

УДК 546.62,544.65

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНОГО МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. А. И. Воробьева¹, *, Д. Л. Шиманович¹, О. А. Сычева², Т. И. Езовитова²,
Д. И. Тишкевич³, А. В. Труханов³

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Беларусь, 220013 г. Минск, ул. П. Бровки, 6

²Институт общей и неорганической химии Национальной Академии наук Беларуси
Беларусь, 220072 г. Минск, ул. Сурганова, 9, корп. 1

³Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр национальной академии наук
Беларуси по материаловедению”, Беларусь, 220072 г. Минск, ул. П. Бровки, 19

*E-mail: vorobjova@bsuir.by

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

Рассматриваются результаты исследования термодинамических, морфологических, структурных и химических свойств композитного материала состоящего из нанонитей (НН) никеля, электрохимически осажденных в поры мембраны из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), методами дифференциально-термического анализа (ДТА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноструктурного анализа (XRD) и дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

DOI: 10.1134/S0544126919020108

ВВЕДЕНИЕ

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) постоянно привлекает внимание ученых благодаря своей уникальной упорядоченной сотовой структуре ячеек. Такая структура позволяет формировать множество новых микро- и наноэлементов методом темплатного синтеза [1–3] и кроме того является незаменимой средой для проведения уникальных научных исследований нанокристаллических функциональных и композитных материалов (наноматериалов) с размерами зерен менее 100 нм.

Необходимость в создании таких материалов обусловлена современной потребностью увеличения как степени интеграции электронных элементов, так объемов и скорости передачи информации. Принципиальные физические ограничения не позволяют обеспечить дальнейшее уменьшение размеров активных элементов без разработки новых решений и подходов. В частности использование не только заряда, но и спина электронов для хранения и передачи информации приведет к созданию элементов быстрой энергонезависимой памяти с произвольным доступом [4].

Кроме того, во всем мире активно проводятся поисковые исследования композитных материалов для использования в биотехнологических и медицинских разработках: для разделения орга-

нических макромолекул и белков (биофильтрация), в биосенсорных устройствах, в капсульных (из ПАОА) системах доставки лекарственных средств, для покрытия имплантантов, в качестве основы (канвы) для формирования биологически совместимых тканей и др. [5–8].

Данное направление исследований связано с разработкой технологических процессов, основанных на принципах самоорганизации. Пленки и мембраны на основе пористого анодного оксида алюминия относятся к самоорганизующимся системам, в которых параметры пористой структуры (диаметр пор, их глубину и расстояние между ними) можно изменять в широких пределах, сохраняя состояние термодинамического равновесия [9–12]. Очень много исследований посвящено разработке пространственно упорядоченных композитов на основе нанокристаллических магнитных нанонитей (НН) из Ni, Co, Fe и их сплавов [13–15].

Особую роль в свойствах нанокристаллических материалов, в сравнении с поликристаллическими, играют большая объемная доля границ зерен, высокая плотность дефектов кристаллической структуры и, как следствие, высокий уровень внутренних напряжений.

Кроме того, на поведение частиц, заключенных в поры матрицы, в отличие от их поведения в

Таблица 1. Термоупругие характеристики компонентов композитного материала ПАОА/Ni

Температура, (°C)	Оксид алюминия (1273 К) ¹			Никель (1726 К) ²		
	<i>E</i> , ГПа	ν	ТКРЛ, 10^{-6} К^{-1}	<i>E</i> , ГПа	ν	ТКРЛ, 10^{-6} К^{-1}
100	375–400	0.22	6.9–8.4	200	0.28–0.31	13.3–13.4
300	380	0.21	7.8	190	—	14.2
500	370	0.20	8.3	177	—	15.3
700	360	0.19	9.0	166	—	15.8

¹Температура плавления, при которой наблюдается изменение геометрических размеров пор [21].

²Температура плавления чистого литого никеля [22].

свободном состоянии, существенное влияние оказывают межфазные границы “матрица–нанокристалл”. Например, для металлических частиц в матрице из оксида алюминия (или другого пористого материала) может наблюдаться не только понижение, но и повышение температуры плавления [16]. Это противоречит теоретическим представлениям, разработанным для свободных частиц, и требует введения дополнительных параметров, учитывающих, в частности, механические напряжения [17]. Механические напряжения, которые возникают при нагревании вследствие (1) различия температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) матрицы и частицы, (2) аномального увеличения размеров кристаллитов в условиях ограниченного пространства (в длинных узких порах ПАОА), могут также давать существенный вклад в общую энергию системы.

Одной из проблем фундаментального характера является проблема термической стабильности нанокристаллов, так как развитая поверхность границ зерен делает нанокристаллическую структуру предельно неустойчивой.

В работе [18] на основании экспериментального исследования температурной стабильности нанонитей (НН) диаметром 5 нм из различных металлов показано, что (1) происходит распад НН на нанокластеры и (2) происходит это при температурах, составляющих менее 30% от температуры плавления соответствующего металла. Для объяснения предложена модель, объясняющая этот результат развитием неустойчивости в супер тонких НН (большая площадь поверхности) начиная с температуры размораживания поверхностной подвижности атомов металла (которая намного ниже температуры плавления).

Кроме того, обзор публикаций по исследованию фазовых переходов в низкоразмерных частицах показал, что механические напряжения, которые возникают в композитных материалах при нагревании из-за различия ТКЛР элементов композита, могут давать значительный вклад в общую энергию системы. Считается, что ухудшение термостойкости (термостабильности) нанокристаллических материалов является следствием

очень высокой свободной энергии, аккумулированной на границах зерен, которая приводит к большой движущей силе, способствующей росту зерна [19].

Таким образом, термическое поведение любого композита (в нашей работе, ПАОА/Ni,) определяется несколькими характеристиками материалов, образующих композит, такими как: объемная доля; тип микроструктуры и ТКЛР компонентов (составных частей) композита; наличием пустот (незаполненных областей) и дефектов в объеме композитного материала [20].

В табл. 1 представлены термоупругие характеристики компонентов композитного материала: модуль Юнга (*E*), коэффициент Пуассона (ν), ТКЛР (термический коэффициент линейного расширения) для никеля и оксида алюминия [20–24].

Из табл. 1 видно, что такие параметры как модуль Юнга и ТКЛР составляющих композита существенно (почти в два раза) различаются, что будет учитываться при дальнейшем анализе экспериментальных результатов.

Известно, что массивный никель образует две модификации: с гексагональной кристаллической решеткой (ниже 250°C) и с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой [25]. Переход из одной модификации в другую происходит при нагревании до 250–300°C. Никель в виде компактного обработанного металла существует обычно до температуры 1200°C. В работах [26, 27] установлено, что при отжиге образцов из спектрально чистой никелевой фольги при более высокой температуре (в диапазоне температур от 580 до 630°C), протекает диффузионный процесс через псевдожидкую пленку монооксида никеля, выше 630°C – химический процесс образования NiO (630–740°C).

В [28] было определено, что структура особо чистого нанокристаллического никеля сохраняется с незначительными изменениями только при нагреве до 100°C. При нагреве до 200°C уже заметно увеличение среднего размера зерна, а при нагреве до 300°C нанокристаллическая структура трансформируется в субмикрорекристаллическую [29].

В работе [30] показано, что свободные НН никеля диаметром от 100 до 200 нм, полученные электрохимическим осаждением никеля в магнитном поле без использования шаблона, начинают окисляться при температуре 318.0°C, и имеют максимальную скорость окисления при 447.4°C.

Информация по исследованию кинетики окисления НН в составе композитов, в частности, ПАОА/Ni практически отсутствует.

В ряде работ установлено, что при высокотемпературном отжиге из-за различия ТКРЛ матрицы и НН никеля, радиальное давление, которое оказывает оксид на НН, может быть смягчено их осевым расширением, если НН являются монокристаллическими [31].

