УДК 621.396

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА АМОРФНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО ВОЛЬФРАМА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Р.Т. МАЛХАСЯН¹*, Р.В. АРУТЮНЯН¹, Л.В. КАМАЕВА², Е.И. САЛАМАТОВ²

¹ НПП "Наноаморф технология" ЗАО, Ереван, Армения

²Физико-технический институт Уральского отделения РАН, Ижевск, Россия

*e-mail: rmalkhas@netsys.am

(Поступила в редакцию 12 сентября 2012 г.)

Исследованы теплофизические характеристики наноразмерного аморфного W и его оксида WO₂. Показано, что наноразмерный аморфный металл переходит в наноразмерное кристалличесское состояние при нагреве до температур, намного меньших половины температуры плавления, что характерно для всех наноразмерных аморфных материалов. Фазовый переход аморфного наноразмерного WO₂ в кристаллическое состояние происходит в области температур $350-520^{\circ}$ С, а переход аморфного наноразмерного W в кристаллическое состояние – в области температур 1000–1370°С. Выделяемая при кристаллизации наноразмерного аморфного металла энергия составляет 170 ± 25 Дж/г, практически совпадая с величиной удельной теплоты плавления для обычного вольфрама. Такая высокая дополнительная энергия наноразмерных аморфных металлов относительно наноразмерных кристаллических металлов является их основной особенностью, которая существенно расширяет область их практического применения.

1. Введение

Инициирование химических процессов в основном осуществляется за счет тепловой энергии одного из реагентов. Однако известно, что увеличение кинетической энергии столкновения взаимодействующих частиц приводит к уменьшению вероятности неупругого рассеяния, т.е. к уменьшению сечения неупругого взаимодействия и, соответственно, константы скорости реакции. Поэтому становится очевидным, что преодоление активационного барьера неупругого взаимодействия за счет внутренней энергии возбуждения взаимодействующих атомов или молекул (особенно в эндотермических процессах) будет намного эффективнее, что и наблюдается в разработанной нами квантовохимической технологии. Поскольку время жизни электронных возбуждения чаще всего оказываются недостаточными для практического использования, квантово-химическая технология основана на применении квантовой энергии колебательного возбуждения реагирующих молекул. Проблема получения таких возбужденных молекул связана с тем, что, как правило, взаимодействующие исходные равновесные молекулы не имеют собственного дипольного момента и поэтому практически не могут быть возбуждены поглощением соответствующего фотона (соответствующие оптические переходы запрещены). Эффективность данного подхода была вначале продемонстрирована при взаимодействии возбужденных ионов, а затем и при получении высоковозбужденных молекул (например, H₂(v) с энергией возбуждения до 2.5 эВ ($\approx 20000^{\circ}$ С) [1,2], и при этом было установлено, что сечение взаимодействия возрастает на 3 – 4 порядка.

Применение данной технологии для процессов восстановления различных соединений MeO_x , MeS_x и т.д. (где в качестве металлов Me были использованы молибден, вольфрам, железо, никель и т.д.) привело к получению металлов в свободном состоянии. В отсутствие каких-либо других, кроме квантовой энергии возбуждения, источников энергии, неравновесный процесс получения металла не позволяет продуктам взаимодействия преодолеть следующий активационный процесс – процесс зарождения кристаллического эмбриона (величина которого порядка 1.5–2 нм), что, в свою очередь, приводит к синтезу именно наноразмерных аморфных металлов. В настоящее время НПП "Наноаморф технология" производит более десятка наименований наноаморфной продукции. Других способов получения аморфных металлов (не сплавов), тем более в наноразмерном состоянии нет. Отметим также, что аморфные металлические сплавы (MeSi, MeB₃ и т. д.), полученные закалкой из расплавов, не находятся в наноразмерном состоянии [3,4].

