

## Нанокристаллическое состояние $\text{Cu}_2\text{O}$ , получаемое под воздействием высокого давления

© Е.Г. Понятовский, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.И. Кулаков, И.В. Кулешов, В.В. Синицын

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: sinitsyn@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2001 г.  
В окончательной редакции 31 июля 2001 г.)

Исследовано воздействие высоких давлений на структуру  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Поликристаллические образцы выдерживались в течение различных промежутков времени при давлениях и температурах вблизи кинетической линии распада  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$ . Исследования структуры образцов после термобарических обработок при атмосферном давлении методом рентгеноструктурного, электронно-структурного анализов и электронной микроскопии показали, что выдержка  $\text{Cu}_2\text{O}$  в  $P$ - $T$ -области предраспада приводит к измельчению микро-структуры вплоть до нанокристаллического состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-17007) и Швейцарской научной программы кооперации (SCOPE 2000 N 7SUPJ062362).

В последние десятилетия наряду с продолжающимися исследованиями полиморфных превращений элементов и химических соединений под давлением большое внимание уделялось изучению поведения твердых тел при удалении от линии фазового равновесия между двумя полиморфными модификациями в область метастабильного состояния одной из фаз. Было показано, что при температурах ниже точки стеклования ( $T_g$ ), когда кинетика полиморфного превращения кристалл-кристалл заморожена, метастабильная фаза теряет устойчивость и переходит в аморфное состояние.

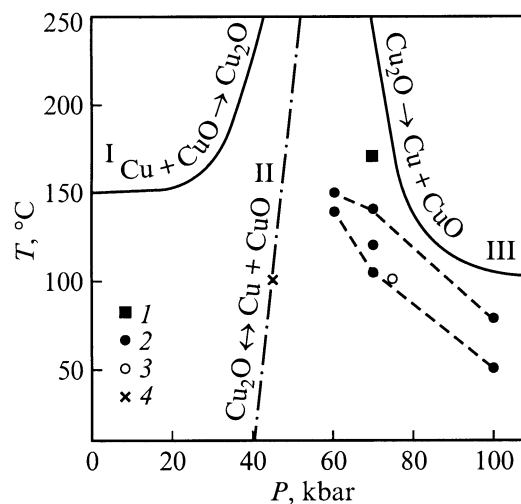
Изучению твердофазной аморфизации посвящены сотни работ (см., например, обзоры [1–3]). Гораздо меньше опубликовано работ о поведении соединений, в которых давление стимулирует распад на элементы или более простые соединения. Это относится как к изучению самого процесса распада на всех его стадиях, так и к исследованию особенностей поведения исходного соединения в метастабильной области между линией термодинамического равновесия и линией, начиная с которой распад реализуется кинетически. По мере понижения температуры процесс распада, сопровождающийся диффузионными перемещениями атомов, должен замедляться, область метастабильного существования исходной фазы расширяться, а ее термодинамическая устойчивость по мере удаления от линии равновесия падать. Исходя из общих соображений возможны следующие сценарии поведения склонных к распаду соединений под воздействием давления при температурах ниже  $T_g$ : полиморфный фазовый переход в более плотную кристаллическую модификацию или аморфизация вследствие изменения ближнего химического порядка, что экспериментально наблюдалось в ряде случаев (см., например, [4–6]).

В области умеренных температур по мере приближения к кинетической линии распада можно ожидать особого поведения структуры и свойств исходного соединения, обусловленного понижением ее кинетической устойчивости к распаду. Целью данной работы было

исследование на примере  $\text{Cu}_2\text{O}$  структурных изменений в области предраспада при варьировании температуры и давления. Данное соединение было выбрано по следующим причинам.

1) Известна рассчитанная  $P$ - $T$ -линия равновесия  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$  (кривая II на рис. 1), расположенная при давлениях, удобных для экспериментального исследования процесса распада и предраспада [7].

2) Построены кинетическая линия распада  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$  (кривая III на рис. 1) и линия обрат-



**Рис. 1.** Фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма. Сплошные линии — кривые синтеза (I) и разложения (III) закиси меди [7], штрихпунктирная — расчетная линия равновесия  $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$  (кривая II) [7]. I — распад  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$  (кривая III); 2 — образование нанокристаллической структуры при квазигидростатических давлениях, 3 — образование нанокристаллической структуры при гидростатическом давлении, 4 — сохранение исходной микроструктуры  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Штриховыми линиями ограничена  $P$ - $T$ -область, соответствующая условиям получения нанокристаллического состояния.

