OPMMEHEHNE WMDYAbCHOFO BAEKTPOHHOFO DYYKA Aag fidayyehng hahoropowkob hekotopbix okcwaob metaaaob

C.H. COKOBHNH B.L. NABBEC С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металов



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ

С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2012

УДК 123.456 541.182.3 ББК 34.39 С59

Ответственный редактор д.ф.-м.н. С.П. Никулин

Рецензенты: д.ф.-м.н. М.В. Медведев, д.ф.-м.н. А.И. Пушкарев

С59 Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г.

Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2011. – 318 с.

ISBN 978-5-7691-2298-9

Описаны принципы создания и конструкции установок для получения нанопорошков методом испарения импульсным электронным пучком в газе низкого давления, а также результаты получения и исследования свойств нанопорошков некоторых оксидов металлов.

Созданные установки позволяют изготавливать нанопорошки оксидов с высокой удельной поверхностью (до 338 м²/г) при производительности до 12 г/ч и удельных затратах энергии ~112 кВт·ч/г (около 5 энергий сублимации). Во всех порошках присутствуют мелкокристаллическая и крупнокристаллическая фракции, различающиеся размером, а также аморфная компонента. Образование аморфной компоненты в большинстве нанопорошков, изготовленных с использованием методов электронного испарения импульсным или непрерывным пучком, является их характерной особенностью, что делает методы электронного испарения получения и изучения свойств нанопорошков во взаимосвязи с их аморфным состоянием.

Порошки имеют фрактальное строение, состоят из агрегатов размером от десятков до нескольких сотен нанометров, образованных кристаллическими наночастицами размером около 3–5 нм, с очень узким распределением частиц по размеру. Порошки имеют высокую дефектность структуры, что отразилось на их магнитных свойствах.

Книга может быть использована в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов физических специальностей, в том числе по курсу «Физические установки» и справочника при курсовом и дипломном проектировании для направления 14030 – «Ядерные физика и технологии», специальностей 140306 – «Электроника и автоматика» и 330300 «Радиационная безопасность человека и окружающей среды». Содержит обширный фактический материал.

Библиогр. 198 назв. Ил. 87. Табл. 37.

*		УДК 123.456 541.182.3 ББК 34.39



 © Институт электрофизики УрО РАН, 2012 г.
 © РИО УрО РАН, 2012 г.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

AAC	_	атомно-абсорбционная спектроскопия
BAX	_	вольт-ампериая характеристика
БЭТ		зизние удельной поверуности методом
DJI	_	Брунауора Эмлета Теллера
ЪЭ		врунаузра-Эммста-теллера
	_	вторичные электроны
	_	Газодинамическое окно
	_	границы зерен
пд	_	газ низкого давления
	_	дифференциальный термический анализ
HCK (DSC)	_	дифференциально-сканирующая калориметрия
ИЭП	_	импульсныи электронныи пучок
ИКЛ	_	импульсная катодолюминесценция
ИСП (ICP)	_	эмиссионныи спектральный анализ
		с индуктивно-связанной плазмой
KJI	—	катодолюминесценция
КΦМ	—	ферромагнетизм при комнатной температуре
кпд	—	коэффициент полезного действия
KKΦ	—	крупнокристаллическая фаза
MC	—	масс-спектрометрия
МКΦ	_	мелкокристаллическая фаза
HK	_	нанокристаллы
HM	_	наноматериалы
HC	_	наноструктуры
НЧ	_	наночастица
НЭП	_	наносекундный электронный пучок
OKP	_	область когерентного рассеивания
ПЭМ (ТЭМ)) —	просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМ ВР		
(HRTEM)	_	просвечивающая электронная микроскопия
· · · · ·		высокого разрешения
РЗМ	_	редкоземельные металлы
РЛ	_	рентгенолюминесценция
РМП	_	разбавленный магнитный полупроволник
ΡΦΑ	_	рентгенофазовый анализ
PXP	_	ралиационно-химическая реакция
		L hearden

 рентгенофазовый энергодисперсионный анализ
 растровая электронная микроскопия
 рентгеноконтрастные средства
- самораспространяющийся высокотемпературный
синтез
 сканирующая электронная микроскопия
 синхронный термический анализ
– термогравиметрия
 удельная поверхность
 энергодисперсионная спектроскопия
– электронная пушка
 электронно-лучевая трубка
– эмиссионная система
 метод получения НП химическим паровым
осаждением
– метод получения НП импульсным лазерным

испарением

введение

Ключевое место в развитии современного материаловедения занимают наноматериалы и нанотехнологии. Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям все еще находится в стадии становления. Существует несколько подходов к определению наноматериалов [1]. Основной подход связан с геометрическими размерами структуры наноматериалов.

Наноматериалы – материалы, состоящие из структурных элементов, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками [2].

Нанотехнология – междисциплинарная область науки и техники, занимающаяся изучением свойств объектов и разработкой устройств со структурными элементами размерами в несколько десятков нанометров [3].

Наносистема – совокупность тел или частиц, которые взаимодействуют как между собой, так и с другими телами, в том числе из внешней среды посредством обмена веществом и массой, при этом характерный размер такой системы, по крайней мере по одному из измерений, лежит в нанодиапазоне [4].

Основная задача нанотехнологий – создание низкоразмерных систем с размерами структурных элементов от долей до нескольких десятков нанометров. Процессы, в результате которых происходит формирование наноструктур, – кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур [3].

Обособленные наночастицы рассматривают как промежуточные образования между атомами и твердыми телами. Наночастицы и наносистемы обладают многими особенностями физико-химических свойств по сравнению с твердыми телами. С уменьшением размера частиц понятие фазы становится менее выраженным: границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфными и кристаллическими состояниями определяются трудно и обычные физико-химические представления, включающие понятия «состав-свойства», «структура-функция» дополняются понятиями «размер» и «самоорганизация» [3]. Необычные свойства наносистем определяются двумя факторами – изменением термодинамического состояния систем по сравнению с классическим и появлением квантово-размерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов.

Исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц – активная термодинамическая переменная, которая в совокупности с другими переменными определяет термодинамическое состояние системы и ее реакционную способность. Наноразмерные частицы имеют высокую величину поверхности раздела, следствием чего является высокая реакционная способность. При соизмеримом количестве вещества на поверхности и в объеме наночастицы, роль поверхности, как более активной составляющей существенно возрастает.

Характерной особенностью наноматериалов является проявление размерного эффекта [3]. Г. Гляйтер определил размерный эффект, как поведение материала, наблюдаемого в случае совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины волны, характеризующей явление (длина свободного пробега электронов и фотонов, размер магнитных доменов, критический радиус дислокационной петли и др.) [7].

Многие фундаментальные свойства вещества (температура плавления, остаточный магнетизм, ширина запрещенной зоны в полупроводниках) в значительной степени определяются размерами кристаллов в нанометровом диапазоне. Ряд других свойств твердых тел (диаметр экситона в полупроводниках, расстояние между стенками доменов в магнитных материалах и др.) связан с характерным размером кристаллитов, что открывает возможности по созданию новых материалов, свойства которых можно изменять не путем изменения химического состава компонентов, а в результате регулирования их размера и формы.

С уменьшением размеров наночастиц концентрация вакансий в наночастицах увеличивается, при этом одновременно происходит снижение температур полиморфных превращений и параметров решеток, возрастает сжимаемость и растворимость [3]. Надежно установлено, что у свободных наночастиц металлов со снижением их размера происходит снижение температуры плавления [3]. Размерная зависимость также отражается и на диаграммах состояния с участием наночастиц, что проявляется в снижении температур фазовых превращений, в частности на значениях эвтектической и монотектической температур в бинарных [3] и многокомпонентных системах [5]. Теоретические расчеты не дают однозначного ответа на вопрос, как меняется период кристаллической решетки в наноматериале в зависимости от размера наночастиц, возможно как уменьшение, так и увеличение периода решетки. Например, параметр решетки у оксида церия увеличивается с уменьшением размеров наночастиц, что показано в ряде работ [6].

Одним из направлений нанотехнологий является получение нанопорошков. Нанопорошки, по широко используемой в настоящее время классификации наноматериалов, относятся к нульмерным (0D) – системам [8], у которых ограничение волновых функций происходит во всех трех направлениях.

Основной особенностью наночастиц порошков, независимо от метода их получения, является их стремление к объединению в агрегаты и агломераты [1].

В проекте Национального стандарта РФ (Нанотехнологии. Термины и определения) [4] в списке основных понятий, которые необходимо применять во всех видах документации и литературы в области нанотехнологии и наноиндустрии, первыми идут термины – «агрегат» и «агломерат» в нанотехнологии.

Согласно [4], агломерат – обособленная группа частиц, связанная между собой слабо, например за счет сил Ван-дер-Ваальса или капиллярных сил, которые при внешнем воздействии (например ультразвуком) могут быть легко разрушены, а агрегат – обособленная группа частиц, связанная более сильно, чем агломерат, например за счет металлической связи, сплавления или спекания.

Считается, что связь отдельных наночастиц (кристаллитов) в агрегатах прочнее и межкристаллитная пористость меньше, чем в агломератах, поэтому при компактировании агрегированного нанопорошка путем спекания, в целях получения материала требуемой плотности, приходится увеличивать температуру спекания или давление тем выше, чем больше крупных объединений присутствует в порошке [9]. Поэтому, для получения керамических изделий с требуемой пористостью, стремятся использовать дезагрегированные нанопорошки.

В различных методах получения нанопорошков применяют всевозможные меры для исключения или снижения степени

образования объединений наночастиц. Для чего используют регулирование температуры образования наночастиц, капсулирование за счет создания оболочек на их поверхности, исключают воду на некоторых стадиях химического синтеза и т. д. Тем не менее, проблема агрегирования и агломерирования наночастиц остается основной при получении из них компактных материалов.

Однако агломерированные порошки могут с успехом применяться в ряде других областей, например в катализе, где степень агломерации зачастую никак не отражается на его каталитической активности [9]. Поэтому у таких порошков есть своя ниша для использования в практических целях.

Стремление получать нанопорошки с требуемыми характеристиками приводит к неизбежному увеличению методов их получения. На настоящий момент число методов получения наночастиц и их разновидностей далеко перешагнуло за сотню. Условно методы делятся на физические и химические, однако большая часть методов сочетает в себе оба подхода.

Целью настоящей работы являлась разработка нового метода получения наночастиц оксидов металлов, основанного на процессе испарение-конденсация с использованием импульсного электронного пучка и оценка его возможностей и перспектив применения в современных нанотехнологиях. В работе также приведены результаты отдельных исследований характеристик нанопорошков, полученных с использованием разработанного метода.

Все работы, кроме оговоренных особо, выполнены в ИЭФ УрО РАН. Параграф 1.2 написан на основе работ Ю.А. Котова, п. 1.3 – Ю.А. Котова и В.В. Осипова, в написании п. 3.8. принимал участие А.С. Каменецких. Глава 4 написана на основе отчета Е.И. Азаркевича, а в написании главы 9 принимал участие М.Е. Балезин.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю признательность ныне покойному **члену-корреспонденту РАН Ю.А. Котову** за инициирование работы, многолетнее научное руководство, полезные обсуждения и советы, без которых ее выполнение было бы невозможно. Также авторы выражают большую благодарность всем сотрудникам, внесшим свой вклад в подготовку этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учеб. пособие. М., 2007. 125 с.
- 2. Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н. Наноматериалы и нанотехнологии. Учеб. пособие. Красноярск: СФУ, 2007. 103 с.
- 3. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П. Основы нанотехнологий и наноматериалов.Учеб. пособие. Харьков, 2009. 69 с.
- Национальный стандарт Российской Федерации. ГОСТ Р (проект, первая редакция). Нанотехнологии. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2009. 34 с.
- 5. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие. М.: Изд. центр Академия, 2005. 192 с.
- Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // Cryst. Eng. Comm., 2010. Vol. 12. P. 3531–3533.
- Gleiter H. Nanostructured materials:basic consepts and microstructure // Acta Mater., 2000. Vol. 48. P. 1–29.
- 8. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии, 2007. Т. 76, № 5. С. 474–500.
- 9. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.

Глава 1 ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НП

Формирование наноструктур проводят с использованием следующих основных процессов: кристаллизации, рекристаллизации, полной или частичной кристаллизации аморфных структур, интенсивной пластической деформации, высоких механических нагрузок, фазовых превращений. Выбор метода получения HM зависит от области их применения и желаемого набора свойств конечного продукта. В зависимости от способа получения основные характеристики HM (удельная поверхность, форма и распределение частиц по размеру, содержание примесей и др.) могут изменяться в широких пределах.

Разнообразные методы получения НП подробно описаны в литературе [1–6] и по типу процесса их можно классифицировать на физические и химические. Однако такое разделение весьма условно. Химические реакции играют большую роль при испарении в среде реакционных газов, в то же время многие химические методы основаны на физических явлениях.

При использовании физических методов, особенно конденсационных, можно управлять размером, составом, формой НЧ и придавать им более неравновесное состояние, однако химические методы получения НП, как правило, производительнее [1].

Большое количество методов, применяемых для получения НП оксидов металлов, основано на использовании процесса испарения материала нужного химического состава и конденсации его паров в атмосфере буферного газа, приводящей к образованию НЧ (см. схему) [5]. Газофазный синтез наиболее универсален, так как позволяет производить быструю замену материала испаряемой мишени и, в ряде случаев, буферного газа. Таким образом можно получать НП с требуемыми свойствами, наиболее важные из которых высокая чистота, слабая агломерация, малый средний размер НЧ и узкое распределение частиц по размеру. Для испарения материала применяются различные физичес-



Основные методы получения нанопорошков [7]

кие методы подвода энергии: электрический взрыв проволочек, лазерное испарение и испарение электронным пучком, плазмой.

При конденсации паров различают гомогенное и гетерогенное образование зародышей (кластеров). При гомогенном процессе зародыш возникает флуктуационно и критический радиус его образования определяется по формуле [1]:

$$r_{\rm kp} = 2\Omega\sigma/\Delta\mu, \tag{1.1}$$

где Ω – молекулярный объем; σ – поверхностная энергия; $\Delta \mu$ – изменение химического потенциала при образовании зародыша конденсацией из пара.

Гетерогенное зародышеобразование проводят при испарении в нейтральных средах и введением в пространство испарения посторонних поверхностей. Потенциальный барьер образования зародыша при гетерогенном процессе намного ниже, чем при гомогенном. Существуют два необходимых и достаточных условия образования НЧ конденсационным методом – большое пересыщение паров и присутствие молекул нейтрального газа. Рассеивание буферным газом теплоты, выделяющейся при конденсации паров, за счет диффузии и конвективных потоков придает процессу конденсации необратимый характер.

Метод конденсации пара в атмосфере инертного газа низкого давления считается одним из простых способов получения нанокристаллических (НК) порошков простых и сложных веществ, где, в отличие от испарения в вакууме, атомы испаренного материала быстро теряют свою кинетическую энергию и образуют НЧ [8].

НЧ соединений металлов (оксидов, карбидов, нитридов и др.) получают испарением в атмосфере соответствующего реакционного газа (кислорода, углерода, азота и др.), т. е. используется химическое взаимодействие паров и реакционного газа.

Установки, использующие принцип конденсации–испарения, различаются способами ввода испаряемого материала и энергии для испарения, а также рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора.

Основные закономерности метода испарения и конденсации НЧ следующие [9]:

1. Зона конденсации, в которой происходит образование НЧ, имеет определенные границы, зависящие от давления окружающей атмосферы и давления пара испаряемого материала.

2. Повышение давления газа в зоне конденсации приводит к увеличению среднего размера НЧ, а предельный размер частиц достигается при давлении свыше 2500 Па.

3. Использование более плотного инертного газа приводит к увеличению размера НЧ и сопровождается ростом частиц в несколько раз.

4. Конденсация может происходить в объеме и на поверхности реакционной камеры, поэтому чаще всего объемные конденсаты имеют сферическую форму, а поверхностные конденсаты – огранку, т. е. более совершенную кристаллическую структуру.

5. Форма НЧ зависит от состава газовой фазы, температуры и расположения подложки, т. е. от градиента температуры мишень-подложка [10].

Методом испарения и конденсации получены аморфные и кристаллические оксидные НП со средним размером частиц от 5 до 100 нм [5].

Основным достоинством газофазного метода является простота получения химически чистых НП, за исключением электродугового способа испарения, где НП загрязняется продуктами эрозии электродов.

Таким образом, методы испарени–конденсации позволяют получать частицы размером до нескольких нанометров, но длительность процессов получения и соответственно стоимость НП довольно большие.

Среди методов, основанных на процессе испарения и конденсации, наиболее производительны электрический взрыв проводников (ЭВП), лазерное испарение и испарение электронным пучком. Рассмотрим эти методы более подробно.

1.2. ЭВП-МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НП

Явление электрического взрыва проводников (ЭВП) известно более 200 лет (первая работа выполнена в 1774 г. Нэйрном (Nairne)) и состоит в следующем [11]. Когда импульс тока высокой плотности (10^4-10^6 А/мм²), обычно получаемый при разряде батареи конденсаторов, переходит через проволоку, наблюдается взрывное разрушение металла, сопровождаемое яркой вспышкой света, ударной волной, диспергированием металла и быстрым расширением смеси кипящих капель металла и пара в окружающую среду (рис. 1.1, *a*). В зависимости от условий взрыва после конденсации образуются частицы с характерным размером от десятков микрометров до нескольких нанометров (рис. 1.1, *б*, *в*).

При ЭВП происходит одновременно несколько разнообразных процессов, которые нелинейно зависят от исходных параметров как контура, так и проводников (материала, диаметра, длины, количества), что существенно затрудняет исследование этого процесса.

Для получения ЭВП требуются источник заданного напряжения, конденсатор, коммутатор, соединительные шины и сама





 $t \approx 10 \text{ MC}$



Рис. 1.1. Ударная волна и расширение продуктов взрыва медной проволоки диаметром D = 0,1 мм, при перегреве K = 1,7 (*a*), микронные частицы нержавеющей стали (δ) и FeAl-наночастицы (*b*)

взрываемая проволока (рис. 1.2, *a*), обычно диаметр проволоки в пределах 10–500 мкм. Собственное активное сопротивление контура должно быть пренебрежимо малым по сравнению с сопротивлением ЭВП перед взрывом.

Последовательность событий при ЭВП следующая. Когда ключ K замыкается (рис. 1.2, a), заряженный конденсатор C разряжается на ЭВП в цепи с индуктивностью L. При протекании тока проволока нагревается и падение напряжения на ней растет (рис. 1.2, δ –a). К моменту t_1 проволока плавится (скачок напряжения в осциллограмме), затем она нагревается в жидком состоянии до момента t_2 (см. рис. 1.2, δ , b), когда ее сопротивление начинает возрастать до t_3 и она теряет металлическую проводимость. Сопротивление ЭВП становится на несколько порядков



выше и ток в цепи обрывается. Возникший при этом импульс напряжения на цепи L может в несколько раз превышать зарядное напряжение конденсатора – это и есть электрический взрыв, разрушение проволоки и разлет продуктов взрыва в окружающую среду. Затем наступает пауза тока, t_3 - t_4 , когда промежуток с продуктами взрыва выдерживает оставшееся на конденсаторе напряжение U_p . В момент t_4 этот промежуток «пробивается» (падает давление паров продуктов взрыва) и начинается дуговой разряд через продукты взрыва.

В зависимости от начальных условий (U_0 , L, проводников – их материала, диаметра, длины, количества) процесс ЭВП протекает по-разному [12], и можно наблюдать осциллограммы, в которых отдельные стадии отсутствуют – согласованный взрыв (см. рис. 1.2, ϵ) или сливаются друг с другом – взрыв без паузы тока (см. рис. 1.2, ϵ).

При постоянных параметрах увеличение длины проводников *l* приводит к увеличению паузы тока, а уменьшение – к шунтированию газовым разрядом. Чем выше возникающее перенапряжение при обрыве тока, тем больше должна быть его длина провода (~1 MB/м). Длина проводника при нулевой паузе тока называется критической *l*_к.

Возможность получения порошков методом ЭВП впервые была показана Абрамсом в 1946 г. и затем многие исследовали

данный метод. Эти пионерные работы показали, что ЭВП можно получать порошки всех металлов и различных химических соединений благодаря взаимодействию продуктов взрыва с окружающей средой. Последующие исследования посвящались поиску более строгих соотношений между условиями взрыва и размером получаемых частиц. Было установлено, что энергия ЕНЭ W_0 расходуется наиболее эффективно при «согласованном» взрыве. Подходы к расчету, разработанные группой Ю.А. Котова [11], в данном случае несколько отличаются от расчетов ЭВП для прерывателей. Так, энергия, введенная в проволоку в течение первого импульса тока (до паузы тока) определяется соотношением

$$W_{\rm m} = (h_b W_0 S^2 Z)^{0.5},\tag{1.2}$$

где $W_0 = CU_0^2/2$, Дж; C – емкость, мк Φ ; U_0 , кВ; $S = \pi D^2/4$ – площадь сечения проволоки, мм²; D – ее диаметр, мм; $Z = (L/C)^{0.5}$ – импеданс цепи, Ом;

$$h_b = \left(\int_0^t i(t)^2 dt \right) / S^2, \qquad (1.3)$$

имеет размерность $A^2 \cdot c/mM^4$ и означает удельное «действие» до взрыва или термическую стойкость нагреваемого металла к импульсу тока; ток *i* берется до момента t_3 (см. рис. 1.2, *в*). Термин «действие» основан на внешнем сходстве обозначаемой им величины с действием в механике. Энергия, рассеянная в проволоке за время t,

$$W(t) = \int_{0}^{t} i^{2} r dt, \qquad (1.4)$$

где *r* – мгновенное значение сопротивления проводника. При нагреве проволоки при постоянном давлении и при отсутствии механической работы и потерь энергии справедливо соотношение

$$dW = i^2 \cdot r dr = f(r) dr. \tag{1.5}$$

Другими словами, сопротивление проволоки зависит только от величины энергии, введенной в течение процессов нагрева, плавления и испарения. для некоторых металлов [11]

Металл	<i>W_s</i> , Дж/мм ³ (Дж/г)	Энергия окисления W _{ax} , Дж/г	$W_{\rm ox}/W_s$	<i>hb</i> *·10 ⁻⁵ , А ² ·с/мм ⁴
Cu	47,8 (5353)	2551 – CuO 1364 – Cu ₂ O	0,48 0,25	2,107
Al	33 (11 550)	$30\ 685 - \gamma - \tilde{Al}_2O_3$	2,6	1,09
Ag	27,7	• 2 5	,	1,04
Au	37,7			0,523
Ni	53,9 (6056)	4000 – NiO	0,66	0,732
Fe	54 (7480)	$7390 - Fe_2O_3$	1,05	0,506
		$6680 - Fe_{3}O_{4}$	0,89	
W	92,2 (4786)	4576 – WO3	0,956	0,8
Pt	58,5	5	,	0,945
	7-			

*Величины определены при $i \approx 10^5$ А/мм², когда ток достигал максимума.

