

05.6

Образование при отжиге дроплетов в нанопорошке Bi_2O_3 , полученном импульсным электронным испарением в вакууме

© С.Ю. Соковнин^{1,2}, В.Г. Ильвес¹¹ Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: sokovnin@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2021 г.

В окончательной редакции 7 мая 2021 г.

Принято к публикации 9 мая 2021 г.

Методом импульсного электронного испарения в вакууме получен мезопористый многофазный аморфно-кристаллический нанопорошок Bi_2O_3 с удельной поверхностью $23 \text{ m}^2/\text{g}$. Исследовано влияние термического отжига порошка ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) на воздухе. Обнаружено образование дроплетов размером $2\text{--}5 \text{ nm}$ на поверхности всех крупных наночастиц, составляющих каркас 3D-агломератов нанопорошка, вследствие экструзии жидкого висмута из объема при охлаждении.

Ключевые слова: нанопорошки, оксид висмута, дроплеты, испарение электронным пучком.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51322.18776

Оксид висмута представляет собой полупроводник, который обладает уникальными оптическими и электрическими свойствами и широко применяется в различных приложениях, в том числе в производстве катализаторов, твердых электролитов, микроэлектронике, фотокатализе и медицине, а также в качестве оптических покрытий. Синтез новых материалов в сильно неравновесных условиях может приводить к образованию различных метастабильных фаз, которые по своим функциональным свойствам могут значительно превосходить соответствующие равновесные фазы [1].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния ступенчатого термического отжига в воздушной атмосфере до температуры 300°C многофазного аморфно-кристаллического нанопорошка (НП) Bi_2O_3 , полученного методом испарения импульсным электронным пучком (ИЭП) в вакууме [2], на его морфологию. Мишень для испарения изготавливалась на ручном прессе (таблетка размером $40 \times 15 \text{ mm}$) из оксида висмута марки ЧДА (ГОСТ 10216–80) и далее отжигалась на воздухе (600°C). Расстояние между мишенью и стеклянными подложками для сбора НП составляло $10\text{--}15 \text{ cm}$. Испарение проводилось в режиме с энергией 1.8 J в импульсе длительностью $100 \mu\text{s}$ на частоте следования импульсов 50 Hz в течение времени до 45 min при давлении $\sim 4 \text{ Pa}$. Дальнейший отжиг исходного НП (образец *S0*) проводился в алундовых тиглях при температуре 200 и 300°C (далее образцы будут обозначаться как *S200* и *S300*). Время изотермической выдержки составляло 10 min , охлаждение производилось вместе с печью до температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Текстуальные свойства НП изучались методом Брюнера–Эммета–Теллера на термоаналитическом комплексе Micromeritics TriStar 3000 V6.03 A. Морфология и фазовый состав образцов изучались на просвечивающем электронном микроскопе

JEM-2100. Термический анализ образцов проводился на термоаналитическом комплексе STA 449 F3 в динамическом режиме при нагревании в атмосфере аргона со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Результаты текстурного анализа приведены в таблице, из которой видно, что удельная поверхность (УП) и объем пор исходного НП *S0* изменяются немонотонно с температурой отжига. Резкий рост УП образца *S200* был вызван испарением воды с развитой поверхности (аналогично [3]) и усилением дисперсности из-за кристаллизации аморфной фракции, на что также указывают уменьшение размера и увеличение объема пор. Наблюдаемое заметное уменьшение УП для образца *S300*, вероятно, связано со спеканием самых маленьких наночастиц (НЧ) при отжиге.

