

## НАНОВИСКЕРЫ ОКСИДА МЕДИ: МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.Н. Абрамова<sup>1\*</sup>, М.В. Дорогов<sup>1</sup>, S. Vlassov<sup>2</sup>, I. Kink<sup>2</sup>, Л.М. Дорогин<sup>1,2,3</sup>, R. Lõhmus<sup>2</sup>,  
А.Е. Романов<sup>1,2,3,4</sup>, А.А. Викарчук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, 445667, Тольятти, Россия

<sup>2</sup> University of Tartu, Riia, 142, 51014, Tartu, Estonia

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет ИТМО, Кронверский пр., 49, 197101,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, 194021,  
Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: ang-aan@yandex.ru

**Аннотация.** В статье экспериментально изучаются CuO вискерные (нитевидные кристаллические) наноструктуры. Представлен способ получения таких вискерных наноструктур под влиянием температурного воздействия на электроосажденные частицы меди, и определены оптимальные условия для роста «леса» нановискеров. Приведены результаты исследования механических свойств нановискеров: дана оценка прочности на изгиб CuO нановискеров, показаны сравнительные результаты для прочности CuO и ZnO нановискеров.

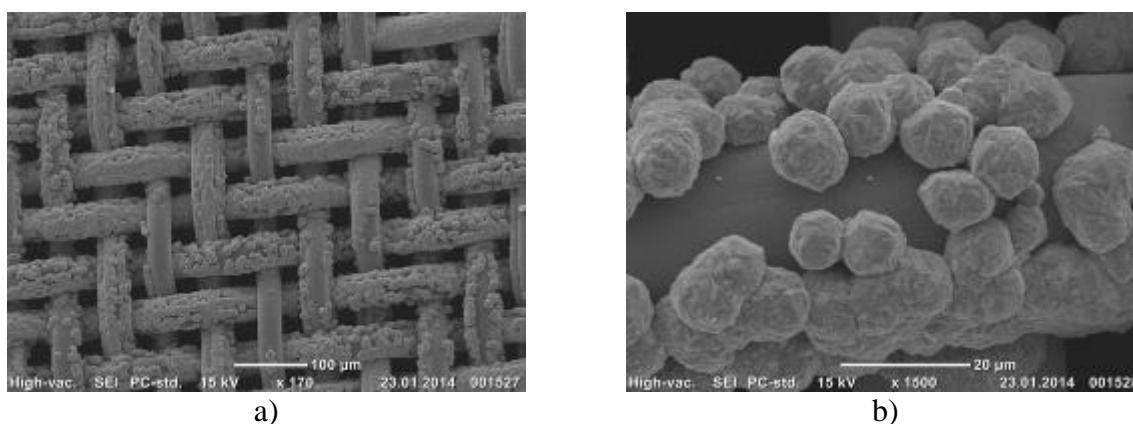
### 1. Введение

В последнее время все большее внимание исследователей во всем мире привлекают нанотехнологии: разрабатываются новые методы получения нанобъектов и выявляются неизвестные ранее области их применения, предлагаются и изучаются новые типы наноматериалов. Особого внимания среди широкого спектра наноматериалов заслуживают нитевидные нанокристаллы, зачастую именуемые усами или вискерами (*англ.* whiskers).

Изначально (с конца 40-х г. прошедшего столетия) исследования строения и свойств металлических вискеров были инициированы их критической ролью в повреждении радиодеталей на оловянных припоях, см., например, сведения, приводимые в монографии [1]. По прошествии пятидесяти лет интерес к вискерным структурам со стороны материаловедов и физиков не уменьшился. Расширился круг материалов, включая полупроводники и оксиды, для которых стало возможным получение вискерных структур [2, 3]. В частности, привлекают внимание оксидные вискеры, благодаря новым открываемым возможностям их практического использования [3, 4]. На сегодняшний день уже известны некоторые уникальные свойства оксидных нановискеров, например, показано, что они обладают бездефектным внутренним строением и демонстрируют качественно новые механические свойства [4, 5], что является прямым свидетельством преимуществ наноматериалов над макроматериалами.