В работе [32] исследовали термическое поведение НН Ni диаметром 60 нм, выращенных в порах ПАОА мембраны электрохимическим осаждением при постоянном напряжении в процессе нагревания до 600°C в вакууме. До отжига НН Ni (сразу после осаждения) имели поликристаллическую структуру с размером нанокристаллитов до 40 нм. Было показано, что коэффициент теплового расширения в поликристаллических НН Ni равен $1.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, то есть почти такой же, как и в массивном (объемном) Ni. Это позволило предположить, что в поликристаллических НН никеля также как и в объемном Ni, достаточно пространства между нанокристаллитами, чтобы скомпенсировать напряжения от расширения решетки во время термообработки [32].

Таким образом, термическая стабильность композита зависит от морфологических параметров НН и ПАОА (диаметр, длина, аспектное отношение), типа кристаллической структуры НН в композите, электрофизических свойств материала НН, которые определяют характер фазовых переходов в процессе отжига. И хотя считается, что осаждение нанокристаллов в матрицу является одним из способов повышения их механической, химической и радиационной стойкости, с практической точки зрения очень важно получить достоверные данные о термическом поведении конкретных нанообъектов (нанонити, наностолбики, наноточки) в составе конкретных композитов.

В связи с вышесказанным целью данной работы является: комплексное исследование состава, структуры и термодинамических характеристик композитного материала состоящего из нанонитей никеля встроенных в поры мембраны из пористого анодного оксида алюминия (ААМ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Во многих работах для того чтобы изготовить массивы ультрадлинных металлических НН на образцах размером от микрометра до большой площади (25 мм диаметром, $\sim 5 \text{ см}^2$), используют

коммерческие мембраны (a ready-made ААМ) серийного промышленного производства. Коммерческие мембраны из оксида алюминия с наноразмерными каналами (nanochannel alumina NCA templates) “Anodisc™ 25” компании Whatman plc©, имеют поры трех номинальных размеров: 200, 100, и 20 нм и называются NCA200, NCA100, и NCA20 соответственно [33]. Мембраны “Anodisc™ 25”, толщиной до 60 мкм, изготовленные двухстадийным анодированием, имеют двухслойную структуру. На внутренней границе, со стороны алюминиевой подложки формируется пористый слой из пор малого диаметра толщиной приблизительно 100 нм [34]. Эти поры имеют неоднородную форму, и диапазон разброса диаметра поры составляет (15–65 нм).

Поэтому, в последнее время для получения НН на образцах большой площади, предлагается использовать ААМ собственного изготовления (in-house fabricated ААМ) с однородным распределением пор и по высоте мембраны, и на большой площади.

В данной работе для формирования массива НН Ni мы использовали мембраны из пористого анодного оксида алюминия с однородными геометрическими (топологическими) параметрами на большой площади, изготовленные из алюминиевой фольги (99.995%) толщиной ~ 100 мкм. С использованием этой мембраны в качестве шаблона (template) были получены НН Ni, длиной до 25 мкм (а. о. равно 500), как описано в ранее опубликованной работе [35]. Активная площадь образца (15 на 20 мм) ограничивается плотностью тока при осаждении НН с использованием потенциостата П-5876. Максимальная площадь мембраны может достигать размеров стандартной ситалловой подложки (48 × 60) мм или 49 см² (квадратная форма 70 × 70 мм). На одну из сторон такой мембраны можно осаждать тонкие пленки металлов (для формирования контактного проводящего слоя), используя стандартное вакуумное оборудование и оснастку. На рис. 1 показаны оптическое фото и АСМ изображение свободной мембраны ААМ собственного изготовления (после травления алюминия).

Процесс изготовления мембраны ААМ подробно описан в ранее опубликованных работах [35, 36], поэтому в данной статье рассматриваются только операции подготовки мембраны к электрохимическому осаждению НН.

После селективного химического травления остаточного (не анодированного) Al в смеси соляной кислоты HCl, хлорида меди CuCl₂ и дистиллированной воды в течение 45–60 мин при комнатной температуре проводится химическая обработка в концентрированной (60%) азотной кислоте (HNO₃) в течение 2–3 мин при комнатной температуре. Затем осуществляется вскрытие

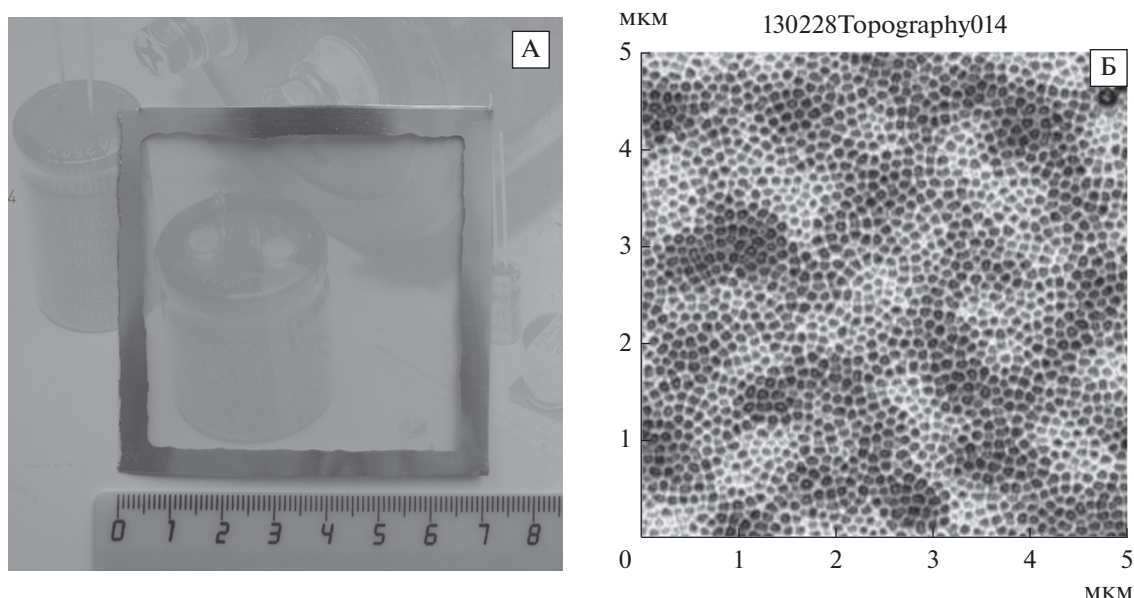


Рис. 1. А — оптическое изображение свободной мембраны ААМ собственного изготовления: прозрачная мембрана толщиной 50 мкм размером 70×70 мм (полезная площадь 36 см^2); Б — АСМ изображение внешней поверхности ААМ до электрохимического осаждения НН.

барьерного слоя на дне пор ПАОА ионным травлением в аргонной (Ar) плазме при энергии ионов аргона 3 кэВ, в течение 30 мин.

После вскрытия барьерного слоя дополнительно проводится химическое травление барьерного слоя и уширение пор оксида в 4% водном растворе ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) при температуре $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. На этом заканчивается изготовление свободной (со сквозными порами) мембраны ААМ, которая может быть использована для разных целей (рис. 1А).

При изготовлении экспериментального образца со стандартными размерами $(60 \times 48) \text{ мм}^1$, (для формирования НН методом локального электрохимического осаждения в поры мембраны), проводится еще несколько дополнительных технологических операций.

После операции вскрытия барьерного слоя проводится вакуумное осаждение тонких пленок Ti, (адгезионный подслой), толщиной 400 нм, затем Cu (проводящий слой), толщиной 400 нм на внешнюю (пористую) поверхность мембраны через металлическую маску. Маска представляет собой диск диаметром 76 мм, в центре которого вырезан прямоугольник размером $(60 \times 48) \text{ мм}$ со ступенькой шириной 4 мм вдоль длинной стороны прямоугольника и перегородкой шириной 8 мм по середине. Такая маска слегка прижимает мембрану к окантовке вокруг отверстия стандартного

держателя подложек в вакуумных установках промышленного типа. Тонкие пленки Ti/Cu наносили электронно-лучевым распылением в едином вакуумном цикле в установке 01НЭ-7-004 (Оратория-9).

