

## НАНОСТРУКТУРА И АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КАРБИДЕ ВАНАДИЯ

А.А.Ремпель<sup>1)</sup>, А.И.Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН  
620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 10 февраля 1999 г.

С использованием эффекта упорядочения получен наноструктурированный нестехиометрический карбид ванадия  $VC_{0.87}$  в порошкообразном состоянии. Состав, структура и свойства карбида изучены методами химического и термогравиметрического анализа, газовой хроматографии, рентгеновской дифракции, оптической и электронной микроскопии, электронно-позитронной аннигиляции, магнитной восприимчивости и микротвердости. Наноструктурированный карбид ванадия  $VC_{0.87}$  имеет кристаллическую структуру кубической упорядоченной фазы  $V_8C_7$  с пространственной группой  $R4_332$ . Нанокристаллиты карбида ванадия имеют форму изогнутых лепестков диаметром 400–600 нм и толщиной 15–20 нм. Поверхностный слой нанокристаллитов содержит дефекты типа вакансионных агломератов. Микротвердость карбида ванадия, полученного вакуумным спеканием нанопорошка  $VC_{0.87}$ , составила 60–80 ГПа, что в 3–4 раза больше микротвердости крупнозернистого карбида ванадия такого же состава и близко к твердости алмаза.

PACS: 61.46.+w, 64.60.Cn

Интерес к нанокристаллическим материалам связан, в первую очередь, с ожиданием различных размерных эффектов на свойствах нанокристаллитов и наночастиц, которые по размеру соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб физического явления или характерная длина, фигурирующая в описании какого-либо свойства или процесса [1]. Однако до сих пор многие соединения не удалось получить в нанокристаллическом состоянии. К таким соединениям относятся, в частности, сильно нестехиометрические карбиды  $MC_y$  ( $0.5 - 0.7 < y < 1.0$ ) переходных металлов IV и V групп, уступающие по твердости только алмазу и кубическому нитриду бора.

Карбиды  $MC_y$  могут содержать от 0 до 50% структурных вакансий в неметаллической подрешетке [2]. Распределение атомов углерода и структурных вакансий по узлам неметаллической подрешетки может быть неупорядоченным или упорядоченным. Неупорядоченные карбиды  $MC_y$  имеют кубическую структуру  $B1$  и термодинамически стабильны при температуре выше 1400 К. При более низких температурах в нестехиометрических карбидах происходят фазовые превращения беспорядок–порядок, приводящие к образованию упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами [2,3]. Превращения беспорядок–порядок в карбидах являются фазовыми переходами первого рода [2,3] со скачкообразным изменением объема [3,4]. Однако процесс упорядочения является диффузионным и поэтому происходит не мгновенно, а в течение нескольких десятков минут. Температуры синтеза карбидов составляют 1400–1800 К; это выше, чем температуры фазовых превращений беспорядок–порядок  $T_{trans}$ . Если охлаждение от температуры синтеза до комнатной

<sup>1)</sup> e-mail: rempel@ihim.uran.ru, rempel@chem.ural.ru

температуры осуществляется быстро, то процесс упорядочения не успевает закончиться и нестехиометрический карбид остается в метастабильном неупорядоченном состоянии. Из-за различия параметров решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз в образце возникают напряжения, которые с течением времени могут приводить к растрескиванию кристаллитов по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Регулируя размеры доменов упорядоченной фазы, можно получить наноструктурированные нестехиометрические карбиды.

В данной работе сообщаются результаты изучения наноструктурированного нестехиометрического карбида ванадия. Это первый нестехиометрический карбид, который удалось получить в нанокристаллическом состоянии. Для создания наноструктуры использован эффект упорядочения. Ранее упорядочение для формирования наноструктуры не применялось. Карбид ванадия как объект исследования выбран из всех нестехиометрических карбидов потому, что в нем упорядочение проявляется наиболее отчетливо [4,5].