Удельные энергии сублимации, окисления и действие

Решение относительно *г*:

$$r = r\left(\int i^2 r dt\right),\tag{1.6}$$

т. е. сопротивление проволоки есть явная функция «действия». Величины h_b некоторых металлов даны в табл. 1.1.

Одним из условий согласованного взрыва является равенство запасенной и введенной в ЭВП энергии: $W_0 = h_b S^2 Z$ (в случае пренебрежения потерями в цепи). Из этого соотношения следует, что при пропорциональном изменении площади сечения проволоки и U_0 взрыв остается «согласованным», что и наблюдалось экспериментально.

В общем случае характерный размер частиц зависит не от введенной энергии, а от перегрева K_n материала проволоки, т. е. отношения W_n и некоторой характерной энергии материала – удельной энергии сублимации W_s (см. табл. 1.1):

$$K_{\rm m} = W/W_s Sl = (h_b W_0 Z)^{0.5} / W_s l.$$
(1.7)

Это равенство дает величину $l = l_{\kappa}$ при $K_{\pi} = 1$ (l_{κ} – длина проволоки для согласованного режима при $K_{\pi} = 1$). Из этого условия также видно, что если U_0^2 и l изменяются пропорционально, то перегрев будет постоянным в области $l > l_{\kappa}$. Величина K_{π} уменьшается обратно пропорционально длине проволоки, но взрыв остается согласованным, что и наблюдалось экспериментально. Заме-



Рис. 1.3. Зависимость удельной поверхности медных (1, 2) и алюминиевых (3-5) порошков от перегрева для разных диаметров проволоки. *D*, мм: I = 0.43, 2 = 0.2Си, 3 = 0.76, 4 = 0.45, 5 = 0.16Аl; Аг, 10⁵ МПа

нив W_0 на $W_0 = hS^2Z$, получим другое выражение для расчета критической длины:

$$l_{\rm K} = h_b SZ/W_{\rm s}.$$
 (1.8)

При конструировании электрических цепей с ЭВП надо знать амплитуду получаемого тока. Через удельное действие

$$I_{\rm M} = 0.75 I_0 (h_b S^2 Z/W_0)^{0.25}, \tag{1.9}$$

где $I_0 = U_0/Z$ – амплитуда тока короткого замыкания в той же цепи. Таким образом, если известны параметры цепи L, C и действие h_b , то можно выбрать U_0 , сечение проволоки и ее длину для обеспечения требуемого перегрева металла.

Исследование зависимости удельной поверхности S_s порошков металлов от перегрева показало, что она возрастает линейно с увеличением K_n . При равных перегревах S_s тем меньше, чем больше диаметр проволоки и выше давление окружающего газа (рис. 1.3).

Уменьшению диаметра частиц препятствуют высокая концентрация паров и присутствие жидких частиц – готовых центров конденсации, а также высокая концентрация ионов при $K_n \ge 1$, которые являются центрами нуклеации. Поэтому конденсация идет с максимальной скоростью уже в самом начале процесса расширения, когда пересыщение паров максимальное. Выделяющаяся при конденсации энергия немного снижает ее скорость, однако продолжает действовать на имеющиеся частицы, кроме того происходит и коалесценция (объединение) жидких частиц. Хотя частицы с размером ~5 нм всегда имеются в получаемом порошке, характерный размер $d_{БЭТ}$ составляет 80–100 нм даже при K = 2 из-за указанных процессов при давлении газа ~10⁵ Па (рис. 1.4).



Рис. 1.4. Фотография и распределение частиц Al по размерам при взрыве проволоки с *D* = 0,4 мм при *K* = 2. Число измеренных частиц *N* = 1611

Заметим, что нестабильности и концевые эффекты приводят к неоднородностям взрыва по длине проволоки, поэтому даже при K > 1 порошок содержит частицы, образовавшиеся из жидкой фазы, а распределение частиц, соответственно, имеет положительную асимметрию в область микронных размеров. Учитывая, что частицы, полученные ЭВП-методом, всегда имеют относительно гладкую поверхность и сферическую форму, наиболее объективной характеристикой для сравнения таких порошков является диаметр $d_{БЭТ}$, определенный измерением УП-порошка:

$$d_{\rm E\Im T} = 6/S_s \gamma, \tag{1.10}$$

где $d_{\rm E\Theta}$ дано в мкм; S_s – в м²/г; γ – плотность материала частиц, г/см³.

Изготовление порошков схематически показано на рис. 1.5. Перед работой установка вакуумируется и заполняется нейтральным газом (наиболее часто аргоном) при требуемом давлении. Проволока сматывается с катушки и подается в герметичную взрывную камеру. Когда проволока достигает высоковольтного электрода, измеритель ее длины генерирует сигнал на запуск генератора поджигающих импульсов. Этот генератор выдает сигнал на запуск разрядника, который срабатывает. Заряженная батарея разряжается при этом на отрезок проволоки в камере и взрывает ее. Рабочий газ нагнетается вентилятором и переносит частицы в устройства сепарации и улавливания НП, а очищенный газ возвращается во взрывную камеру. Для дальней-



Рис. 1.5. Функциональная схема установки ЭВП [11]

шего хранения металлические НП консервируются нейтральным газом, жидкими консервантами или пассивируются.

Получению металлических НП с $d_{\rm БЭT} < 50$ нм препятствует необходимость использования проволоки с D < 0,3 мм, которая достаточно дорога и имеет малую механическую прочность для обеспечения непрерывной подачи. Выход НП с $d_{\rm БЭT} = 50-100$ нм для разных металлов составляет 50–200 г/ч при энергопотреблении 50–25 кВт·ч/кг. Однако при выходе, превышающем 100 г/ч, возникают проблемы сильной агломерации НЧ из-за высокой концентрации в потоке газа и снижения скорости закалки.

Взрывая проволоку из сплава, можно приготовить частицы из него, а взрывая одновременно проволоки из разных металлов можно получать смеси частиц этих металлов или их химические соединения, составы которых можно изменять в широких пределах. Когда Al и Fe проволоки взрывались одновременно, концентрация метастабильного γ-Fe изменялась до 60 мас.% от общего количества железа в порошке, кроме того, можно было получать и до 50 мас.% AlFe, изменяя условия взрыва.

Исследования показали, что в неравновесных условиях ЭВП структура получаемых частиц несовершенна и включает различ-

ные дефекты (двойники, дислокации и негомогенность состава). Кроме того, в частицах фиксируются метастабильные фазы при нормальной температуре, такие как γ-Fe и β-W.

Исследование ЭВП в разных атмосферах показало, что при этом образуются различные химические соединения: иодиды, карбиды и сульфиды Al и Mg, нитриды Mg, Ti, Zr, Ta, Zn и Al [11], фториды Al, Zr, Ag и Pt. Все исследователи отмечали, что взрыв активных металлов в воздухе приводит к образованию оксидов. Последующими исследованиями были установлены зависимость удельной поверхности порошков Al₂O₃ и степень окисления Al от концентрации O₂ в смеси с аргоном, перегрева металла, давления и концентрации O₂ в смеси с N₂.

Установлено, что при $K_{\rm n} \ge 1$ в воздухе и концентрации $O_2 \ge 20$ об.% в смеси с инертным газом степень окисления достигает 100%, а S_s порошка в 2–2,5 раза выше, чем у металлических порошков, полученных при тех же условиях взрыва в аргоне (рис. 1.6). Было предположено, что частицы оксидов активных металлов, таких как Al, Ti, Zr, Fe и др. (см. табл. 1.1), у которых энергия окисления W_{0x} выше или близка к энергии их сублимации, частично образуются за счет энергии окисления, которая и испаряет образовавшиеся ранее металлические частицы.

Так как продукты взрыва расширяются в виде цилиндра, плотность поверхностных слоев которого намного выше окружающего рабочего газа, то окисление идет только на поверхности этого цилиндра, а внутри его образуются металлические частицы. При конденсации плотность цилиндра продуктов падает и кислород проникает внутрь, вызывая окисление и испарение металлических частиц. Поскольку расширение продолжается, конденсация оксидных частиц происходит при более низких концентрациях паров, кроме того, температура плавления оксидов выше, чем у металлов. По этим причинам частицы оксидов имеют меньший размер, чем металлические, полученные при прочих равных условиях взрыва (рис. 1.6).

Итак, ЭВП из активных металлов, $W_{0x} \ge W_s$, позволяет получать порошки соответствующих оксидов с S_s в несколько раз выше, чем у металлических порошков при тех же самых перегреве, диаметре проволоки и давлении газа [11]. Дополнительно S_s можно увеличить (для достаточно активных металлов – Al, Ti, Zr, Mg и Fe), используя режим горения разлетающихся капель металла в условиях, когда введенная в металл энергия незначительно выше энергии, соответствующей началу кипения. Уста-



Рис. 1.6. Удельная поверхность алюминиевых и Al₂O₃ порошков в функции перегрева. Диаметр проволоки, мм: *1*, *4* – 0,76, *2*, *5* – 0,45, *3*, *6* – 0,16 (*I*–3 – Ar, 105 МПа; *4*–6 – Al₂O₃ при взрыве проволоки в воздухе при *P* = 10⁵ Па)

новлено, что при этом проволока разрушается на частицы микронных размеров, которые разлетаются в окружающий газ с кислородом, горят и вокруг каждой из них образуются наночастицы оксида. Так как концентрация паров при этом

уменьшается, удельная поверхность возрастает до $80-100 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует $d_{\text{БЭТ}} = 15-20$ нм (рис. 1.7, 6 < 1). При этом производительность сохраняется, удельный расход энергии снижается (K = 0,4-0,5), но возрастает расход материала, поскольку появляются и крупные частицы.

Частицы оксидов обладают сферической формой (см. рис. 1.7) с относительно гладкой поверхностью, кроме NiO, у которого форма частиц преимущественно кубическая. Порошки оксидов имеют различный фазовый состав. Al_2O_3 всегда содержит γ - и б-фазы, соотношение которых меняется от условий взрыва. ZrO_2 включает до 70 мас.% достаточно стабильной тетрагональной фазы. Порошки оксидов слабо агломерированы, имеют низкую насыпную плотность и содержат до 7 мас.% сорбированных газов и влаги, которые удаляются в основном при нагреве порошка до ~300 °C. Порошки сохраняют свой состав и другие характеристики при хранении в лабораторных условиях в течение нескольких лет.

Итак, ЭВП позволяет приготовить нанопорошки многих металлов, сплавов, смесей металлов и химических соединений. Хотя эти порошки имеют относительно широкое распределение частиц по размерам, они позволяют решать ряд вопросов в производстве наноматериалов с улучшенными характеристиками. ЭВП-методом можно получать чистые НП с хорошей производительностью и малыми затратами энергии без загрязнения окружающей среды. Серьезное ограничение ЭВП-метода состоит в том, что не все материалы имеются в виде проволоки, а также невозможно использование непроводящих материалов.

Для изготовления нанопорошков в НИИ высоких напряжений при ТПУ (г. Томск) создана установка УДП-150 производи-



Рис. 1.7. Частицы Al₂O₃



Рис. 1.8. Установка для получения НП методом ЭВП

тельностью до 100 г/ч [13]. Подобные установки выпускаются в Институте электрофизики УрО РАН [14] (рис. 1.8).

1.3. ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НП

Для получения НП путем испарения мишени используется излучение различных типов лазеров, но наибольшее применение нашли CO₂-лазер [1] и волоконные лазеры [15].

При использовании CO₂-лазера непрерывного излучения показано [16, 17], что производительность Δm процесса зависит от мощности излучения P_r , его интенсивности I и скорости V_t , с которой таблетка перемещается относительно луча лазера. При $P_r = 3270$ Вт, $I = 4.2 \cdot 10^5$ Вт/см² и $V_t = 28$ м/с производительность составляет $\Delta m = 130$ г/ч и потребление энергии излучения $\Delta W = 25$ Вт.ч/г, а размер частиц $d_{\rm EЭT} = 60$ нм для порошков ZrO₂. По указанным выше причинам импульсный режим должен обеспечить уменьшение размера частиц при неизменном потреблении энергии за счет лучшего удаления их из горячей зоны и более быстрого снижения концентрации паров, а также возможности повышения интенсивности излучения.

Для реализации импульсного режима испарения использовался импульсный CO₂-лазер [18] со специальной приставкой [19] (рис. 1.9). В экспериментах применялся лазер с возбуждением активной среды импульсно-периодическим комбинированным разрядом, плазма в разрядном промежутке которого созда-



Рис 1.9. Функциональная схема выходной части лазерной установки получения НП: *l* – привод, 2 – мишень, 3 – герметичная камера, 4 – компрессор, 5 – циклон, 6 – электрофильтр, 7 – механический фильтр

ется кратковременным самостоятельным разрядом, а основная доля энергии (порядка 95–97%) поступает в течение длительного несамостоятельного разряда при пониженной напряженности поля, оптимальной для возбуждения верхнего лазерного уровня. Объем активной среды лазера составлял 1000 см³, скорость потока газа через разрядный промежуток – 50 м/с. Для вывода излучения использовался устойчивый резонатор, состоящий из вогнутого сферического медного зеркала с фокусным расстоянием 10 м, коэффициентом отражения 98% и пластинки из монокристалла ZnSe с напылением отражающего покрытия (коэффициент отражения 76%). Импульсы накачки активной среды лазера могли быть одиночными или объединенными в пакеты. Частота пакетов могла меняться от 50 до 1000 Гц, число импульсов в пакете – от 1 до 4, время между импульсами в пакете от 50 до 200 мкс для разного числа импульсов накачки. Параметры лазерной установки следующие.

Мишенью служила таблетка диаметром 60 и высотой 17 мм (рис. 1.10), спрессованная из порошка 10 YSZ с УП $S_{\rm E3T} = 6,1$ м²/г. Мишень помещали в чашку из нержавеющей стали, установленную на опорном столике привода, с помощью которого мишень вращалась и перемещалась линейно в горизонтальной плоскости так, чтобы скорость перемещения лазерного луча по ее поверхности оставалась постоянной и обеспечивалась однородность срабатывания поверхности мишени. По мере срабатывания мишень перемещали в осевом направлении таким образом, что ее поверхность оставалась в плоскости фокального пятна. Фокусное расстояние линзы из КСl равнялось 10 см.

Средняя мощность излучения, Вт	665
Длительность импульса, мкс	144
Частота импульсов, Гц	435
Энергия в импульс, Дж	1,2
Эффективность преобразования энергии электрической це	пи
в излучение, %	8,3
Диаметр лазерного пучка на выходе из кюветы, мм	35
Диаметр лазерного пучка на поверхности мишени, мм	0,45
Средняя интенсивность за время импульса, Вт/см ²	5·10 ⁶
Продувка кюветы	Поперечная
Скорость газа на выходе из сопла, м/с	30
Расстояние от сопла до мишени, см	2

Установка работает следующим образом. Специальный привод *1* вращает и перемещает мишень 2 (см. рис. 1.9) горизонталь-



Рис. 1.10. Вид мишени перед обработкой лучом лазера (а) и и после обработки (б)



Рис. 1.11. Изображение факела смеси паров и капель испаряемой мишени в разные моменты времени



Рис. 1.12. Форма импульса мощности на выходе из лазерной кюветы

но для однородного срабатывания ее поверхности. В результате луч перемещается по поверхности со скоростью 20 см/с, что обеспечивает перемещение его на расстояние ~0,45 мм (равное диаметру фокального пятна D_f) за время паузы между импульсами. Как видно (рис. 1.10, δ), поверхность мишени действительно обрабатывается однородно.

Вентилятор 4 продувает рабочий газ (воздух или смесь N_2 и O_2 в объемном отношении 0.79:0.21) через сопло и герметичную испарительную камеру. Рабочий газ переносит образовавшиеся частицы через циклон 5 и фильтр 6, где порошок сепарируется и улавливается. Скорость газа над поверхностью мишени ~15 м/с. Этой скорости достаточно, чтобы переместить сконденсировавшиеся частицы от горячей зоны на расстояние 3 см за время между импульсами (2·10⁻³ с). Изображение факела смеси паров и капель испаряемой мишени в разные моменты и форма импульса мощности на выходе из лазерной кюветы показаны на рис. 1.11 и 1.12, соответственно.

Мишени могут приготавливаться из грубых порошков соответствующего состава, например YSZ, CeGdO₂ и др. В этом случае размер частиц может быть до сотен микрометров (см. рис. 1.11) или смеси крупных порошков требуемых компонент: $Y_2O_3 + ZrO_2$, $Gd_2O_3 + CeO_2$, $Y_2O_3 + ZrO_2 + Al_2O_3$ и т. д. Тогда размер частиц каждой компоненты должен быть не более ~0,1 D_t – диаметра фокального пятна на поверхности мишени. Это условие обеспечивает однородность состава приготавливаемого порошка.

Эксперименты и литературные данные показывают, что в получаемых НП содержание высокотемпературной компоненты $(Y_2O_3 \text{ в YSZ}, Gd_2O_3 \text{ в GdDCe и др.})$ снижается по сравнению с мишенью (рис. 1.13). Это необходимо учитывать при приготовлении мишени.

Порошки от 2,8YSZ до 9,8YSZ (цифра указывает мольное содержание Y_2O_3 , %), $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ – $Ce_{0,6}Gd_{0,4}O_{2-\delta}$ (индекс показывает атомные проценты соответствующего элемента), 0,41Al₂O₃ + 0,59(1,45YSZ) и многие другие были приготовлены для разных целей. Все порошки были слабо агломерированы и содержали две фракции, сильно различающиеся по размерам [19, 20].

Первая фракция (рис. 1.14) состоит в основном из сферических частиц диаметром 0,2–2 мкм. Эти частицы, вероятно, образовались в результате разбрызгивания жидкой фазы. Элемент-





Рис. 1.13. Порошки для мишеней: *a* – 10YSZ, *S* = 6 м²/гг, *б* – Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}, УП = 15 м²/г





Рис. 1.14. Крупная фракция порошка CeGdO₂ (*a*) и 9,8 YSZ (б)



Рис. 1.15. Фотография (*a*) и распределение частиц по размеру (δ) нанопорошка 9,8YSZ

ный и РФА показали, что они имеют состав, близкий к составу мишени, или обогащены высокотемпературной компонентой. Эта фракция включает также бесформенные частицы размером до 10 мкм, представляющие собой осколки мишени. Содержание этой фракции составляет от 3 до 8 мас.%. Вторая фракция (рис. 1.15) представляет собой частицы с размером 3 до 200 нм. Частицы YSZ имеют форму, близкую к сферической или со слабой огранкой.

Обычно УП порошков этой фракции составляет ~60 м²/г. Порошки всегда имеют дефицит высокотемпературной компоненты относительно мишени. Распределение частиц порошков после седиментации показывает, что 98% их имеют размер менее 40 нм (рис. 1.16). Средний геометрический диаметр $d_g = 9,4$ нм и отклонение $\sigma_g = 1,7$. Производительность метода составляет от



Рис. 1.16. Фотография (*a*) и распределение частиц по размеру CeGdO₂ нанопорошка после седиментации в изопропиловом спирте (*б*). Общее число частиц в распределении *N* = 1583

15 до 80 г/ч и в основном определяется энергией, требующейся для испарения порошков выбранного состава. При равном энергопотреблении, по сравнению с лазером непрерывного излучения, использование импульсного излучения позволило снизить характерный размер частиц в 4–6 раз.

Экспериментально показано, что фактором, определяющим производительность установки с заданными характеристиками, является удельная энергия испарения материала. Важно отметить, что метод обеспечивает приготовление чистых нанопорошков и экологически чист.

Основные проблемы, связанные с недостаточным кпд и малым временем работы CO₂-лазера, устраняются при переходе на волоконные лазеры [21].

1.4. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

В производстве НП большое распространение получил плазмохимический метод [22]. Синтез НП осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного). В качестве исходного сырья применяются металлы, галогениды или другие соединения. За счет достаточно высоких температуры плазмы (до 10000К) и скоростей взаимодействия обеспечивается переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм [23]. Наиболее высокие температуры и мощность обеспечивают установки с дуговыми плазмотронами, а наиболее чистые и однородные нанопорошки получаются при использовании СВЧ-плазмотронов [25].

В активных средах, содержащих углерод, азот, бор или кислород, плазмохимическим синтезом получают нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения [24–26]. При использовании восстановительных сред возможно изготовление порошков тугоплавких металлов из оксидов [24–26]. В качестве источника создания и поддержания плазмы нагревом может применяться и лазерный нагрев [27]. Таким способом получают нанопорошки фуллеренов.