Чаще всего в качестве проводящего слоя используют пленки золота, так как они являются электрохимически нейтральными и химически стойкими в растворах для электрохимического осаждения нанонитей (НН). Так как мы использовали обычные металлические пленки Ti/Cu, обратную поверхность подложки целиком покрывали химически стойким лаком (ХСЛ).

Для осаждения НН Ni в пористый оксид алюминия использовали стандартный электролит на основе солей никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Осаждение проводили в двухэлектродной ячейке с графитовым вспомогательным электродом при комнатной температуре. Использовали гальваностатический режим *dc*-осаждения при постоянной плотности тока 3 мА/см^2 , как описано в работе [35]. Управление параметрами электрохимических процессов анодирования и осаждения осуществляли с использованием потенциостата П-5827.

Топографию поверхности и поперечных срезов экспериментальных образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ — Philips XL 30 S FEG и Hitachi S-4800); атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборах Nanotop NT-206 (“Микротестмашины”, Беларусь) и Solver P47H (NT-MDT Co., Россия).

¹ Исходный размер подложки равен $(70 \times 48) \text{ мм}$

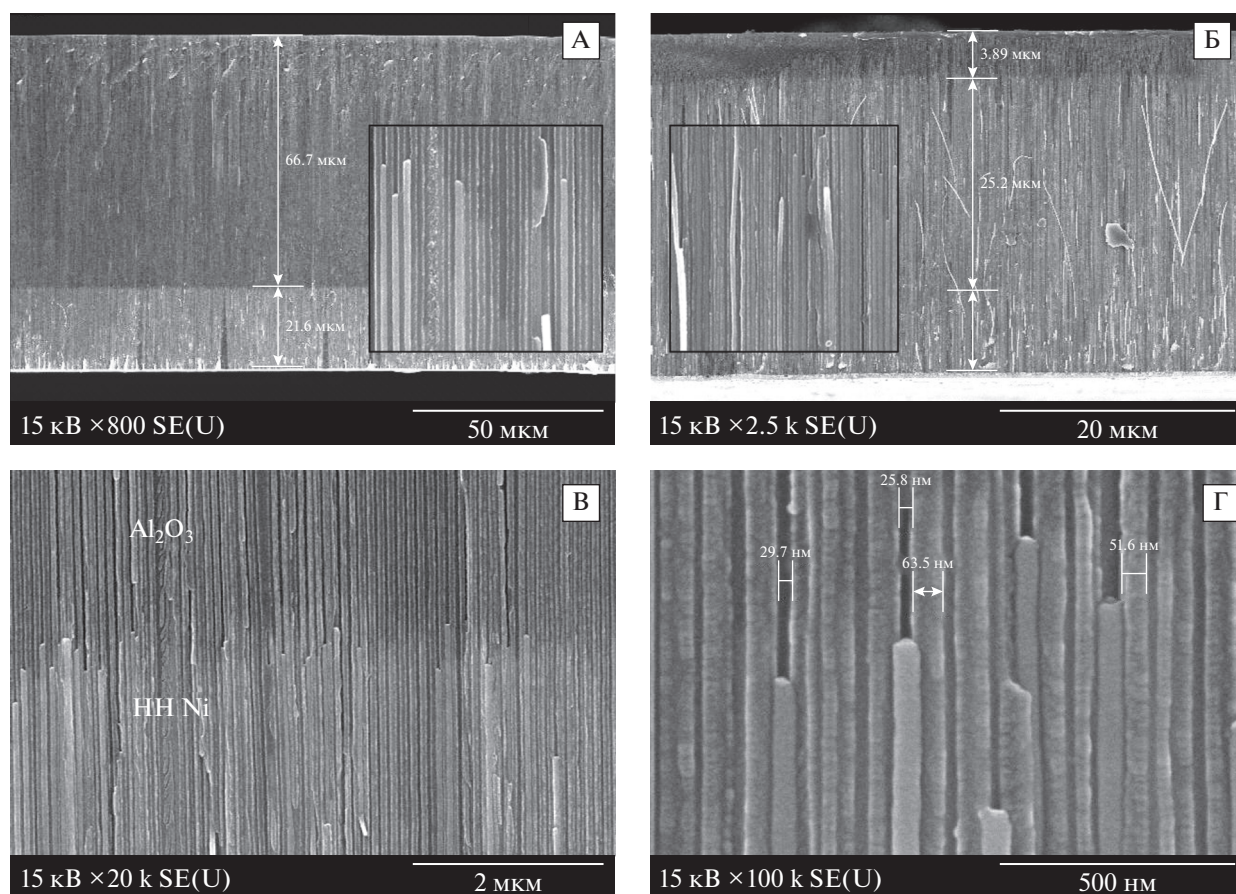


Рис. 2. РЭМ изображения HH Ni в порах ААМ: А — толщина мембраны равна (90 ± 2) мкм; Б, В и Г — толщина мембраны равна (30 ± 2) мкм.

Компьютерная обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета прикладных программ “SED (Surface Explorer Document)”. Метод SED позволяет проводить исследование микроструктуры по серии разномасштабных изображений, охватывающих весь диапазон изменения размеров имеющихся в образце структурных элементов. В ходе анализа были получены сведения о размере и форме структурных элементов.

Исследования фазового состава экспериментальных образцов проводили методом рентгенодифракционного анализа (XRD — X-ray diffraction) с использованием рентгенофазового дифрактометра ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 0.154056$ нм.

Химический анализ элементного состава экспериментальных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDX — energy-dispersive X-ray spectroscopy) при ускоряющем напряжении 15 кВ (система микроанализа для растворов электронных микроскопов QUANTAX 200, Zeiss A.G., Bruker).

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx (Германия) с вертикальной загрузкой образцов. Навеску образца весом 30–50 мг помещали в алундовый тигель открытого типа. Измерения проводили в динамической воздушной атмосфере (скорость потока воздуха 50 мл/мин, защитный газ — аргон). Интервал температур от комнатной до 900°C , скорости нагрева 10–20 град/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование топологической структуры и состава композитного материала

На рис. 2 показаны РЭМ изображения HH Ni в порах ААМ разной толщины при разном увеличении.

Использовали мембраны толщиной от 30 до (90 ± 2) мкм с равным диаметром пор (60 ± 5) нм. Формировали магнитные HH высотой от 2 до 25 мкм (максимальное аспектное отношение,