На рис. 1, *a* показаны агломераты из аморфно-кристаллических НЧ Bi_2O_3 неправильной формы (размером $\sim 3\text{--}10 \text{ nm}$), типичные для образца *S0*, которые имеют значительное морфологическое сходство с оксидами и фторидами, полученными ранее методом ИЭП [4]. Размытые дифракционные кольца и точечные рефлексы на электронограмме (вставка на рис. 1, *a*) подтверждают наличие аморфной составляющей. На рисунке видны НЧ гексагональной формы с совершенной огранкой ($\sim 8\text{--}20 \text{ nm}$). На рис. 1, *b* видны аморфные участки, содержащие отдельные кристаллические НЧ. На поверхности агломерата находятся НЧ, в кото-

Текстуальные свойства образцов

Образец	УП, m^2/g	Размер пор, nm	Объем пор, cm^3/g
Мишень	1.4	—	—
<i>S0</i>	13.2	32.5	0.107
<i>S200</i>	23.0	25.1	0.121
<i>S300</i>	10.0	31.4	0.069

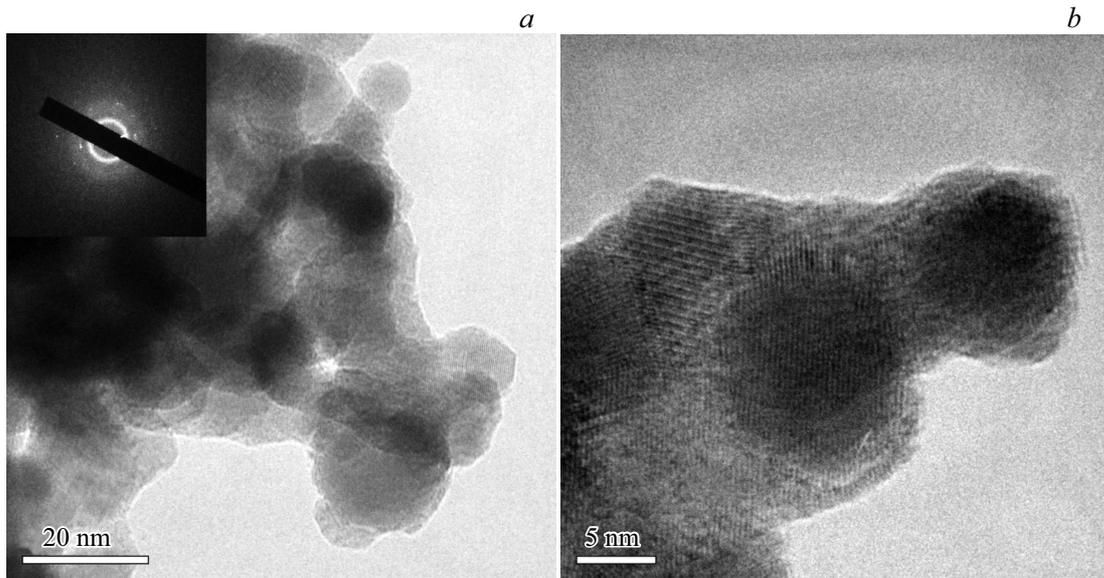


Рис. 1. Фотографии образца $S0$ в различном масштабе.

