

06;12

Дезинтеграция крупнокристаллического порошка монооксида ванадия VO_y

© А.А. Валеева,¹ Д.А. Давыдов,¹ Н. Schröttner,² А.А. Ремпель¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
620041 Екатеринбург, Россия
e-mail: valeeva@ihim.uran.ru

² Institute for Electron Microscopy and Fine Structure Research, Graz University of Technology,
A-8010 Graz, Austria

(Поступило в Редакцию 21 января 2009 г.)

Проведена дезинтеграция крупнокристаллического порошка нестехиометрического кубического монооксида ванадия VO_y в шаровой планетарной мельнице Retch PM 200. Показано, что размол крупнокристаллического порошка монооксида VO_y при скорости 500 r/min в течение более 2 h приводит к значительному уширению дифракционных отражений, но кристаллическая структура монооксида ванадия $\text{VO}_{1.00}$ после размола остается неизменной. Исследования микроструктуры монооксида ванадия методами сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа показали, что с помощью высокоэнергетического размола удастся получить порошки монооксида ванадия со средним размером кристаллитов 23 ± 10 nm. Полученный методом размола монооксид ванадия имеет размер кристаллитов, в два раза меньший, чем монооксид титана, полученный с помощью интенсивной деформации.

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Wk, 81.40.Vw, 61.46.-w

Введение

В настоящее время одним из перспективных направлений материаловедения является получение материалов с нанокристаллической структурой. Переход в наносостояние приводит к изменению свойств веществ вследствие уменьшения размера частиц, роста площади границ раздела, появления размерных эффектов. При одном и том же составе строение и свойства наноматериалов заметно отличаются от свойств крупнозернистых материалов. Более однородная микроструктура нанокристаллических материалов способствует повышению стабильности таких механических свойств, как твердость, износостойкость, прочность [1]. Заметные изменения наблюдаются не только на свойствах, но и в кристаллической структуре — распределение структурных вакансий и их концентрация зависят от степени деформации. В связи с этим вызывают интерес способы формирования и стабилизации образующейся нанокристаллической структуры, а также механизмы структурных превращений.

К настоящему времени получено много наноматериалов на основе чистых металлических и неметаллических элементов. Ведутся работы по получению нанокристаллических стехиометрических соединений металлов. Получению нанокристаллических нестехиометрических оксидов переходных металлов уделялось сравнительно мало внимания, хотя эти вещества в нанокристаллическом состоянии могут приобрести практически важные свойства, существенно расширяющие области их применения, в частности, в материалах функционального назначения, например, в наноэлектронике.

Экспериментальная часть

Исходные порошки нестехиометрического монооксида ванадия были синтезированы методом твердофазного спекания порошков гидрида ванадия и оксида ванадия V_2O_3 . Синтез проводился при температуре 1750 K в вакууме 0.0012 Pa в течение 5 h с промежуточным перетирированием. После синтеза при температуре 1750 K образцы охлаждались до комнатной температуры вместе с печью, что позволило закалить кубическую фазу монооксида, которая является равновесной при высоких температурах в широком диапазоне составов. Содержание кислорода в образцах определяли по величине привеса после окисления образцов до V_2O_5 . Окисление проводили на воздухе при подъеме температуры до 773 K в течение 48 h до достижения постоянной массы. Методики синтеза, термообработки и структурной аттестации образцов нестехиометрического монооксида ванадия приведены в работе [2].

В данной работе дезинтеграция крупнокристаллического порошка монооксида ванадия с составом, близким к стехиометрическому $\text{VO}_{1.00}$, была проведена в шаровой планетарной мельнице Retch PM 200. Для мокрого размола использовали размольные шары и стаканы, футерованные диоксидом циркония, стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3 . Соотношение массы размольных шаров и массы порошка составляло 10:1. В качестве размольной жидкости был использован изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, обладающий более высокой температурой самовоспламенения (729 K) по сравнению с другими размольными жидкостями.