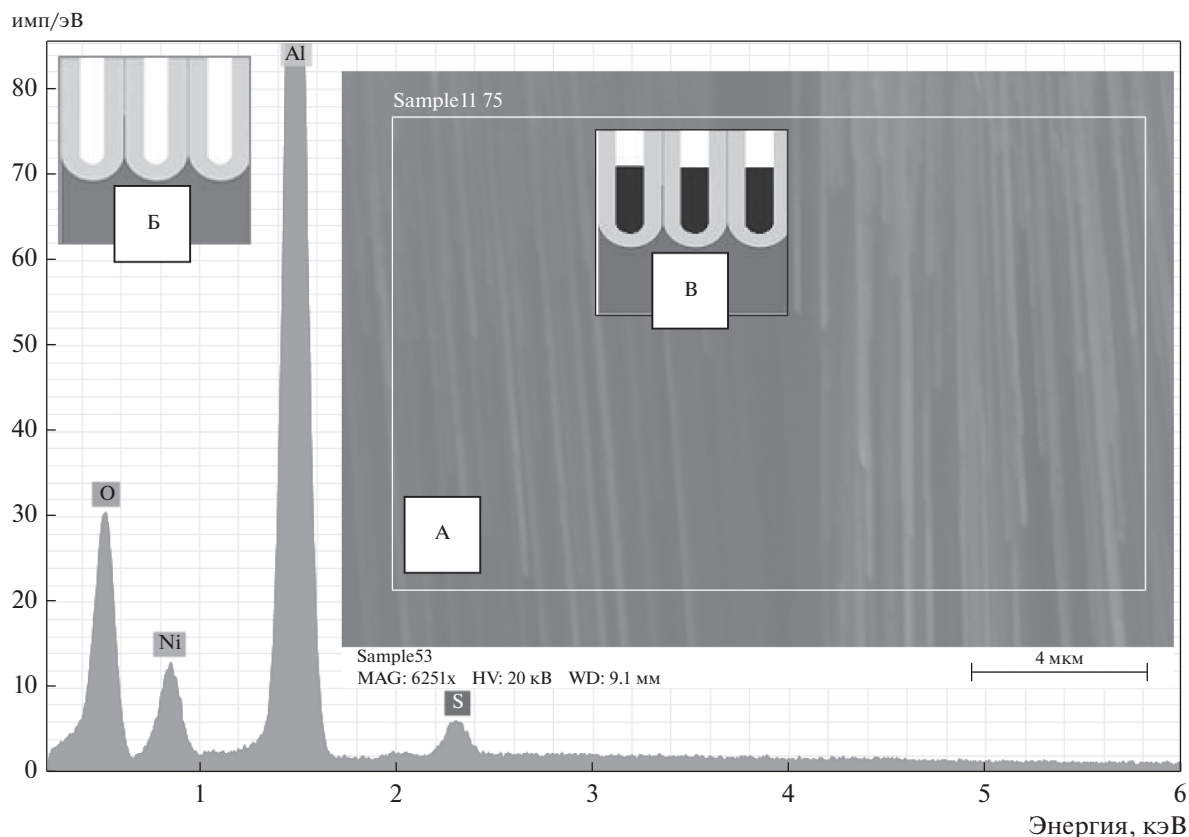


Рис. 3. Рентгеновский энергодисперсионный спектр, композитного материала Ni/AAM. Вставка А — РЭМ изображение среза композитного материала, вдоль которого был проведен EDX микроанализ. Вставки Б и В — схематическое изображение образца до и после осаждения НН соответственно.

а. о. равно 500). Из фотографий видно, что и мембрана, и НН имеют однородные геометрические размеры. Диаметр НН равен диаметру пор мембраны, длина зависит от времени осаждения и толщины мембраны.

При получении сколов может происходить механическое повреждение поверхности разлома в виде отслоившихся НН или перелома ячеек оксида. Поэтому на фотографиях сколов есть области, в которых НН отсутствуют. Возможно, некото-

рые НН просто оторвались от поверхности скола (разлома) при его изготовлении.

Полученные образцы исследовали также на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390A с приставкой для энергодисперсионного анализа “QUANTAX 200, Zeiss A.G., Bruker” при ускоряющем напряжении 15 кВ. Результаты энергодисперсионного анализа представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Таблица 2. Элементный состав композита Ni/AAM по данным рентгеноспектрального анализа на выделенном участке (вставка а на рис. 3) в сравнении с аналогичными данными для исходного (до осаждения НН) оксида

Элемент	AAM		Ni в порах AAM	
	массовые %	атомные %	массовые %	атомные %
O	45.97 (47.9) ¹	59.05 (1.5)	28.43	45.34
Al	52.28 (52.1) ¹	39.83 (1)	44.91	42.48
S	1.75	1.12	1.64	1.31
Ni	—	—	25.01	10.87
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

¹Согласно эмпирической, или брутто-формуле Al_2O_3 .

Таблица 3. Данные по изменению массы при термической обработке образцов ПАОА и Ni/AAM

Температурный участок, °C		Изменение массы, %		Температура перехода, °C	
ПАОА	Ni/AAM	ПАОА	Ni/AAM	ПАОА	Ni/AAM
22–150	50–160	–0.32	–4.47	100	130
—	160–320	—	– 5.82	—	280
—	320–500	—	—	—	493
500–760	500–760	–1.12 (H ₂ O)	– 2.28	580	750
750–900	750–900	– 0.94 (OH [–])	– 3.82	—	839
900–1000	—	–7.34(C ₂ O ₄ ^{2–})	—	888(900)	—
22–1000	22–900	–9.72	– 16.09	888	839
22–1000	22–900	90.28*	83.91*	—	—

*Остаточная масса.

Из представленных результатов видно, что отношение количества атомов алюминия к числу атомов кислорода в исходной мембране равно 1.48, что с учетом погрешности измерений близко к атомному соотношению в стехиометрическом оксиде алюминия, 1.5 (Al₂O₃); структурная формула, O=Al–O–Al=O (условно на 2 атома Al приходится 3 атома кислорода, вставка Б на рис. 3).

В композитном материале это отношение равно примерно 1.1. Это может быть связано с тем, что при интегральной оценке проб равных объемов в образце Ni/AAM (вставка В на рис. 3) к атомам Al добавились атомы никеля. Если их не учитывать (42.48 – 10.87 = 31.61), получим отношение количества атомов алюминия к числу атомов кислорода равное 1.43, близкое к стехиометрическому, т.е. внедрение атомов никеля в оксид алюминия до отжига не нарушает химическую и структурную формулы оксида.

В результате локального рентгеноспектрального анализа на межфазной границе “НН – проводящий слой” зафиксированы Ti и Cu (материалы контактного слоя). В оксиде алюминия, кроме основных элементов (Al и O), присутствуют примеси из электролита, растворов для травления оксида и осаждения НН (S, P, Cl, C) [36].

Исследование термического поведения композита Ni/AAM в интервале температур 25–900°С

Для исследования термодинамических характеристик ПАОА мембраны использовали систему комплексного термического анализа – метод, при котором регистрируется разность температур исследуемого образца и эталона (ДТА), а также изменение массы образца в зависимости от температуры и времени (ТГ). В результате были получены ТГ кривые – зависимости изменения массы навески от температуры и времени. Для интерпретации результатов ТГ анализа была проведена обработка ТГ кривых. В частности, произ-

водная от ТГ сигнала (скорость изменения массы), представляемая кривой ДТГ, позволила точно установить момент времени и температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

В предыдущей статье [21] было показано, что ПАОА мембраны изготовленные из Al фольги (99.995%) двухступенчатым анодированием в 4%-ном водном растворе шавелевой кислоты, являются в достаточной степени химически и термически стойкими в интервале температур от комнатной до 850°С. Поэтому исследования проводили в интервале температур от 25 до 900°С.

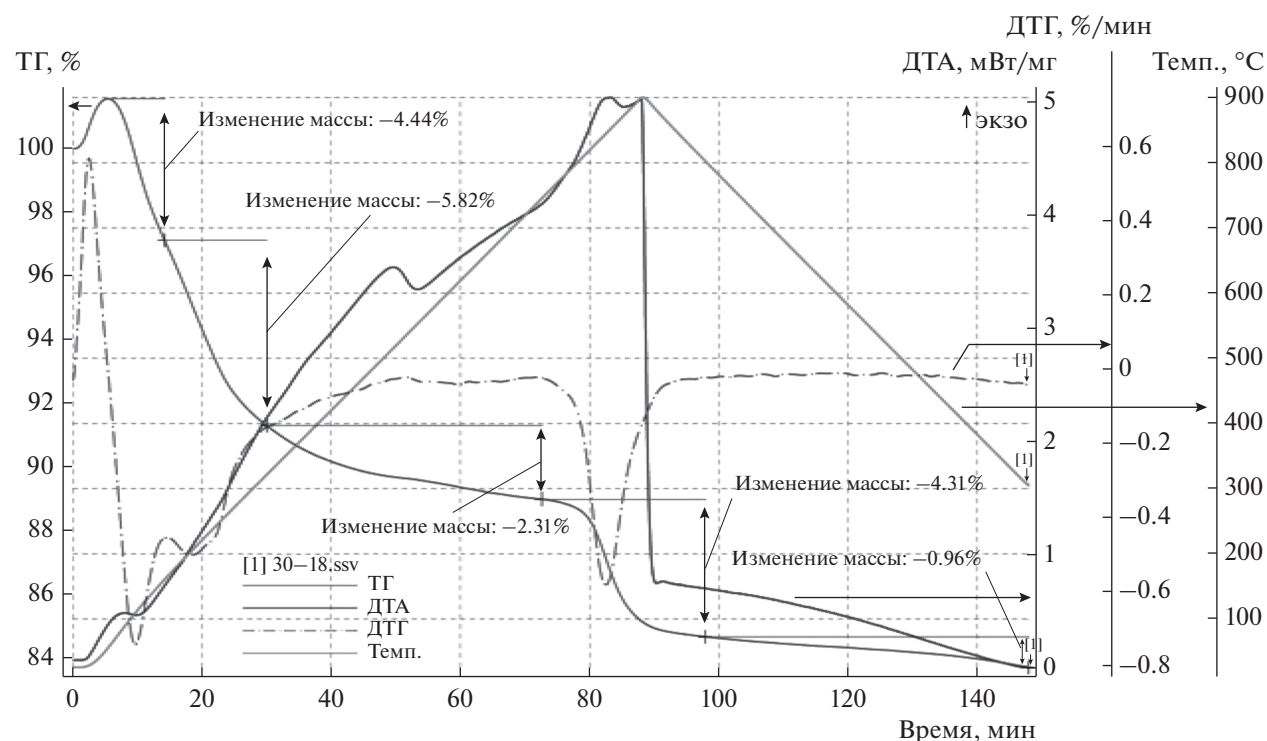
На рис. 4–5 и в табл. 3 представлены результаты термодинамического исследования 2 проб: исходного (ААМ) и композита (Ni/AAM) на воздухе. Для обнаружения процессов не связанных с потерей массы образца исследования проводили с нагревом и охлаждением.