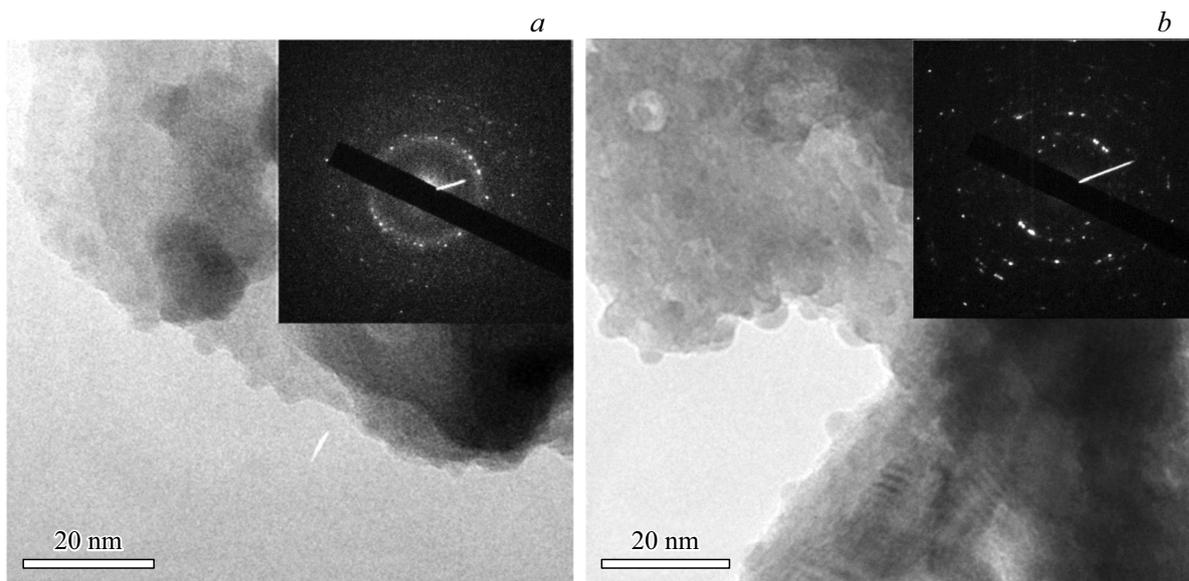


Рис. 2. Фотографии образцов $S200$ (a) и $S300$ (b).

рых просматриваются отдельные колонки атомов. Все это подтверждает многофазный состав образца $S0$. На рис. 1, b просматривается кубическая структура закаленной („замороженной“) в процессе роста сильнодефектной НЧ при ее кристаллизации на холодной стеклянной подложке.

Результаты микроскопического анализа отожженных образцов Bi_2O_3 показали (рис. 2), что кристалличность образцов $S200$ и $S300$ увеличилась по сравнению с кристалличностью образца $S0$. Это хорошо видно из электрограмм на вставках по уменьшению числа размытых дифракционных колец и росту точечных рефлексов для образца $S200$ и практически полному исчезновению раз-

мытых дифракционных колец для образца $S300$. Кроме того, поверхность НЧ (включая внутренние полости) у отожженных образцов оказалась покрытой квазисферическими аморфно-кристаллическими НЧ близкого размера ($\sim 2\text{--}5\text{ nm}$), которые могут рассматриваться как квантовые точки или дроплеты висмута [5]. Существенно, что по мере увеличения температуры отжига степень покрытия (число дроплетов) увеличивается. Фазовый переход, хорошо видимый на термограмме (рис. 3), значительно изменил морфологию НЧ. На образце $S300$ (рис. 2, b) хорошо виден пространственный каркас из крупных НЧ, декорированный множеством малых НЧ — дроплетов ($< 5\text{ nm}$), расположенных как на внешних, так

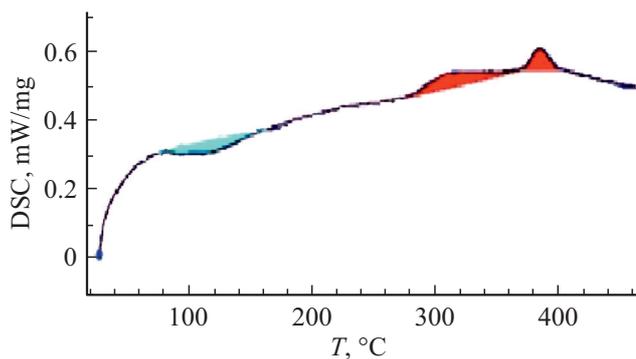


Рис. 3. Термограмма нагрева в аргоне образца S0.

и на внутренних поверхностях каркаса, в отличие от образца S200, на котором число дроблетов существенно меньше. Электронограмма на рис. 2, *b* также подтверждает кристаллическое строение образца S300.

На рис. 3 приведена термограмма нагрева в аргоне со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ образца S0. Диаграмма состояния Bi–O монотектического типа [6], поэтому взаимная растворимость компонентов системы Bi–Bi₂O₃ пренебрежимо мала как в жидком, так и в твердом состоянии. После первого эндотермического пика в диапазоне $80\text{--}160^{\circ}\text{C}$ (выделен заливкой на рис. 3), связанного с испарением адсорбированной в мезопорах и на поверхности НЧ воды, на кривой проявились два хорошо видимых экзотермических пика (также выделены заливкой на рис. 3). Экзотермический пик в диапазоне $280\text{--}370^{\circ}\text{C}$ был вызван кристаллизацией аморфных НЧ, образовавшихся в НП в вакууме при закалке НЧ на холодной поверхности стеклянной подложки.