Плазмохимический метод высоко производителен. Главными его недостатками являются широкое распределение частиц по





1 – импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500; 2 – анод-катодное расстояние; 3 – анодная решетка; 4 – алюминиевая фольга; 5 – графитовый катод; 6 – плазмохимический реактор; 7 – баллон с водородом; 8, 9 – баллоны с кислородом, SiCl₄ и TiCl₄; 10 – вакуумный насос

размерам и наличие крупных частиц (до 1–5 мкм), а также высокое содержание посторонних примесей в порошках [28].

Разновидностью плазмохимического метода является метод синтеза нанопорошков с использованием ИЭП-ускорителя [29, 30]. В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и TiCl₄ получали кристаллический нанодисперсный порошок TiO₂ [29], а также сложные композиционные оксиды $(TiO_2)_r$ $(SiO_2)_{1-r}$ [30]. Для получения композиционных оксидов использовали смеси из SiCl₄, TiCl₄, O₂ и H₂. Основная часть экспериментов выполнена на плазмохимическом кварцевом реакторе. Реактор оснащен манометром, вакуумметром, датчиком давления, запорно-регулирующей арматурой напуска исходной смеси реагентов и откачки газа (рис. 1.17). Плазмохимический реактор прогревали до температуры 350 К и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~1 Па. Полная конверсия галогенидов металлов происходила за один импульс электронного пучка. После инжекции электронного пучка в смесь в реакционной камере образовывался НП. Отличительной особенностью метода является значительное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой, что обусловлено неравновесным характером протекающих процессов.

Известен струйный плазмохимический метод (рис. 1.18) [31] для осаждения пленок полупроводников, металлов, оксидов, нитридов, карбидов и органических материалов при низких температурах подложек. Благодаря своей универсальности метод может быть базой для организации значительной части операций в производстве тонкопленочных солнечных элементов. По сравнению с технологией получения пленок в тлеющем разряде, газоструйная плазмохимическая технология с электронно-лучевой активацией обеспечивает существенно более высокие скорости



Рис. 1.18. Схема струйного плазмохимического метода осаждения пленок

роста (например, для пленок гидрогенезированного аморфного кремния скорость роста выше в 100–200 раз при хорошем качестве слоев), быстрое прерывание и возобновление роста пленок, уменьшение дефектов в пленках, уменьшение воздействия заряженных частиц плазмы на поверхность растущей пленки, большую энергетическую экономичность.

1.5. МЕХАНОСИНТЕЗ

Механосинтез – типичный пример технологии типа «сверху вниз» [3]. При механической обработке в шаровых мельницах, дезинтеграторах, аттриторах и других диспергирующих установках осуществляется измельчение и пластическая деформация твердых материалов за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, ускоряется массоперенос и происходит перемешивание компонентов на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие компонентов. Механосинтез разделяется на механические размол и сплавление.

При размоле осуществляются измельчение и аморфизация, таким образом получают пересыщенные твердые растворы и интерметаллические соединения в аморфном состоянии. Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. При дроблении до крупных частиц расход энергии пропорционален объему разрушаемого тела, а при получении НЧ работа измельчения пропорциональна главным образом площади образующейся поверхности. Поэтому для получения НМ используют мельницы высокой мощности – аттриторы и симолойеры. Это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом – барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане. Скорость вращения мешалок может достигать 3000 об/мин. Аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры — горизонтальное. Измельчение материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400–600 л. Механическое измельчение является импульсным и локальным.

Механосинтез, или механическое легирование, представляют собой разновидность механического измельчения, когда происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Механосинтез используется для одновременного синтеза сплава или интерметаллида и перевода его в аморфное состояние. В работе [32] детально описаны аппараты для механохимических превращений. Даны основные представления о пороговом механизме сверхбыстрого механохимического синтеза в оксидных системах в энергонапряженных мельницах с температурами плавления оксидов до 3000 К. Сделан анализ структуры сложных оксидов, полученных этим методом, особенностей строения метастабильных сложных оксидов, характеризующихся сильным разупорядочением структуры, высокой концентрацией вакансий, неоднородностью химического состава. Именно эти особенности определяют необычные свойства нанопорошков механохимического происхождения.

Таким образом получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов как в кристаллическом, так и аморфном состояниях, с размером частиц 5–15 нм. Например, из оксидов вольфрама и молибдена получают наночастицы размером 5 нм, а из железа – порядка 10–20 нм. Механохимическое получение нанокомпозитов интерметаллид – оксид возможно при восстановлении оксида в избытке металла-восстановителя [33]. Нанокомпозиты интерметаллид – оксид обеспечивают существенно лучшие механические свойства материалов при высоких температурах. Например, в оксидно-упрочненном дисперсией интерметаллиде FeAl наблюдается трехкратное увеличение напряжения пластического течения по сравнению со спеченным FeAl. Стабильность нанометрической дисперсии и механических свойств материала сохраняется после 1000 ч термической обработки при 700 °C.

Использование в качестве исходных безводных оксидов не рационально, поскольку они относятся к абразивным веществам и поэтому велик износ оборудования [34]. В работе [35] предложен метод мягкого механохимического синтеза, который имеет некоторые преимущества в получении НП. Метод основан на использовании в качестве исходных материалов твердых гидроксидов и кислот, гидратированных оксидов, основных и кислых солей, кристаллогидратов и др., что позволяет снизить уровень механических нагрузок и использовать менее мощные измельчители.

Указанным методом реализованы синтезы соединений $MgAl_2O_4$, ZrTiO₄, ZrSiO₄, твердых растворов YSZ и др. с размером частиц 20–40 нм [36]. Разработаны конструкции центробежных планетарных мельниц непрерывного действия для проведения реакций в непрерывном режиме [32, 37].

Главное достоинство механосинтеза состоит в том, что за счет взаимной диффузии в твердом состоянии возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала. Достоинством механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологий, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также материал в большом количестве. К недостаткам метода относятся неизбежное загрязнение порошков материалом шаров и футеровки, а также трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам и сложности регулирования состава продукта при измельчении, так как агрегация частиц и химические реакции часто осложняют процесс диспергирования и делают его прогноз неоднозначным. Несмотря на некоторые недостатки в настоящее время механохимический синтез превращается в конкурентоспособный метод получения оксидных соединений и наноматериалов.

1.6. ПОЛУЧЕНИЕ НП ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ И АНАЛИЗ ПРЕИМУЩЕСТВ И НЕДОСТАТКОВ МЕТОДА

Создание ускорителей электронов с мощностью пучка 1–400 кВт в непрерывном режиме с плотностью тока до 10 А/см² и высокой плотностью мощности до 10 МВт/см² [38] позволило применять их для испарения различных материалов и получения из них нанодисперсных порошков.

При использовании ускорителей с высокой энергией электронов (>1 МэВ) возможно испарение мишеней в газе высокого давления, что упрощает вопросы охлаждения паровой фазы и сбора образовавшегося порошка. В работе [38] при мощности пучка, выводимого в атмосферу в 45 кВт, достигнута производительность наработки НП SiO₂ в 6 кг/ч при энергозатратах 7,5 кВт·ч/г. По этим показателям ускоритель значительно превосходит все известные установки с использованием метода ЭВП и лазерного излучения. Преимуществами являются также высокий кпд процесса вследствие прямого преобразования электрической энергии в тепловую в нагреваемом материале, темп нагрева испаряемого материала выше 1000 град/с и «химическая чистота» пучка электронов. Основной компонент установки по получению НП с помощью мощного электронного пучка (промышленный ускоритель) способен создавать высокие температуры для испарения любых тугоплавких материалов, а производительность наработки оксидов металлов может достигать десятка килограммов в час, количество НП измеряется бочками [39]. Однако такие ускорители с необходимой радиационной защитой достаточно дороги. К тому же, полученные частицы в большинстве случаев сильно агломерированы и имеют очень широкое распределение по размерам, несмотря на то что конденсацию паров проводили при высоком давлении [39].

Электронно-лучевые установки с энергией электронов до 50 кэВ относительно дешевы, но в этом случае вывод пучка из них в атмосферу невозможен. Литературные данные по использованию таких установок с непрерывным излучением [40–42] для получения НП простых оксидов (γ -Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, ZrO₂) при низких давлениях газа показали, что во всех исследованиях изготовлены НП оксидов с размером частиц менее 5 нм. Авторы работы [40] отмечают, что частицы агломерированы слабо и затраты энергии составляют 200 кВт·ч/кг для Al₂O₃, в то время как в [41, 42] получены порошки только в виде агломератов частиц, а затраты энергии возросли до 1000 кВт·ч/кг [41] и более 4000 кВт·ч/кг [42].

Скорость испарения мишеней с помощью непрерывного электронного пучка мощностью ~1 кВт, приведенная в работе [40], в ряду оксидов ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, CeO₂, SiO₂ составила 5,0; 5,5; 4,6; 6; 15; 20; 53 г/ч, соответственно, что позволяет оценить нижнюю границу производительности наработки НП для установок с использованием импульсного электронного пучка. В [40] показано, что скорость испарения линейно возрастает от температуры на поверхности мишени: с увеличением плотности мощности электронного пучка она повышается, а удельная поверхность НЧ уменьшается, средний размер частиц возрастает.

Из анализа конструкций электронных установок, используемых для испарения материалов с помощью электронного пучка [40-43], следует, что самой сложной и не решенной до сих пор проблемой остается сбор НП в вакуумной испарительной камере. Требование высокой производительности сводится к неизбежному увеличению плотности мощности электронного пучка на мишени, что, в свою очередь, вызывает повышение температуры на поверхности мишени и увеличение температуры разлетающихся НЧ. Это приводит к адгезии НЧ к стенке кристаллизатора, образованию покрытия на кристаллизаторе, уменьшению удельной поверхности НП и увеличению среднего размера НЧ. Повышение давления буферного газа в камере испарения для более быстрого охлаждения НЧ ведет к неконтролируемым потерям энергии пучка при его транспортировке к мишени, к тому же, существует предел повышения давления в испарительной камере, зависящий от параметров конструкции установки и используемого источника электронов. Увеличение геометрических размеров испарительной камеры приводит к необходимости использования более мощных вакуумных насосов, что вызывает увеличение стоимости установки и ее габаритов.

Несомненным достоинством импульсных электронных источников является то, что в них относительно просто можно изменять, помимо энергии электронов, длительность импульсов и частоту их повторения, что расширяет экспериментальные возможности. Кроме того, управлять положением электронного пучка достаточно просто за счет его сканирования, что облегчает проблему равномерного испарения мишени.

Проведем сравнение двух близких методов (импульсного электронного испарения и импульсного лазерного испарения) с точки зрения их применения для получения НП.

Эффективность испарения лазером зависит от двух основных параметров – коэффициента отражения излучения поверхностью мишени и глубины его проникновения в вещество мишени, а они, в свою очередь, зависят от длины волны лазерного излучения, шероховатости поверхности мишени и физико-химиче-

ских свойств самой мишени. Характерная глубина проникновения лазерного излучения в металлы составляет единицы нанометров (при длине волны 10,6 мкм в Ад она равна 12 нм [44]). Для каждого вещества полупроводников и диэлектриков глубина проникновения индивидуальна, но так как коэффициент отражения неметаллических материалов существенно ниже, чем у металлов, то глубина проникновения в них на несколько порядков выше (единицы микрометров) [45-48]. Таким образом, лазерное излучение поглощается металлами в тонком поверхностном слое, а поглощение в неметаллических материалах носит объемный характер. С увеличением плотности мощности лазерного излучения возрастает скорость испарения мишени, снижается доля энергии, расходующаяся на нагрев и плавление материала мишени, однако эффект оптического пробоя не позволяет повышать плотность мощности лазерного излучения выше определенного предела, что является одним из существенных недостатков лазерного метода.

Механизм взаимодействия электронного пучка с веществом существенно отличается от такового лазерного излучения. Пороговая плотность мощности пучка электронов, при которой развивается интенсивное испарение металла, составляет 10⁵–10⁶ Вт/см² [46]. По достигаемой плотности мощности для энергий электронов в диапазоне 10–200 кэВ, радиусе пятна пучка 0,1–1 мм электронный пучок уступает лазерному. Глубина проникновения электронов в испаряемый материал зависит от их энергии и его плотности. При ускоряющем напряжении в диапазоне 10–50 кэВ она обычно составляет от единиц до нескольких десятков микрометров [49].

Установлено [50], что максимум энерговыделения электронного пучка находится на некоторой глубине и положение его зависит от радиуса электронного пучка. С его увеличением увеличивается глубина максимального рассеивания энергии электронов [46]. В связи с глубинным поглощением в испаряемом веществе энергии бомбардирующих электронов максимальная температура нагрева вещества также достигается под его поверхностью, что позволяет создать режим развитого испарения (кипения), характеризующийся возникновением внутри жидкого материала пузырька пара, и его последующий взрыв.

При испарении мишени неподвижным непрерывным или импульсным пучком в зоне его падения на мишень происходит образование жидкой ванны из расплава и формирование в ней канала, вызванного испарением материала, вытеснением жидкого материала давлением электронов пучка или давлением отдачи при испарении. Формирование канала при глубоком проплавлении металла подтверждается визуальным наблюдением, фиксацией канала при резком прекращении сварки, с помощью рентгенографии сварочной ванны, а также подтверждается при использовании других источников нагрева, например при лазерной сварке [46].

Основным фактором образования канала в жидком материале является давление отдачи [46], которое на три порядка выше давления электронного пучка, в связи с чем канал, образующийся в жидкой ванне, называют пародинамическим. По всей вероятности, именно образование пародинамического канала приводит к существенно большей скорости выноса паров с поверхности мишени, что в сочетании с расширением паров в газе низкого давления приводит к образованию очень маленьких НЧ со средним размером 2,5–5 нм.

В работе [44] утверждается, что при электронном испарении поглощение энергии веществом носит объемный характер, обусловливая большие энергетические потери на плавление и теплопередачу. Оценка сделана на примере длины пробега электронов с высокой энергией 200 кэВ и 1,5 МэВ в алюминии. Однако, как показывают расчеты потерь энергии пучка электронов с низкой энергией в диапазоне 10–100 кэВ [51] при испарении диэлектриков и металлов, энергия, расходуемая на испарение, составляет 51 и 38% соответственно; потери энергии из-за образования вторичных электронов примерно одинаковы (25–28%), радиационные потери несущественны.

В работе [39] подчеркнуто, что, по сравнению с лазерным и плазменным способами получения НП, испарение электронным пучком имеет преимущество именно вследствие проникновения электронов в вещество и выделения энергии внутри вещества, и величина энергозатрат на производство 1 кг НП составляет всего 7,5 кВт/кг, что существенно ниже энергозатрат при лазерном испарении.

Взаимодействие падающих электронов с расширяющейся плазмой ограничивается соударением возбужденных электронов и ионизацией [52]. Измеренная в этой работе электронная плотность при испарении мишени из ZnO составила 10^{16} – 10^{17} электронов на 1 см³, что на два порядка меньше величины электронной плотности в плазме, полученной при импульсном ла-

зерном испарении ZnO [53]. Поэтому ионизация при электронном соударении мала. Электронный пучок не экранируется расширяющейся плазмой и электроны могут эффективно отдавать свою энергию в течение всей длительности электронного импульса.

Это обстоятельство приводит к большему количеству испаряемого материала, по сравнению с лазерным испарением. В работе [52] показано, что при равных условиях (расстоянии «мишень-подложка», давлении в испарительной камере 1 Па, энергиях электронного и лазерного импульсов ~2,8 Дж/см²) из-за меньших потерь энергии электронным пучком на расширяющейся плазме, чем при лазерном излучении, с поверхности испаряемой мишени при электронном испарении удаляется большее количество материала, что отразилось на скорости осаждаемых пленок (скорость осаждения для электронного пучка составила 1,1 Å/имп., а для лазерного излучения – 0,05 Å/имп.).

Стоимость оборудования и текущие эксплуатационные расходы при использовании метода испарения ИЭП значительно ниже, чем в методе импульсного лазерного испарения, а эффективность преобразования энергии (электричество в электричество) при электронном испарении (кпд > 30%), по сравнению с лазерным процессом, где эффективность конверсии энергии (электричество – световая энергия) составляет 8%.

Несмотря на некоторые преимущества метода импульсного электронного испарения перед методом лазерного испарения, у него также есть некоторые недостатки:

- необходимость радиационной защиты;

– динамическая область давлений при синтезе материалов с помощью метода ИЭП ограничена операционным давлением для источника электронов и давлением в камере испарения (в лазерном методе таких ограничений нет), что приводит к необходимости создания высокой скорости откачки в ускоряющей камере с использованием газодинамических окон;

 – сбор НЧ при низком давлении газа в испарительной камере и непрерывной откачке вакуумной системы также является трудной технической проблемой;

 – расширение в газ низкого давления позволяет достичь высоких скоростей снижения концентрации паров, способствующих получению частиц малых размеров, но одновременно падает скорость охлаждения паров и частиц, что способствует их агрегации. Поэтому создание электронно-лучевой установки для получения НП требует оптимизации параметров, от которых зависит ее производительность и стоимость.

Приведенный анализ литературных данных показывает широкое применение метода испарения–конденсации с использованием мощного непрерывного электронного пучка для получения НП. При мощности излучения 45 кВт достигнуты следующие результаты: производительность получения НП SiO₂ 6 кг/ч при энергозатратах 7,5 кВт·ч/г, удельная поверхность НП SiO₂ составляла от 20 до 220 м²/г при среднем размере частиц от 120 до 20 нм. НЧ порошка образуют крупные конгломераты в десятки микрометров, размер отдельных частиц в диапазоне 10–500 нм, порошок рентгеноаморфный. Частицы НП Al₂O₃ были относительно слабо агломерированы, частицы сферической формы образовывались в результате конденсации при атмосферном давлении в воздухе [38].

Именно вывод электронного пучка в атмосферу позволил получить НЧ Al₂O₃ сферической формы с относительно слабой агломерацией, а такие порошки требуются при проведении керамического синтеза.

При использовании метода испарения-конденсации с помощью непрерывного электронного пучка на установках мощностью порядка 1 кВт.ч производительность наработки порошка существенно ниже (5–50 г/ч), энергозатраты имеют значения от 200 до 4000 кВт/кг в зависимости от тугоплавкости испаряемого оксида. Полученные НП во всех без исключения случаях сильно агломерированы [40–42]. Высокая степень агломерации порошков определяется в первую очередь процессом коалесценции НЧ при их расширении в вакууме или газе низкого давления и постоянным подогревом ранее осажденных на поверхности кристаллизатора НЧ вновь оседающими НЧ, что увеличивает агломерацию НП. Полученные с помощью непрерывного электронного пучка НЧ имеют очень малый средний размер частиц ~4 нм, поэтому избежать сильной агломерации при низких давлениях в испарительной камере вряд ли удастся.

На примере лазерного газофазного метода показано, что переход от непрерывного режима испарения НЧ к импульсномупериодическому с помощью мощного CO₂-лазера позволил получать НП с большей производительностью и меньшим размером НЧ [44]. Логично утверждать, что аналогичный переход к импульсному режиму испарения электронным пучком также позволит снизить удельные затраты электроэнергии, повысить производительность наработки НП по сравнению с испарением непрерывным пучком.

Ожидается, что конденсацией паров в газе низкого давления с осаждением НЧ на холодный (криогенный) кристаллизатор можно будет существенно увеличить удельную поверхность НП с одновременным уменьшением среднего размера НЧ. Полученные таким способом НП должны обладать существенно отличающимися от субмикронных порошков свойствами, что неизбежно отразится на характеристиках НП, в частности электролюминесцентных и магнитных.

Применение ИЭП предполагает относительно малое энергопотребление, более низкую цену оборудования и эксплуатационные расходы, что является определенным преимуществом метода по сравнению с использованием импульсного лазерного испарения. Метод является универсальным относительно материалов мишени, так как позволяет испарять практически любые материалы включая органические.

Выводы

1. Из рассмотрения современных методов получения НП оксидов металлов можно заключить, что универсального метода не существует. Физическими методами легче управлять размерами, составом и формой НЧ, а химические методы более производительны. При этом порошки, полученные химическими и физическими методами, могут обладать разными свойствами.

2. Нанопорошки тугоплавких оксидов на основе ZrO₂ и комплексных оксидов РЗЭ изготовляют с использованием высокотемпературных и энергозатратных методов испарения–конденсации (лазерное испарение, плазмохимический синтез). На момент начала работы метод испарения с помощью ИЭП для получения НП тугоплавких оксидов не применялся, поэтому апробация метода к испарению тугоплавких оксидов представляется актуальной.