Сравнение результатов термогравиметрического анализа двух идентичных образцов ПАОА мембран до и после осаждения НН показывает, что характер ДТА, ДТГ и ТГ зависимостей и качественно, и количественно отличается.

Самыми заметными особенностями полученных экспериментальных данных являются – более существенная массовая потеря, добавление температурных переходов, связанных с наличием НН и появление двух интервалов термической стабильности: для НН и для композита в целом.

В начале процесса нагрева, до 150°С, происходит потеря веса (4.47% от исходного значения), связанная с удалением остающейся воды, используемой для промывки образцов и углекислого газа с поверхности и незаполненной части ААМ [37].

При повышении температуры до диапазона 180–400°С происходит конкуренция нескольких процессов: массовой потери (5.82%) связанной с продолжением испарения (пик на ДТГ при



Главное 2018-07-13 15:50 Пользователь: Admin

Прибор: NETZSCH STA 409 PC/PG	Файл: C:\ngbwin\ta\data5\30-18.ssv	Сегменты: 1-2/2
Проект: 30	Материал: ДТА/TG crucible Al ₂ O ₃	Тигель: —/—/воздух/50/argon/—
Код образца: 19.06.2018 11:00:48	Темп. кал./Файлы чувст.: work.tsv/work.esv	Атмосфера: 800/30000 мг
Лаборатория: ФХМИ	Диапазон: 20/10.0 (К/мин)/900/10.0 (К/мин)/300/	ТГ корр./диап. измер.: 000/5000 мкВ
Оператор: sycheva	Прободерж./ТП: ДТА/(TG) HIGH RG 5/S	
Образец: Езовитова, 32.620 мг	Режим/тип измер.: ДТА-ТГ/Образец	

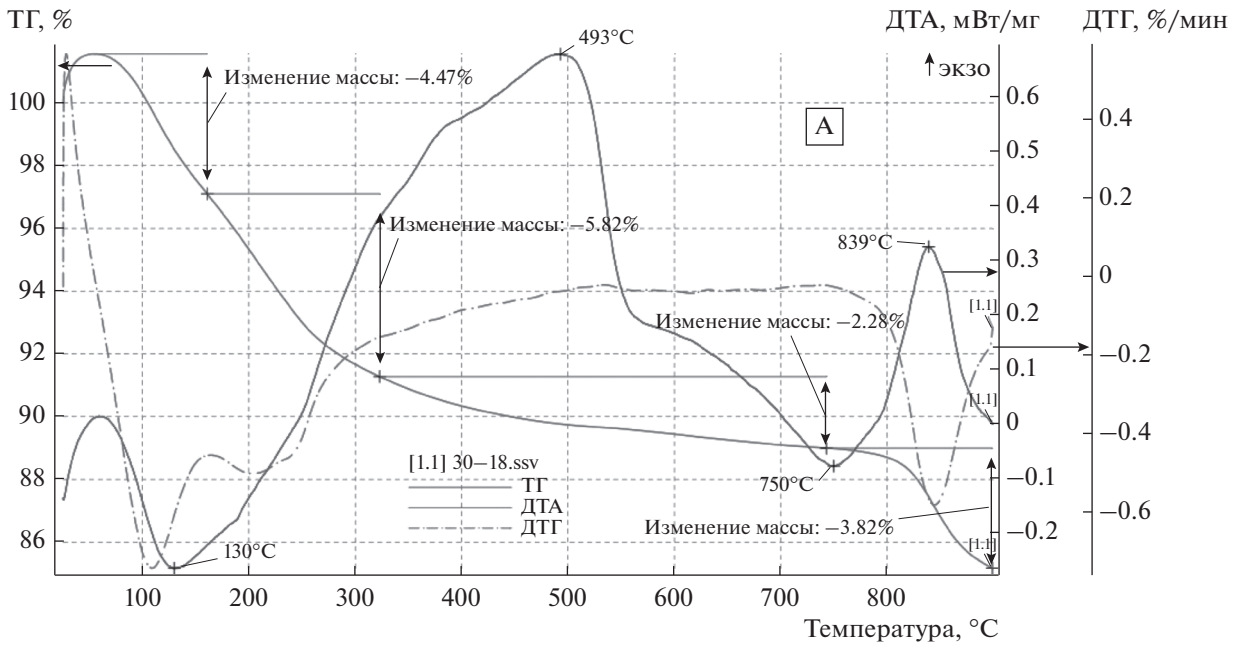
Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа композита Ni/AAM в режиме “нагрев–охлаждение”.

160°C), началом рекристаллизации нанокристаллитов Ni (250–330°C) и процессом небольшого роста массы (от 300 до 525°C) из-за возможного окисления металлических частиц одновременно с перестройкой кристаллической структуры НН. Об этом свидетельствуют несколько точек перегиба при 330, 380 и ~500°C на ДТА кривой. После 330°C скорость окисления немного уменьшается, затем слегка увеличивается при 380°C, достигая максимального значения при 493°C. В работе [38] предполагается, что отжиг металлических НН, таких как никель и кобальт, заключенных в поры оксида алюминия в данном диапазоне температур может привести к формированию НН со структурой типа шпинели, MeAl_2O_4 .