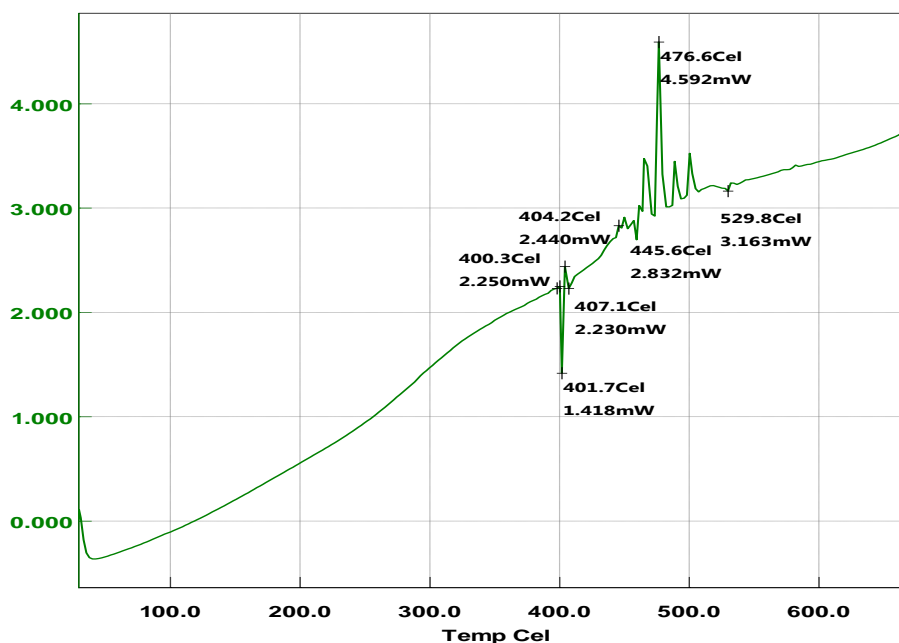


фазовые превращения, происходящие в структуре электроосажденных частиц меди.



**Рис. 1.** Изображения РЭМ электролитических частиц меди на сетчатой подложке.

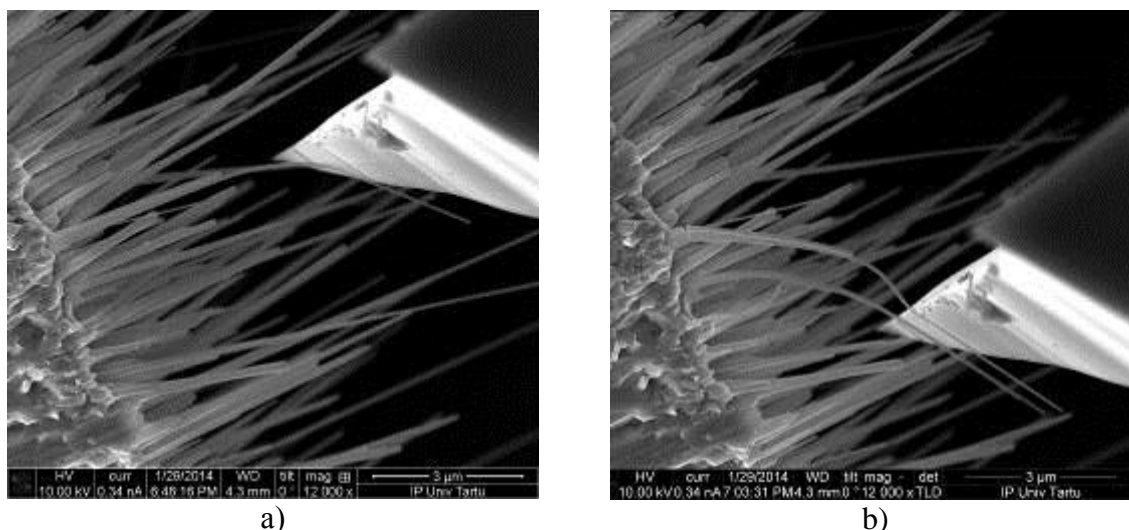
Из кривой ДСК (Рис. 2) следует, что наибольший интерес представляют две области: первая из них, с началом пика при 400 °С и его окончанием при 407 °С (температура минимума – 401.7 °С), и вторая область с началом пика при 445.6 °С и его окончанием при 529.8 °С (температура максимума – 476.6 °С). Пики температуры указывают на существенные изменения, связанные со структурными и фазовыми превращениями. Именно при этих температурах мы наблюдаем рост нановискеров и образование нанопор. Исходя из этих результатов, для получения вискерных структур температура отжига образцов была выбрана 400 °С. После отжига электроосажденной меди при 400 °С в течение четырех часов поверхность сетчатых образцов покрывается плотным «лесом» нановискеров (плотностью порядка  $10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) (Рис. 3а,б) с характерным диаметром от 30 до 100 нм.