3. НП на основе оксида ZnO готовят с использованием большинства известных методов получения НП оксидов металлов. При этом основное внимание уделяется получению таких наноструктур ZnO, которые имеют перспективы для использования в современных научно-технических приложениях. Метод испарения с помощью ИЭП ни разу не применялся для получения НП и наноструктур ZnO и используется в основном для получения тонких пленок. 4. При получении НП оксидов металлов важную роль играет выбор прекурсора, который задает температуру синтеза и тип проводимой химической реакции. В зависимости от окружающей атмосферы (вакуум, инертный, реакционный газ или их смеси) определяется механизм осаждения НП при использовании газофазных методов. Температура на поверхности мишени, температура подложки, на которую осаждается порошок, также существенно влияют на фазовый состав, размер и морфологию получаемых НП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для студ. вузов. М.: Изд. центр «Академия», 2005. 192 с.
- 2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
- 3. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // УФН, 1998. Т. 168, № 1. С. 55–83.
- Андриевский Р.А., Глейзер А.М. Прочность наноструктур // УФН, 2009. Т. 179, № 4. С. 337–358.
- 5. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: ЭЛИЗ, 2007. 148 с.
- Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. М., 2007. 126 с.
- 8. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
- 9. Ген М.Я., Петров Ю.И. Дисперсные конденсаты металлического пара // Успехи химии, 1969. Т. 38, № 12. С. 2249–2278.
- 10. Буллах Б.М., Шефталь Н.Н. Механизм роста кристаллов сульфида кадмия из газовой фазы // Рост кристаллов, 1974. Т. 10. С. 115–134.
- Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки метод получения слабоагрегированных нанопорошков // Российские нанотехнологии, 2009. Т. 4, № 1–2. С. 30–39.
- 12. Котов Ю.А., Лучинский А.В. Усиление мощности емкостного накопителя энергии прерывателем тока на электрически взрываемых проволочках // Физика и техника мощных импульсных систем / Под ред. Е.П. Велихова. М., 1986. С. 189–210.
- 13. http://www.impulse.tom.ru/index.html
- 14. Ramsay J.D.F., Avery R.G. Ultrafine oxide powders prepered by electron beam evaparation // J. Mater. Sci., 1974. Vol. 9 P. 1681–1695.
- 15. http://www.ntoire-polus.ru/
- 16. Muller E., Oestreich Ch., Popp U. et al. Characterization of nanocristalline oxide powders prepared by CO₂ laser evaporation // J. KONA-Powder and Particle (Osaka), 1995. Vol. 13. P. 79–90.

- Muller E., Oestreich Ch., Popp U. et al. Characterization of nanocristalline ceramic oxide powders prepared by laser evaporation. Fourth Euro ceramics, 1995. Vol. 1. P. 219–224. (Basic Science, Developments in processing of advanced ceramic, Pt I / Ed. C. Galassi. Gruppo Editoriale Faenza Editrica S.p.A., Printed in Italy.)
- Osipov V.V., Ivanov M.G., Lisenkov V.V., Platonov V.V. High-efficiency pulsed periodic LAER CO₂ laser for technological applications // J. Quantum Electronics, 2002. Vol. 32, No. 33. P. 253–259.
- 19. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G. et al. Nanometer-sized YSZ powders production by means of target evaporation using high-efficient pulsed-repetitive CO₂ laser // Proc. 12th Inter. conf. high power part. beams. Haifa. Israel, 1998. June. Vol. 12. P. 1023–1026.
- 20. Kotov Yu.A., Osipov V.V., Samatov O.M. et al. Properties of powders produced by evaporating CeO₂/Gd₂O₃ targets exposed to pulsed-periodic radiation of a CO₂ laser // J. Tech. Physics, 2004. Vol. 49, No. 3. P. 352–357 (Trans. from Rus.).
- 21. Kotov Yu., Samatov O., Ivanov M. et al. Fiber Yb laser application for nano powder reception // Beam technologies & laser applications. Abstracts of the VI Intern. conf. Russia. Saint Petersburg, September 23–25, 2009. P. 50–51.
- 22. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1988. 192 с.
- 23. Цветков Ю. Термическая плазма в нанотехнологиях [Электронный реcypc] – http://www.den-za-dnem.ru/page.php?article=208.
- 24. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. 52 с.
- 25. Благовещенский Ю.В., Панфилов С.А. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электрометаллургия, 1999. № 3. С. 33–41.q
- 26. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1988. 448 с.
- 27. Карлдов Н.В., Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С. // Успехи химии, 1993. Т. 62, № 3. С. 223.
- 28. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007. 169 с.
- 29. Кочкоров Б.Ш., Пономарев Д.В. Импульсный плазмохимический синтез наноразмерного диоксида титана // Изв. Кыргыз. ГТУ, 2009. № 17. С. 28–31.
- 30. Гриняева Е.А., Кочкоров Б.Ш., Пономарев Д.В. и др. Плазмохимический синтез кристаллических нанодисперсных композиционных оксидов // Изв. Том. ГПУ, 2010. Т. 317, № 3. С. 33–36.
- 31. Sharafutdinov R.G., Khmel S.Ya., Shchukin V.G. et al. Gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method for solar cell aapplication // Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005. Vol. 89. P. 99–111.
- 32. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии, 2008. Т. 77, вып. 2. С. 107–137.
- 33. Григорьева Т.Ф., Новакова А.А., Ворсина И.А. и др. Нанокомпозиты металл/оксид и интерметаллид/оксид // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы: электронный журн., 2007. № 12. С. 1–4.
- 34. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis of New Chemical Technologies. Springer, 2001. 207 S.

- 35. Аввакумов Е. Г., Каракчиев Л.Г., Гусев А.А., Винокурова О.Б. Механохимический синтез дисперсных оксидных материалов различного функционального назначения // Вторая Всерос. конф. по наноматериалам «НАНО 2007», 13–16 марта 2007. Новосибирск, 2007. С. 321.
- 36. Пате́нт РФ № 55644, МПК⁷ В 02 С 15́/08. Опубл. 27.03.20̂06. Бюл. № 24.
- Андреев Е.Е., Тихонов О.Н. Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению. СПб.: Горный ин-т, 2007. 439 с.
- 38. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксано Н.К. и др. Применение мощных ускорителей типа ЭЛВ для получения нанопорошков // Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Nuclear Physics Investigation (50), 2008. No. 5. P. 165–168.
- 39. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // Докл. АН, 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
- 40. Ramsay J.D.F., Avery R.G. Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation // J. Mater. Sci., 1974. Vol. 9. P. 1689–1695.
- 41. Gunther B., Kummpmann A. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation // J. Nanostructured Materials, 1992. Vol. 1. P. 27–30.
- 42. Estman J.A., Tompson L.J., Marshall D.J. Synthesis of nanophase material by electron beam evaporation // J. Nanostructured Materials, 1993. Vol. 2. P. 377–382.
- 43. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998. 200 с.
- 44. Платонов В.В. Исследование процессов получения наночастиц при помощи излучения импульсно-периодического СО₂ лазера: Дис. ... к.ф.-м.н. Екатеринбург, 2008. 114 с.
- 45. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 46. Электронно-лучевая сварка / О.К. Назаренко, А.А. Кайдалов, С.Н. Ковбасенко и др.; Под ред. Б.Е. Патона. Киев: Наук. думка, 1987. 256 с.
- 47. Schonland B.F.J. The passage of cathode rays through matter // Proc. Roy. Soc. L. A., 1925. Vol. 108, No. 245. P. 187.
- 48. Козлов Ю.Д., Никулин К.И., Титков Ю.С. Расчет и конструирование радиационно-химических установок с ускорителями электронов. М.: Атомиздат, 1976. 184 с.
- 49. Аксенов А.И., Носков Д.А. Процессы лазерной и электронно-ионной технологии: Учеб. пособие. Томск: Гос. ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2007. 110 с.
- 50. Kobetich E.J., Katz R. Energy deposition be electron beams and γ-rays // Phys. Rev., 1968. Vol. 170, No. 2. P. 391–396.
- 51. Muller G., Schultheiss C. Deposition by means of pulsed electron beam ablation // Beams 94: Proc.of the 10th Inter. conf. on High-Power Particle Beams, San Diego, Calif., June 20–24, 1994. Springfield, Va.: NTIS, 1995. S. 833–836.
- 52. Tricot S., Boulmer-Leborgne C., Nistor M. et al. Dynamics of a pulsed-electron beam induced plasma: application to the growth of zinc oxide thin films // J. Phys. D: Appl. Phys., 2008. Vol. 41. P. 175205 (10).
- 53. Namba S., Nozu R., Takiyama K., Oda T. Spectroscopic study of ablation and recombination processes in a laser-produced ZnO plasma // J. Appl. Phys., 2006. Vol. 99. P. 073302 (9).

Глава 2 СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ НП

Одной из особенностей сферы нанотехнологий является действие в ней физических законов, отличающихся от законов макромира. Это неизбежно сказывается на применяемых здесь методах и средствах исследований и измерений. Требуются совершенно новые приборы, а порой и принципы измерений. Не исключено также появление новых единиц физических величин для целей измерения в нанодиапазоне [1].

В настоящее время существует целый ряд методов получения информации о структуре вещества в нанометровом диапазоне измерений. Для исследования свойств НП в наших работах применялись следующие типы диагностик:

- сканирующая электронная микроскопия с использованием микроскопа LEO-982;
- рентгеновский энергодисперсионный анализ RONTEC-M1;
- просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с использованием микроскопа JEOL JEM 2100;
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ на дифрактометре D8 Discovery;
- измерение удельной поверхности методом ВЕТ на установке TriStar 3000 V6.03;
- магнитометрию (весы Фарадея);
- химический анализ методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo;
- термогравиметрический анализ, совмещенный со сканирующей дифференциальной калориметрией, на приборе Demo-STA 409 PC/4/H;
- люминесцентный анализ с помощью импульсного катодолюминесцентного спектрографа КЛАВИ.

Полагаем, что будет полезно кратко рассмотреть принципы работы диагностик и технические характеристики используемых приборов.

2.1. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Электронная микроскопия – совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей с помощью электронных микроскопов. Электронную микроскопию можно разделить на три группы:

- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, Transmission electron microscopy, TEM);
- просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР, High-resolution electron microscopy, HREM, HRTEM);
- растровая электронная микроскопия (РЭМ, Scanning electron microscopy, SEM).

Электронная микроскопия включает также методики подготовки изучаемых объектов, обработки и анализа результирующей информации.

ПЭМ реализуется с помощью трансмиссионных (просвечива-

ющих) электронных микроскопов, в которых тонкопленочный объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50-200 кэВ (рис. 2.1). Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь него с небольшими энергетическими потерями, попалают в систему магнитных линз, формирующую на люминесцентном экране (светлопольное) изображение внутренней структуры. При этом удается достичь разрешения порядка 0,1 нм, что соответствует увеличениям до 1,5×10⁶ раз. Рассеянные электроны задерживаются диафрагмами, от диаметра которых в значительной степени зависит контраст изображения. При изу-

Рис. 2.1. Схема устройства трансмиссионного электронного микроскопа



чении сильнорассеивающих объектов более информативны темнопольные (формируется рассеянными электронами, основной пучок электронов при этом отклоняют или экранируют) изображения.

Разрешение и информативность ПЭМ-изображений во многом определяются характеристиками объекта и способом его подготовки. При исследовании тонких пленок и срезов полимерных материалов и биологических тканей контраст возрастает пропорционально их толщине, но одновременно снижается разрешение. Поэтому применяют очень тонкие (не более 0.01 мкм) пленки и срезы, повышая их контраст обработкой соединениями тяжелых металлов (Os, U, Pb и др.), которые избирательно взаимодействуют с компонентами микроструктуры (химимическое контрастирование). Ультратонкие срезы полимерных материалов (10-100 нм) получают с помощью ультрамикротомов, а пористые и волокнистые материалы предварительно пропитывают и заливают в эпоксидные компаунды. Металлы исследуют в виде получаемой химическим или ионным травлением ультратонкой фольги. Для изучения формы и размеров микрочастиц (микрокристаллы, аэрозоли, вирусы, макромолекулы) их наносят в виде суспензий либо аэрозолей на пленки-подложки из формвара (поливинилформаль) или аморфного углерода, проницаемые для электронного луча.

ПЭМ обеспечивает также получение дифракционных картин (электронограмм), позволяющих судить о кристаллической структуре объектов и точно измерять параметры кристаллических решеток. В сочетании с их непосредственными наблюдениями в высокоразрешающих ПЭМ данный метод – одно из основных средств исследования ультратонкой структуры твердого тела.

В основе определения элементарной ячейки кристаллической структуры и ее симметрии лежит измерение расположения рефлексов (точек или пятен) на электронограммах (рис. 2.2). Межплоскостное расстояние *d* в кристалле определяется из соотношения

$$d = L\lambda/r, \tag{2.1}$$

где L – расстояние от рассеивающего образца до фотопластинки, λ – дебройлевская длина волны электрона, определяемая его энергией, r – расстояние от рефлекса до центрального пятна, создаваемого нерассеянными электронами.



Рис. 2.2. Примеры электронограмм и микрофотографии высокого разрешения:

111153

а – точечные электронограммы с рефлексами в виде пятен от монокристаллов или монокристаллических сростков с угловым разбросом блоков порядка 2–3°; б – электронограммы НП оксида гадолиния; в – микрофотография высокого разрешения (вид сверху) пленки TiAl_{0.3}B_{0.8}N_{1.2}, показывающая отдельный кристаллит TiN размером 1,5 нм, ориентированный вдоль оси зоны [001] [14]

ПЭМ – классический метод исследования структурных дефектов кристаллов, используется непосредственно для анализа морфологических особенностей, ориентации дефектов относительно решетки матрицы, определения их размеров. Для работы на просвечивающих электронных микроскопах специально изготавливают тонкие образцы – реплики или фольги, прозрачные для электронов. Широко распространены электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 100–400 кВ, при этом толщина исследуемых образцов варьируется в зависимости от величины ускоряющего напряжения (например, для кремния оптимальная толщина составляет 0,3–0,4 мкм при 100 кВ, 0,6–1 мкм – при 200 кВ). Реплика – тонкая пленка вещества, на которой получают отпечаток микрорельефа поверхности путем напыления угольной пленки или нанесения пленки лака или желатина. Разрешение ПЭМ составляет десятки нанометров, однако существуют модификации метода ПЭМ, для которых разрешение может достигать 0,2 нм, а при использовании специальных корректоров сферической аберрации – 0,05 нм. Эти разновидности часто рассматривают как самостоятельный метод исследования – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) [10].

HRTEM – метод исследования, позволяющий наблюдать непосредственно кристаллическую решетку материала – получать изображение отдельных ее плоскостей. Наименьшее межплоскостное расстояние, которое удалось разрешить с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, – 0,1–0,2 нм. Особенностью HRTEM является использование специальной оптики нового поколения, а определяющим фактором при формировании изображения является не дифракционный, а абсорбционный контраст.

Современная нанотехнология практически вплотную подошла к масштабу в 1 нм, что значительно усложняет анализ структуры и фазового состава НС материалов [11]. Средний размер нанокристаллитов обычно определяют из полуширины дифракционных линий на рентгенограмме по формуле Дебая-Шеррера или по методу темнопольных изображений.

Первый метод может приводить к значительным погрешностям вследствие сложной формы и эффекта уширения дифракционных максимумов из-за суперпозиции дифракционных линий от нескольких фаз, присутствия НК переменного состава с различными параметрами кристаллической решетки. наличия макро- и микронапряжений. Размер НК, определенный по методу темнопольных изображений, хорошо подтверждается прямыми наблюдениями при проведении HRTEM. Однако в случае масштаба порядка 1 нм и менее размер кристаллитов совпадает с размером светлых областей (размер обычно составляет 0,5–1,5 нм и зависит от дефокусировки) на темнопольном изображении, соответствующих аморфному контрасту, что не позволяет однозначно интерпретировать результаты. Отметим, что в литературе нет однозначного ответа на вопрос, какой материал исходя из экспериментально полученных результатов, действительно считать аморфным. Так, в работе [12] представлены доказательства нанокристаллической структуры «аморфного» Ge в предположении, что размер НК составляет 1,4 нм, тогда как в работе [13] для корректного описания этих материалов предложено рассматривать структуру как неупорядоченную.

НКТЕМ – мощный инструмент для определения кристаллической структуры отдельного зерна [11]. Чаще на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который дает детальную информацию об ориентировке кристалла. Современные микроскопы при ускоряющем напряжении 200–400 кВ с разрешением 0,15–0,19 нм позволяют наблюдать двухмерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении.

В комбинации с другими методами (РФА, спектроскопия энергетических потерь электронов, термодинамические расчеты) НRTEM позволяет идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов [14]. На рис. 2.2, в представлена микрофотография высокого разрешения пленки TiAl_{0,3}B_{0,8}N_{1,2}, показывающая отдельный кристаллит TiN размером 1,5 нм, ориентированный вдоль оси зоны [001]. Значения углов между плоскостями и межплоскостных расстояний являются неопровержимыми доказательствами кристаллита с кубической структурой.

Выполнение компьютерного моделирования обязательно для интерпретации изображений высокого разрешения. Различные методы моделирования изображения высокого разрешения имеют общий подход – предполагается некоторая микроструктура объекта, выполняется расчет изображения, результат расчета сравнивается с экспериментальной картиной, изменяется начальная микроструктура объекта и так до тех пор, пока расчетное изображение точно не совпадет с экспериментальным. Сложность данной процедуры состоит в том, что изображение чувствительно к следующим факторам: положению электронного пучка относительно объекта и оптической оси прибора, толщине образца, значению дефокусировки объективных линз, хроматической аберрации, когерентности пучка и внутренней вибрации материала. Для корректных вычислений необходимо обладать по возможности полной информацией как об образце, так и об используемом микроскопе, поскольку многие параметры используются в программах расчета. Количественная обработка изображений высокого разрешения дает возможность сохранять изображение в компьютере в цифровом виде. Это позволяет не только воспроизводить 3D-структуру материала, но и осуществлять микроскопию в собственном компьютере, например, получать электронную дифракцию или темнопольное изображение.

Идентификация неизвестного материала по проекции атомных плоскостей не является абсолютно достоверным методом, так как изображение может меняться в зависимости от толщины фольги и условий фокусировки. В этом случае на помощь приходит аналитическая электронная микроскопия. Химический состав индивидуального нанокристалла или границы раздела могут быть определены с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов, которая позволяет получать информацию о типе и ближайшем окружении атомов в соседних оболочках. Определение типа структуры может быть осуществлено в первом приближении путем сравнения энергетического спектра исследуемого материала со спектрами эталонов. В нашем случае для химического анализа НП использовали метод РЭДА с приставкой RON-TEC-M1.

Основная идея метода электронного зонда состоит в том, что пучок электронов диаметром около 0,5 мкм падает на поверхность образца и, взаимодействуя с его атомами, генерирует рентгеновское излучение [17] (рис. 2.3). Измеряя длину волны и интенсивность этого излучения, можно определить, какие элементы присутствуют в образце и каковы их концентрации (рис. 2.3, б). Видимая площадь, в пределах которой происходит генерация рентгеновских лучей, может значительно превосходить площадь поперечного сечения падающего электронного пучка, поскольку электроны способны преодолевать в образце довольно большие расстояния, прежде чем они, взаимодействуя с атомами, возбудят рентгеновские лучи. Область возбуждения рентгеновского излучения не менее чем в 3 раза превышает размеры зонда и зависит от ряда факторов (рабочего напряжения, потенциала возбуждения серии, атомного номера материала образца и его плотности).

НRTEM эффективно используется для анализа структуры различных материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров, нанотрубок, фуллеренов, наноструктурных и многослойных тонких пленок, различных биологических объектов [11]. Возможности метода значительно расширяются с использованием «аналитической электронной микроскопии», объединяющей уникальные возможности изображения высокого разрешения и химического анализа (рентгеновской энергодисперсионной спек-



5	2
	Z



Рис. 2.4. Схема устройства растрового электронного микроскопа

троскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов) с локальностью до 1 нм.

НКТЕМ является прекрасным инструментом для анализа дефектов, анализа границ раздела пленка/подложка на поперечных срезах, *in situ* наблюдение роста кристаллов и фазовых превращений в нанокристаллах [11]. С появлением микроскопов, оборудованных автоэлектронной эмиссионной пушкой, все большее

значение приобретает метод электронной голографии [15]. При построении голографического изображения записываются амплитуда и частота электронного пучка и таким образом сохраняется полная информация об объекте.

К преимуществам метода следует отнести возможность исследования поверхности *in situ* при нагреве или охлаждении [16]. Дополнительная информация может быть получена с помощью изображения, сформированного вторичными или обратнорассеянными электронами в сканирующем ПЭМ-режиме.

В растровых электронных микроскопах электронный луч, сжатый магнитными линзами в тонкий (1–10 нм) зонд, сканирует поверхность образца, формируя на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий (рис. 2.4). Возникающие при электронной бомбардировке поверхности вторичные излучения (вторичная эмиссия электронов, Оже-электронная эмиссия и др.) регистрируются различными детекторами и преобразуются в видеосигналы, модулирующие электронный луч в ЭЛТ. Развертки лучей в колонне РЭМ и в ЭЛТ синхронны, поэтому на экране ЭЛТ появляется изображение, представляющее собой картину распределения интенсивности одного из вторичных излучений по сканируемой площади объекта.

Увеличение РЭМ определяется как M = L/l, где L и l – длины линий сканирования на экране ЭЛТ и на поверхности образца.

Выбор регистрируемого вторичного излучения обусловлен задачей исследования. Основной режим работы РЭМ – регистра-

ция вторичных электронов (ВЭ). Поскольку интенсивность их эмиссии сильно зависит от угла падения электронного луча на поверхность, получаемое изображение весьма близко к обычному макроскопическому изображению рельефа объекта, освещаемого со всех сторон рассеянным светом, иначе говоря, формируется топографический контраст. Эмиссия ВЭ отличается наибольшей интенсивностью по сравнению с другими вторичными излучениями. Кроме того, в этом режиме достигается максимальное разрешение.

Тонкопленочные образцы (до 1 мкм) просвечиваются электронным лучом насквозь и прошедшие электроны регистрируются детектором, расположенным под объектом. Изображения, получаемые в этом режиме, иногда более информативны, чем обычные ПЭМ-изображения, так как свободны от хроматической аберрации (снижения скорости электронов после просвечивания объекта, приводящее к ухудшению разрешения; усиливается с увеличением толщины объекта и уменьшением ускоряющего напряжения).

С помощью соответствующих детекторных систем и спектрометров в РЭМ можно регистрировать электромагнитные излучения: катодолюминесценцию, тормозное и характеристические рентгеновские излучения, а также Оже-электроны. Получаемые при этом изображения и спектры дают количественную информацию о локальном элементном составе поверхностных слоев образца и широко применяются в материаловедении (см. рис. 2.3).

