

06

Электронно-микроскопическое исследование нанокompозита Sn—хризотилловый асбест

© Л.М. Сорокин, А.Е. Калмыков, А.В. Фокин, Ю.А. Кумзеров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aekalm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2013 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовано структурное состояние олова в нанокompозите Sn—хризотилловый асбест. Показано, что олово в композите образует систему нанопроволок, которые в свою очередь состоят из кристаллитов различной длины. Выявлены ориентационные соотношения между матрицей и кристаллитами.

Нанокompозиты на основе матрицы с наноразмерными порами и наполнителями в них представляют фундаментальный научный и практический интерес в связи с возможностью получения на их основе композитных материалов со свойствами, отличными от свойств составляющих компонентов. Вследствие размерных эффектов изменяются структурные, механические, электрические, магнитные, гальваномагнитные, тепловые и другие свойства наполнителя. Изменяется его критическая температура сверхпроводящих, магнитных, сегнетоэлектрических фазовых переходов и температур плавления. Получение таких композитных материалов и их исследование является одним из важнейших направлений физики конденсированного состояния [1–8]. Вопросы физики наночастиц играют большую роль и при разработке устройств микро- и нанoeлектроники.

Матрицей для нанокompозитов могут служить как искусственные, например, пористые стекла, синтетические опалы, так и природные объекты. К последним относится хризотилловый асбест ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), который представляет собой набор параллельных плотноупакованных нанотрубок [9]. Внешний диаметр отдельной трубки может меняться от образца к образцу в пределах 10–50 nm, а внутренний 1–10 nm [10]. Таким образом, асбест может служить матрицей для получения системы

нанопроволок путем заполнения под давлением из расплава нанотрубок соответствующим материалом. К настоящему времени таким способом были получены нанокомпозиты Hg–асбест, In–асбест, Bi–асбест [1,3], Pb–асбест [11,12], InSb–асбест [13,14], что было непосредственно доказано методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [15]. Однако до настоящего времени не было подтверждено структурными методами заполнение нанотрубок асбеста оловом [11], хотя электрофизические измерения однозначно свидетельствовали о получении системы нанопроволок [1,3].

Цель данной работы — структурное исследование методом ПЭМ композита Sn–асбест.

Образцы исходного объекта — природного хризотилового асбеста (месторождение в Узбекистане) помещали в стальную ампулу, обезвоживали на воздухе при 300°C около часа и заливали жидким оловом. Затем стальную ампулу с образцом переносили в камеру высокого давления, нагревали до 270°C, после чего давление поднимали до 15 kbar и поддерживали около 15 min. Охлаждение осуществлялось под давлением до 60°C.

Образцы для ПЭМ готовились следующим образом. Исходный образец композита представлял собой плотный пучок асбестовых трубок, который, в отличие от образцов [11], не поддавался диспергированию в ультразвуковой ванне, что получило объяснение на основе результатов ПЭМ-исследования (см. ниже). От образца скальпелем отрезали поперек волокон фрагмент композита длиной ~ 1.5 mm, от которого пинцетом и иглой механически отделяли пучок нанотрубок диаметром ~ 0.2 mm и фиксировали между медными сеточками. По периферии пучка имелось достаточное для исследования количество свободно отделенных друг от друга нанотрубок. Исследование проводилось с помощью электронных микроскопов PHILIPS EM420 и JEM-2100F при ускоряющих напряжениях 100 и 200 kV соответственно.

Результаты ПЭМ-исследования композита представлены на рис. 1, 2. Размеры нанотрубок асбеста (НТА) варьировались как от образца к образцу, так и в пределах одного образца, что отчетливо видно на рис. 1. Внешний диаметр НТА составил 20–50 nm, внутренний — 5–10 nm. Вследствие более сильного рассеяния электронов оловом по сравнению с асбестовыми нанотрубками заполненные оловом участки НТА на ПЭМ-изображении в режиме светлого поля имеют более темный контраст, чем незаполненные. Видно, что олово в НТА не образует