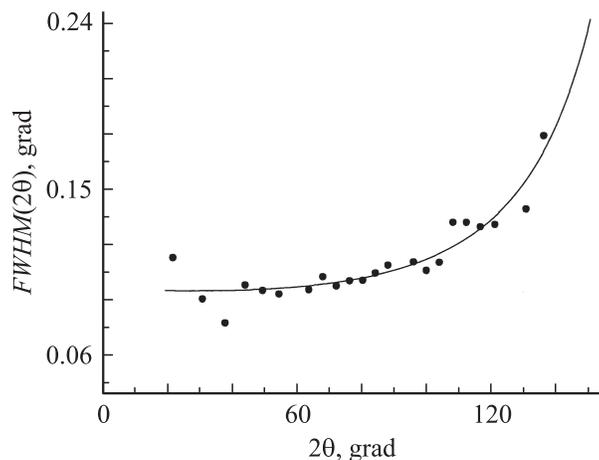


Рис. 1. Зависимость инструментальной функции разрешения дифрактометра ДРОН-УМ1 от угла дифракции 2θ . Ширина отражений определена в рентгеновском дифракционном эксперименте (излучение $CuK\alpha_{1,2}$) на гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standard Reference Powder 660a) с периодом кубической решетки $a_{cub} = 415.69162 \pm 0.00097$ pm.

Для получения нанокристаллического монооксида ванадия был использован следующий режим помола: длительность размола 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4 h, реверс направления вращения — каждые 15 min, интервал между сменой направлений 5 s, скорость вращения опорного диска размольных стаканов 500 rt/min .

Дифракционные исследования порошков исходного и подвергнутого размолу монооксида ванадия выполнили в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометре ДРОН-УМ1. Рентгеновские измерения провели в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ в интервале углов 2θ от 30 до 140° , время экспозиции в каждой точке составляло 10 s.

Полную ширину на половине высоты $FWHM_{exp}$ (full width at half maximum) всех экспериментальных рефлексов для монооксида ванадия и величину $FWHM_R$ функции разрешения дифрактометра находили после описания каждого рентгеновского $K\alpha_{1,2}$ дублета суперпозицией двух функций псевдо-Фойгта. Инструментальную ширину, т.е. функцию разрешения дифрактометра, определяли в специальном дифракционном эксперименте на стандартном порошке гексаборида лантана LaB_6 (NIST Standard Reference Powder 660a) с периодом кубической решетки $a_{cub} = 415.69162 \pm 0.00097$ pm и размером частиц около $10 \mu m$.

Для аналитического описания угловой зависимости полной ширины дифракционного отражения на половине его высоты применяли формулу

$$FWHM_R(2\theta) = \sqrt{u \operatorname{tg}^2 \theta + v \operatorname{tg} \theta + w}, \quad (1)$$

предложенную автором [3]. Функция разрешения дифрактометра, определенная на гексабориде лантана, имела следующие параметры: $u = 0.0041$, $v = -0.0021$,

$w = 0.0093$. Проведенный анализ показал, что ширина дифракционных рефлексов $FWHM_{exp}$ монооксида ванадия в несколько раз превышает инструментальную ширину $FWHM_R$ при соответствующем угле рассеяния 2θ . Угловая зависимость инструментальной функции разрешения дифрактометра ДРОН-УМ1, построенная на основе экспериментальных данных для гексаборида лантана LaB_6 , показана на рис. 1.

Структуру образцов, подвергнутых размолу в шаровой мельнице, изучали также методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) высокого разрешения на микроскопе ZEISS Ultra 55. Все параметры съемки указаны на микрофотографиях. Расстояние от линзы до образца (working distance, WD) составляло 2–3 mm, ускоряющее напряжение (electroh high tension, EHT) — 5 kV, ширина пучка (width) в зависимости от увеличения составляла от 1.143 до $5.716 \mu m$. Для того чтобы избежать накопления заряда на поверхности образца при съемке на электронном микроскопе, исследуемый порошок был нанесен на проводящий скотч и покрыт тонким слоем хрома. Слой хрома составлял от 2 до 4 nm и не повлиял на морфологию порошка. Съемка образцов без напыления хрома при высоком разрешении приводила к агломерации порошка.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены спектры рентгеновской дифракции на порошках монооксида ванадия $VO_{1.00}$ до и после размола. Исследования исходного поликристаллического образца $VO_{1.00}$ показали, что образец является однофазным и содержит только неупорядоченную фазу B1 (рис. 2, a), после размола структура монооксида ванадия осталась неизменной — рентгенограмма содер-