Разрешающая способность РЭМ определяется многими факторами, зависящими как от конструкции прибора, так и от природы исследуемого объекта. Если образец электро- и теплопроводен, однороден по составу и не обладает приповерхностной пористостью, то в РЭМ с вольфрамовыми электродами достигается разрешение 5–7 нм, в РЭМ с электронными пушками на полевой эмиссии – 1,0–1,5 нм.

Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100 (производитель JEOL Ltd., Япония [2], рис. 2.5) имеет ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ и сверхвысокое разрешение по линиям 0,14 нм (по точкам 0,19 нм) при 200 кВ. Растровый электронный микроскоп LEO 982 (производитель LEO Electronenmikroskopie, Германия [3], см. рис. 2.5) имеет ток пучка до 10 нА, ускоряющее напряжение от 0.2 до 30 кВ, разрешение 1.0 нм при 30 кВ и 4,0 нм при 1 кВ.



Рис. 2.5. Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100 (*a*) и растровый электронный микроскоп LEO 982 (б)

Рентгеновский микрозонд PONTEC-M1 позволяет производить неразрушающий качественный и количественный рентгеновский энергодисперсионный химический анализ объектов, а также получать карты и профили распределения элементов. Анализируемые элементы – от бора до урана, диапазон определяемых концентраций от 0,01 до 100%. Возможно одновременно производить автоматический качественный и количественный химический анализ до 99 интересующих участков изображения исследуемого объекта.

2.2. МЕТОД БЭТ

Метод Брунауэра–Эметта–Тейлора (Barrett–Joyner–Halenda), предложенный в 1951 г., используется для определения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов [5]. В основу модели положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиусов Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки. Для наночастиц правильной формы знание величины удельной поверхности позволяет очень просто рассчитать средний размер частиц: для нанообъектов сложной формы, двумерных и одномерных удельная поверхность служит универсальной обобщающей характеристикой. В основу метода положено уравнение полимолекулярной физической адсорбции (уравнение БЭТ):

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{P}{P_0},$$
(2.2)

где P – давление паров газа-адсорбата; P_0 – давление насыщенного пара газа-адсорбата; a_m – масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 (емкость монослоя); C – энергетическая константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое.

Суть метода БЭТ заключается в том, что вначале поверхность рассматриваемых материалов (адсорбента) освобождается от адсорбированных на ней веществ (адсорбатов) путем нагрева (проводится термотренировка образца) и откачки атмосферы. Затем при температуре жидкого азота (77 К) на этих материалах адсорбируется азот или аргон. Наиболее распространено измерение удельной поверхности на основе низкотемпературной сорбции паров азота (рис. 2.6). В этом случае уравнение БЭТ хорошо описывает экспериментальные изотермы до относительного давления паров азота $P/P_0 = 0,35$.

Достаточно надежные данные по емкости монослоя получаются лишь при обработке результатов эксперимента по адсорбции в области малых давлений, где модель полислойной адсорбции БЭТ оказывается справедливой.

При помещении твердого порошкообразного или пористого вещества в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, твердое вещество начинает адсорбировать газ и масса вещества возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным и масса вещества перестает увеличиваться. Если известны объемы сосуда и твердого порошкообразного или пористого вещества, то, основываясь на законах идеальных газов, по понижению давления в замкнутом объеме сосуда можно рассчитать количество адсорбированного газа.

Линейный график зависимости $(1/[a_m(P_0/P) - 1] \text{ от } P/P_0)$ должен давать прямую с наклоном $\frac{C-1}{a_mC}$ и отрезком, отсекающим на оси ординат $\frac{1}{a_mC}$. Решение двух численных уравнений позволяет определить постоянную уравнения *C*, предел адсорбции a_m в монослое и рассчитать удельную поверхность.

Удельная поверхность S_{yg} вычисляется из емкости монослоя для данного материала. Емкость монослоя – это количество адсорбата, которое может разместиться в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в 1 молекулу (монослое) на поверхности единицы массы (1 г) твердого те-



Рис. 2.6. Монослой адсорбата на поверхности частицы (*a*), внешний вид установки TriStar 3000 V6.03 (б) и изотерма низкотемпературной сорбции паров азота нанопорошком YSZ в координатах БЭТ (*в*)

ла (см. рис. 2.6). Из емкости монослоя a_m , выраженной в молях адсорбата в расчете на грамм адсорбента, удельная поверхность как поверхность 1 г твердого тела S_{yg} вычисляется по уравнению

$$S_{\rm yg} = a_m \cdot \omega \cdot N_{\rm A}, \tag{2.2}$$

где
 ω — средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое, м²
; $N_{\rm A}$ — число Авогадро.

Удельная поверхность твердого тела данной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц. В случае

частиц сферической формы и одинакового диаметра *d* удельная поверхность позволяет рассчитать этот диаметр по формуле

$$d = \frac{6}{S_{\rm yg}\rho},\tag{2.3}$$

где р – плотность твердого тела, г/см.

Для реальных порошков, составленных из частиц различных размеров и неправильной формы, это соотношение дает возможность оценить среднее значение диаметра частиц. Для частиц кубической формы справедлива та же формула, где *d* – ребро куба.

Используемая установка TriStar 3000 V6.03 (производитель Micromeritics, CША [4], см. рис. 2.6) позволяет измерять удельную поверхность от 0,01 до 1500 м²/г и объем пор 4×10⁻⁶ см³/г и выше в газах аргоне, азоте, гелии при различной температуре при погрешности от 0,5 до 5%. Принцип работы прибора заключается в измерении количества сорбированного или десорбированного газа с поверхности твердого тела статическим объемным методом. Анализ производится путем ввода или откачивания газа-адсорбата из ячейки, содержащей твердый адсорбент, находящийся при температуре ниже температуры кипения адсорбата. В качестве адсорбата используется газ. Адсорбция или десорбция производится до момента установления равновесного давления. Количество адсорбированного газа – это разность между количеством введенного и оставшегося газа.

2.3. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Основной задачей РФА является идентификация различных фаз в их смеси путем анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Ее геометрия определяет набор межплоскостных расстояний (следовательно, брэгговских углов θ при дифракции на заданном излучении). Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей. В методе РФА, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны λ порядка величины межатомных расстояний в кристалле. При определенных условиях между волнами, рассеянными отдельными электронами, за счет разности фаз возникает суммарная амплитуда рассеяния атомами.

Кристалл можно представить совокупностью параллельных равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей, ориентация которых в кристалле задается индексами (*hkl*). В кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом. Системам таких плоскостей будут соответствовать определенные расстояния между соседними плоскостями d_{hkl} – межплоскостные расстояния. Волны, отраженные разными плоскостями, взаимодействуют между собой – интерферируют. Результирующая интерференции когерентных волн определяется их амплитудами и относительными фазами. Амплитуды волн, отраженных плоскостями одной серии, можно считать одинаковыми, если пренебречь ослаблением рентгеновского излучения при его проникновении в глубь кристалла. Относительные фазы волн зависят от величины межплоскостного расстояния d_{hkl} и угла падения луча θ . Когда все плоскости отражают в одной фазе, т. е. разность хода составляет целое число длин волн $n\lambda$, отраженные лучи будут усиливать друг друга максимальным образом.

Уравнение Брэгга–Вульфа $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ показывает, что при отражении рентгеновского излучения с длиной волны λ от плоскостей с межплоскостным расстоянием d_{hkl} дифракционные лучи возникают лишь под углами θ = arcsin $(n\lambda/2d_{hkl})$. Целые числа n = 1, 2, 3..., показывающие, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, отраженных соседними плоскостями, называют порядком отражения. Обычно рассчитывается отношение d_{hkl}/n . В этом случае уравнение Брэгга–Вульфа принимает вид $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$.

Качественный РФА заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний d_{hkl} и соответствующих интенсивностей линий I_{hkl} рентгеновского спектра. РФА поликристаллических образцов по дифракционным спектрам включает сопоставление значений d_{hkl} изучаемого образца с соответствующими значениями d_{hkl} справочных стандартов при качественном сравнении интенсивностей линий в спектрах образца и стандартов.

Рис. 2.7. Схема фокусировки по Брэггу-Брентано: *F* – фокус рентгеновской трубки; *О* – образец; *С* – счетчик

Съемка дифрактограмм производится дифрактометрами, основой которых является гониометр, позволяющий с помощью разных головок для крепления образца и взаимного расположения фокуса рентгеновской трубки и регистратора излучения осуществлять съемки разными ме-



тодами. Для получения четкой дифракционной картины необходимо определенное взаимное расположение фокуса рентгеновской трубки, образца и регистратора излучения (счетчика). Чаще всего используется фокусировка по Брэггу–Брентано. Схема фокусировки представлена на рис. 2.7.

Через точку O образца проходит ось лимба, вокруг которой могут вращаться счетчик и образец. Плоскость образца должна быть касательной к окружности. Угол между дифрагированным лучом и линией $O\Phi$ будет равен 90° – θ , а угол между дифрагированным лучом и образцом – θ . Такой же угол θ и между первичным лучом, и плоскостью образца. Чтобы дифрагированные лучи S сходились в точке C, нужно ставить образец под углом θ к первичному лучу S_0 , а счетчик – в точку C под углом 2 θ к нему. Чтобы записать все дифракционные линии, необходимо вращать образец и счетчик.

Итак, дифрактограмма смеси снимается в интервале значений 20, достаточном для обнаружения всех значимых для исследования пиков. Для каждого соединения находятся положения и относительные интенсивности рефлексов в области значений 20 (рис. 2.8), для которой снимается дифрактограмма смеси. Выбирается набор рефлексов от каждого вещества (желательно не менее трех), обладающих следующими свойствами:

 – рефлекс данного вещества не должен перекрываться или незначительно перекрываться с рефлексами других веществ. Допустимо (хотя и нежелательно) перекрывание выбранного рефлекса с малоинтенсивными (менее 5% от максимального) рефлексами других веществ;



Рис. 2.8. Профиль дифракционной линии (пики интенсивностей)

- рефлекс должен обладать достаточно большой интенсивностью (обычно не менее 20% от наиболее интенсивного рефлекса данного вещества).

Удовлетворяющие этим условиям рефлексы называют характеристическими. На экспериментальной дифрактограмме исследуемой смеси проверяют наличие характеристических рефлексов каждого из возможных веществ. На основе полученных результатов делается вывод о качественном составе смеси.

Дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества. Каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний d_{hkl} и соответствующих интенсивностей линий I_{hkl}, присущих только данной кристаллической фазе. Рентгенодифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет: определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями, нанокристаллическое), параметры элементарной ячейки, исследовать фазовые переходы и фазовый состав вещества.

Для определения фазового состава (содержания фазы) используется метод рентгеновской дифракции на кристаллической решетке вещества, основанный на измерении углов дифракции и уширения дифракционных линий. В основу методики фазового анализа полагается идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

Рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат наложения рентгенограмм отдельных фаз, интенсивности линий которых пропорциональны содержанию фазы образца. Каждая кристаллическая структура (фаза) обладает своим индивидуальным набором межплоскостных расстояний и интерференционных максимумов (рефлексов), отличающихся угловым положением и интенсивностью. Поэтому фаза, содержание которой в образце невелико, будет представлена на рентгенограмме лишь ограниченным числом наиболее интенсивных линий.

Фазовый анализ обязательно включает сравнение экспериментальных и теоретических (табличных и расчетных) значений интенсивности линий. Наборы межплоскостных расстояний и соотношения интенсивностей соответствующих дифракционных линий практически всех изученных фаз к настоящему времени содержатся в международной базе данных PDF-2. Поэтому задачей качественного фазового анализа является измерение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных линий в исследуемом материале и определение фазового состава путем сравнения полученного набора с уже известными в базе данных.

Количественный фазовый анализ требует более детальных сведений о кристаллическом строении исследуемых фаз – знание их структурных типов. Эти сведения значительно более ограничены и содержатся в различных базах данных структурных типов.

Метод количественной оценки фазового состава основан на теоретическом расчете дифрактограммы по известным структурным типам фаз, присутствующих в испытуемом материале. Далее, на основе ритвельдовского алгоритма уточнения структурных параметров, выполняется сравнение рассчитанной и измеренной дифракционной картин и вычисляются весовые соотношения фаз и их структурные параметры.

Метод измерений средних размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния – ОКР) основан на явлении уширения рентгеновской дифракционной линии, обусловленном конечностью геометрических размеров кристаллитов. Ширина дифракционной линии определяется совместным действием ряда физических и аппаратурных факторов. Основные из них инструментальное уширение линии, уширение, связанное с наличием микроис-



Рис. 2.9. Рентгеновский дифрактометр D8 DISCOVER (*a*) и дифрактограмма двухфазного НП серебра (*б*)

кажений, и уширение, обусловленное дисперсностью кристаллитов. Инструментальное уширение линий рассчитывается аналитически по известной геометрии съемки (согласно МВИ 223.13.17.177/2009, разработанной ИЭФ УрО РАН). Вклады в интегральную ширину линии, обусловленные размерами ОКР и микроискажениями, зависят от угла дифракции и при съемке более чем одной линии надежно различаются.

Рентгеновский дифрактометр D8 DISCOVER GADDS (производитель Bruker AXS GmbH, Германия, рис. 2.9) управляется персональным компьютером с установленным специализированным программным обеспечением TOPAS. Диапазон измерений углов дифракции 20 от –110° до +168°; предел допустимой абсолютной погрешности при измерении углов 20 – 0,01° с участка поверхности диаметром 50 мкм.

В измерениях для наноструктурных материалов (согласно МВИ 223.13.17.176/2009, разработанной ИЭФ УрО РАН) типовое значение напряжения на трубке 40 кВ и ток 40 мА, шаг сканирования составляет 0,05 град для ОКР < 80 нм и 0,02 град для ОКР ≥ 80 нм, время экспозиции должно обеспечить регистрацию не менее 2000 квантов излучения в максимуме самой сильной линии рентгенограммы для количественного анализа или не менее 1000 квантов – для качественного анализа.

2.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP/MS, ИСП/МС) развилась в один из наиболее успешных методов в атомной спектроскопии благодаря высокой чувствительности и возможности выполнения многоэлементного анализа [6]. В индуктивно-связанной плазме ионы генерируются при атмосферном давлении, в то время как масс-спектрометр работает при давлении меньше чем 10⁻⁵ мБар.

ИСП – это тип газового разряда, возбуждаемого переменным магнитным полем при помощи индукционной катушки (индуктора). ИСП зажигается и поддерживается за счет циклических индуцированных вихрей электрического тока свободных электронов (и ионов) в плазме. Для возбуждения ИСП обычно используется переменное электромагнитное поле на частоте 1–100 МГц.

ИСП при атмосферном давлении (обычно в аргоне) в виде открытой горелки применяется в спектроскопических методах аналитической химии для определения состава веществ и материалов. В аналитической ИСП в горелку обычно подается растворенное анализируемое вещество, распыляемое как аэрозоль и вносимое в плазменную горелку потоком аргона. Когда в плазму аргоновой горелки попадают капельки аэрозоля, они моментально испаряются и распадаются на атомы и ионы. Возбужденные в плазме атомы и ионы детектируются методами атомноэмиссионной спектрометрии (ИСП-АЭС) либо масс-спектрометрии (ИСП-МС). Аналитическая ИСП характеризуется высокой концентрацией электронов порядка 10¹⁵ см⁻³, а также высокой температурой (более 6000 K), что позволяет практически полностью ионизировать любые анализируемые вещества.

Между ИСП и МС используется интерфейс в виде «узкого горла», с помощью которого вытягиваются ионы из плазмы и осуществляется перепад давлений. В начале развития ИСП/МС в качестве интерфейса просто использовалось вытянутое носиком отверстие диаметром всего 50–70 мкм, охлаждаемое водой. Проблема, связанная с такой конструкцией, заключалась в том, что холодные пограничные слои впереди конуса способствовали генерации большого количества посторонних ионов. Эту проблему удалось преодолеть путем увеличения диаметра входного от-



Рис. 2.10. Упрощенная схема масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой:

1 – ИСП источник ионов; 2 – интерфейс с конусом образца и скимерным конусом; 3 – передающая и фокусирующая оптика; 4 – фокусировка пучка ионов и ускорение; 5 – входная щель; 6 – электромагнит; 7 – электростатический сектор; 8 – выходная щель; 9 – конверсионный динод; 10 – электронный умножитель

верстия до 1 мм, что отодвигало пограничные слои и ионы напрямую входили в масс-спектрометр из плазмы. Эта методика известна как непрерывный отбор образца и, следовательно, конус называется конус образца.

Поскольку поток газа через конус образца намного больше, используется дифференциальная вакуумная откачка в две или более стадий путем установки второго и последующих конусов. Из-за большого перепада давлений между источником индуктивно-связанной плазмы и первой стадией откачки ионы засасываются в пространство интерфейса и ускоряются до сверхзвуковых скоростей.

Для того чтобы избежать турбуленции на втором конусе, он выполняется с острыми краями для «срезания» (скимирования) ионов из сверхзвукового пучка; этот конус получил название «скимерный». Конструкция, состоящая из конуса образца и скимерного конуса с диаметром около 1 мм, получила название «интерфейс» (рис. 2.10). Создание интерфейса означало прорыв в ИСП/МС-технологии, обеспечивший более эффективную экстракцию ионов, улучшив их пропускание, а следовательно, чувствительность метода, и снизив спектральные интерференции более чем на порядок по величине. Тем не менее спектральные интерференции все еще оставались одним из главных ограничений метода элементного анализа.

Спектроскопические интерференции вызываются атомными или молекулярными ионами, имеющими такую же номинальную массу, что и изотоп анализируемого элемента. Результирующий интерферирующий сигнал может исказить или полностью перекрыть истинный аналитический сигнал, таким образом, точность определения, равно как и предел обнаружения элемента, значительно ухудшается. До сих пор не существует общепринятой модели для объяснения всех факторов, вносящих свой вклад в интерференции, но то, что интерфейс играет большую роль в появлении молекулярных интерференций, признается практически всеми.

Спектроскопические интерференции могут быть подразделены на изобарные атомные ионы, многозарядные ионы, наложения больших сигналов и полиатомные ионы различного происхождения. Изобарные наложения существуют вследствие того, что изотопы разных элементов совпадают по их номинальной массе. Многозарядные ионы располагаются в масс-спектре в соответствии со значением *m/z*. Вклад в масс-спектр дают главным образом двухзарядные ионы основных компонентов матрицы и многозарядные ионы, образующиеся в процессах перезарядки с участием аргона. Сигналы соседних ионов с очень большой интенсивностью, например происходящих от элементов матрицы, вносят значительные искажения в аналитический сигнал за счет наложения хвостов на соседние пики тогда, когда изотопическая чувствительность недостаточна. Полиатомные ионы могут состоять из атомов аргона и его примесей плюс компоненты растворителя и матрицы. Из всех этих групп спектроскопических интерференций полиатомные ионы создают наиболее серьезные проблемы. Интерференция полиатомных ионов может вызываться самим анализируемым образцом. Например, оксиды могут остаться неразрушенными после прохождения через горячую зону плазмы вследствие того, что энергии разрыва их связей очень велики. Они могут быть внесены как примеси в процессах химической подготовки пробы или из газа плазмы и воздуха, захватываемого плазмой. В принципе, спектроскопические интерференции этого типа могут быть отделены от анализируемого изотопа при использовании масс-спектрометрии высокого разрешения.

Высокое масс-спектральное разрешение обычно достигается на приборах с двойной фокусировкой на базе использования магнитного и электростатического полей. Сердцем прибора с двойной фокусировкой является магнит. Если ионы, имеющие одинаковую энергию, но различающиеся по массам, входят в магнитное поле перпендикулярно его направлению, они пролетают через это поле по круговым траекториям под действием силы Лоренца. Радиусы их траекторий зависят от массы иона, что ведет к разделению по массам.

Если пучок ионов проходит через щель под определенным углом, то фокус этого пучка лежит позади магнитного поля. Разделение по массам может быть реализовано путем помещения щели позади магнитного поля в точке фокуса, что приведет к четко определенным радиусам и выбору специфической массы. Уменьшение ширины щели может быть использовано для увеличения масс-спектрального разрешения, но только в том случае, если ионы моноэнергетичны, поскольку любое распределение по энергиям будет ухудшать разрешение. С этой точки зрения индуктивно-связанная плазма не является идеальным методом ионизации. Распределение ионов по энергиям слишким широко для того, чтобы быть приемлемым для работы магнитного масс-спектрометра в режиме высокого разрешения.

Для того чтобы достичь высокого разрешения, используется дисперсия энергии электрического поля, в точности компенсирующая дисперсию энергии магнита так, чтобы осталась только дисперсия по массам. Магнитный и электростатический анализаторы обладают свойством углового фокусирования и их комбинация фокусирует заряженные частицы и по углам, и по энергиям. По этой причине масс-спектрометры с такими анализаторами называют приборами с двойной фокусировкой.

Комбинация электростатического анализатора с отклонением 90° с магнитным на отклонение 60° известна как геометрия Нира–Джонсона. В современных приборах используется так называемая «обратная геометрия» Нира–Джонсона с электростатическим анализатором, установленным позади магнитного, чтобы ионный ток из источника сначала понижался магнитным анализатором и только потом выбранные им ионы подвергаются последовательному анализу по энергиям. Это помогает улучшать чувствительность и снижать шумы.

Схема масс-спектрометра высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме показана на рис. 2.10. Применяет-

ся ускоряющее напряжения до 8000 В, а специальная система линз формирует пучок ионов и фокусирует его в масса-анализатор.