Аморфные наноразмерные металлы и их производные соединения, полученые более 20 лет назад, интенсивно изучаются [5-10], что связано с существенным отличием их свойств от свойств кристаллических аналогов. Это перспективные новые материалы, применяемые в наноэлектронике, катализе, при создании полимерных нанокомпозитов и т.д. Известно также, что все аморфные материалы при фазовом переходе в кристаллическое состояние выделяют энергию, равную разности их химических потенциалов в указанных состояниях. Очевидно, что эта дополнительная энергонасыщенность всех аморфных материалов, находящихся в наноразмерном состоянии, является их основной особенностью по сравнению с аналогичными по составу и размеру зерна кристаллическими материалами. Это с учётом высокотемпературных полупроводниковых свойств данных материалов создаёт новые исключительные возможности в наноэлектронике. Определение величины этой дополнительной энергии, присущей всем аморфным наноразмерным металлам и их производным соединениям, является крайне необходимой и сложной (особенно для тугоплавких металлов) и до сих пор не решенной задачей.

Настоящая работа посвящена измерению величины выделяемой тепловой энергии при фазовом переходе наноразмерного аморфного W в кристаллическое состояние.

2. Экспериментальные результаты

Предварительные эксперименты по дифференциальному термогравиметрическому анализу (ДТА) образцов проводились на дериватографе МОМ-5 фирмы Perkin Elmer в НПП "Наноаморф Технология", а окончательные точные измерения проводились на высокотемпературном дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Netzsch Pegasus 404С в ФТИ УрО РАН.

Образец в обоих случаях помещался в платиновый тигель, предохраняя его от контактов с воздухом путем покрытия легко летучей жидкостью. Специальные исследования, проведённые ранее, показали, что такая защита способна предохранить очень активный образец от окисления кислородом воздуха в течение небольшого отрезка времени. При хранении более 1-2 часов наблюдалось проникновение кислорода через защитный слой. Более надежную защиту можно обеспечить покрытием маслом, однако при этом возникали проблемы с его удалением. Затем в защитной среде инертного газа, после удаления легко летучих покрытий и стабилизации веса образца проводился соответствующий анализ. На рис.1 представлены кривые ДТА анализа, в которых ясно фиксируются два широких пика энерговыделения, характерных для аморфно-кристаллического фазового перехода. Первый пик, наблюдаемый при температурах 350-520°С, соответствует кристаллизации аморфного диоксида WO₂, который образуется из аморфного W при его контакте с атмосферой. Аморфный металлический наноразмерный W на воздухе мгновенно самопроизвольно экзотермически окисляется в аморфную двуокись WO₂. Если при этом существенно повышается температура образца в целом, то происходит также образование и полного оксида WO₃.



Рис. 1. Результаты ДТА анализа на дериватографе МОМ-5. Образец наноразмерного аморфного вольфрама весом 0.65 г испытывался в платиновом тигле. Нижняя кривая ΔG показывает изменение веса образца при нагреве до 1205°С. Верхняя кривая ДТА показывает изменение температуры образца при том же нагреве печи. Две прямые линии представляют внутренний стандарт температуры нагревательной печи прибора на шкале до 1000°С и второй отрезок на более высокой шкале до 1500°С.

Как видно из кривой по потере веса ΔG , доля данной двуокиси WO_2 в исследованном образце составляла 24 мг или примерно $4\pm1\%$, которая в дальнейнейшем сублимировала при температуре выше 930°C до 1120°C и в дальнейшем на рентгенограммах она не регистрировалась. По техническим возможностям нагревательной печи дериватографа МОМ-5 фирмы Перкин–Элмер прописать полностью пик энерговыделения для аморфного металлического W не оказалось возможным и, соответственно, не могла быть оценена истинная величина энерговыделения, даже путем калибровки площади пика по известному другому какому-либо фазовому переходу. Отметим, однако, некоторую своеобразную форму пика, проявившуюся как в случае кристаллизации WO_2 , так и в случае кристаллизации W. Оба пика как бы состоят из двух неразрешенных совмещенных процессов энерговыделения, природу котороых мы пока не можем с определённостью установить, но она характерна для всех аморфно-кристаллических переходов. Осталась пока не установленной также природа небольшого пика энерговыделения при 680°С.