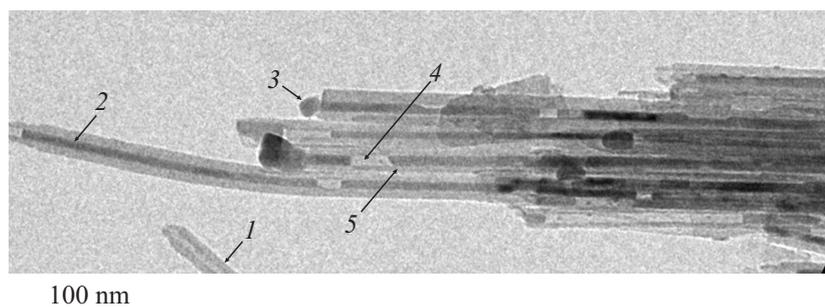


Рис. 1. ПЭМ-изображение нанокompозита Sn–олово: 1 — незаполненная НТА, 2 — НП олова, 3 — капля олова на конце НТА, 4 — грань кристаллита перпендикулярна оси НТА, 5 — грань кристаллита образует острый угол с осью НТА.

непрерывных нанопроволок (НП), а состоит из отдельных фрагментов. Но при введении Sn в асбест под давлением оно неизбежно должно было образовывать непрерывные НП. Аналогичную фрагментацию НП наблюдали в композите Pb–асбест [11]. Авторы объясняли это явление тем, что в ходе ПЭМ-исследования под действием электронного пучка образец композита нагревался выше температуры плавления свинца, свинец начинал мигрировать по каналам нанотрубок, частично покидать их, в результате чего в НП возникали разрывы. Это подтверждалось тем, что движение фрагментов Pb наблюдали непосредственно в электронном микроскопе [11]. В случае композита Sn–асбест движения олова в НТА обычно нами не наблюдалось, кроме тех случаев, когда интенсивность электронного пучка специально повышали, чтобы вызывать плавление олова в НТА. Тогда действительно наблюдалась миграция фрагментов олова вдоль НТА. В случае стандартных условий исследования композита методом ПЭМ олово в НТА в процессе исследования в микроскопе оставалось в кристаллическом состоянии. Об этом свидетельствует, во-первых, наличие граней на торцах фрагментов НП олова (рис. 1), во-вторых, картина микродифракции, полученная от образца (рис. 2, *d*), на которой присутствуют точечные рефлексы от олова, что характерно только для вещества, находящегося в кристаллическом состоянии. Таким образом, фрагментация НП произошла еще