В наших экспериментах использовался ИСП – спектрометр iCAP 6300 Duo (производитель Thermo Scientific, CША [7]), позволяющий выполнять автоматический анализ любого типа образца в диапазоне коцентраций от 10⁻⁷ до 100%.

Конструкция спектрометра обеспечивает одновременное измерение аналитических линий в диапазоне от 166 до 847 нм. Оптическое разрешение – менее 0,007 нм на длине волны 200 нм – дает возможность анализировать материалы с самыми сложными спектрами. Спектрометр продувается минимальным количеством аргона или азота, термостатируется при температуре 38 °C с точностью 0,1 °C. Регистрация спектра осуществляется на полупроводниковом детекторе нового поколения CID86.

Плазменный генератор с максимальной мощностью, подводимой к плазме, – 1,6 кВт, работает на частоте 27,12 МГц. Вся система управляется и контролируется iTEVA – программным обеспечением на русском языке для спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, совместимым с операционной системой WINDOWS XP Pro.

2.5. СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термический анализ охватывает методы исследования свойств материалов, зависящих от температуры. Термогравиметрия позволяет измерять любые изменения массы образца как функцию температуры или времени, происходящие в результате взаимодействия образца с окружающей его атмосферой. С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии можно измерять изменения энтальпии в процессе фазовых переходов и химических реакций. Определяются или разница температур между образцом и эталоном (ДТА), или изменение потока теплоты (ДСК).

Синхронный термический анализ (СТА) состоит в том, что методы ТГ и ДТА/ДСК применяются для одного образца одновременно. Результаты обоих методов могут непосредственно сравниваться. Влияние изменений атмосферы пробы на равновесие реакции, которое может происходить при отдельных измерениях, исключено. Кроме того, термические эффекты, измеренные этим методом, легче интерпретировать и энтальпии превращений могут быть скорректированы с учетом измерения массы
пробы. Таким образом, СТА устраняет неопределенности, возникающие при проведении отдельных ТГ и ДТА/ДСК измерений из-за негомогенности образца, его геометрии или неточности температуры. Постоянная регистрация изменений массы делает возможным точное определение изменений энтальпии. Обычно весы прибора работают по принципу нулевого баланса и расположены сверху. Образец при изменении массы остается неподвижен и даже в случае разбрызгивания или выброса образца из тигля весы не загрязняются, при этом продув печи позволяет эффективно удалять продукты разложения из сферы реакции и одновременно не совпадает с направлением взвешивания, следовательно, поток газа не вносит погрешность в работу весов.

Полученная информация может быть еще более расширена при оснащении инструмента СТА системой анализа газовой фазы исходящих из нагретой печи газов, ИК-Фурье-спектроскопией или масс-спектрометрией (МС). Применение вакуумных насосов, в том числе и турбомолекулярных, позволяет проводить измерения при разном давлении или в чистой инертной атмосфере без примесей кислорода или воздуха. Прободержатели оснащаются термопарами для непосредственного измерения температуры тигля образца/эталона с высокой точностью.

Нагревательная печь прибора оптимизирована с точки зрения герметичности и минимального объема для анализа выделяющихся при разложении образца газов с высокой чувствительностью на ИК-Фурье-спектрометре, масс-спектрометре или газовом хроматографе. Обычно объем печи менее 20 мл, что позволяет работать с газами практически без разбавления. Внутренняя камера выполняется из кварца – лучшего материала для обеспечения выделения полученных газов нацело (отсутствие сорбции и загрязнения за счет предыдущих экспериментов) и химической инертности по отношению к газам (например, металлы при высоких температурах могут катализировать реакции в газах).

Современные приборы комплексно автоматизированы, в них встроены системы автоматической загрузки образца на весы и автоматического закрывания/открывания печи, что делает работу с прибором более удобной, а анализ более точным и воспроизводимым. Это также увеличивает срок службы весов и снимает необходимость их частой калибровки. Дело в том, что оператор при работе с прибором никогда не касается измерительной части. Для загрузки образца необходимо поставить тигель с образцом на специальный моторизованный столик, кото-





Рис. 2.12. Прибор синхронного ТГ-ДТА/ДСК-анализа Demo-STA 409 PC/4/H

рый затем (по команде с клавиатуры или с компьютера) автоматически подвесит тигель и отойдет в исходное положение для закрытия печи. Обычно оператору требуется после ввода в компьютер методики анализа поместить образец в тигель, поставить его на столик и нажать кнопку СТАРТ.

Далее прибор автоматически заберет образец, закроет печь, проведет необходимую подготовку и начнет анализ. При наличии в методике анализа команд на вычисление параметров кривой процедура обсчета может быть запущена автоматически по окончании регистрации кривой.

Программное обеспечение прибора также позволяет отображать и обсчитывать кривые в процессе их регистрации и, при необходимости, вносить изменения в работающую методику эксперимента, что экономит время экспериментатора и значительно повышает эффективность работы при разработке новых методов или рутинном анализе (рис. 2.11).

В экспериментах использовался прибор синхронного ТГ-ДТА/ДСК-анализа Demo-STA 409 РС/4/Н (производитель NETZSCH, Германия, рис. 2.12), включающий синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx, совмещенный с масс-спектрометром QMS 403 С. Он выполняет синхронный ТГ-ДТА/ДСК-анализ и масс-спектрометрию выделяющихся газов, при этом позволяет проводить TG-DTA-анализы в контролируемой атмосфере при скорости нагрева 0,1–20 °С/мин в диапазоне 100–1500 °С при диапазоне взвешивания 18 г, при TГ-разрешении в 2 мкг и ДСК-разрешении <1 мкВт.

На рис. 2.13 показан термический анализ нанопорошка 10YSZ. При его нагревании до 1000 °C со скоростью 10 К/мин в условиях продувки воздухом с расходом 60 мл/мин общая потеря массы составила 1,8%. Это связано с удалением адсорбированных нанопорошком паров воды и газов. На кривой ДСК в данном интервале температур отсутствуют пики, соответствующие



Рис. 2.13. Кривые синхронного ТГ- и ДСК-анализа нанопорошка YSZ в диапазоне 40–1000 °C

выделению или поглощению тепла, что указывает на термическую стабильность нанопорошка YSZ в указанном диапазоне.

2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СЛАБОМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВЕСОВ ФАРАДЕЯ

Классические методы исследования магнитных свойств можно подразделить на две группы: статические и динамические [8]. Статические методы основаны на методе Фарадея и часто используются для измерения парамагнитной восприимчивости. В методе Фарадея исследуемый образец помещается в область постоянного градиента магнитного поля, значение которого можно установить, проведя калибровку по образцу с известной намагниченностью. В методе обычно измеряется сила, действующая на образец:

$$F = \chi V \cdot H(dH/dx), \qquad (2.4)$$

где χ – магнитная восприимчивость; *V* – объем образца; *H* – напряженность магнитного поля; dH/dx – градиент напряженности в направлении оси *x*, при этом ее направление может быть как вертикальным (коромысловые весы Фарадея), так и горизонтальным (маятниковые весы).



Рис. 2.14. Принципиальная схема весов Фарадея

Обычно пространство между полюсами с постоянным градиентом поля мало, а поскольку нежелательно, чтобы на образец действовали сильно различающиеся по напряженности поля, то используются образцы малого объема. Метод Фарадея особенно удобен при исследовании полевых зависимостей, т. е. зависимости намагниченности от напряженности поля в широком диапазоне температур при наличии

криостата и микропечи для нагрева образца.

Следует отметить, что метод Фарадея имеет некоторые строгие ограничения. Одно из них состоит в том, что намагниченность никогда не измеряется в истинно однородном поле, так как для получения измеримой силы необходимо наличие градиента поля на каком-либо конечном расстоянии. Для всех веществ, магнитный момент которых является функцией напряженности поля, т. е. для ферро- и ферримагнетиков, это ограничение может быть существенным. В методе Фарадея хорошим преимуществом для нанопорошков является малое количество исследуемого вещества. Метод требует использования чрезвычайно чувствительных весов для регистрации, что усложняет их установку для измерения магнитной восприимчивости (рис. 2.14).

Обычно измерительная установка содержит [9]: электромагнит, каретку перемещения магнита, источник питания электромагнита, электронные весы. Электромагнит имеет набор конусных наконечников, в том числе и профильных. Профильные наконечники, создающие неоднородное магнитное поле с зоной изодинамичности до 10 мм, позволяют свести к минимуму погрешности, связанные с незначительным относительным смещением образца по вертикальной оси.

Каретка перемещения магнита дает возможность отодвигать электромагнит на 600 мм и возвращать в исходное положение, фиксируя его соответствующим ограничителем, что позволяет

легко осуществлять замену образца и устанавливать систему терморегулирования.

Источник питания электромагнита включает в себя стабилизаторы напряжения и тока и позволяет параметрически изменять силу постоянного тока, питающего электромагнит, а следовательно, и напряженность магнитного поля в межполюсном зазоре. Стабилизация тока не хуже 0,3%.

Электронные весы являются основным и наиболее сложным элементом установки. В них сила, действующая на образец в магнитном поле, уравновешивается противодействующей силой, вырабатываемой системой обратной связи, сводящей к минимуму колебания коромысла весов. В весах предусмотрена наряду с механической электронная балансировка, что существенно облегчает пользование ими. Чувствительность весов не хуже 10⁻⁶ г. К одному из коромысел весов прикреплена кварцевая нить, заканчивающаяся крючком для подвешивания ячейки (стаканчика) с образцом. Ячейка также выполнена из кварца, поскольку восприимчивость этого материала не зависит ни от температуры, ни от напряженности поля. Длина нити такова, что образец находится в зоне изодинамичности.

Из формулы (2.4) следует, что магнитную восприимчивость можно определить абсолютным методом, но для этого нужно знать еще напряженность магнитного поля H и ее градиент. Если напряженность поля можно измерить с помощью подходящего магнитометра, то определить с высокой точностью градиент напряженности в области расположения образца не так просто. Поэтому измерение магнитной восприимчивости целесообразнее проводить относительным методом. Для этого необходимо вещество, магнитная восприимчивость которого известна с достаточной точностью, т. е. эталон, по которому можно провести калибровку установки.

Необходимо отметить, что F – это сила, действующая на образец, а поскольку образец (или эталон) помещают в ячейку (стаканчик), то в данном эксперименте измеряют суммарную величину, т. е. силу, действующую на ячейку с образцом. Поэтому сначала измеряют силу, действующую в магнитном поле на пустую ячейку, а затем эту величину вычитают из суммарной силы.

В данной работе для проведения магнитных измерений использовали весы Фарадея с параметрами: чувствительность 10^{-5} ети (Гс·см³), в СИ – 10^8 А·м², диапазон по полю – до 12 кЭ.

2.7. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ КЛАВИ

Методы люминесцентной спектроскопии широко используются для изучения оптических свойств наноматериалов, помогают по цвету свечения и спектру излучения определять особенности их структуры и наличие в них структурных примесей. В зависимости от типа возбуждения выделяют фото-, рентгено-, катодо-, термолюминесценцию и др. При возбуждении люминесценции различными видами внешних энергетических воздействий установлено, что у многих нанопорошков люминесценция отсутствует или настолько слабо проявляется, что регистрируемые спектры не поддаются расшифровке. В этой связи авторы [18] предположили, что усиление мощности излучения и сокращение времени воздействия могут увеличить плотность возбуждения центров люминесценции. Вместо непрерывных потоков электронов, получаемых и ускоряемых в катодной трубке (стационарная катодолюминесценция), для возбуждения люминесценции использовали мощные сильноточные кратковременные электронные пучки. На основе ускорителя электронов типа РАДАН созданы различные модификации экспериментальных установок, в том числе катодолюминесцентный анализатор веществ импульсный КЛАВИ-1 [19], позволивший интенсифицировать исследования, выявлять свечение и регистрировать спектры излучения. По способу возбуждения обнаруженные виды люминесценции названы импульсной катодолюминесценцией (ИКЛ). Метод нашел применение в физике твердого тела и в материаловедении при изучении природных и синтетических кристаллов разной степени чистоты, силикатных стекол, керамики, органических кристаллов и растворов [19, 20].

Метод ИКЛ может стать основой экспресс-анализа дефектов, состава, формы вхождения и сравнительных количеств находящихся в НП элементов-примесей. Однако реализация такого анализа сдерживается ограниченностью банка спектральнолюминесцентных данных по ИКЛ нанопорошков, в которых люминесценция не наблюдалась из-за низкой мощности возбуждения. Поэтому для практического применения метода ИКЛ в нанотехнологиях требуется проведение систематических исследований люминесцентных свойств наноматериалов всех классов, в частности нанопорошков, и сопоставление спектров ИКЛ со спектрами люминесценции, наблюдаемыми при использовании традиционных источников возбуждения (фото-, рентгено-, катодолюминесценции).

Спектры ИКЛ нанопорошков аналогичны спектрам стационарной катодолюминесценции и рентгенолюминесценции при более высокой чувствительности метода, малогабаритности и транспортабельности аппаратуры.

Импульсная катодолюминесценция – свечение, возникающее в веществе при его облучении пучком электронов длительностью 1–10 нс при энергии электронов и их плотности тока свыше 100 кэВ и 100 А/см², которые распространяются в твердом веществе на расстояния в несколько сот микрометров.

Электроны пучка возбуждают в веществе высокую плотность неравновесных носителей зарядов (электронов и дырок). Последующая их рекомбинация приводит к возбуждению излучательных уровней центров люминесценции, образованных в веществе как собственными, так и примесными дефектами. Дополнительное возбуждение осуществляется коротковолновым оптическим излучением, возникающим в облучаемой зоне вещества в результате излучательной рекомбинации электронов и дырок, и тормозным рентгеновским излучением, появляющимся в результате торможения электронов пучка в веществе. ИКЛ отличается от других видов люминесценции тем, что представляет собой одновременно излучение, возникающее на оптических переходах между валентной зоной и зоной проводимости, локальными уровнями в запрещенной зоне, излучение на переходах внутри разрешенных энергетических зон и рекомбинационное излучение [18].

Процесс исследований интенсифицируется за счет несложной подготовки пробы и установки к анализу, особенностей метода. Перед возбуждением стационарной КЛ поверхностный слой образца удаляют механическим или химическим способами, поскольку поверхностные дефекты сильно искажают спектральную информацию о самом веществе. Перед возбуждением квазистационарной КЛ образцы охлаждают, помещая их в криостат с температурой жидкого азота, чтобы ослабить действие тепловой нагрузки на облучаемый образец, полируют и покрывают металлом. Кроме того, по условиям возбуждения стационарной и квазистационарной КЛ необходимо вакуумирование камеры с образцом. Перед возбуждением ИКЛ требуется только отобрать образцы и произвести градуировку длин волн с помощью ртутной лампы. Регистрация люминесценции проводится посредством многоканального фоторегистратора в диапазоне 350–850 нм, визуального наблюдения свечения вещества и фотографирования картины свечения поверхности пробы. Запись спектра ИКЛ осуществляется в два приема путем поворота дифракционной решетки до одного из двух фиксирующих упоров и при одновременной записи интервала спектра шириной 300 нм. Программное обеспечение фоторегистратора позволяет проводить оцифровку спектра для его последующей обработки и анализа. Режим записи спектров ИКЛ включает: установку времени цикла накопления $T_{\text{цикл}} \ge 10$ мс с числом циклов экспозиции $N_{\text{эксп}} \ge 1$, усиление электронно-оптического преобразователя по свету (10^1-10^4), внутреннюю или внешнюю (от ускорителя электронов) синхронизацию, регистрацию одиночного и периодических (с частотой до 10 Гц) световых импульсов, ширины щели (40 мкм).

Исследования минералов всех классов с использованием метода ИКЛ показали, что метод ИКЛ обладает теми же достоинствами, что и РЛ, и стационарная КЛ, а спектры ИКЛ минералов аналогичны спектрам КЛ и РЛ. Вместе с тем метод ИКЛ, благодаря мощности импульсного высокоточного возбуждения электронным пучком интенсивного люминесцентного излучения в объеме образцов без специальной предварительной подготовки их поверхности, позволяет проводить ускоренную запись спектров в условиях, не требующих вакуумирования камеры с образцом, и обеспечивает эффективность исследований. При этом используется малогабаритная нестационарная аппаратура.

В данной работе регистрация спектров ИКЛ нанопорошков проводилась с помощью установки КЛАВИ, разработанной и собранной в Институте электрофизики УрО РАН. Установка КЛАВИ предназначена для возбуждения и наблюдения люминесценции в диэлектриках и полупроводниках в форме отдельных крупных кусков, порошка или жидкого раствора, находящихся в воздухе при комнатной температуре, и регистрации спектра ИКЛ, его хранения в электронном и бумажном виде.

Установка состоит из трех автономных блоков (рис. 2.15): блока возбуждения люминесценции (5); многоканального фотоприемника (7) и компьютера (8). Блок возбуждения – конструкция, в которой на общей станине установлены импульсный электронный ускоритель РАДАН-ЭКСПЕРТ (1) и аналитическая камера АК (5). Многоканальный фотоприемник предназначен для приема люминесценции, разложения ее на спектральные со-



Рис. 2.15. Катодолюминесцентный анализатор веществ КЛАВИ-1



Рис. 2.16. Спектры ИКЛ на экране компьютера КЛАВИ-1

ставляющие и регистрации спектра. На компьютере установлено программное обеспечение Specad, которое предназначено для многоканальной регистрации спектров, калибровки спектральной шкалы, просмотра и обработки полученных спектров (рис. 2.16).

Основные характеристики КЛАВИ-1.

- Тип образца: кристалл, стекло, керамика, жидкость. Форма образца: кусок, порошок, жидкий раствор. Максимальный размер куска 30 мм. Образцы не требуют специальной подготовки к анализу.
- Область регистрируемого спектра люминесценции 360–750 и 200–600 нм, аппаратная функция менее 1,2 нм, погрешность измерения длин волн менее 0,75 нм.
- Энергия электронов 180 кэВ, плотность тока около 160 А/см², длительность пучка 2 нс, поглощенная доза в образце за один импульс 2 кГр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Окрепилов В.В. Стандартизация в нанотехнологиях. СПб.: Наука, 2008. 260 с.
- 2. http://www.jeol.com/
- 3. http://www.zeiss.com
- 4. http://www.micromeritics.com
- 5. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991. 319 с.
- Moens L., Jakubowski N. Масс-спектрометры с двойной фокусировкой в масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Analytical News & Features, April 1, 1998. Русский перевод с http://www.textronica.com/ aplicate/elements/icphrms.htm
- 7. http://www.intertech-corp.ru
- 8. Чернавский П.А. Новое в магнитных методах исследования металлнанесенных катализаторов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева), 2002. Т. XLVI, № 3. С. 19–30.
- Курбатов В.П. Методические указания к лаб. работам по магнетохимии / Ростов. гос. ун-т. Ростов-на-Дону, 1993. 30 с. 2.10. http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1571
- 10. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия: пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 253 с.
- Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Рос. хим. журн., 2002. Т. XLVI, № 5. С. 81–89.
- Rudee M.L., Howie A. Structure of Amorphous Si and Ge // Phil. Mag., 1972. Vol. 25, No. 4. P. 1001–1007.
- Graczyk J.F., Chaudhari P. Scanning electron diffraction study of vapordeposited and ion implanted thin films of Ge (I) // Physica Status Solidi (B). Basic Research, 1973. Vol. 58, No. 1. P. 163–179.

- 14. Shtansky D.V., Kaneko K., Ikuhara Y., Levashov E.A. Characterization of nanostructured multiphase Ti–Al–B–N thin films with extremely small grain size // Surf. Coat. Technol., 2001. Vol. 148, No. 2–3. P. 206–215.
- 15. Čowley J.M. Electron nanodiffraction: Progress and prospects. Journal of electron microscopy // J. of Electron Microscopy, 1996. Vol. 45, No. 1. P. 3–10.
- 16. Yagi K., Ogawa S., Tanishiro Y. Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces / Eds. P.K. Larsen, P.J. Dobson. N.Y.: Plenum Press, 1987. 285 p.
- 17. Фарбер В.М., Архангельская А.А. Дифракционные методы анализа: Учеб. пос. МО РФ ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2004. 113 с.
- Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 183 с.
- Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. Импульсно-периодическая катодолюминесценция минералов // Журн. техн. физики, 1993. Т. 63, вып. 2. С. 52–65.
- Месяц Г.А., Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. Импульсная катодолюминесценция минералов// Письма в ЖТФ, 1992. Т. 18, вып. 3. С. 87–91.

получение нп методом испарения иэп в гнд

3.1. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПАРАМЕТРОВ ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОНОВ

При выборе оптимальной энергии электронов ИЭП необходимо учитывать несколько факторов, а именно:

- глубину проникновения электронов в материал мишени и, следовательно, облучаемый объем материала;
- относительную простоту получения заданной величины энергии электронов;
- потери при проводке пучка электронов до мишени;
- наличие отработанных конструкций электронных пушек и другие инженерные вопросы.

Кратко суммируя возникающие факторы, можно сказать следующее: во-первых, чем ниже энергия электронов в пучке, тем проще сформировать и сфокусировать пучок и, во-вторых, чем ниже энергия электронов, тем в меньшем объеме он выделится. Все это ведет к снижению потерь энергии, а значит, и удельных энергозатрат.

Однако пучок электронов нужен для решения определенной задачи по испарению мишени в камере. Одной из особенностей предлагаемого процесса будет использование газа для отвода паров от мишени. В результате этого возникает проблема проводки пучка в газе, поэтому необходимо оценить потери пучка при прохождении слоя газа при различном давлении (обоснование выбора давления будет сделано ниже).

В качестве примера для определения параметров ИЭП рассмотрим возможность испарения медной мишени. Исходные данные приведены в табл. 3.1.