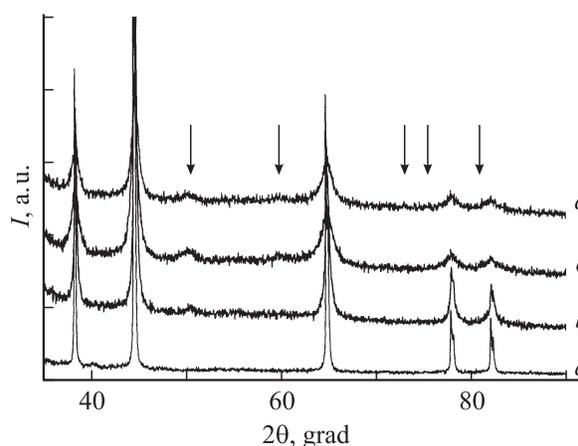


Рис. 2. Экспериментальные спектры рентгеновской дифракции порошков монооксида ванадия: a — исходный синтезированный поликристаллический монооксид ванадия $VO_{1.00}$; b — после размола в течение 1 h; c — 2 h; d — 4 h. Стрелками указаны дополнительные отражения, соответствующие примесной фазе $ZrO_2-Y_2O_3$.

жала отражения, соответствующие базисной кубической фазе со структурой $B1$ (рис. 2, a).

На спектрах размолотых порошков кроме отражений, соответствующих отражениям кубического монооксида ванадия, наблюдаются дополнительные линии (рис. 2, $b-d$). Структурно-фазовый анализ показал, что примесные отражения на спектрах соответствуют тетрагонально-стабилизированному диоксиду циркония $ZrO_2-Y_2O_3$ (пространственная группа $P42/nmc$) [4]. Примесь была внесена в систему во время размол материала размольных шаров и стаканов. Примесные линии указаны на рисунке стрелками.

После высокоэнергетического размол на спектрах монооксида ванадия наблюдалось значительное уширение всех дифракционных отражений (рис. 2, $b-d$). Наблюдаемое уширение может быть связано с неомогенностью исследуемых образцов, малым размером зерен или наличием микронапряжений. Численный анализ спектров был выполнен по методике, предложенной авторами [5,6]. Средний размер частиц определяли по методу Уоррена [7] по формуле

$$D = K_{hkl} \lambda \cos \theta \cdot \beta(2\theta) \equiv K_{hkl} \lambda / 2 \cos \theta \cdot \beta(2\theta). \quad (2)$$

Уширение $\beta(2\theta) \equiv 2\beta(\theta)$ дифракционных отражений определяли как

$$\beta(2\theta) = \sqrt{\text{FWHM}_{\text{exp}}^2 - \text{FWHM}_R^2}, \quad (3)$$

сравнивая экспериментальную ширину дифракционных отражений исследуемого вещества, FWHM_{exp} , с инструментальной функцией разрешения дифрактометра FWHM_R . Приведенное уширение рассчитывали по формуле

$$\beta^*(2\theta) = \beta(2\theta) \cos \theta / \lambda. \quad (4)$$

Анализ зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ рефлексов от длины вектора рассеяния $s = 2 \sin \theta / \lambda$ для монооксида ванадия показал, что уширение возрастает при увеличении длины вектора рассеяния. Это означает, что наряду с малыми размерами частиц в них имеются микронапряжения. Таким образом, экспериментально измеренное уширение $\beta(2\theta)$ является суперпозицией размерного β_s и деформационного β_d уширений, т. е.

$$\beta = \sqrt{\beta_s^2 + \beta_d^2}.$$

В настоящей работе размерный и деформационный вклады в уширение рефлексов определены методом Вильямсона–Холла [8,9]: размер зерен

$$\langle D \rangle = 1 / \beta^* \quad (2\theta = 0) \quad (5)$$

получают, экстраполируя зависимость $\beta^*(s)$ на значение $s = 0$, а величину микродеформации находят из наклона этой зависимости. Микродеформация решетки $\varepsilon = \Delta d / d_0$, где d_0 — среднее межплоскостное расстояние, а Δd — его изменение, приводит к деформационному уширению рефлекса по формуле $\beta_d(2\theta) = 4\varepsilon \text{tg} \theta$.