ного синтеза  $\text{Cu} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  (кривая I на рис. 1) под давлением с помощью термобарических обработок и последующего рентгеноструктурного исследования образцов при атмосферном давлении [7].

3) Опубликованы многочисленные экспериментальные данные о структуре и физических свойствах  $\text{Cu}_2\text{O}$  в широком интервале температур и давлений [8–11].

## 1. Методика измерений и образцы

Микрокристаллический порошок  $\text{Cu}_2\text{O}$  с размером зерна  $5\text{--}10\ \mu\text{m}$  получали путем восстановления соединений двухвалентной меди до одновалентного состояния с использованием „слабого“ восстановителя глюкозы. Фазовый состав приготовленного порошка контролировался рентгеновским методом. Порошок исходного  $\text{Cu}_2\text{O}$  в тефлоновой ампуле диаметром  $3\ \text{mm}$  и высотой  $5\ \text{mm}$  помещался в камеру высокого давления типа „тороид“. Барическая обработка  $\text{Cu}_2\text{O}$  проводилась при давлениях до  $100\ \text{kbar}$  и температурах  $80\text{--}170^\circ\text{C}$ . Образец выдерживался при определенных  $P\text{--}T$ -условиях в течение различных промежутков времени: от  $20\ \text{min}$  до 3 суток. Затем температура понижалась до комнатной и камера высокого давления разгружалась. Полученный компактный образец исследовался методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Рентгеновские исследования были выполнены на установке Siemens-D500 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения как на сколах, так и на полированных поверхностях. Исследования методом электронной микроскопии проводились на электронном микроскопе JEM-100CX, образцы предварительно механически полировались до толщины  $0.1\text{--}0.2\ \text{mm}$ , а затем доводились до требуемой толщины на установке ионного утонения Gatan Diomill 600.

## 2. Экспериментальные результаты

Как указывалось выше, процессы разложения  $\text{Cu}_2\text{O}$  и обратного синтеза при давлениях до  $80\ \text{kbar}$  детально исследовались в [7]. На рис. 1 показаны полученные авторами [7] кинетические линии синтеза и разложения закиси меди (кривые I и III соответственно) и рассчитанная линия равновесия реакции  $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$  (кривая II). Распад при комнатной температуре и давлении  $P > 150\ \text{kbar}$  был зафиксирован в работе [8], где фазовые превращения в  $\text{Cu}_2\text{O}$  исследовались оптически и рентгеновскими методами в алмазных наковальнях. В [9] также наблюдался распад  $\text{Cu}_2\text{O}$  на  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$ , но, согласно этим экспериментальным данным, он начинался только при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ . Однако авторы [9] не наблюдали распада  $\text{Cu}_2\text{O}$  при комнатной температуре вплоть до давлений  $240\ \text{kbar}$ . Таким образом, к началу настоящих исследований в литературе имелись противоречивые данные о стабильности соединения  $\text{Cu}_2\text{O}$  при высоких давлениях. Поэтому было изначально важно для изучаемых в настоящей работе

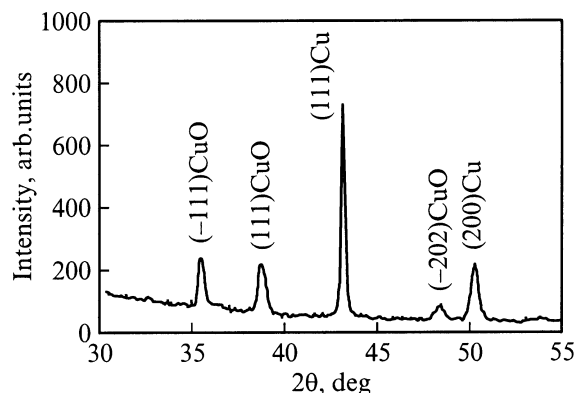


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного после распада при  $P = 70\ \text{kbar}$  и  $T = 170^\circ\text{C}$ .

