в интервалах температур ~ 6 –10 и 10–20 К соответственно. Величина α близка к нулю для трех исследованных образцов в разных температурных интервалах: в случае образца № 1 $\alpha \approx 0$ в интервале 10–20 К и в районе 45 К; для образца № 2 — 20–32 К; образец № 3 имеет величину $\alpha \approx 0$ в наиболее широком интервале 10–40 К. При этом не прослеживается определенной зависимости низкотемпературных аномалий α от размеров кристаллитов. Как следует из данных работы [4], для монокристалла CuO также наблюдаются нулевые значения коэффициента теплового расширения $\alpha \approx 0$ вблизи 40 К. В этой работе особенности низкотемпературного поведения термодинамических величин CuO приписывались достаточно

высокой концентрации дырок в монокристаллах CuO и сильным электрон-колебательным взаимодействиям, характерным для оксидов меди. В случае нанокерамик CuO мы не ожидаем увеличения концентрации свободных носителей заряда, поскольку удельное электросопротивление нанокерамик возросло по сравнению с равновесными поли- и монокристаллами CuO [3]. При температурах ниже $T_N = 212$ К равновесный CuO является 3D-коллинеарным антиферромагнетиком [10]. Измерения намагниченности в полях до 4 Т и магнитной проницаемости на переменном токе не указывают на магнитные неоднородности или другие особенности магнитных свойств исследованных образцов нанокерамик, которые могли бы являться причиной аномалий тепловых свойств в этой области температур.

В настоящее время полученные экспериментальные данные пока не позволяют сделать выводы о природе обнаруженных аномалий. Необходимы дополнительные эксперименты по измерению теплоемкости, скорости звука и т.д. В целом, большая величина коэффициента теплового расширения α нанокерамик CuO по сравнению с величиной α для монокристаллов, обнаруженный размерный эффект α и аномалии температурной зависимости $\alpha(T)$ нанокерамик CuO мы связываем со спецификой нанокристаллического состояния оксидов переходных металлов и, в частности, с высокой дефектностью и состоянием межкристаллитных границ. Причины низкотемпературных аномалий теплового расширения наноструктурных образцов CuO требуют отдельных исследований и будут рассмотрены в наших последующих работах.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. УрО РАН, Екатеринбург (1998). 200 с.
- [2] Е.А. Козлов, Е.В. Абакшин, В.И. Таржанов. Патент РФ № 2124716 от 24.12.1997.
- [3] Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, А.Е. Ермаков, Н.В. Лукин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М.В. Дегтярев. ФММ **92**, 52 (2001).
- [4] И.Б. Крынецкий, А.С. Москвин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. Письма в ЖЭТФ **56**, 584 (1992).
- [5] R. Binger, H. Gleiter. Encyclopedia of material science and engineering. Suppl. V. 1 / Ed. R.W. Cahn. Pergamon Press, Oxford (1988). P. 339.
- [6] H.J. Klam, H. Hahn, H. Gleiter. Acta Metall. **35**, 2101 (1987).
- [7] Y.Y. Chen, Y.D. Vao, B.T. Lin, C.T. Suo, S.G. Shui, H.M. Lin. Nanostruct. Mater. **6**, 997 (1995).
- [8] A.P. Druzhevskii, V.L. Arbuзов, E.A. Kozlov, K.V. Shalnov, D.A. Perminov. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 7981 (2002).
- [9] V.I. Voronin, L.Z. Akhtyamova, I.F. Berger, B.A. Gizhevskii, S.V. Naumov, Y.G. Chukalkin, B.N. Goshchitskii. 3rd European Conf. on Neutron Scattering (ECNS-2003). Montpellier, France. Abstract book (2003). P. 80.
- [10] J.B. Forsyth, P.J. Brown, B.M. Wanklyn. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 2917 (1988).