Дифференциальная сканирующая калориметрия полученных порошков в широком температурном интервале (до 1500°С) проводилась на ДСК Netzsch Pegasus 404С в стационарной атмосфере гелия после предварительной откачки камеры до 10^{-8} Па. Была проведена серия измерений со скоростями нагрева 10 и 20° С/мин в платиновых тиглях с керамическим вкладышем из Al₂O₃ (рис.2, кривая 1) и без вкладыша (рис.2, кривая 2). Количество выделенной энергии, как и выше, определяется по площади регистрируемого пика.



Рис. 2. Результаты исследования на ДСК Netzsch Pegasus 404С при скорости нагрева 10° С/мин с керамическим вкладышем из Al₂O₃ (1) и без вкладыша (2).

Использованный для измерений калориметр не оснащен весами. Поэтому измерение массы осуществляли методом сравнения, а также после завершения эксперимента и охлаждения кристаллизованного образца, что приводит к некоторым неточностям при анализе полученных термограмм. Термограммы, снятые в различных условиях в широком интервале температур, имеют сложный вид, большинство эффектов незначительны и связаны с взаимодействием образца с керамикой. Однако в области температур 1170–1250°С на всех термограммах наблюдается хорошо выраженный экзотермический эффект (рис.2). Температура начала тепловыделения зависит от скорости нагрева: при 10°С/мин она составляет 1170 – 1180°С, а при 20°С/мин смещается до 1250°С. Величина эффекта составляет 170±25 Дж/г. Наблюдаемый пик имеет четко выраженную колоколообразную форму, что, согласно [11,12], соответствует процессам, протекающим по механизму зарождения–роста.

Наблюдаемая разница в температурах начала кристаллизации и в формах кривых объясняется конструктивными особенностями используемых анализаторов ДТА и ДСК. В ДТА анализаторе измерительная термопара расположена непосредственно на тигле с исследуемым образцом W и поэтому она более чувствительна и эти измерения температуры более точны. Однако при определении количества выделенной энергии при ДТА анализе приходится мириться с часто неизвестной теплоёмкостью исследуемого материала. В ДСК анализаторе температура измеряется не на самом тигле, а на стандартном (примыкающем к тиглю) чувствительном элементе с заранее известной теплоёмкостью. Поэтому данные по температуре, полученные на ДСК анализаторе, несколько смещены от данных, полученных на ДТА, и они более инертны (особенно при наличии дополнительного инертного наполнителя Al₂O₃ (кривая 1 на рис.2), что и приводит к наблюдаемой некоторой зависимости от скорости нагрева. Однако, в случае определения величины выделяемой в образце энергии данные ДСК намного точнее и измеренная разность температур между чувствительным элементом и реперной температурой нагревателя (аналогичная температура которого при ДТА измерении представлена на рис.1 участками прямой линии) непосредственно скалибрована на величину выделенной энергии в данной навеске образца.

Определение аморфности и наноразмерности полученных металлов и их оксидов проводилось с помощью микродифракции на просвечивающем электронном микроскопе BS 500 Tesla в НПП "Наноаморф технология" (а также проверялось в Национальной Лаборатории NREL США в научном центре в Колорадо).

На рис.3 и 4 представлены результаты анализа, подтверждающие наноразмерность и аморфность исследуемых образцов. Химический состав определялся после кристаллизации образцов в вакууме при температурах ≤1000°С с помощью рентгендифракционного анализатора ДРОН-3. Анализ образца показал наличие в нем ≈5% двуокиси WO₂.

3. Обсуждение результатов

Полученый аморфный W, с чистотой > 95% (с примесью аморфного окисла $WO_2 \le 5\%$) имеет величину зерна менее 5 нм (как правило, размер зерна

находится в диапазоне 2–4,5 нм), и является полупроводником (полупроводниковые свойства определялись с помощью измерения термоэдс и температурного коэффициента сопротивления).



Рис.3. Электронномикроскопическое изображение наноаморфного W.



Рис.4. Микродифракция от аморфного металла.