**Рис. 2.** Кривая ДСК, отжига частиц меди, полученная на приборе X-DSC7000 Exstar.

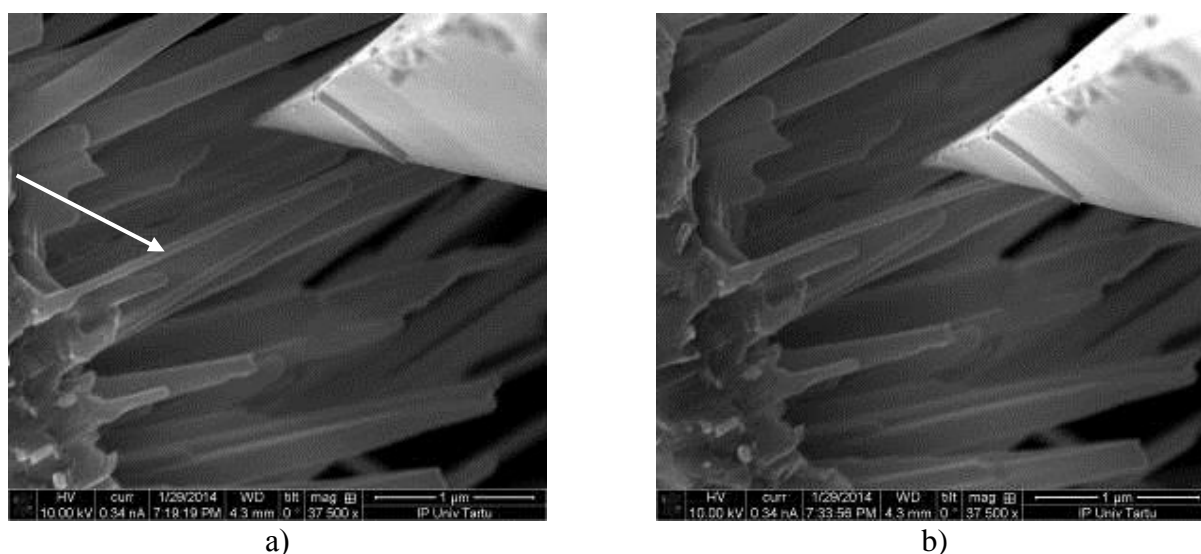
Просвечивающая и сканирующая электронные микроскопии показывают практически бездефектную форму нитевидных нанообъектов с заостренной вершиной,