Нагреваемый аксиально-симметричным ИЭП объем мишени равен

$$V = \lambda_e / \gamma \cdot S = (1,54 \cdot 10^{-2} / 8,9)0,05 = 8,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3.$$
(3.1)

Таблица 3.1

Исходные данные к расчету

Параметр	Величина	Примечание
Плотность меди ү, г/см ³ Экстраполированный пробег электронов при 80 кэВ, λ _e , г/см ²	8,9 1,379·10 ⁻² г/см ² 15,5 мкм	Около 80% энергии им- пульса выделяется до до- стижения глубины 2/3 пробега
Энергия сублимации меди <i>W_s</i> , кДж/см ³	47,8	
Площадь ИЭП, S , см ²	0,05	Диаметр <i>d</i> ≈ 2,5 мм
Температуропроводность, $\alpha_{\rm r}$, см ² /с	Cu = 0,153 ZrO ₂ = 6,14 \cdot 10 ⁻³	При высоких температурах

Энергия импульса, требуемая для испарения данного объема материала мишени, в предположении равномерного нагрева всего объема составляет

$$W \approx V \cdot W_s = 8,65 \cdot 10^{-5} \cdot 47,8 \cdot 10^3 = 4,13 \text{ Дж.}$$
(3.2)

При частоте подачи импульсов f = 50 Гц испарится материала G:

$$G = 2/3 \cdot V \cdot \gamma \cdot f \cdot t = 2/3 \cdot 8,65 \cdot 10^{-5} \cdot 8,9 \cdot 50 \cdot 3600 = 91,3 \text{ г/ч.}$$
(3.3)

Потребляемая мощность составит

$$P = W \cdot f/\eta_e = 1032 \text{ BT},$$
 (3.4)

где η_e – эффективность использования электрической энергии с учетом применения магнитного поля для транспортировки пуч-ка (примем 20%).

С учетом всех допущений при уменьшении эффективности использования энергии в 2 раза потребляемая мощность составит около P = 2 кВт.

При создании ИЭП принципиально важен выбор длительности и тока импульса, так как именно эти параметры определяют возможные пути построения схемы питания источника и выбор типа катода.

Исходя из полученных значений энергии в импульсе W и заданной энергии электронов E (80 кэВ), определим возможные сочетания требуемых значений тока пучка электронов I_e и длительности импульса t_{μ} , так как указанные значения заданы не строго. Ограничениями на значения t_{μ} будут следующие соображения, существенные для создания установки:

- для верхнего значения t_и относительная простота формирования импульса ускоряющего напряжения 100 нс;
- для среднего значения t_и возможность использования адиабатического режима нагрева облучаемого объема мишени (без учета потерь на теплопроводность) и скорость перемыкания плазмой промежутка катод–анод в вакуумном диоде – до 1 мкс.
- для нижнего значения t_и до 100 мкс возможность использования промышленных электронных пушек, но для этого необходимо выполнить дополнительный расчет потерь, возникающих из-за теплопереноса, и скорректировать W.

Длина теплопроводности составляет

$$(\alpha_{\rm T} \cdot t_{\rm H})^{0.5} = (0.152 \cdot 10^{-7}) = 1.23 \cdot 10^{-4} \,\,\mathrm{cm}.$$
 (3.5)

Результаты расчетов по формуле (3.5) для различных длительностей импульса приведены в табл. 3.2. Полученные величины теплопроводности даже для меди (табл. 3.2.) заметно меньше или соизмеримы со значениями λ_e при $t_{\mu} \le 1$ мкс, что позволяет опустить ее в приблизительных расчетах и затем учесть влияние теплопроводности незначительным увеличением энергии в пучке электронов. При расчетах же для оксидов металлов влиянием теплопроводности можно обоснованно пренебрегать и при $t_{\mu} \le 100$ мкс.

Для полученных сочетаний (I_e и $t_{\rm H}$) рассчитаем значение микропервеанса ($P_{\rm M} = 10^{6}I_e/E^{3/2}$), являющегося мерой интенсивности потока, и значение напряженности поля пространственного заряда E_r на границе пучка электронов [1] (при диаметре пучка $d_{\rm II} = 2,5$ мм). Результаты расчета сведены в табл. 3.3.

Как видно из полученных значений, даже при микросекундном по длительности ИЭП величина E_r соизмерима с ускоряющим напряжением. Такой пучок будет существенно расширяться под воздействием собственного пространственного заряда. Оптимальный угол наклона траектории крайнего электрона пучка α_{opt} (по которому производится расчет), при котором длина пролетного канала, «простреливаемого» пучком, будет наибольшей [1]:

$$tg\alpha_{opt} = -162 \ (P_{\rm M})^{0.5},\tag{3.6}$$

Таблица 3.2

Результаты расчета длины теплопроводности и тока ИЭП

Длительность импульса <i>t</i> _н , мкс	Для Cu, мкм	Для ZrO ₂ , мкм	<i>I</i> _e , А при <i>W</i> = 4,5 Дж
0,1	1,23	0,25	562
1	3,90	0,78	56,2
10	12,33	2,48	5,62
100	38,99	7,83	0,562
	Длительность импульса t _и , мкс 0,1 1 10 100	Длительность импульса t _и , мкс Для Сu, мкм 0,1 1,23 1 3,90 10 12,33 100 38,99	Длительность импульса t _и , мкс Для Cu, мкм Для ZrO ₂ , мкм 0,1 1,23 0,25 1 3,90 0,78 10 12,33 2,48 100 38,99 7,83

Таблица 3.3

Результаты расчетов

<i>t</i> _и , мкс	<i>I</i> _e , A	$P_{\rm M}$, мкА/В ^{3/2}	<i>Е</i> _{<i>r</i>} , кВ	α _{орt} , град	<i>L_k</i> , мм	<i>j</i> , А/см ²
0,05	1125	49,7	965,5	-48,8	-2,6	39,8
0,1	563	24,9	482,7	-38,9	-3,7	19,9
0,3	188	8,3	160,9	-25,0	-6,4	6,6
0,05	113	5,0	96,5	-19,9	-8,3	4,0
1	56	2,5	48,3	-14,3	-11,7	2,0
10	5,6	0,25	4,83	-4,61	-37,14	0,2

а расстояние L_k до плоскости кроссовера, где пучок будет иметь минимальный размер, составит

$$L_k = d_{\rm n} / (2 \cdot \mathrm{tg} \alpha_{\rm opt}), \qquad (3.7)$$

при этом диаметр пучка в плоскости катода

$$d_{\rm k} = d_{\rm n} \cdot 2,38 = 2,5 \cdot 2,38 = 6$$
 MM. (3.8)

Таким образом, максимальный диаметр излучающей области на катоде не должен превышать данное значение при формировании аксиально-симметричного пучка. Это позволяет найти минимальную необходимую плотность тока эмиссии *j* на катоде, что существенно при выборе типа электронной пушки (см. табл. 3.3).

Исходя из сказанного выше возникают задачи, которые необходимо решить для того, чтобы сформировать пучок с заданными параметрами, а именно:

 рассчитать требуемую величину индукции магнитного поля, способную обеспечить магнитную фокусировку и транспортировку пучка до мишени; • выбрать способ и оценить затраты на создание требуемого магнитного поля.

Для компенсации расширения пучка под воздействием пространственного заряда необходимо продольное магнитное поле. Минимальное значение его индукции B_6 для аксиально-симметричного пучка в случае полностью экранированного катода (поток Бриллюэна) [1]

$$B_{\rm 5} = 6.9 \cdot 10^{-7} (I_e/(d_{\rm n}/2)^2 {\rm E}^{0.5}). \tag{3.9}$$

Для вывода пучка в аноде придется выполнить отверстие, создающее отклоняющую электростатическую линзу из-за провисания электрического поля, при прохождении которой электроны будут отклоняться. При заданной энергии электронов (80 кэВ) невозможно использовать для закрытия этого выходного окна и устранения провисания поля ни металлическую фольгу, ни сетку. Даже тонкая фольга поглотит большую часть электронов. Кроме того, практически невозможно выполнить охлаждение такой фольги или сетки, вследствие чего они будут разрушаться.

Далее, в реальных условиях формируемые электроны будут вылетать с катода под разными углами. Обе эти причины приведут к пульсациям размера пучка *R*, для компенсации которых потребуется магнитное поле величиной не менее

$$B = 4,14(U \cdot P_{\rm M})^{0.5}/R. \tag{3.10}$$

Из табл. 3.4 видно, что значения магнитных полей получаются достаточно большие, поэтому энергетически невыгодно сильно задавливать пульсации размера пучка R, необходимо ограничиться разумным их значением.

Для создания фокусирующего магнитного поля принципиально возможны три подхода:

1) использование постоянных магнитов;

2) использование постоянного электромагнита;

3) использование импульсных магнитных полей, длительность которых более, чем длительность пучка электронов, с учетом переходных процессов.

Первый путь целесообразно использовать в отработанной конструкции, второй путь приводит к тому, что большую часть времени (в паузах между импульсами) магнитное поле использоваться не будет, поэтому такой подход неэффективен.

Таблица 3.4

Результаты расчетов

I A	P Fo	<i>В</i> , кГс		
I_e, A	$D_{6}, 1C$	<i>R</i> = 5%	<i>R</i> = 10%	<i>R</i> = 15%
1125	13 253	132	66	44
563	9371	93,4	46,7	31,1
188	5411	53,9	26,9	17,9
113	4191	41,7	20,8	13,9
56	2963	29,5	14,7	9,84
5,6	937	9,34	4,67	3,11

 Π римечание. Значения в таблице рассчитаны при $d_{\rm n}$ = 2,5 мм, значения R приведены в процентах от $d_{\rm n}.$

Таблица 3.5

Результаты расчетов катушек для создания магнитного поля

	N_1 -витков/см					
п витков	1 5 30 10 30 100					
Ι, Α	Катуш	ки Гельмгольца	а, <i>B</i> ₁ , Гс	Тонкий соленоид, В2, Гс		B ₂ , Гс
10	18	90	539	125,6	376,8	1256
50	90	449	2694	628	1884	6280
100	180	898	5388	1256	3768	12 560
500	898	4490	26 941	6280	18 840	62 800
1000	1796	8980	53 882	12 560	37 680	125 600

Использование импульсных полей накладывает ограничения на конструкции соленоидов, связанных с тем, что их индуктивность ограничивает время ввода энергии. Так как величина индукции магнитного поля зависит линейно, а индуктивность в квадрате – от числа витков соленоида, использование многослойных катушек исключается.

В табл. 3.5 приведены результаты расчетов величины индукции магнитного поля В, создаваемого однослойной катушкой на оси [16]:

$$B_1 = \mu_0 \cdot N_1 \cdot I \tag{3.11}$$

и катушками Гельмгольца:

$$B_2 = 0,715 \cdot \mu_0 \cdot n \cdot l/r, \tag{3.12}$$

где I – ток; n – число витков; N_1 – число витков на длину катушки; r – радиус катушки (принимаем в расчетах r = 5 мм); μ_0 – магнитная проницаемость.

Из полученных данных видно, что серьезных технических проблем для создания магнитных полей с величиной индукции, требуемой для фокусировки не должно возникнуть, но для этого потребуется больше энергии, чем содержится в пучке электронов.

Исходя из приведенных данных (см. табл. 3.2 и 3.3) требуемые значения тока и плотности эмиссии электронов лежат в пределах, позволяющих использовать практически любые виды катодов.

Несмотря на большое разнообразие электронных источников с твердотельным термокатодом (с прямоканальным и косвенным подогревом), им присущ основной недостаток – малый срок службы, особенно при работе в присутствии агрессивных сред (многократное воздействие атмосферы, паров масел, газовыделений из испаряемого материала, пары металлов и высокая запыленность), что неизбежно и нормально для рассматриваемого применения ИЭП. Наиболее обоснованными кандидатами на роль катода для нашего случая являются:

- металлодиэлектрические катоды [2];
- металлокерамические катоды [3];
- ферродиэлектрические катоды [4];
- диоды с полым катодом [5].

Рассмотрим кратко достоинства и недостатки каждого вида катодов с точки зрения рассматриваемой задачи. Отметим, что все типы катодов позволяют получать требуемые плотности токов, имеют достаточно высокий ресурс и стабильность. К недостатку всех катодов на основе диэлектрика можно отнести наличие плотной расширяющейся плазмы, которая ограничивает длительность формируемого импульса. Однако магнитное поле, применяемое для фокусировки пучка электронов, одновременно будет тормозить распространение плазмы. Кроме того, данные катоды требуют высоких значений напряженности электрического поля для своей работы, что, в свою очередь, повышает расходимость пучка, с которой потом придется бороться. Однако имеющиеся у нас экспериментальные

данные и прототипы конструкций катодов позволяют обойти это ограничение.

Недостатками полого катода является наличие систем инициирования разряда и напуска газа. Помимо этого, полый катод работает во временном диапазоне, где пренебречь потерями тепла из-за теплопроводности мишени уже нельзя (см. табл. 3.2). Большим достоинством полого катода является возможность работы при относительно низком вакууме, что позволяет существенно упростить вакуумную систему, а значит, получать и использовать электронный пучок в единой камере и избежать решения такой сложной технической проблемы, как вывод низкоэнергетического пучка электронов в атмосферу.

В свою очередь, отказ от вывода пучка помогает упростить требования к фокусировке пучка, а следовательно, к параметрам магнитной системы. Все это упрощает взаимосвязь между параметрами пучка (энергия, ток, диаметр) и расширяет диапазон регулировок. Поэтому необходимо оценить потери пучка при прохождении слоя газа при различном давлении. Распределение поглощенной энергии в кислороде ($P/P_{\rm max}$) и доля энергии выделившейся в пройденном слое (W), рассчитанные по методике [6], приведены на рис. 3.1. На основе этой закономерности рассчитаны распределения поглощенной энергии в кислороде при 760 торр при различной энергии электронов (рис. 3.2). На рис. 3.3 представлена зависимость доли энергии пучка электронов, теряемой при транспортировке на 20 см (конструктивно оправданное значение), от энергии электронов и давления газа.

Исходя из приведенной на рис. 3.1–3.3 информации можно сделать вывод о том, что при энергии электронов ниже 30 кэВ потери на поглощение в газе давлением 10–20 торр (конструктивно оправданное значение) будут неоправданно велики.

3.2. УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Энергия в импульсе ИЭП должна быть достаточной, чтобы обеспечивать испарение практически любых материалов, реализуя режим, близкий к абляции. Проведем примерный расчет энергии импульса, требуемой для испарения тугоплавких оксидов, исходя из следующих данных:



Рис. 3.1. Распределение поглощенной энергии в кислороде *P*/*P*_{max} по глубине и доля энергии, выделившейся в пройденном слое *W*



Рис. 3.2. Распределение поглощенной энергии в кислороде при 760 торр при различной энергии электронов по глубине.

Энергия электронов, кэВ: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50 (здесь и на рис. 3.3)



Рис. 3.3. Зависимость доли энергии пучка электронов, теряемой при транспортировке на 20 см, от энергии электронов и давления

1) энергия сублимации большинства оксидов находится в диапазоне W_s , ~400–800 кДж/моль [7];

2) характерное значение диаметра электронного пучка (для промышленных электронных пушек – ЭП) на мишени равно 1–1,5 мм [8].

Оценку пробега электронов в веществе мишени проведем на примере перспективных во многих применениях оксидов ZrO₂ и CeO₂. Массовый пробег электронов зависит от энергии электронов и вещества мишени, определяется из данных для алюминия по графику ([16; рис. 42.2]) и составляет для энергии 45 кэВ $R_{AI} = 3$ мг/см². Для других веществ массовый пробег можно найти из соотношения

$$\frac{R_x}{R_{\rm Al}} = \frac{(Z/A)_{\rm Al}}{(Z/A)_x},$$
 (2.13)

где Z/A – отношение заряда к массе. Массовый пробег любого вещества R_x пересчитывается в линейный пробег δ_0 по формуле $\delta_0 = R_x/\rho$, где ρ – плотность. Результаты расчетов пробегов приведены в табл. 3.6 (для керамики здесь и далее принимается относительная плотность прессовки, равная 0,8).

В предположении отсутствия тепловых потерь (они зависят от тепло-физических характеристик конкретного испаряемого материала, см. табл. 3.2), с учетом глубины проникновения электронов в вещество и площади облучаемого пятна ($S = 0,018 \text{ см}^2$), был рассчитан объем испаряемого вещества $V_{\text{исп}}$ (табл. 3.7) для различных материалов с учетом данных табл. 3.6. Имея данные по энергии сублимации и массе испаренного объема, получим минимальную величину энергии ИЭП $E_{\text{мин}}$ (без учета тепловых

Таблица 3.6

Значения массовых и линейных пробегов электронов с энергией 45 кэВ в различных веществах

Параметр	Al	ZrO ₂	CeO ₂	Нерж. сталь
Z/A	0,4818	0,4545	0,4299	0,4659
$R_x/R_{\rm Al}$	1	1,06	1,12	1,034
R_x , мг/см ²	3	3,18	3,36	3,1
ρ, г/см ³	2,7	4,54	5,84	8
δ ₀ , мкм	11,1	7,0	5,8	3,9

Таблица 3.7 Результаты расчета энергии в импульсе Е_{мин} ИЭП

Параметр	Al	ZrO ₂	CeO ₂	Нерж. сталь
V _{исп} , см ³ ·10 ⁻⁶ М _{исп} , г·10 ⁻⁶ Теплота сублимации, кДж/г	19,9 53 10,53	12,6 57 6,53	10 58,4 3,3	7 6 3,3
Е _{мин} , Дж	5,6.10-1	3.7.10-1	1,9.10-1	1,8.10-1

потерь), требуемую для испарения вещества мишени на глубину проникновения электронного пучка.

Исходя из данных таблицы 3.7 для установки НАНОБИМ-1 были выбраны параметры ИЭП (табл. 3.8) таким образом, чтобы энергия в импульсе существенно (в разы) превышала расчетную оценку $E_{\text{мин}}$ для компенсации неучтенных тепловых потерь и других эффектов (отражения электронов, потерь ИЭП при транспортировке и др.):

Энергия электронов, кэВ
Ток пучка на мишени <i>S</i> _{пучка} , А
Площадь облучаемого пятна, см ²
Длительность импульса t _и , мкс
Частота импульсов, Гц, не менее
Энергия электронов в импульсе W_1 , Дж
Плотность потока энергии <i>w</i> , Дж/см ²
Плотность потока мощности <i>Q</i> , 83 MBт/ см ²

Для создания установки для получения НП [9] была принята импульсная ЭП с плазменным катодом [10], разработанная ООО «ЭЛИОН» (г. Томск), которая наиболее полно отвечала указанным выше требованиям. Кроме того, ЭП позволяла изменять длительность импульса электронов в диапазоне 25–300 мкс. Нижняя граница $t_{\rm H}$ лимитируется условиями формирования разряда в полом катоде, верхняя граница задает значение энергии импульса 4,5 Дж, достаточное для испарения большинства оксидных материалов с большим запасом (см. табл. 3.7). Пушка позволяет осуществлять изменение частоты в пределах 1–500 Гц, что дает возможность выбрать оптимальную частоту, на которой ЭП работает наиболее устойчиво, и управлять производительностью наработки порошка за счет как изменения частоты следования импульсов, так и увеличения температуры на поверхности мишени в зоне нагрева, которая влияет на скорость испарения мишени.

Дальнейшее увеличение частоты работы ЭП нецелесообразно, поскольку временной интервал между импульсами должен быть больше времени разлета НЧ, образующихся при адиабатическом режиме испарения (время разлета НЧ зависит от физико-химических характеристик мишени) для снижения энергетических потерь на разогрев уносимых с мишени НЧ.

Для остальных элементов установки были выдвинуты следующие требования.

Дифференциальная вакуумная система откачки установки должна обеспечивать динамическое давление, требуемое для работы ЭП, и иметь определенный запас для сохранения требуемого вакуума в режиме интенсивного испарения.

Система фокусировки и отклонения должна обеспечивать проводку пучка на расстояние порядка 50 см и развертку пучка по мишени в квадрат со стороной 4 см (для исключения испарения держателя мишени). Площадь развертки задается как из условия малого изменения угла падения электронов на мишень, так и разумными размерами диаметра (60мм) и массы мишени. Последнее важно для получения разумной производительности установки.

Кристаллизатор должен размещаться в вакууме (или ГНД) и одновременно вращаться для равномерного охлаждения оседающего на кристаллизатор НП. Использование для охлаждения жидкого азота позволит существенно увеличить скорость кристаллизации осаждаемых наночастиц, что, соответственно, должно вызвать уменьшение размера НЧ и увеличение удельной поверхности НП за счет подавления роста частиц при кристаллизации.

Сбор порошка должен осуществляться с поверхности кристаллизатора в процессе работы установки для создания одинаковых условий кристаллизации НЧ в течение всего цикла испарения. Время непрерывной работы установки должно быть достаточным для полного испарения материала мишени и получения партии порошка, достаточной для проведения комплексного анализа материала (≥0,5 г).

3.3. ОБЩАЯ СХЕМА И ПРИНЦИП РАБОТЫ УСТАНОВКИ НАНОБИМ-1

На основе изложенных выше подходов была создана установка НАНОБИМ-1 для получения НП с помощью ИЭП с конденсацией паров материала в ГНД и осаждением на криогенный кристаллизатор. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-1 представлена на рис. 3.4.