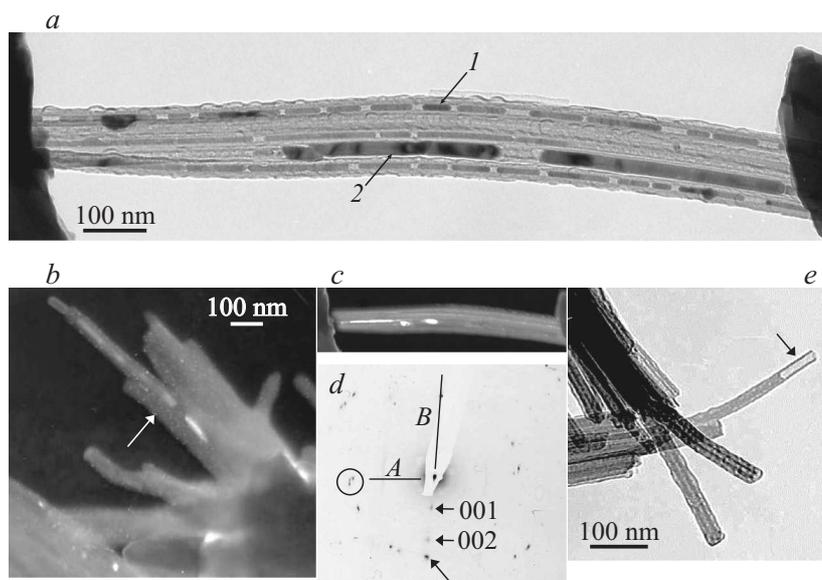


Рис. 2. *a* — пучок НТА: 1 — один из фрагментов НП, 2 — пример заполнения дефектной НТА; *b* — ПЭМ-изображение композита в режиме DF с использованием рефлекса 220 олова, стрелка указывает капли олова на поверхности НТА (белые точки); *c* — пучок НТА, представленный на фрагменте *a* в режиме DF в рефлексах 200 и 101; *d* — картина микродифракции, соответствующая фрагменту *a*, окружностью очерчены рефлексы 200 и 101; *e* — ПЭМ-изображение фрагмента НТА, стрелка указывает на участок НТА, в котором отсутствует часть стенки.

до ПЭМ-исследования. Очевидно, что причина фрагментации связана со стремлением системы олово–асбест уменьшить площадь контакта, в результате которого олово покидает нанотрубки с образованием разрывов в НП. Так, например, на рис. 1 видна застывшая капля олова, покинувшего НТА.

На картине микродифракции имеются также отдельные сильно размытые рефлексы от асбеста (рис. 2, *d*). Размытие рефлексов связано с частичной аморфизацией матрицы в ходе изготовления композита. Аналогичное явление было зафиксировано в [11].

Структуры, которые образуются при заполнении асбеста оловом, показаны на рис. 2, *a*, на котором представлено ПЭМ-изображение пучка НТА, заполненных оловом. Контраст на изображении фрагментов НП бывает однородным либо неоднородным: одни участки фрагментов более темные, чем другие. Однородный контраст имеет место, когда данный фрагмент находится в монокристаллическом состоянии. В этом случае ПЭМ-изображение фрагмента, полученное в режиме темного поля (DF — dark field) с использованием рефлекса от данного фрагмента, совпадает с изображением этого же фрагмента в режиме светлого поля. Неоднородный контраст по длине фрагмента НП может быть связан с наличием в одном фрагменте кристаллитов, по-разному ориентированных относительно пучка. В этом случае более темными оказываются только те участки НП, для которых выполняются условия брэгговского отражения, причем темные и светлые участки НП не обязательно имеют резкую границу (последний случай реализуется, когда граница между кристаллитами параллельна падающему пучку). Линии темного контраста могут быть также связаны с дислокациями. Ширина этих линий близка к ширине изображений дислокаций в сильных дифракционных пучках. Дислокации могут порождаться присутствующими напряжениями.

Исходные НТА имеют дефекты. Например, рядом с протяженной трубкой может находиться НТА, у которой отсутствует средняя ее часть или часть стенки (рис. 2, *e*). Это приводит к появлению фрагментов олова гораздо большего диаметра (рис. 2, *a*).

На поверхности НТА, как и в [11], присутствуют микрочастицы олова (мелкие светлые точки на рис. 2, *b*). Очевидно, это результат внедрения олова в каналы между НТА в процессе изготовления композита. То, что это именно олово, а не посторонние включения, подтверждается тем, что снимок сделан в режиме DF, с использованием рефлекса 220 олова. Очевидно, эти частицы дополнительно скрепляют между собой НТА, из-за чего и не удалось диспергировать композит в ультразвуковой ванне в ходе подготовки образца для ПЭМ-исследования.

Как уже упоминалось, структура асбестовой матрицы оказалась в значительной степени аморфной, соответственно кристаллическая структура исходного асбеста не могла оказать ориентирующего воздействия на олово в ходе его кристаллизации, тем не менее можно ожидать, что сама форма длинных и узких каналов в НТА повлияла на кристаллографическую ориентацию кристаллитов олова в композите.