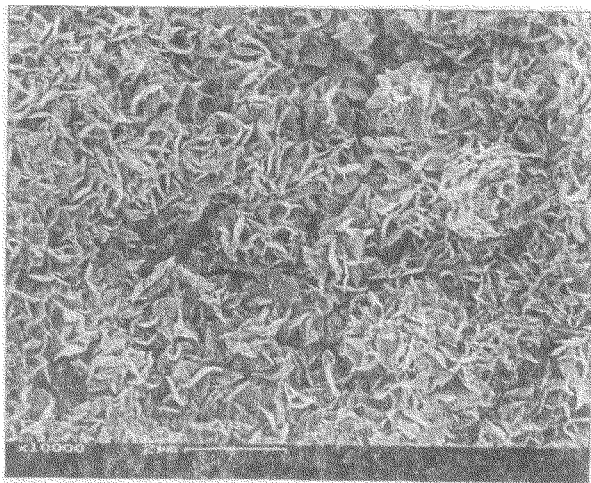


Рис.1. Микроструктура порошка карбида ванадия  $VC_{0.87}$ , подвергнутого длительному старению при температуре и в атмосфере окружающей среды (увеличение 10000 раз)

Исходный неупорядоченный порошкообразный карбид ванадия  $VC_{0.87}$  с размером частиц 1–2 мкм был получен карботермическим восстановлением оксида  $V_2O_5$  и затем подвергнут длительному старению при 300 К в закрытом сосуде, предохраняющем от проникновения паров воды из воздуха. Состаренный порошок карбида ванадия оказался очень гигроскопичным – сразу после извлечения из сосуда порошок содержал не более 0.2 масс.% физически адсорбированной воды, а после контакта с воздухом в течение нескольких месяцев содержание воды достигло 2.0 масс.% и вышло на насыщение. Обычный крупнозернистый порошок карбида ванадия такой гигроскопичностью не обладает. Количественная газовая хроматография показала, что помимо воды состаренный порошок  $VC_{0.87}$  содержит  $3.1 \pm 0.1$  масс.% хемосорби-

рованного кислорода. Пренебрежимо малое количество кислорода (около 0.1 масс.%) растворено в решетке карбида ванадия и размещается на узлах неметаллической подрешетки. Очень малое количество кислорода образует поверхностную оксидную пленку толщиной 2–3 атомных монослоя; пленка содержит оксид  $V_2O_3$  и гомологические оксиды  $V_nO_{2n-1}$ , расположенные между  $V_2O_3$  и  $VO_2$ . Для анализа оксидной пленки порошок карбида ванадия был нагрет в разбавленном растворе  $HCl$  (концентрация 0.36 масс.%,  $pH = 1$ ) при 330 К в течение нескольких минут. По светло-синей окраске раствора можно судить о наличии в нем ионов, содержащих трех- и четырехвалентный ванадий. Это подтверждает наличие на поверхности порошка карбида ванадия оксидной пленки.

По данным химического анализа, состаренный порошок карбида ванадия имеет состав  $VC_{0.87}$  и соответствует верхней границе области гомогенности кубической фазы  $B1$ ; содержание структурных вакансий в углеродной подрешетке равно 13 ат.%.  
Под микроскопом при увеличении примерно в 100 раз порошок карбида ванадия представляет собой отдельные агломераты неправильной формы, имеющие размер 95–50 мкм и состоящие из частиц размером около 1 мкм. Однако при большем увеличении становится ясно, что эти частицы имеют сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа очень малых частиц нанометрового размера (далее будем называть их наночастицами или нанокристаллитами).

На рис.1 показана микрофотография, полученная при увеличении в 10000 раз на растровом электронном микроскопе высокого разрешения DSM 982 Gemini. Хорошо видно, что каждый из объектов с размером  $\sim 1$  мкм представляет собой как бы раскрывшийся бутон розы или очень неплотный кочан капусты и состоит из нанокристаллитов. При увеличении в 50000 раз видно, что нанокристаллиты имеют форму искривленных лепестков или листов, которые в первом приближении можно моделировать диском с диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм (рис.2). Несмотря на то, что по объему такой диск соответствует довольно крупной сферической частице диаметром 150–220 нм, из-за малой толщины диска отношение площади его поверхности  $S$  к объему  $V$  составляет  $S/V = 0.107 - 0.143 \text{ нм}^{-1}$ , что соответствует удельной поверхности порошка от 19 до  $26 \text{ м}^2/\text{г}$ . Электронная микроскопия свидетельствует также о малой дисперсии размеров нанокристаллитов в порошке.