До отжига размер зерна в НН Ni имеет значения от 17.5 до 27 нм [35]. Однако при увеличении температуры до 300°C наблюдается значительное (по сравнению с оксидом алюминия) уменьшение массы образца (почти на 10%) из-за быстрого роста зерен (первичная рекристаллизация). Эта температура близка к значениям для электроосажденных пленок никеля и сплавов Ni–Fe (270–300°C), сообщаемых в других публикациях [39,

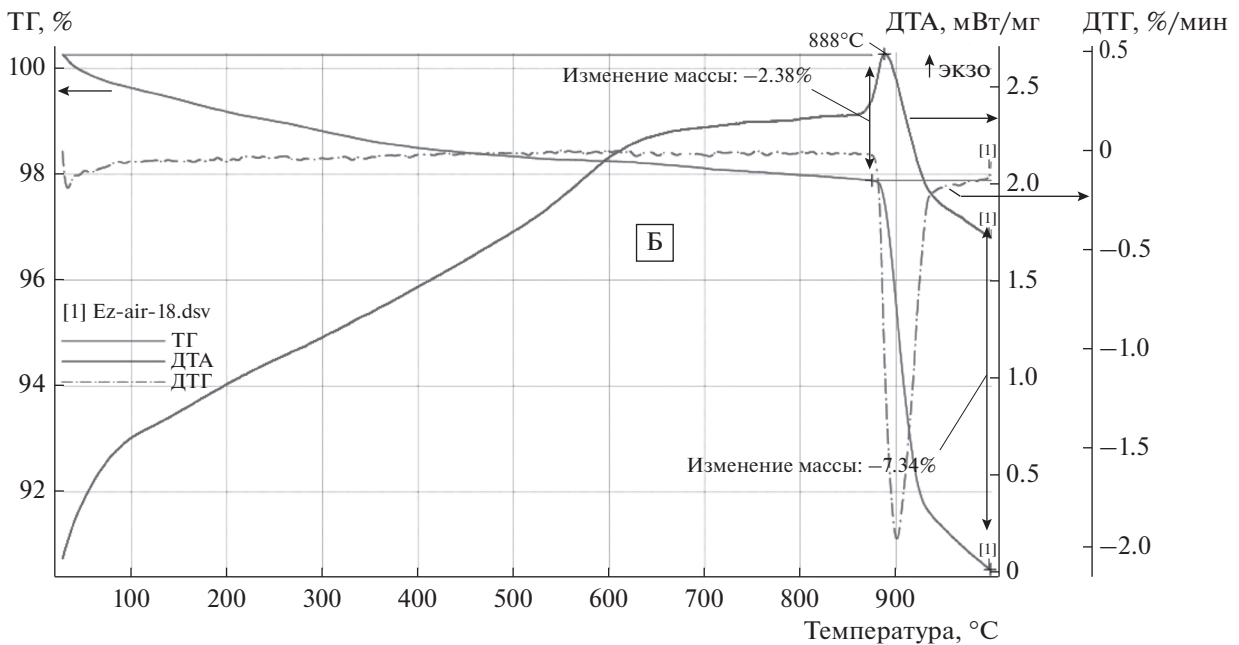
40]. Теоретически температура начала рекристаллизации составляет некоторую долю от температуры плавления металла: $T_{\text{рекр.}} = a \times T_{\text{пл}}$ [41]. Значение коэффициента a зависит от чистоты металла и степени пластической деформации, в данном случае вызванной существенной разницей термоупругих характеристик компонентов композитного материала (модуль Юнга и ТКЛР для никеля и оксида алюминия). Для металлов технической чистоты $a = 0.3–0.4$ и понижается с увеличением степени деформации. То есть для массивного никеля температура начала рекристаллизации может находиться в диапазоне от 250 до 417°C.

По литературным данным активация процессов рекристаллизации в НН никеля в условиях ограниченного пространства (в узких порах оксида), приводящих к росту размеров зерен начинается при температуре 271°C [39]. Можно предположить, что при этой температуре на поверхности НН (рис. 3, вставка Б) начинают формироваться зерна размером несколько десятков нм, как в случае сплошных пленок Ni конденсированных на поверхности плоских подложек.



Главное 2018-08-29 15:43 Пользователь: Admin

Прибор: NETZSCH STA 409 PC/PG	Файл: C:\ngbwin\ta\data5\30-18.ssv	Сегменты: 1/2
Проект: 30	Материал: Файл коррекции: work.tsv/work.csv	Тигель: DTA/TG crucible Al ₂ O ₃
Дата/время: 19.06.2018 11:00:48	Темп. кал./Файлы чувств.: 20/10.0 (К/мин)/900	Атмосфера: —/—/воздух/50/argon/—
Лаборатория: ФХМИ	Диапазон: 20/10.0 (К/мин)/900	ТГ корр./диап. измер.: 800/30000 мг
Оператор: sycheva	Прободерж./ТП: DTA(TG) HIGH RG 5/S	ДСК корр./диап. измер.: 002/5000 мкВ
Образец: Езовитова, 32.620 мг	Режим/тип измер.: ДТА-ТГ/Образец	



Главное 2017-04-26 15:02 Пользователь: Admin

Прибор: NETZSCH STA 409 PC/PG	Файл: C:\ngbwin\ta\data5\Ez-air-18.dsv	Примечание: термостат 3 часа
Проект: Коррекция	Материал: Пустой	Сегменты: 1/1
Код образца: Al ₂ O ₃	Файл коррекции: air-10-12.bsv	Тигель: DTA/TG crucible Al ₂ O ₃
Дата/время: 22.02.2017 10:53:53	Темп. кал./Файлы чувств.: work.tsv/work.csv	Атмосфера: —/—/воздух/50/argon/—
Лаборатория: ФХМИ	Диапазон: 20/10.0 (К/мин)/1000	ТГ корр./диап. измер.: 820/30000 мг
Оператор: sycheva	Прободерж./ТП: DTA(TG) HIGH RG 5/S	ДСК корр./диап. измер.: 020/5000 мкВ
Образец: Езовитова, 39.340 мг	Режим/тип измер.: ДТА-ТГ/Образец + коррекция	

Рис. 5. Результаты термогравиметрического анализа композита Ni/AAM (А) и исходного образца ПАОА мембраны (Б) [21] на воздухе.

Увеличение температуры отжига до 496°C приводит к увеличению латеральных размеров зерен расположенных вдоль вертикальной оси НН. Оксид в этом диапазоне сначала теряет адсорбированную воду (в интервале температур 25–100°C), а затем связанную воду в диапазоне температур 350–550°C [21]. Этот переход сопровождается уменьшением объема оксида с одновременным незначительным увеличением диаметра пор. Термическое сжатие анодного оксида продолжается до температуры 900°C. До 700°C это явление является обратимым, после 900°C начинается необратимое превращение γ -Al₂O₃ в корунд. Термические превращения в ПАОА, сжимающие кристаллическую решетку на достаточно большую величину при сохранении исходного мотива структуры приводят к сильным локальным напряжениям.

Однако, как видно из представленных диаграмм, отжиг при температуре 493°C и выше (до 700°C) не приводит к фазовому переходу (плавлению никеля, как наблюдалось для НН диаметром 5 нм) [42]. Площадь эндотермического пика равна –62.34 Дж/г (или 3.7 кДж/моль), что почти в 5 раз меньше удельной теплоты плавления (J_0) массивного никеля и в 4.5 раза меньше J_0 нанокристаллического Ni.

Два явно выраженных экзотермических эффекта при температурах 493 и 840°C, связаны с процессами, происходящими в составляющих элементах композита: (1) рекристаллизацией и окислением зерен в НН никеля (493°C); (2) с началом кристаллизации оксида алюминия после удаления примесей, которые внедрились в стенки пор ПАОА в процессе анодирования (840°C). До этой температуры кристаллизуется лишь внутренний слой оксида алюминия, не содержащий примесей электролита.

В работе [43] было показано, что в нанокристаллическом (НК) никеле с чистотой 99.5 ат. % в условиях неизотермического отжига также наблюдается аномальный рост зерен и образуется бимодальная зеренная микроструктура. Линейные размеры нанозерен до отжига имеют среднее значение 22 нм. Такой же порядок среднего размера зерна имеет НК никель, полученный методом электроосаждения сплошных пленок [44], и нанокристаллические НН никеля в пористом оксиде алюминия [35].

Из рис. 5А видно, что ДТА сигнал в диапазоне температур, определяющих область термостойкости, состоит из двух частей: низкотемпературной (200–500°C) с резко выраженным центральным тепловым пиком 493°C, соответствующей аномальному росту зерен никеля, и высокотемпературной (550–900°C), в которой происходит термодеструкция основы композита. Сложный характер первой области обусловлен появлением

дополнительных тепловых эффектов, отражающих протекание в НН никеля структурных процессов, отличных от роста зерен (окисление).