При размере зерна в 2–4 нм и менее, по ранее принятому определению аморфности, возникала некоторая неясность в идентификации истинно аморфных материалов. На первом международном симпозиуме по аморфным металлам MRS-2003 в Бостоне было принято и опубликовано новое предложение [13] по определению истинной аморфности (trully amorphous state) без аналогии с жидким расплавом (то есть без разрешения иметь ближний порядок по аналогии с жидкими материалами, как принималось до этого). В противном случае все материалы при наноразмерной своей величине менее 2–4 нм автоматически могли бы причисляться к аморфным, что совершенно неверно, так как при размере зерна 2 нм мы неоднократно наблюдали переход из аморфного состояния в кристаллическое (например, под электронным пучком в камере нашего микроскопа). Физико-химические свойства этих фаз совершенно различны: например, наноаморфный вольфрам даже при комнатной температуре при контакте с кислородом мгновенно окисляется, а нанокристаллический нет.

Поэтому основным и непререкаемым подтверждением аморфности наших металлов всегда являлось наличие гало на микродифракции образца, полученной в просвечивающем электронном микроскопе, что и представлено на рис.4. Аморфность материала, конечно, не может зависеть от размеров его зерна. Отметим также, что специальными исследованиями нами было показано, что при переходе в кристаллическое состояние размер зерна и его сферическая морфология не изменяются.

Результаты теплофизических измерений, представленных на рис.1 и 2, также, несомненно, могут служить подтвеждением аморфности исследованных образцов и являться дополнительным тестом на аморфность.

Отметим, что измеренная величина выделенной энергии 170±25 Дж/г с

учётом небольшой поправки на присутствие в ней примесной окиси (которая появляется из-за неизбежной на данном этапе недостаточности герметизации, как при ампулировании, так и при анализе очень активных образцов), эквивалентна теплоте фазового перехода плавления самого вольфрама в обычном (не наноразмерном) состоянии, которая равна 192 Дж/г.

Хорошо известно, что все своеобразные особенности наноразмерных кристаллических материалов в основном связаны с той дополнительной энергией, которая возникает на поверхности наноразмерных частиц (grain boundary energy) в отличие от обычных, не наноразмерных их аналогов. Полученные в данной работе результаты несомненно указывают на то, что аморфные наноразмерные материалы имеют значительную дополнительную энергию по сравнению с их наноразмерными, но кристаллическими аналогами, и, как показывают исследования по их применению в различных прикладных задачах, они намного активнее и более эффективны, чем их нанокристаллические аналоги [14]. Данный вид дополнительной энергии аморфных материалов наиболее востребован при их применении в области создания наноэлектронных чипов нового поколения на основе полупроводниковых наноразмерных аморфных материалов, в качестве нового «инструмента» для их закрепления на подложке, что одновременно резко увеличивает элементную базу современной наноэлектроники.

Результаты данных теплофизических измерений ясно показывают, что для получения нанокристаллических порошков даже такого тугоплавкого материала, как W, достаточно прогреть аморфный металл до температуры 1000–1370°C, что намного меньше половины температуры его плавления (примерно треть от температуры плавления обычного вольфрама $T_{nn} = 3420$ °C). Аналогичная зависимость наблюдалась нами и на других наноразмерных аморфных материалах (Мо, Fe и т.д.).

Наноразмерные аморфные металлы и их производные соединения (оксиды, сульфиды и т.д.) получены сравнительно недавно и их теплофизические свойства ещё недостаточно изучены и, безусловно, эти исследования необходимо продолжить как для различных практических применений, так и для введения их в соответствующие справочники.