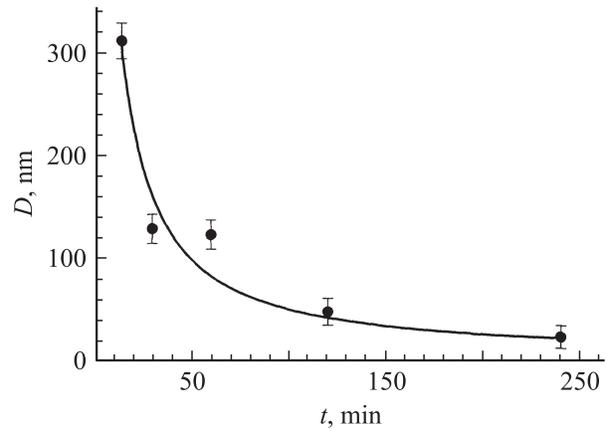


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц D порошка от продолжительности размол t крупнокристаллического порошка монооксида ванадия в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch. Экспериментальные данные описаны функцией $D(t) = a / (1 + b \cdot t)$ с параметрами $a = 2767.83$, $b = 0.5385$.

Расчет показал, что величина микродеформации ε для нанокристаллического порошка достигает 0.38%.

Области когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ монооксидов ванадия, определенные экстраполяцией зависимости приведенного уширения β^* от длины рассеяния s на значение s , равное нулю, в зависимости от времени размол составили величину от 23 до 311 нм. Средняя ошибка измерения размера кристаллитов составила ± 10 нм. Экспериментальная зависимость среднего размера частиц D порошка от продолжительности размол t крупнозернистого порошка монооксида ванадия $VO_{1.00}$ показана на рис. 3.

Зависимость размера частиц порошка D от продолжительности размол t хорошо описывается функцией $D(t) = a / (1 + b \cdot t)$ с параметрами $a = 2767.83$, $b = 0.5385$. Обнаружено, что размол порошка монооксида ванадия при 500 rt/min в течение первого часа приводит к быстрому уменьшению размера частиц. После часа размол размер частиц уменьшается медленно, а зависимость размера от времени стремится к некоторому предельному значению.

Для оценки размеров частиц также были проведены исследования порошков методом электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 4, a представлена общая картина, из которой видно, что частицы распределены равномерно и имеют форму гранул. На микрофотографии с большим разрешением (рис. 4, b) можно увидеть, что мелкие чешуйки размером 20–30 нм налипают друг на друга и образуют плотные поликристаллы (агломераты), размер которых варьируется от 40 до 300 нм. На рис. 4, c показано, что крупные частицы (агломераты) состоят из множества мелких монокристаллических частиц размером около 20–30 нм. Таким образом, размеры частиц монооксида ванадия, определенные двумя разными методами, согласуются



Рис. 4. Картина высокого разрешения порошков монооксида ванадия после размолта в течение 4 h. *a* — равномерное распределение округлых частиц по объему; *b* — крупные частицы являются агломератами; *c* — на картине видны агломераты, состоящие из большого количества монокристаллических частиц размером 20–30 nm.

между собой, что говорит о правильности дифракционного метода определения размера частиц.