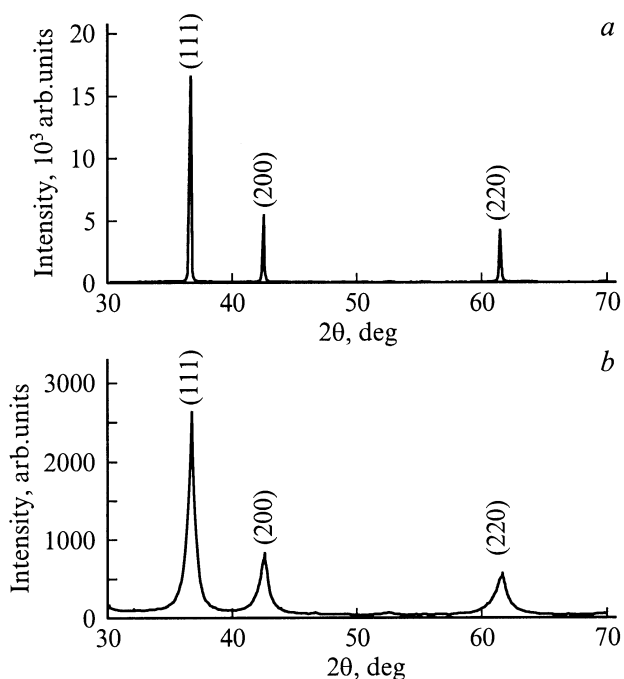


Рис. 3. Дифрактограмма исходного образца (a) и образца после термобарической обработки (b).

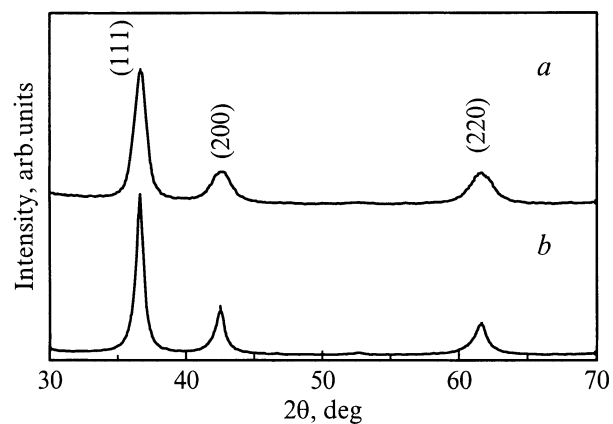
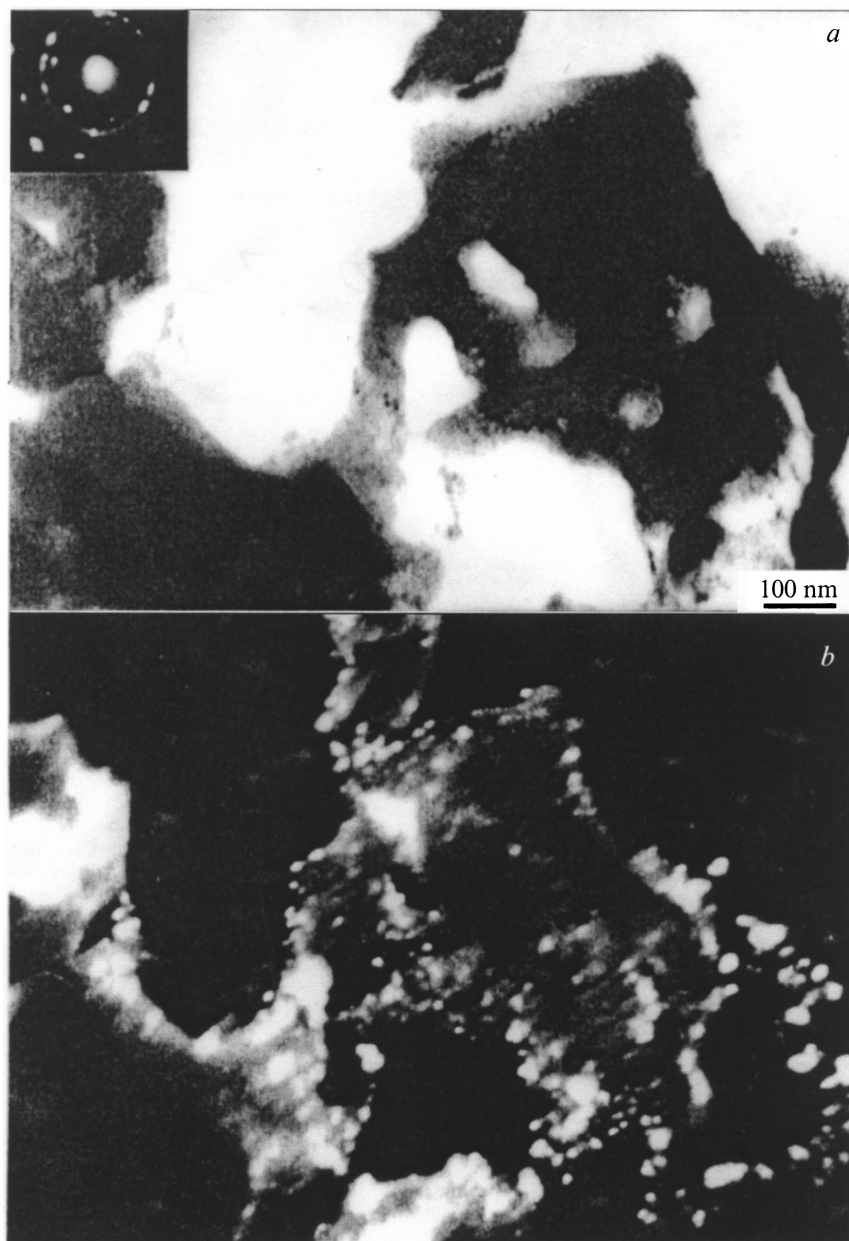