На рентгенограмме карбида ванадия  $VC_{0.87}$  (рис.3) наряду со структурными отражениями отчетливо видны сверхструктурные рефлексы, соответствующие кубической упорядоченной фазе  $V_8C_7$  с пространственной группой  $P4_332$ . Соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений показывает, что упорядоченная фаза занимает весь объем вещества, то есть порошок является однофазным. Период решетки упорядоченной фазы составляет  $0.8337 \pm 0.0001$  нм. Идеальная кубическая сверхструктура типа  $M_8C_7$  (пр. гр.  $P4_332$ ) имеет удвоенный (по сравнению с неупорядоченной базисной фазой  $B1$ ) период решетки [2,3], поэтому для изучаемого карбида ванадия период базисной фазы  $a_{B1} = 0.41685$  нм. Это значительно (на 0.00047 нм) больше, чем период неупорядоченного карбида  $VC_{0.87}$ . Согласно [5], такая большая разность периодов упорядоченного и неупорядоченного карбидов  $VC_{0.87}$  может наблюдаться только при максимальной или близкой к ней степени упорядочения. Соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений

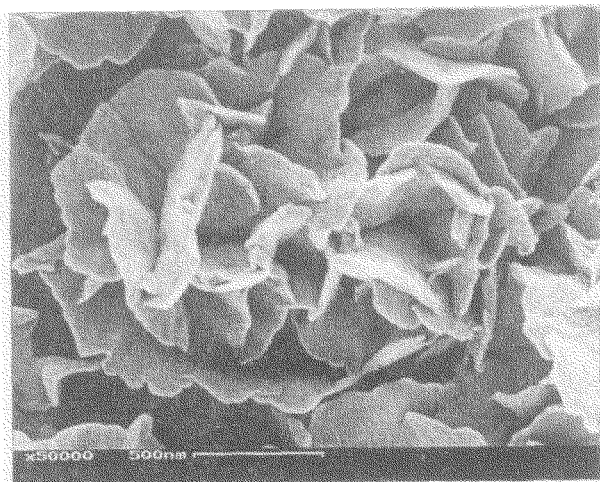


Рис.2. Морфология частиц состаренного порошка карбида  $VC_{0.87}$  при увеличении в 50000 раз – частицы размером около 1 мкм представляют собой совокупность нанокристаллитов в форме искривленных лепестков-дисков диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм

подтверждает близость степени дальнего порядка в карбиде ванадия к максимальной и практическое отсутствие кислорода в решетке карбида.

Анализ ширины дифракционных отражений не обнаружил каких либо отклонений от аппаратной ширины линий. Отсутствие уширения дифракционных линий согласуется с довольно большим количеством атомов в нанокристаллитах, рассеивающих когерентно.

Наиболее эффективным и чувствительным методом изучения дефектов на границах раздела и поверхностях наночастиц является электронно-позитронная аннигиляция. Захват позитронов такими дефектами как вакансии или нанопоры приводит к росту времени жизни позитронов по сравнению с этой величиной для бездефектного материала [6]. По величине времени жизни можно судить о типе дефекта.

Время жизни позитронов измеряли на порошке карбида  $VC_{0.87}$ , предварительно прокаленном при 400 К для удаления воды. Для сравнения измеряли время жизни позитронов в крупнозернистом спеченном образце карбида ванадия того же состава  $VC_{0.87}$ . Полученные спектры (рис.4) существенно различны. В спектре крупнокристаллического образца карбида ванадия присутствует только короткая компонента  $157 \pm 2$  пс, которая соответствует аннигиляции позитронов в структурной вакансии углеродной подрешетки [7]. Количественный анализ спектра порошкового образца показал, что в нем наряду с короткой компонентой, равной  $157 \pm 2$  пс, присутствует длинная компонента 500 пс с относительной интенсивностью  $I_2 = 7\%$ . Согласно [6], длинная компонента обусловлена аннигиляцией позитронов в крупных дефектах на поверхности частиц. Захват позитронов структурной вакансией означает отсутствие диффузии позитрона на большие расстояния; в этом случае интенсивности компонент пропорциональны объемным долям фаз, содержащих дефекты разного типа. Таким образом, величина относительной интенсивности длинной компоненты  $I_2$  совпадает с объемной долей поверхности  $\Delta V_s = \Delta D \cdot S/V$  в нанопорошке карбида ва-

надия. Оценка показывает, что поверхностный слой имеет толщину  $\Delta D = 0.5-0.7$  нм и соответствует 3-4 атомным монослоям.