Установлено, что в исследованных НТА присутствуют кристаллиты олова, в которых плоскости типа $\{110\}$ и $\{101\}$ перпендикулярны оси канала НТА. Так, сопоставляя рис. 2, *a, c, d*, можно увидеть, что ось НП параллельна линии, соединяющей центральное пятно микродифракционной картины с рефлексами от плоскостей типа $\{200\}$ и $\{101\}$ двух разных кристаллитов олова на рис. 2, *d* (продолжение линии *A*). Наличие двух кристаллографических ориентаций кристаллитов проявляется также в двух типах огранки (рис. 1). На рис. 2, *d* присутствует также рефлекс от плоскостей типа $\{200\}$ третьего кристаллита олова (отмечен стрелкой), лежащий на одной линии со слабыми, сильно размытыми в результате аморфизации, рефлексами 001 и 002 асбеста (продолжение линии *B*). Согласно [10], линия, проходящая через центр картины микродифракции, и рефлекс 001 асбеста перпендикулярны оси НТА, следовательно, плоскости этого кристаллита параллельны оси НТА.

Рефлексы 200 и 101 олова, строго говоря, не лежат на одной линии (линии *A*). Это связано с тем, что они получены от разных кристаллитов, находящихся на разных участках слегка искривленного пучка НТА.

Таким образом, методом ПЭМ показано, что возможно получение нанокомпозита, состоящего из нанотрубок хризотилового асбеста, заполненных оловом. Олово в нанотрубках находится в виде фрагментов (частей нанопроволоки) различной длины. Выявлены следующие варианты кристаллографических ориентаций фрагментов НП относительно оси нанотрубок: плоскости $\{100\}$ параллельны оси НТА, плоскости $\{101\}$ перпендикулярны оси НТА, направление $\langle 100 \rangle$ параллельно оси НТА.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН „Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы“.

Список литературы

- [1] *Kumzerov Yu., Vakhrushev S.* // Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publ., 2004. V. 7. 811 p.
- [2] *Морохов И.Д., Петин В.П., Трусов Л.Н., Петрунин В.Ф.* // УФН. 1981. Т. 133. С. 653.
- [3] *Kumzerov Yu.* // Nato Science Ser. 3. High Technology. Eds Gan-Moog Chow, L.A. Ovidko, T. Tsakalakos. Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publ., 2000. V. 78. P. 63.

- [4] Кумзеров Ю.А., Парфеньев Р.В., Черняев А.В., Шамиур Д.В., Фокин А.В., Сысоева А.А. // Труды Открытой школы-конференции стран СНГ „Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы 2010“. Уфа, 11–15 октября 2010 г. Уфа: Изд-во Башкирского университета, 2010. С. 41.
- [5] Парфеньев Р.В., Шамиур Д.В., Романов С.Г., Черняев А.В., Михайлин Н.Ю., Фокин А.В., Bardosova M. // Там же. С. 131.
- [6] Кумзеров Ю.А., Парфеньев Р.В., Черняев А.В., Шамиур Д.В., Фокин А.В., Laiho R., Lashkul A. // Там же. С. 132.
- [7] Калмыков А.Е., Сорокин Л.М., Черняев А.В., Фокин А.В. // Российская конференция „КРЕМНИЙ-2011“. Тез. докл. Москва, июль 2011 г. М.: Издательский дом МИСиС, 2011. С. 174.
- [8] Шамиур Д.В., Черняев А.В., Фокин А.В., Романов С.Г. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 11. С. 1927–1936.
- [9] Yada K. // Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 704.
- [10] Yada K. // Acta Cryst. 1971. V. 27. P. 659.
- [11] Me'raux C., Grobety B., Ulmer P. // J. Mater. Res. May 2002. V. 17. N 5. P. 1129–1135.
- [12] Roveri N., Falini G., Foresti E., Fracasso G., Lesci I.G., Sabatino P.J. // Mater. Res. Nov. 2006. V. 21. N 11. P. 2711–2725.
- [13] Zaitsev-Zotov S.V., Kumzerov Yu.A., Firsov Yu.A., Monceau P. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. L303–L309.
- [14] Zaitsev-Zotov S.V., Kumzerov Yu.A., Firsov Yu.A., Monceau P. // JETP Letters. 2003. V. 77. N 3. P. 135–139.
- [15] Ivanova M.S., Kumzerov Y.A., Poborchii V.V., Urashkevich Y.V., Shuravlev V.V. // Microporous Materials. 1995. V. 4. P. 319–322.