Рис. 4. Дифрактограммы образцов после термобарической обработки. a —  $P = 70\ \text{kbar}$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$  (квазигидростатика), b —  $P = 72\ \text{kbar}$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$  (гидростатика).



**Рис. 5.** Светлопольное (*a*) и темнопольное (*b*) изображения образца  $\text{Cu}_2\text{O}$  после нанокристаллизации. На вставке показана электронограмма данного образца.

образцов получить экспериментальное подтверждение распада  $\text{Cu}_2\text{O}$  при тех же  $P$ – $T$ -условиях, которые были определены в работе [7]. С этой целью была проведена термобарическая обработка при  $T = 170^\circ\text{C}$  и  $P = 70\text{ kbar}$  (точка *I* на рис. 1). Структурные исследования (рис. 2) подтвердили, что действительно распад имеет место вблизи линии, установленной авторами [7], и образец становится двухфазным, состоящим из  $\text{Cu}$  и  $\text{CuO}$ . Все последующие термобарические обработки (область, ограниченная штриховыми линиями на рис. 1) были проведены при  $P$ – $T$ -условиях ниже кинетической линии распада, полученной в [7].

На рис. 3, 4 показаны дифрактограммы некоторых образцов, полученных при термобарической обработке

вблизи линии распада. Для сравнения на рис. 3 приведена дифрактограмма исходного  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Как видно из рис. 3, 4, после обработки положение всех пиков сохранилось, однако их интенсивность резко уменьшилась, а полуширина значительно увеличилась. Если полуширины наиболее интенсивных пиков на дифрактограмме исходного образца были порядка  $2\theta = 0.1$ – $0.2^\circ$ , то после обработки они составили  $1$ – $1.5^\circ$ . При одном и том же давлении с ростом температуры пики становятся более широкими. Аналогичное влияние на характер изменения дифрактограмм оказывает повышение давления при фиксированной температуре. Следует заметить, что при термобарических обработках как левее линии равновесия  $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$  (кривая II на рис. 1),

так и на самой линии термодинамического равновесия (точка 4 на рис. 1) дифракционные картины исходного и обработанного образцов  $\text{Cu}_2\text{O}$  практически совпадали и заметного уширения линий не наблюдалось. Таким образом, можно было предположить, что термобарическая обработка приводит либо к разупорядочению атомов в пределах данной структуры, либо к уменьшению размера кристаллитов.

Реальная структура образца после термобарической обработки была исследована методом электронной микроскопии. На рис. 5 приведены характерные светлоспольное и темнопольное изображения образца после термобарической обработки ( $P = 70 \text{ kbar}$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$ ), полученное в электронном микроскопе. На микрофотографиях видны нанокристаллы размером 5–20 нм, отвечающие исходной фазе соединения  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Причем электронная дифракция (см. вставку на рис. 5, а) не выявила присутствия аморфной фазы в образце. Учитывая размер исходных кристаллитов (5–10 нм), можно заключить, что в результате термобарической обработки происходит существенное уменьшение размера кристаллитов и образец становится в значительной степени нанокристаллическим.