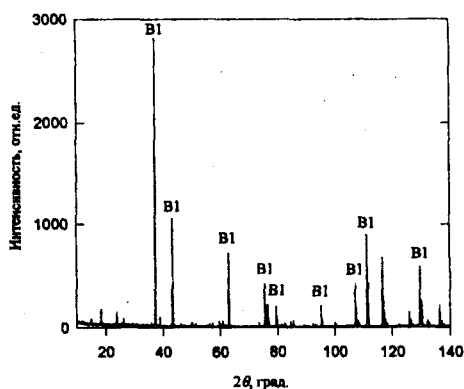


Рис.3. Рентгенограмма порошка  $VC_{0.87}$ , содержащая структурные отражения фазы  $B1$  (отмечены на рисунке) и сверхструктурные отражения, соответствующие кубической упорядоченной структуре  $V_8C_7$  с пространственной группой  $P4_332$  (съёмка в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении)

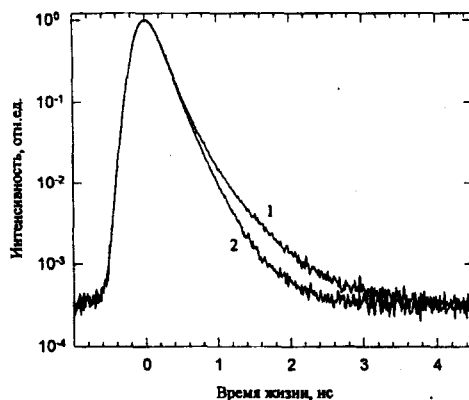


Рис.4. Спектры времени жизни позитронов наноструктурированного порошка карбида ванадия  $VC_{0.87}$  (1) и крупнокристаллического карбида ванадия  $VC_{0.87}$  (2)

В целом из данных по времени жизни позитронов следует, что внутренняя часть нанокристаллитов содержит только неметаллические структурные вакансии, а в поверхностном слое нанокристаллитов имеются дефекты типа вакансионных агломератов.

Метод магнитной восприимчивости ранее применялся для анализа наноструктурного состояния [8], и, кроме того, чувствителен к превращениям в нестехиометрических карбидах, которые сопровождаются изменениями электронной структуры [2, 3, 9]. Магнитную восприимчивость  $\chi$  наноструктурированного порошка карбида ванадия  $VC_{0.87}$  измеряли в интервале температур от комнатной до 1200 К в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  Па после обработки в соляной кислоте для удаления поверхностной пленки оксидов ванадия.

При 300 К восприимчивость карбида ванадия  $VC_{0.87}$  составляет  $6 \cdot 10^{-7}$  э.м.е./г. С ростом температуры восприимчивость слабо растет, измеренная зависимость  $\chi(T)$  практически совпадает с таковой [10] для крупнозернистого карбида  $VC_{0.87}$ . Это означает, что в изученном температурном интервале наноструктура слабо влияет на электронные свойства карбида ванадия.

Наноструктурированный порошок карбида ванадия  $VC_{0.87}$  был спрессован холодным способом при давлении 10 МПа. Плотность прессовки составляла 68% от теоретической плотности карбида ванадия. Спекание образца в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  Па при температуре от 400 до 2000 К с шагом 100 К и выдержкой при каждой температуре 2 ч не привело к существенному изменению плотности, но позволило измерить микротвердость по Виккерсу. Измерения проводили при нагрузке 200 и 500 г и времени нагружения 10 с. В пределах точности измерений зависимости микротвердости от величины нагрузки не обнаружено. Микротвердость  $H_V$  составила 60-80 ГПа, что в 3-4 раза превышает микротвердость крупнокристаллического карбида ванадия (29 ГПа при нагрузке 0.1 и 0.2 кг) [11] и приближается к микротвердости алмаза.

Известно, что при 300 К микротвердость наноматериалов в 2–7 раз выше, чем  $H_V$  обычного поликристаллического материала [1]. Существенно более высокая микротвердость образца карбида  $VC_{0.87}$ , полученного из нанопорошка, может быть объяснена законом Холла–Петча, согласно которому  $H_V$  пропорциональна  $d^{-1/2}$  ( $d$  – размер зерна). Анализ экспериментальных данных по микротвердости компактных нанокристаллических материалов, выполненный в [12], показал, что закон Холла–Петча выполняется при изменении размера зерна  $d$  в интервале от 500 до 20 нм. Изучаемый карбид по размеру нанокристаллитов соответствует этому интервалу.