**Рис. 4.** Изображения РЭМ высокого разрешения при испытаниях на изгиб нановискера CuO.

В ходе проведения экспериментов появилась возможность оценить прочность CuO нановискеров на изгиб, то есть максимальное упругое напряжение растяжения в нановискере перед его разрушением под воздействием постепенно возрастающей нагрузки. Проиллюстрируем это на примере нановискера на Рис. 6. Для расчета распределения упругих напряжений достаточно учитывать длину  $L$  отрезка от корня вискера до точки соприкосновения с иглой наноманипулятора (Рис. 6), поскольку именно эта часть вискера подвергалась деформации. Еще один необходимый параметр деформации это перемещение  $\delta$  (Рис. 6). Далее, зная модуль Юнга и коэффициент Пуассона из справочных данных для массивных образцов CuO (соответственно,  $E=81.6$  ГПа и  $\nu=0.3$  [12]), можно найти распределение упругих напряжений в нановискере по его геометрическим размерам и перемещению  $\delta$  с помощью расчетов FEM. Поскольку форма сечения исследуемого вискера в данных экспериментах не может быть точно идентифицирована, был принят во внимание практический опыт исследования нановискеров CuO, имеющих прямоугольную (близкую к квадратной) или цилиндрическую форму сечения.



**Рис. 5.** Усталостные испытания нановискеров CuO: а) внешний вид нановискера до испытаний (показан стрелкой); б) внешний вид того же нановискера после 12 000 циклов.



Эстонского центра развития нанотехнологий (проект № EU29996), Европейских фондов регионального развития “TRIBOFILM” (проект № 3.2.1101.12-0028), “Nano-Cot” (проект № 3.2.1101.12-0010), проекта IUT2-25 и инновационного центра “Mesosystems: Theory and Applications” (проект № TK114).

### Список литературы

- [1] Г.В. Бережкова, *Нитевидные кристаллы* (Издательство «Наука», Москва, 1969).
- [2] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов // *Физика и техника полупроводников* **43(12)** (2009) 1585.
- [3] С.Р. Артемьев // *Вісник НТУ “ХПІ”* **56** (2013) 204.
- [4] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // *Progress in Materials Science* **60** (2014) 208.
- [5] В. Polyakov, L. M. Dorogin, S. Vlassov, I. Kink, A. E. Romanov, R. Lõhmus // *Micron* **43** (2012) 1140.
- [6] А.А. Викарчук, М.В. Дорогов // *Письма в ЖЭТФ* **97** (2013) 682.
- [7] А.А. Викарчук, И.С. Ясников, *Структурообразование в наночастицах и кристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов* (Изд-во Тольяттинского государственного университета, Тольятти, 2006).
- [8] А.А. Викарчук // *Вектор науки ТГУ* **1** (2009) 7.
- [9] А.А. Викарчук, М.В. Дорогов, О.А. Довженко // *Вектор науки ТГУ* **3** (2012) 15.
- [10] А.А. Викарчук, М.В. Дорогов, Е.Ю. Чернохаева, О.А. Довженко // *Наноинженерия* **4** (2013) 3.
- [11] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov // *Scripta Metallurgica* **23** (1989) 1443.
- [12] J.P. Watt, G.F. Davies, R.J. O'Connell // *Reviews of Geophysics and Space Physics* **14** (1976) 541.
- [13] E.A. Gulbransen, T.P. Copan, K.F. Andrew // *Journal of the Electrochemical Society* **108** (1961) 119.
- [14] S. Hoffmann, F. Östlund, J. Michler, H.J. Fan, M. Zacharias, S.H. Christiansen, C. Ballif // *Nanotechnology* **18** (2007) 205503.
- [15] E. Tan, Y. Zhu, T. Yu, L. Dai, C. Sow, V.C. Tan, C. Lim // *Applied Physics Letters* **90** (2007) 163112.
- [16] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, G. Zhou // *Acta Materialia* **59** (2011) 2491.