Таким образом, можно утверждать, что в настоящей работе с помощью высокоэнергетического размолта в шаровой мельнице удалось получить порошки

монооксида ванадия со средним размером кристаллитов 23 ± 10 nm, что в два раза меньше, чем размер кристаллитов в подобном нестехиометрическом монооксиде титана TiO_y (40 nm), ранее полученном с помощью интенсивной деформации методом сдвига под давлением [10]. Так же как и в случае монооксида ванадия, рентгеноструктурный анализ спектров показал, что образцы монооксида титана, подвергнутые деформации методом сдвига под давлением 8 GPa при различных степенях деформации, содержат единственную фазу со структурой *B1* и являются гомогенными. Однако микродеформации, наведенные в образцах монооксида титана, почти в 4 раза больше и составляют 1.43%. Кроме того, интенсивная деформация приводит к увеличению периода решетки монооксида титана на 0.4 pm. Изменений периода решетки при высокоэнергетическом размолте монооксида ванадия не наблюдается.

Причиной того, что в монооксиде ванадия удается получить меньший размер частиц, чем в монооксиде титана, может быть различие в методиках дезинтеграции крупнокристаллической структуры. Действительно, в случае монооксида титана, для которого использовался метод сдвига, минимальная величина размера зерен, скорее всего, связана с проскальзыванием зерен при интенсивной деформации [11], которая имеет существенное значение для сверхпластичных свойств оксидной нанокерамики в случае высоких температур. С другой стороны, минимальный размер зерен в случае монооксида ванадия может быть связан с коалесценцией размолотых частиц во время высокоэнергетического размолта [11], о чем свидетельствует существенно меньшая величина микродеформации в монооксиде ванадия по сравнению с микродеформацией в монооксиде титана, полученного методом сдвига.

Заключение

Показано, что размол крупнокристаллического порошка монооксида ванадия при 500 rt/min в течение первого часа приводит к быстрому уменьшению размера частиц, а зависимость размера частиц порошка D от продолжительности размолта t хорошо описывается функцией $D(t) = a(1 + b \cdot t)$ с параметрами $a = 2767.83$, $b = 0.5385$. После высокоэнергетического размолта на спектрах монооксида ванадия наблюдалось значительное уширение всех дифракционных отражений, но кристаллическая структура монооксида ванадия $VO_{1.00}$ остается кубической (типа *B1*).

Средний размер частиц, определенный экстраполяцией зависимости приведенного уширения от длины вектора рассеяния в зависимости от времени размолта, составил от 23 до 311 nm. Размер частиц, определенный из рентгено-дифракционных данных, по порядку величины совпадает с размером частиц, наблюдаемых сканирующей электронной микроскопией высокого разрешения. Таким образом, с помощью высокоэнергети-

ческого размола в шаровой мельнице удастся получить нанопорошки монооксида ванадия со средним размером кристаллитов 23 ± 10 nm, что в два раза меньше размеров, полученных с помощью интенсивной деформации нестехиометрического монооксида титана TiO_x методом сдвига.

Исследование поддержано проектом РФФИ № 09-03-00056а.

Список литературы

- [1] *Gusev A.I., Rempel A.A.* Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. 351 p.
- [2] *Валеева А.А., Давыдов Д.А., Назарова С.З., Ремпель А.А.* // Изв. Акад. наук. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 601–604.
- [3] *Rietveld H.M.J.* // Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. N 2. P. 65–71.
- [4] *Lamas D.G., Walsoe-de-Reca N.E.* // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. N 22. P. 5563–5567.
- [5] *Ремпель А.А., Ремпель С.В., Гусев А.И.* // Докл. Акад. наук. Т. 369. № 4. С. 486–490.
- [6] *Ремпель А.А., Гусев А.И.* // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 7. С. 1243–1249.
- [7] *Warren B.E.* X-Ray Diffraction. N.Y.: Dower Publications, 1990. 381 p.
- [8] *Hall W.H.* // Proc. Phys. Soc. London. 1949. Sect. A. Vol. 62. P. 11. N 359A. P. 741–743.
- [9] *Williamson G.K., Hall W.H.* // Act. Metal. 1953. Vol. 1. N 1. P. 22–31.
- [10] *Валеева А.А., Гижевский Б.А., Пилюгин В.П., Ремпель А.А.* // ФММ. 2005. Т. 99. № 1. С. 62–68.
- [11] *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500.