Температура начала кристаллизации аморфной фракции (280°C) на несколько градусов выше, чем температура плавления объемного Bi (271.4°C), что может быть вызвано влиянием размерного фактора. Отсутствие предполагаемого пика от плавления металлических дроблетов Bi в образце S0 указывает либо на их малую концентрацию (рис. 1, *a*), либо на аморфное состояние, что наиболее вероятно. Далее при температуре около 375°C наблюдался второй экзотермический пик, энтальпия плавления которого была приблизительно в 2 раза меньше, чем энтальпия плавления первого экзотермического пика. Второй экзотермический пик, вероятно, был вызван полиморфным превращением НЧ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в фазу $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Можно предположить, что механизм образования дроблетов связан с аномальным, немонотонным изменением плотности висмута после его перехода в жидкое состояние. Известно, что объем висмута после плавления уменьшается вследствие увеличения его плотности [7], что создает предпосылки для экструзии жидкого висмута через оксидную оболочку в ядро-оболочечных структурах, составляющих каркас 3D-агломератов НП, при охлаждении ядро-оболочечной НЧ.

Оксидная оболочка имеет значительно более высокую температуру плавления, поэтому в процессе кристаллизации жидкого висмута, заключенного в оксидную оболочку, происходит разрыв оболочки вследствие увеличения его объема, экструзия и затвердевание жидкого висмута на поверхности НЧ. Естественно предположить, что прочность, толщина, пористость, сплошность также играют важную роль в процессе экструзии дроблетов на поверхность НЧ. Различные кристаллические дефекты в кластерах НЧ также способствуют усилению экструзии. Кристаллизация аморфной фракции происходит при температуре до 300°C , поэтому концентрация жидкого Bi в структуре образца S200 меньше, чем в образце S300, в котором в жидком состоянии находятся все дроблеты висмута без исключения. Поэтому при охлаждении образцов количество экструдированных на поверхность дроблетов больше в образце S300.

Таким образом, метод ИЭП позволяет получать многофазные НП высокой чистоты, которые с помощью простого отжига на воздухе при относительно низкой температуре могут трансформироваться в различные гетерофазные оксидные порошки, содержащие дроблеты Bi размером $2\text{--}5\text{ nm}$ на поверхности оксидных 3D-наноструктур. Порошки Bi–Bi₂O₃ имеют перспективу использования в наномедицине, фотокатализе и при создании новых наноструктур, не содержащих благородных металлов, с эффектом поверхностного плазмонного резонанса.

Благодарности

Авторы выражают признательность В.С. Гавико (ИФМ УрО РАН) за запись термограмм, А.М. Мурзакаеву и Т.М. Деминой (ИЭФ УрО РАН) за микроскопические и текстурные исследования.

Финансирование работы

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Чешского научного фонда в рамках научного проекта № 20-58-26002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Esposito, I.E. Castelli, Adv. Mater. Interfaces, **7**, 1902090 (2020). DOI: 10.1002/admi.201902090
- [2] S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, Ferroelectrics., **436**, 101 (2010). DOI: 10.1080/10584587.2012.730951
- [3] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, М.Г. Зуев, М.А. Уймин, M. Rähn, J. Kozlov, V. Sammelselg, ФТТ, **61** (11), 2216 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48433.480 [Пер. версия: 10.1134/S1063783419110179].

- [4] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, Рос. нанотехнологии, **6** (1-2), 128 (2011). [Пер. версия: 10.1134/S199507801101006X].
- [5] L. Kumari, J.H. Lin, Y.R. Ma, Nanotechnology, **18**, 295605 (2007). DOI: 10.1088/0957-4484/18/29/295605
- [6] D. Risold, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, H.L. Lukas, S.G. Fries, J. Phase Equilibria, **16**, 223 (1995). DOI: 10.1007/BF02667306
- [7] H. Geng, C. Sun, R. Wang, X.G. Qi, N. Zhang, Chin. Sci. Bull., **52**, 2031 (2007). DOI: 10.1007/s11434-007-0309-7