## NANOWHISKER OF COPPER OXIDE: FABRICATION TECHNIQUE, STRUCTURAL FEATURES AND MECHANICAL PROPERTIES

A.N. Abramova<sup>1\*</sup>, M.V. Dorogov<sup>1</sup>, S. Vlassov<sup>2</sup>, I. Kink<sup>2</sup>, L.M. Dorogin<sup>1,2</sup>,  
R. Lõhmus<sup>2</sup>, A.E. Romanov<sup>1,2,3,4</sup>, A.A. Vikarchuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Togliatti State University, Belorusskaya st., 14, 445667, Togliatti, Russia

<sup>2</sup>Institute of Physics, University of Tartu, Riia st., 142, 51014, Tartu, Estonia

<sup>3</sup>ITMO University, Kronverskiy pr., 49, 197101, St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup>Toffe Physical Technical Institute, RAS, Pjlytechnicheskaya st. 26, 194021, St. Petersburg, Russia

\*e-mail: ang-aan@yandex.ru

**Abstract.** The work presents the technique of fabrication of copper oxide CuO nanowhiskers, the results of study of heat treatment influence on CuO nanowhisker formation, the findings on the optimal annealing temperature for nanowhisker development, and the description of

nanowhisker properties. The results of the analysis of the bending strength of CuO nanowhiskers and a comparison with that of ZnO nanowhiskers are given.

### **Acknowledgements**

*This work was supported by Russian Ministry of Education and Science (program № 220, grant 14. B25.31.0011) and Estonian Nanotechnology Competence Centre (EU29996), ERDF “TRIBOFILM” 3.2.1101.12-0028, “IRGLASS” 3.2.1101.12-0027, “Nano-Com” 3.2.1101.12-0010, IUT2-25 project “Structure sensitive interaction mechanisms in functional materials at nanoscale” and Centre of Excellence “Mesosystems: Theory and Applications”, TK114.*

### **References**

- [1] G.V. Beregkova, *Whiskers* («Science», Moscow, 1969) (in Russian).
- [2] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // *Progress in Materials Science* **60** (2014) 208.
- [3] B. Polyakov, L. M. Dorogin, S. Vlassov, I. Kink, A. E. Romanov, R. Lõhmus // *Micron* **43** (2012) 1140.
- [4] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirilin, V.M. Ustinov // *Semiconductors* **43(12)** (2009) 1539.
- [5] S.P. Artemev // *Vesnik NTU “XIII”* **56** (2013) 204 (in Russian).
- [6] A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov // *JETP Letters* **97** (2013) 594.
- [7] A.A. Vikarchuk, I.S. Yasnikov, *Structure Formation in Nanoparticles and Crystals with Pentagonal Symmetry Produced during Electrocrystallization of Metals* (Togliatti State University, Togliatti, 2006) (in Russian).
- [8] A.A. Vikarchuk // *Vektor Nauki TGU* **1** (2009) 7 (in Russian).
- [9] A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov, O.A. Dovgenko // *Vektor Nauki TGU* **3** (2012) 15 (in Russian).
- [10] A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov, E.Y. Chernohaeva, O.A. Dovgenko // *Nanoengineering* **4** (2013) (in Russian).
- [11] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov // *Scripta Metallurgica* **23** (1989) 1443.
- [12] J.P. Watt, G.F. Davies, R.J. O'Connell // *Reviews of Geophysics and Space Physics* **14** (1976) 541.
- [13] E.A. Gulbransen, T.P. Copan, K.F. Andrew // *Journal of the Electrochemical Society* **108** (1961) 119.
- [14] S. Hoffmann, F. Östlund, J. Michler, H.J. Fan, M. Zacharias, S.H. Christiansen, C. Ballif // *Nanotechnology* **18** (2007) 205503.
- [15] E. Tan, Y. Zhu, T. Yu, L. Dai, C. Sow, V.C. Tan, C. Lim // *Applied Physics Letters* **90** (2007) 163112.
- [16] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, G. Zhou // *Acta Materialia* **59** (2011) 2491.