4. Заключение

Нами измерены некоторые теплофизические характеристики наноразмерного аморфного W и его оксида WO₂. Показано, что наноразмерный аморфный металл кристаллизуется в области температур 1000–1370°С и при этом выделяется 170±25 Дж/г энергии, практически совпадая, как и ожидалось, с теплотой фазового перехода плавления. Как и характерно для всех наноразмерных аморфных материалов, температура фазового перехода заметно меньше половины температуры плавления данного материала и не имеет строгого порогового характера, наблюдаемого для обычных фазовых переходов в кристаллических материалах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Р.Т.Малхасян, Е.С.Журкин, Н.Н.Туницкий. Химия высоких энергий, 11, 400 (1977).
- 2. Р.Т.Малхасян, Г.Л.Мовсесян, В.К.Потапов. Химия высоких энергий, 26, 8 (1992).
- 3. Аморфные металлические сплавы. Под ред. Ф.Е.Люборского. М., 1983.
- 4. К. Судзуки, Х.Фудзимори, К.Хасимото. Аморфные металлы. М., 1987.
- 5. Р.Т. Малхасян, Патент РФ № 4906334/02/109161 (1990г). «Способ прямого восстановления оксидов и получение аморфных металлов».
- 6. Р.Т.Малхасян, Э.В.Агабабян, Р.К.Караханян. Хим. физика, **30** №3, 3 (1996).
- R.T.Malkhasyan, S.L.Grigoryan. New mechanism and kinetics of nanoamorphous metals synthesis process, Innovative Processing Ceramics, Glasses, Composite II; USA Ohayo Ceramic Transactions, 94, 455 (1999).
- 8. K.S.Suslick, T.Hyeon, M.Fang. Chem. Mater., 8, 2172 (1996).
- 9. V.Kesvan et al. Pure and Applied Chemistry, 73, 85 (2001).
- 10. G.Kumar, H.X. Tang, J.Schreers. Nature, 457, 868 (2009).
- 11. C.Chen, F.J.Spaepen, Phys. A: Appl. Phys., 69, 679 (1991).
- 12. C.Michaelson, K.Barmak. T.P.Weihs. J. Physics D: Appl. Phys., 69, 3167 (1997).
- 13. **R.T.Malkhasyan. S.L.Grigoryan**. Non-equilibrium Technollogy of Obtaining Nanoamorphous Metals. Proc. of MRS FALL Meeting. Boston, USA, 2003, p.171.
- 14. Ю.К.Кабалян, С.Л.Григорян, Р.Т.Малхасян. Химический журнал Армении, 65, 239 (2012).

ԱՄՈՐ\$ ՆԱՆՈՉԱՓ ՎՈԼ\$ՐԱՄԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԻ ՓՈՒԼԱՅԻՆ ԱՆՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ.Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ր.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Լ.Վ. ԿԱՄԱԵՎԱ, Ե.Ի. ՍԱԼԱՄԱՏՈՎ

Չափված են նանոչափ ամորֆ վոլֆրամի W և նրա WO₂ ենթօքսիդի որոշ ջերմաֆիզիկական բնութագրերը։ Ցույց է տրված, որ նանոչափ ամորֆ մետաղը բյուրեղանալուց ≈ 1000–1370°C ջերմաստիձանային տիրույթում անջատում է 170±25 Ջ/գ էներգիա, որը գործնականում համընկնում է նրա հալման փուլային անցման տեսակարար ջերմության հետ։ Ինչպես որ հատուկ է բոլոր նանոչափ ամորֆ նյութերին, այս փուլային անցման ջերմաստիձանը նկատելիորեն ցաձր է քան տվյալ բյուրեղային սովորական նյութի հալման ջերմաստիձանի կեսը և այն չունի հստակ շեմային բնույթ, որը դիտվում է բյուրեղային նյութերում սովորական փուլային անցումների դեպքում։

PHASE TRANSITION OF NANO-SIZED AMORPHOUS TUNGSTEN TO A CRYSTALLINE STATE

R.T. MALKHASYAN, R.V. ARUTYUNYAN, L.V. KAMAEVA, E.I. SALAMATOV

In this paper, some thermal properties of nano-sized amorphous W oxide and WO₂ were measured. It was shown that amorphous nanoscale metal is crystallized at the temperature 1000–1370°C and this generates 170 ± 25 J / g energy substantially coincident, as expected, with a heat of phase transition point. As is typical for all nanosized amorphous material, phase transition temperature considerably less than half of the melting temperature of the material and does not have a strict threshold character observed for normal phase transition in crystalline materials.