По результатам исследования порошка карбида ванадия можно предложить следующую модель строения его нанокристаллитов. Нанокристаллиты представляют собой сильно изогнутые пластинки-диски диаметром от 400 до 600 нм и толщиной 15–20 нм. Внутренняя часть нанокристаллита представляет собой упорядоченный карбид  $V_8C_7$  с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворенного в ней кислорода. В поверхностном слое нанокристаллитов в большом количестве находится хемосорбированный кислород и содержится значительное число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре. Толщина поверхностной фазы не превышает 0.7 нм или четырех атомных слоев.

Наблюдаемая морфология нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия может быть следствием растрескивания зерен по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Действительно, высокотемпературные рентгеновские измерения [4] обнаружили, что при температуре  $1413 \pm 20$  К как результат фазового перехода беспорядок – порядок  $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$  наблюдается скачкообразное увеличение периода кристаллической ГЦК подрешетки на 0.0004 нм; размер доменов упорядоченной фазы составляет  $\sim 20$  нм. Согласно [5], упорядочение  $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$  происходит по механизму фазового перехода первого рода при температуре  $1368 \pm 12$  К; при 300 К параметр  $a_{B1}$  базисной кристаллической решетки закаленного неупорядоченного карбида  $VC_{0.87}$  на 0.0002 нм меньше, чем упорядоченного карбида с тем же содержанием углерода [5]. Разница в объемах неупорядоченной и упорядоченной фаз приводит к возникновению напряжений и последующему растрескиванию по границам раздела фаз. Возможен и другой механизм – растрескивание по границам доменов упорядоченной фазы вследствие несостыковки атомной структуры антифазных доменов и возникновения напряжений. Для определения механизма измельчения зерен при упорядочении необходимы специальные исследования. Подобный эффект растрескивания как результат длительного старения и возникновения напряжений авторы наблюдали ранее на крупном (длиной  $\sim 25$  мм и диаметром  $\sim 8 - 10$  мм) монокристалле частично упорядоченного нестехиометрического карбида ниобия  $NbC_{0.83}$  с моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) структурой типа  $Nb_8C_5$ .

Наноструктура в карбиде ванадия приводит к росту микротвердости в 3–4 раза. Можно полагать, что фазовые переходы беспорядок – порядок, происходящие с изменением объема, могут применяться для формирования наноструктурированного состояния других материалов, в том числе сильно нестехиометрических соединений.

Авторы благодарны Мг. Н. Labitzke за электронную микроскопию порошка карбида ванадия, О.В. Макаровой и С.З. Назаровой за помощь в аттестации карбида ва-

надия. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 95-02-03549а, # 98-03-32856а и # 99-03-32208а).

---

1. А.И.Гусев, УФН **166**, 55 (1998).
2. А.И.Гусев, А.А.Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*, М.: Наука, 1988.
3. А.А.Ремпель, УФН **166**, 33 (1996).
4. T.Athanassiadis, N.Lorenzelli, and C.H. de Novion, *Ann. Chim. France* **12**, 129 (1987).
5. V.N.Lipatnikov, A.I.Gusev, P.Ettmayer, W.Lengauer, *J. of Phys.: Condens. Matter* **11**, 163 (1999).
6. R.Würschum and H.-E.Schaefer, in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Eds. A.S.Edelstein and R.C. Cammarata, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1996, p.277.
7. A.A.Rempel, L.V.Zueva, V.N.Lipatnikov, and H.-E.Schaefer, *Phys. Stat. Sol. (a)* **169**, R9 (1998).
8. A.A.Rempel, A.I.Gusev, R.R.Mulyukov, and N.M.Amirkhanov, *Nanostruct. Mater.* **7**, 667 (1996).
9. А.И.Гусев, А.Н.Зырянова, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 243 (1999).
10. R.Caudron, J.Castaing, and P.Costa, *Solid State Commun.* **8**, 621 (1970).
11. L.Ramqvist, *Jernkontors Annaler* **152**, 467 (1968).
12. А.И.Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*, Екатеринбург: УрО РАН, 1998.