### 3. Обсуждение результатов

При комнатной температуре и атмосферном давлении  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет кубическую структуру (пр. гр.  $Pn3m$ ), которая может быть представлена в виде двух взаимопроницающих решеток. Одна из них (гранцентрированная) образована атомами меди, а другая (объемно центрированная) — атомами кислорода. Исходя из такой открытой структуры уже можно было ожидать перехода  $\text{Cu}_2\text{O}$  в более плотную кристаллическую фазу под давлением. На это указывали и исследования упругих свойств  $\text{Cu}_2\text{O}$ , согласно которым сдвиговые модули  $C_{44}$  и  $C_{11} - C_{12}$  заметно смягчаются при комнатной температуре с ростом давления [11]. Поэтому можно было бы предположить, что образование нанокристаллического состояния есть результат механической неустойчивости системы вблизи полиморфного фазового перехода. Однако, как показывают детальные структурные исследования [10], первый полиморфный фазовый переход в  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет место при  $P = 100 \text{ kbar}$ , тогда как измельчение кристаллической структуры наблюдается уже при  $P \geq 50 \text{ kbar}$ .

Известно много методов получения нанокристаллического состояния путем пластической деформации (перемалывание, экструзия и т. д.). При прессовании порошков наиболее сильные пластические деформации происходят на начальных стадиях компактирования, обычно в интервале давлений порядка 10–20 kbar. Однако в этой области нами не наблюдалось существенного изменения размера зерна в образцах записи меди. Уменьшение зерна кристаллитов  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит только при давлениях выше линии равновесия  $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$  (кривая II на рис. 1). Поэтому можно заключить, что наблюдающаяся нанокристаллизация в результате

термобарической обработки не была вызвана обычной пластической деформацией. Этот вывод подтверждает и результат термобарической обработки порошка  $\text{Cu}_2\text{O}$  в герметичной ампуле, заполненной смесью этилового и метилового спирта, т. е. в условиях истинно гидростатического давления. Выдержка порошка при  $P = 72 \text{ kbar}$  и  $T = 90^\circ\text{C}$  в течение 10 min также привела  $\text{Cu}_2\text{O}$  в нанокристаллическое состояние (рис. 1, 4). Однако следует отметить, что характер линий  $a$  и  $b$  на рис. 4 заметно отличается. На кривой  $b$ , соответствующей гидростатической обработке, форма дифракционных максимумов указывает на то, что в образце присутствуют кристаллы разного размера, тогда как при квазигидростатической обработке (кривая  $a$ ) размеры образующихся кристаллитов имеют существенно меньший разброс. Такое различие в дифрактограммах свидетельствует о том, что негидростатические компоненты давления хотя и не являются основным фактором, приводящим к нанокристаллизации, но все же оказывают заметное влияние на этот процесс.

Таким образом, в настоящих исследованиях было установлено, что соединение  $\text{Cu}_2\text{O}$  становится нанокристаллическим при воздействии на него давления вблизи линии распада (кривая III на рис. 1). Насколько нам известно, данный факт наблюдался впервые. Исходя из полученных экспериментальных данных можно ожидать дальнейшего измельчения микроструктуры вплоть до образования аморфной фазы в непосредственной близости от линии распада при определенных значениях параметров  $T$  и  $P$ . Однако для проверки этого предположения необходимы структурные исследования под давлением *in situ*, запланированные нами на ближайшее время.

Авторы благодарят Д.В. Матвеева за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

### Список литературы

- [1] E.G. Ponyatovsky, O.I. Barkalov. Mater. Sci. Rep. **8**, 147 (1992).
- [2] С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, Н.Е. Случанко, А.Г. Ляпин. УФН **164**, 2, 195 (1994).
- [3] M. Surinder, S.M. Sharma, S.K. Sikka. Prog. Mat. Sci. **40**, 1 (1996).
- [4] Y. Fuji, M. Kowaka, A. Onodera. J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 789 (1985).
- [5] G.C. Serghiou, R.P. Winters, W.S. Hammack. Phys. Rev. Lett. **22**, 68, 3311 (1992).
- [6] Ch. Meade, R. Jeanloz. Geophys. Res. Lett. **8**, 17, 1157 (1990).
- [7] И.Т. Белаш, Г.И. Пересада, Е.Г. Понятовский. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы **13**, 4, 666 (1977).
- [8] M. Kalliomaki, V. Meisalo, A. Laisaar. Phys. Stat. Sol. (a) **56**, K127 (1979).
- [9] A. Webb, E.R. Carpenter, L.C. Towle, E.F. Skelton, C.-Y. Liu. High Press. Res. **6**, 107 (1990).
- [10] A. Werner, H.D. Hochheimer. Phys. Rev. **B25**, 9, 5929 (1982).
- [11] M.H. Manghani, W.S. Brower, H.S. Parker. Phys. Stat. Sol. (a) **25**, 69 (1974).