Изменения в структуре НН Ni, происходящие при температурах до 200°C, свидетельствуют о протекании в них релаксационных процессов, связанных, возможно, с формированием новых зерен с большеугловыми границами (например, путем коалесценции субзерен). В сигнале ДТА, полученном при скорости нагрева 20 град/мин (рис. 5А), в области температур 130–300°C, т. е. до начала интенсивного роста зерен, расположены два слабовыраженных эндотермических пика (190 и 250°C), которые также указывают на то, что в данной температурной области начинается структурная перестройка.

Полиэкстремальный характер ДТА и ДТГ зависимостей показывает также, что одновременно с процессами рекристаллизации может происходить процесс окисления НН.

Таким образом, температура T_1 (320°C) соответствует началу интенсивного роста зерен и термоокислительного процесса НН в композите (кривая ДТА поднимается вверх). Затем начинается процесс термодеструкции основы композита при температуре T_2 (600°C) – кривая идет вниз). Область температур T_1 – T_2 определяет термостойкость НН никеля. Область температур T_2 – T_3 (850°C) определяет термостойкость композита – способность сохранять химический состав и упорядоченную структуру при воздействии повышенной температуры.

Для уточнения возможности протекания процесса окисления НН в композите, образцы были предварительно отожжены при температуре 350°C, слегка превышающей температуру начала термоокислительного процесса, в течение 3-х ч и затем исследованы методом рентгенофазового (XRD) анализа.

На рис. 6 показаны результаты рентгеноструктурного анализа композитного материала Ni/ПАОА до и после отжига. Штриховыми линиями обозначены положения дифракционных линий эталонного порошкового Ni, карточка № 04-0850 из базы данных Международного Центра по дифракционным данным (JCPDS) [45].

Сравнение соотношения интенсивностей экспериментальных дифракционных линий (I с карточкой для порошкообразного Ni (штриховые линии) позволило оценить кристаллическую структуру исследуемого образца.

По формуле Шерера были рассчитаны размеры когерентных областей (d), которым соответствуют полученные пики, табл. 4. В скобках столбца 2θ приведены значения из базы данных JCPDS.

Из полученных данных можно сделать вывод, что НН состоят из кристаллитов Ni, имеющих гра-

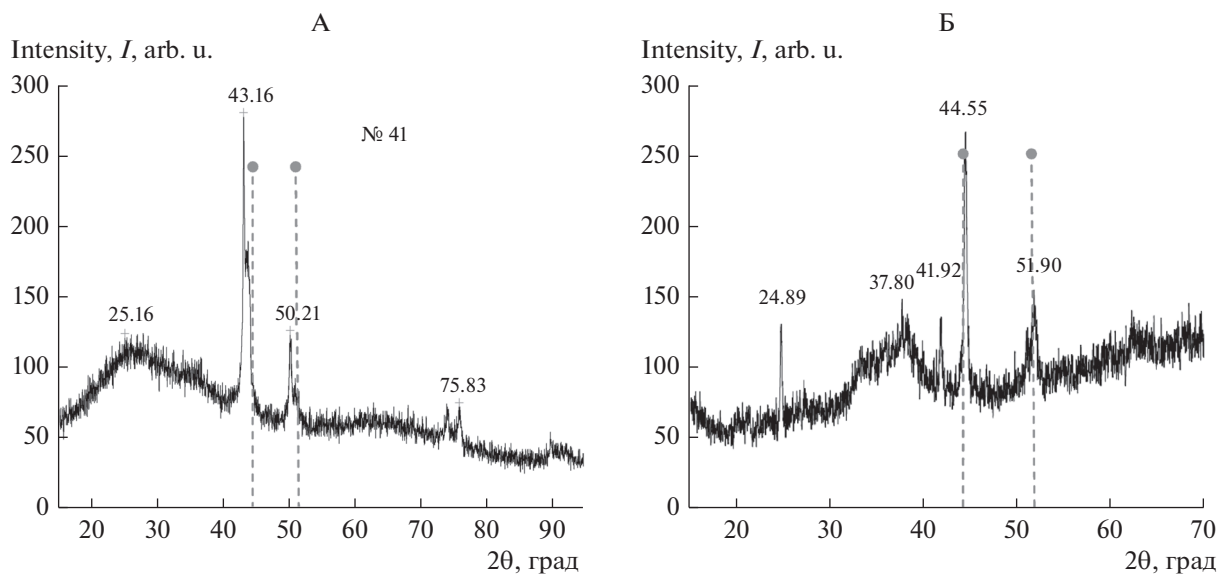


Рис. 6. Дифрактограммы композита Ni/AAM до (А) и после отжига (Б).

нецентрированную кубическую структуру с основным кристаллографическим направлением [111].

Сравнение XRD спектров исходного и отожженного образцов показывает, что в спектре появились пики, характерные для NiO (37.8 и 42.92). Это показывает, что в процессе изотермического отжига при температуре 350°C в течение 3-х ч образец начинает окисляться и подтверждает предположение, что в диапазоне температур 300–600°C одновременно с процессом рекристаллизации может происходить процесс окисления НН.

Можно также отметить, что отжиг при данной температуре улучшает степень кристалличности обеих фаз (с ориентацией (111) и (200)). Сдвиг дифракционного максимума от кристаллических фаз эталона с текстурой (111) и (200) оказывается существенно меньше для отожженного образца, чем для не отожженных образцов. Это свидетельствует о том, что после отжига в зернах НН Ni, отвечающих этим кристаллическим фазам уменьшаются внутренние деформации за счет уменьшения межплоскостного расстояния и роста размеров зерен.

Таблица 4. Результаты рентгеноструктурного анализа композита Ni/AAM

Кристаллографическое направление	2θ, град	d, нм	I, %
Ni(111)	43.16 (44.51)/44.55*	23.5	100
Ni(200)	50.21 (51.85)/51.9*	18.4	45
Ni(220)	75.83 (76.37)	18.1	27

*После отжига.

Оксид алюминия при этой температуре остается рентгеноаморфным (пик 25.16 до отжига), но появление дифракционной линии 24.89 может свидетельствовать о возможности образования кристаллитов со структурой типа шпинели NiAl_2O_4 [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проанализированы термодинамические свойства композита Ni/AAM, изготовленного методом электрохимического осаждения НН никеля в мембрану из упорядоченного пористого оксида алюминия собственного изготовления. Дифференциально-термические исследования на воздухе позволили определить диапазон термической стабильности НН Ni и композита в целом. Температура 320°C соответствует началу интенсивного роста зерен и термоокислительного процесса НН в композите. При температуре 600°C начинается процесс термодеструкции основы композита. Область температур 300–500°C определяет термостойкость НН никеля в оксиде. Область температур 550–850°C определяет термостойкость композита – способность сохранять химический состав и упорядоченную структуру при кратковременном воздействии повышенной температуры.

Полиэкстремальный характер ДТА и ДТГ зависимостей с двумя явно выраженными экзотермическими эффектами (493 и 839°C) показывает, что одновременно с процессом рекристаллизации зерен происходит процесс окисления НН никеля.

Исследования состава и структуры композитного материала до и после отжига подтвердили возможность окисления НН никеля в процессе

высокотемпературного отжига. Нанонити состоят из кристаллитов Ni, имеющих гранецентрированную кубическую структуру с основным кристаллографическим направлением [111] до и после отжига. Не смотря на существенные отличия термоупругих характеристик материалов, образующих композит отжиг при температуре ниже температуры аномального роста зерен улучшает степень кристалличности обеих фаз нанокристаллов никеля (с ориентацией (111) и (200)). НН в оксиде не разрушаются, и не плавятся при кратковременном воздействии высоких температур (до 750°C).

Работа выполнена в рамках Государственной научнотехнической программы “Нанотехнологии и наноматериалы” Министерства образования Республики Беларусь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mátéfi-Tempfli S., Mátéfi-Tempfli M., Vlad A. et al.* Nanowires and nanostructures fabrication using template methods: a step forward to real devices combining electrochemical synthesis with lithographic techniques // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2009. V. 20(1). P. S249–S254.
2. *Vorobyova A.I., Outkina E.A.* Study of pillar microstructure formation with anodic oxides // *Thin Solid Films*. 1998. V. 324. P. 1–10.
3. *Woo Lee, Sang-Joon Park.* Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 7487–7556.
4. *Гудков В.А., Веденеев А.С., Рыльков В.В. и др.* Синтез пространственно упорядоченного ансамбля нанопористых Co в матрице пористого оксида алюминия на поверхности GaAs-структур // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. (№ 18). С. 17–24.
5. *Dorothea Brüggemann.* Nanoporous Aluminium Oxide Membranes as Cell Interfaces *Journal of Nanomaterials* Volume 2013, Article ID 460870, 18 pages Brüggemann, Dorothea. Nanoporous aluminium oxide membranes as cell interfaces *Journal of Nanomaterials* // *J. Nanomaterials*. 2013. V. ID 460870. P. 1–18.
6. *Cheryl Suwen Law, Georgina Sylvia, Nemat, Mahdieh Nemat. et al.* Engineering of surface chemistry for enhanced sensitivity in nanoporous interferometric sensing platforms // *Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9 (10). P. 8929–8940.
7. *Vasiliev A.A., Pavelko R.G., Gogish-Klushin S.Y. et al.* Alumina MEMS platform for impulse semiconductor and IR optic gas sensors // *Sensors and Actuators B Chemical*. 2008. V. 132. P. 216–223.
8. *Feng H., Elam J.W., Libera J.A. et al.* Catalytic nanoliths // *Chemical Engineering Science*. 2009. V. 64. P. 560–567.
9. *Ying J. Y.* Nanoporous systems and templates the unique self-assembly and synthesis of nanostructures // *Science Spectra*. 1999. V. 18. P. 56–63.
10. *Li A.P., Müller F., Birner A.* Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // *J. of Applied Physics*. 1998. V. 84. № 11. P. 6023–6026.
11. *Masuda H., Fukuda K.* Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. 1995. V. 268. P. 1466–1468.
12. *Vorobjova A.I., Prudnikova E., Shaman Y. et al.* Specific features of the carbon nanotubes nucleation and growth in the porous alumina membrane // *Advances in Materials Science and Applications*. 2014. V. 3. № 2. P. 46–52.
13. *Friedman A.L., Menon L.* Optimal parameters for synthesis of magnetic nanowires in porous alumina templates // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. P. E68–E70.
14. *Zhu R., Zhang H., Chen Z. et al.* Horizontally aligned single array of Co nanowires fabricated in one-dimensional nanopore array template // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008. V. 11(6). P. K57–K60.
15. *Puydinger dos Santos M.V., Velo M., Domingos R.D. et al.* Electrodeposited nickel nanowires for magnetic-field effect transistor (MagFET) // *J. Integr. Circ. Syst.* 2016. V. 11. P. 13–18.
16. *Mei Q.S., Lu K.* Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // *Progress in Materials Science*. 2007. № 52. P. 1175–1262.
17. *Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A. et al.* Melting temperature of metal polycrystalline nanowires electrochemically deposited into the pores of anodic aluminum oxide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 19394–19401.
18. *Shilyaeva Yu., Gavrilov S., Dudin A. et al.* Anodic aluminium oxide templates for synthesis and study of thermal behavior of metallic nanowires // *Surface and Interface Analysis*. 2015. (wileyonlinelibrary.com) doi 10.1002/sia.5892
19. *Андреевский П.А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50–56.
20. *Huber T., Degischer H.P., Lefranc G. et al.* Thermal expansion studies on aluminium-matrix composites with different reinforcement architecture of SiC particles // *Compos. Sci. Technol.* 2006. V. 66. P. 2206–2217.
21. *Воробьева А.И., Шиманович Д.Л., Сычева О.А.* Исследование термодинамических характеристик анодного оксида алюминия // *Микроэлектроника*. 2018. Т. 47. № 1. С. 45–55.
22. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М.* Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.
23. *Sharma Neeraj Kumar, Misra R.K., Sharma Satpal.* Thermal expansion behavior of Ni–Al₂O₃ composites with particulate and interpenetrating phase structures: An analysis using finite element method // *Computational Materials Science*. 2014. V. 90. P. 130–136.
24. *Bruck H.A., Rabin B.H.* An evaluation of role of mixtures predictions of thermal expansion in powder processed Ni–Al₂O₃ composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82 (10). P. 2927–2930.
25. *Dzumaliev A.S., Nikuln Y.V., Filimonov Y.A.* Magnetic properties and microstructure of thin polycrystalline nickel films with (200) texture // *Book of abstract of Moscow International Symposium on Magnetism*. 2011. P. 408.

26. Рябухин А.Г., Новоселова Е.Г., Самарин И.И. Окисление никеля на воздухе с образованием тонких пленок // Вестник ЮУрГУ. 2005. № 10. С. 34–40.
27. Бенар Ж. (ред.). Окисление металлов. Пер с франц. под редакцией канд. техн. наук Г.С. Викторовича. М.: Металлургия, 1968. Т. 1. 499 с.
28. Корзников А.В., Корзникова Г.Ф., Мышляев М.М. и др. Эволюция структуры нанокристаллического Ni при нагреве // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84. № 4. С. 133–139.
29. Красноперова Ю.Г., Воронова Л.М., Дегтярев М.В. и др. Рекристаллизация никеля при нагреве ниже температуры термоактивируемого зарождения // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 1. С. 1–8.
30. Wang Hu, Li Ming, Li Xiaoyu et al. Preparation and thermal stability of nickel nanowires via self-assembly process under magnetic field // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. № 5. P. 1285–1289.
31. Cai Q., Zhang J., Chen X., Chen Z. et al. Structural study on Ni nanowires in an anodic alumina membrane by using in situ heating extended X-ray absorption fine structure and X-ray diffraction techniques // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 115–205.
32. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1–29.
33. Xu J., Chen L., Mathewson A. et al. Ultra-long metal nanowire arrays on solid substrate with strong bonding // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 1–7.
34. Furneaux R.C., Rigby W.R., Davidson A.P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminum // 1989. Nature. V. 337. P. 147–149.
35. Vorobjova Alla I., Shimanovich Dmitry L., Yanushkevich Kazimir I. et al. Properties of Ni and Ni–Fe nanowires electrochemically deposited into a porous alumina template // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. № 7. P. 1709–1717.
36. Vorobjova A.I., Shimanovich D.L., Outkina E.A. et al. Highly ordered through-holes Porous alumina membranes for nanowires fabrication // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. 2018. V. 1. P. 124–132.
37. Song P., Wen D., Guo Z.X. et al. Oxidation investigation of nickel nanoparticles // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 5057–5065.
38. Jagminas A., Mažeika K., Reklaitis J. et al. Annealing effects on the transformations of Fe nanowires encapsulated in the alumina template pores // Mat. Chem. Phys. 2009. V. 115. P. 217–222.
39. Thuvander M., Abraham M., Cerezo A. et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron–nickel alloys // Materials Science and Technology. 2001. V. 17. № 8. P. 961–970.
40. Chang Wei-Su, Yang Wei, Guo Jun-Ming et al. Thermal stability of Ni–Fe alloy foils continuously electrodeposited in a fluoroborate bath // Open J. Metal. 2012. V. 2. P. 18–23. Published Online March 2012 (<http://www.SciRP.org/journal/ojmetal>).
41. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 211 с.
42. Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M. et al. The Fe–Ni system: thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations // Intermetallics. 2011. V. 18. № 6. P. 1148–1162.
43. Алёшин А.Н. Кинетические константы аномального роста зерен в нанокристаллическом никеле // Физика твердого тела. 2016. № 58. Вып. 2. С. 401–408.
44. Cheung C., Djuanda F., Erb U. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Ni–Fe alloys // Nanostructured Mater. 1995. V. 5. № 5. P. 513–523.
45. Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. Влияние температуры отжига и скорости напыления на магнитные свойства и микроструктуру поликристаллических пленок никеля с текстурой (200) // Радиотехника и Электроника. 2012. Т. 57. № 5. С. 550–557.