Технические характеристики установки НАНОБИМ-1 следующие:

Потребляемая мощность, кВА, не более
Питающая сеть
Длительность импульсов, мкс
Частота подачи импульсов, Гц
Ускоряющее напряжение, кВдо 50
Ток пучка на мишени, А
Диаметр пучка на мишени, мм1,5
Пределы регулирования давления в камере испарения, Па 10 ⁻¹ –10 ⁵
Скорость натекания газа в камеру испарения, л/ч
Масса установки, кг, не более
Площадь размещения установки, м·м

Установка работает следующим образом. Электронный пучок фокусируется в отверстие верхнего газодинамического окна (ГДО), проходит через второе ГДО и дополнительно фокусируется отклоняющейся катушкой на мишени. Одновременно этой катушкой осуществляется сканирование пучка по мишени. Под действием ИЭП осуществляется испарение материала мишени, образующаяся пароплазменная смесь охлаждается газом низкого давления в камере испарения, где происходит конденсация и образование НП. Последний долетает до диска сбора порошка, который охлажден жидким азотом до криогенных температур, и осаждается на него. За счет вращения диска происходит снятие НП скребком и перемещение его в бункер.

Длительность импульса тока пучка задается длительностью импульса разряда в электронной пушке и регулируется в пределах 20–300 мкс при токе разряда до 1,2 А. Источник ускоряющего напряжения позволяет регулировать его в диапазоне от 5 до 50 кВ. Максимальный ток пучка составляет 0,5 А.



Рис. 3.4. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-1

Сканирование пучка осуществлялось непрерывно по принципу телевизионной развертки. Каждый кадр содержит 128 строк, размах отклонения от центра мишени составлял ±15 мм, частота смены кадра 0,4 Гц. Минимальное расчетное расстояние перемещения пучка между импульсами при максимальной частоте 500 Гц составляет около двух диаметров пучка (3 мм). Площадь развертки пучка оценивалась по отпечатку пучка на коллекторе из нержавеющей стали.

Полный ток пучка электронов и ток пучка, попавший на мишень (рис. 3.5, *a*), измеряли трансформаторами тока, установленными в источнике ускоряющего напряжения и на подставке мишени, играющей роль токовода. Омическим шунтом, установленным в соединении верхнего газодинамического окна с корпусом камеры дрейфа, измерялась доля тока, теряемого при проводке пучка через верхнее ГДО. Регистрация сигналов с датчиков осуществлялась на цифровом осциллографе. Ток фокусирующих и отклоняющих катушек контролировался с помощью стрелочных амперметров на местном пульте управления и регу-





Рис. 3.5. Осциллограммы (показаны стрелками) (*a*) и фотография отметки пучка на коллекторе (*б*): *l* – ток разряда (4,56 A); *2* – ток через ИВН (1 A); *3* – ток перь через диафрагму (0,07A); *4* – ток через мишень (0,4 A)

лировался переменными резисторами на выносном пульте управления.

Диаметр сфокусированного пучка электронов на поверхности коллектора (из нержавеющей стали) и площадь развертки пучка определяли визуально по отпечатку на коллекторе (рис. 3.5, б).

3.4. ПРИНЦИП РАБОТЫ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ЭП

Принцип действия ЭП основан на эмиссии электронов из газоразрядной плазмы под действием электрического поля. Плазма образуется в специальной электродной системе – разрядной камере. Схематически электроды разрядной камеры ЭП и ее внешний вид показаны на рис. 3.6.

Разрядная камера содержит три электрода – анод и два катода (полый и эмитирующий). Полый катод представляет собой полый цилиндр, внутренняя поверхность которого является рабочей при горении разряда. Во втором катоде есть канал специальной формы для вывода электронов в вакуум. Между катодами размещен цилиндрический анод. Разрядная камера источника помещена в продольное магнитное поле (~0,1мT), создаваемое постоянным (самарий-кобальтовым) кольцевым магнитом.

В разрядной камере реализуется низковольтный отражательный разряд низкого давления с полым катодом. Для зажигания и устойчивого горения разряда в разрядной камере создается необходимое давление около 3–7 Па путем постоянного напуска газа (преимущественно воздуха) через натекатель. Количество напускаемого газа контролируется расходомером.

Технические характеристики ЭП (ООО «ЭЛИОН») следующие:

Предельный ток пучка, мА	500
Предельное ускоряющее напряжение, кВ	50
Расход рабочего газа (воздух), см ³ /(атм·ч)	5–90
Диаметр сфокусированного на изделии пучка на расстоянии	

На рис. 3.7 представлена ВАХ отражательного разряда с полым катодом (зависимость тока разряда от напряжения разряда).



Рис. 3.6. Схема разрядной камеры источника и ЭП и блока магнитных линз

Характеристика имеет два участка – участок, соответствующий так называемому отражательному разряду (линия 1), и участок, соответствующий разряду с полым катодом (линия 2). Отражательный разряд инициируется при малых токах и горит в условиях, когда заряженные частицы не проникают глубоко в катодную полость. Этот участок вольт-амперной характеристики не является рабочим из-за незначительной эмиссии электронов из плазмы простого отражательного разряда.

Отражательный разряд инициирует эффект полого катода в трехэлектродной разрядной системе. При определенной ве-

личине разрядного тока плазма проникает в катодную полость и инициирует в ней эмиссионные процессы. При этом в полости устанавливается распределение потенциала, создающее усло-



вия для радиальных колебаний быстрых электронов, которые вызывают интенсивную ионизацию газа. ЭС электронного источника служит для извлечения электронов из газоразрядной плазмы и ускорения их до необходимой энергии и первичной фокусировки. ЭС образована катодом с эмиссионным отверстием и ускоряющим электродом. Положительный относительно заземленного ускоряющего электрода потенциал подается на катод, в межэлектродном промежутке создается сильное электрическое поле, которое ускоряет электроны, вышедшие из плазмы. В ускоряющем электроде источника есть отверстие, предназначенное для выхода ускоренных электронов в пространство дрейфа. Прошедшие высоковольтный промежуток катод – ускоряющий электрод и ускорившиеся до полной энергии электроны попадают в магнитное поле фокусирующей линзы, где происходит окончательная фокусировка электронного пучка. Отклоняющая линза предназначена для отклонения пучка от оси в двух взаимно перпендикулярных направлениях и его развертки на изделии (см. рис. 3.6).

3.5. ВАКУУМНАЯ СИСТЕМА И СИСТЕМА ПРОВОДКИ ПУЧКА Электронов

Для нормальной работы ЭП требуется давление около 10^{-2} Па, а для быстрого охлаждения частиц желательно иметь давление в несколько десятков паскалей в камере испарения. Эти противоречивые требования обеспечиваются дифференциальной системой откачки воздуха из трех зон, разделенных двумя ГДО с отверстиями диаметром 2 мм, размещенными на расстоянии 200 мм друг от друга в камере дрейфа, где также расположены фокусирующие и отклоняющие катушки (рис. 3.8).



Рис. 3.8. Система проводки пучка до мишени

Система проводки пучка электронов от источника к мишени должна обеспечивать минимальные потери пучка на газодинамических окнах и одновременно требуемый перепад давле-

ния от испарительной камеры до источника электронов. Газодинамические окна должны минимизировать унос испаряемого материала в вакуумную камеру электронной пушки.

Конструкция ГДО, использованная в данной работе, приведена на рис. 3.9. В соответствии с данными работы [11] нами были оптимизированы четыре основных параметра ГДО: расстояние между окнами (*H*), диаметр выводных отверстий (*D*1, *D*2), диаметр бокового отверстия в верхнем ГДО 1 (*D*3) и срез острия нижнего ГДО 2 (под углом 45°). Потери тока пучка на ГДО установки НАНОБИМ-1 при этом не превышали 0,03 А (менее 10% от тока пучка, подводимого к мишени).



Рис. 3.9. Конструкция газодинамических окон установки НАНОБИМ-1

V	Давление, торр при разной скорости натекания			
Камера	Натекания	Натекание,	Натекание,	Натекание,
	нет	5 л/ч	60 л/ч	60 л/ч
Испарения	0,72	$1,5 \\ 1,8 \cdot 10^{-2} \\ 3,5 \cdot 10^{-4}$	4,1	Откачка 5 л/с
Дрейфа	9·10 ⁻³		5·10 ⁻²	Откачка 50 л/с
Электронной пушки	2,7·10 ⁻⁴		1,3·10 ⁻⁴	Откачка 100 л/с

Измерения давления газа во всех камерах установки в зависимости от давления в камере испарения при различных скоростях натекания газа (аргона) в камеру испарения показали (табл. 3.8), что выбранная конструкция обеспечивает получение требуемого перепада давления (до 10 торр) при относительно небольших скоростях откачки. Откачка из камер электронной пушки и дрейфа осуществлялась с помощью агрегатов АВП 100/100, а из камеры испарения – насосом 2HBP-5ДМ с холодильником для вымораживания паров масла. Измерение вакуума в камерах электронной пушки и дрейфа осуществлялось термопарой и ионизационной лампами на вакуумметре ВИТ-2, а в камере испарения – вакуумметром ВТЗ-003 с терморезисторным датчиком. Все камеры изготавливались из нержавеющей стали, при этом снаружи покрывались листовым свинцом толщиной 5 мм для защиты от тормозного излучения.

3.6. СИСТЕМА СБОРА ПОРОШКА И КОНСТРУКЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРА

В камере испарения размещены узел мишени и система сбора порошка. Мишень (таблетка диаметром 60 мм и высотой до 20 мм) устанавливалась в подставку, свободно вращающуюся (с фиксацией) в двух плоскостях. При юстировке и фокусировке пучка электронов мишень устанавливалась горизонтально. Для испарения мишень поворачивалась под углом 45° к пучку так, чтобы быть параллельной плоскости диска системы сбора порошка, при этом облучаемая площадь мишени возрастала и плотность мощности падающего пучка электронов уменьшалась. Частично этот эффект компенсировался тем, что часть рассеянных электронов попадала на наклонную поверхность мишени.



Рис. 3.10. Схема первого варианта конструкции испарительной камеры (1) с мишенью (2) внутри цилиндрической трубы из нержавеющей стали (3) и установка НАНОБИМ-1 с нею



Рис. 3.11. Покрытия из дендритов оксидов CeO₂–Gd₂O₃ (*a*) и нержавеющей стали, образованное сферическими частицами размером порядка 20 нм (*б*)

В первом варианте конструкции установки НАНОБИМ-1 мишень размещалась в цилиндрической трубе с внутренним диаметром 120 мм (рис. 3.10), поэтому из-за малого расстояния между мишенью и поверхностью трубы, на которую осаждались наночастицы, происходило спекание нанопорошка и образование покрытия. Пример покрытий, образовавшихся при испарении оксидной и металлической мишеней, приведен на рис. 3.11.

В модернизированной конструкции (рис. 3.12) использована система сбора порошка на основе вращающегося полого медного диска (диаметром 200 мм), который установлен под углом 45° к оси пучка, т. е. параллельно облучаемой мишени, на расстоянии до от D = 47-214 мм от мишени. Диск, вращаемый электромотором с редуктором со скоростью 30 об/мин, охлаждался изнутри жидким азотом с расходом азота около 1 кг/ч. С диска порошок снимался скребком и ссыпался в бункер для сбора порошка.

Первые опыты по испарению оксидной мишени показали высокую эффективность примененной конструкции, нанопорошок легко снимался с поверхности кристаллизатора без видимых следов адгезии нанопорошка к поверхности кристаллизатора (рис. 3.13).



Рис. 3.12. Схема и вид модернизированной конструкции испарительной камеры:

ригольной камеры. 1 – мишень: 2, 3 – фокуспрующая и отклоняющая магнитные линзы; 4 – смотровое стекло; 5 – воронка для жидкого азота; 6 – узел вращения кристаллизатора с фторопластовыми муфтами; 7 – кристаллизатор; 8 – ГДО; 9 – ЭП; 10 – скребок



Рис. 3.13. Сбор нанапорошка $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ с криогенного кристаллизатора

3.7. ОБЩАЯ СХЕМА И ПРИНЦИП РАБОТЫ УСТАНОВКИ НАНОБИМ-2

Опыт эксплуатации установки НАНОБИМ-1 показал, что электронная пушка [12] формирует недостаточную амплитуду тока, поэтому набирать требуемую энергию приходилось увеличением длительности импульса до 300 мкс, что вызывает потери энергии на общий нагрев мишени за счет теплопроводности.

Из-за близкого расположения электродов в ЭП при длительной эксплуатации иногда происходило короткое замыкание электродов испаряемыми материалами, что требовало проведения мероприятий по ее достаточно трудоемкой очистке.

В системе вращения кристаллизатора при непрерывном охлаждении жидким азотом из-за сильного трения происходил быстрый износ фторопластовых муфт, что приводило к снижению вакуума в системе и увеличению количества электрических пробоев в пушке. Кроме того, при охлаждении азотом вала требовалось постоянное изменение натяга муфт, что заметно усложняло процесс эксплуатации. Малое расстояние мишень-кристаллизатор и небольшой объем испарительной камеры не позволяли проводить осаждение наночастиц на неохлаждаемый кристаллизатор. Система сбора наночастиц с поверхности кристаллизатора с помощью скребка из медной фольги оказалась недостаточно эффективной и приводила к загрязнению НП медью. Поэтому была проведена глубокая модернизация конструкции установки НАНОБИМ-1, для которой в лаборатории пучков частиц ИЭФ УрО РАН создана новая электронная пушка с плазменным эмиттером, произведено изменение геометрии испарительной



Рис. 3.14. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-2

камеры, увеличена площадь кристаллизатора и введено вращение держателя мишени. Модернизированная установка получила название НАНОБИМ-2.

Принципиальная схема установки НАНОБИМ-2 представлена на рис. 3.14. Дифференциальная система откачки установки НАНОБИМ-2 отличается от системы откачки установки НАНОБИМ-1 увеличенным до 3,2 мм диаметром отверстий в обоих ГДО, что облегчает проведение электронного пучка по фокусирующему тракту при настройке и уменьшает его потери. Дополнительно сменными сделаны верхние и нижние сопла ГДО (в виде вставок на резьбе), что существенно упростило их замену при разгаре отверстий за счет испарения ИЭП – не нужно делать юстировку установки. Кроме того, появилась возможность делать эти сопла из разных материалов, чтобы уменьшить загрязнение получаемых НП продуктами испарения сопел.

Откачка воздуха из камер электронной пушки и дрейфа осуществлялась с помощью агрегатов АВДМ 160 и АВДМ 100, соответственно, а из камеры испарения – насосом 2НВР-60Д. Вакуум в камерах электронной пушки и дрейфа измерялся с помо-



Рис. 3.15. Установка НАНОБИМ-2

щью термопарной и ионизационной ламп вакуумметром ВИТ-2, а в камере испарения – вакуумметром ВТЗ-003 с терморезисторным датчиком.

Все камеры изготовлены из нержавеющей стали и покрыты снаружи листовым свинцом толщиной 5 мм для защиты от тормозного излучения, смотровые окна защищены свинцовым стеклом толщиной 20 мм. Сканирование пучка на мишени осуществляется непрерывно по принципу телевизионной развертки, при этом площадь сканирования могла изменяться от 0,8 до 4 см².

Мишень (таблетка диаметром 40/60 мм и высотой до 20 мм) устанавливалась в подставку, имеющую свободное вращение (с фиксацией) в двух плоскостях. При юстировке и фокусировке пучка электронов мишень устанавливалась горизонтально. Для испарения мишень поворачивалась под углом 45° к пучку в направлении кристаллизатора для увеличения сбора порошка. Конструкция подставки позволяла вращать мишень со скоростью 8,7 об/мин для более равномерного ее испарения, а также удалять ее от среза отклоняющей катушки в пределах от 80 до 170 мм (рис. 3.15). Основные технические характеристики установки НАНОБИМ-2 следующие:

Потребляемая мощность, кВА, не более
Питающая сеть
Длительность импульсов, мкс
Частота подачи импульсов, Гцдо 500
Ускоряющее напряжение, кВдо 4
Ток пучка на мишени, А
Диаметр пучка на мишени, мм1.
Пределы регулирования давления в камере испарения, Па 10 ⁻¹ -10
Скорость натекания газа в камеру испарения, л/ч
Масса установки, кг, не более
Площадь размещения установки, м м

3.8. ПРИНЦИП РАБОТЫ ЭП НА УСТАНОВКЕ НАНОБИМ-2

ЭП с плазменным эмиттером, используемая в установке НАНОБИМ-2, генерирует ИЭП с частотой повторения 1–500 Гц и длительностью импульсов тока 100 мкс. В пушке используется тлеющий разряд, инициируемый в цилиндрическом полом катоде *1* (рис. 3.16) с внутренним диаметром 15 мм и высотой 20 мм. С внешней стороны полого катода устанавливается кольцевой Рис. 3.16. Газоразрядная система электронного источника: 1 – полый катод; 2 – магнит; 3 – поджигающий электрод; 4 – анод; 5 – ускоряющий электрод

магнит 2, создающий поле с напряженностью 0,1 мТ на оси. Газ напускался в полый катод через канал в поджигающем электроде 3. Напротив выходного отверстия диаметром 3 мм в полом катоде установлен анод 4. В отличие от [12]



диаметр выходной апертуры меньше внутреннего диаметра полого катода, что позволило сократить площадь потерь электронов. Высокое напряжение (до 40 кВ), обеспечивающее извлечение электронов из плазмы через эмиссионное отверстие диаметром 1,2 мм и формирование пучка с током до 1 А, прикладывалось между анодом и ускоряющим электродом 5 [13].

Принцип работы ЭП основан на том, что в газовом разряде низкого давления генерируется плотная плазма, из которой электрическим полем извлекаются и ускоряются электроны, а их пучок в области дрейфа фокусируется магнитным полем.

При подаче напряжения между электродами разрядной камеры (рис. 3.17) с помощью блока питания разряда инициируется тлеющий разряд с полым катодом в магнитном поле. Основным механизмом поддержания эмиссии катода в таком разряде является эмиссия под действием бомбардировки поверхности катода ионами, ускоренными в слое положительного пространственного заряда. Ускоренные в слое электроны ионизируют газ, обра-



зуя при этом ионы в количестве, обеспечивающем выполнение условия самостоятельности разряда: $\gamma N \ge 1$, где γ – число электронов, выбиваемых ионом с катода, N – число ионов, образуемых в расчете на один электрон. Источник генерирует импульсный электрон-

Рис. 3.17. Схема электродной системы плазменного источника электронов

ный пучок с дискретно регулируемой частотой повторения. Величина тока пучка управляется изменением тока разряда в пределах 1–4,2 А, максимальная энергия электронов ограничена электрической прочностью высоковольтного изолятора, который гарантированно выдерживает напряжение 40 кВ. В разрядную систему источника электронов через натекатель напускается рабочий газ (аргон, азот, воздух).

Разрядная камера образуется цилиндрическим полым катодом 1, торцевым электродом 2 и анодом 3. С противоположной от торцевого электрода стороны в полый катод вводится поджигающий электрод $\hat{4}$, в котором имеется канал для напуска газа в разрядную камеру. Торцевой электрод имеет потенциал катода. За торцевым электродом устанавливается анод. Такая конфигурация электродной системы позволяет сократить площадь потерь электронов и повысить эффективность их извлечения из плазмы, которая определяется отношением тока эмиссии электронов I_e к току разряда I и возрастает с уменьшением отношения площади анода к площади эмиссионного отверстия. Диаметр отверстия в торцевом электроде равен 3 мм, в аноде – 2 мм, длина каналов в электродах 1 мм. При таких размерах обеспечивается устойчивое горение разряда и переключение разрядного тока в эмиссионный канал. Разрядная камера источника находится в продольном магнитном поле, создаваемом кольцевым Sm-Coмагнитом 5.

Устойчивое горение разряда и сохранение высокой электрической прочности ускоряющего промежутка обеспечивается при подаче минимального потока рабочего газа непосредственно в разрядную камеру с помощью регулируемого игольчатого натекателя. Система формирования пучка включала в себя анод с эмиссионным отверстием 3 и ускоряющий электрод 6. Длина ускоряющего промежутка составляла 3–4 мм.

Уменьшение длины промежутка увеличивает вероятность его электрического пробоя. При подаче высокого напряжения от высоковольтного источника питания между анодом и ускоряющим электродом электроны с границы плазмы поступают в ускоряющий промежуток, где происходит первичное формирование пучка.

В ускоряющем электроде имеется отверстие, необходимое для вывода электронов в пространство дрейфа. Электроны, ускоренные до энергии, соответствующей разности потенциалов между анодом и ускоряющим электродом, фокусируются полем первой магнитной линзы. Технические характеристики источника электронов следующие:

Предельный ток пучка, А
Предельное ускоряющее напряжение, кВ
Расход рабочего газа (воздух), см ³ ·атм/ч
Диаметр сфокусированного пучка на расстоянии 30 см
от ускоряющего не более, мм1
Длительность импульса разряда, мкс
Частота импульсов, Гц

3.9. СИСТЕМА СБОРА ПОРОШКА И КОНСТРУКЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРА

Модернизированная система сбора порошка (рис. 3.18) выполнена на основе полого металлического цилиндра с внутренним диаметром 300 мм, который установлен перпендикулярно к оси пучка на расстоянии 70 мм от центра мишени и может извлекаться из камеры испарения для очистки от осажденного порошка после каждого проведенного эксперимента (рис. 3.19). Цилиндр (кристаллизатор) охлаждается изнутри жидким азотом с расходом около 5 кг/ч. Жидкий азот заливается в кристаллизатор через воронку в верхнее отверстие кристаллизатора. В установке использовались два сменных кристаллизатора из разных материалов (медь и нержавеющая сталь) для уменьшения уровня загрязнения осаждаемых НП материалом кристаллизатора за счет обратной диффузии. Кроме того, возможно плакирование поверхности кристаллизатора другими листовыми материалами для уменьшения примесей в НП.

Конструкция кристаллизатора позволяет визуально проводить оценку размеров зоны конденсации порошков из различных материалов, особенно при проведении экспериментов с напуском реакционных газов при различных давлениях газа (по оттенку цвета НП), а также изменять расстояние от испаряемой мишени до подложки.

Узел вращения мишени предназначен для равномерного испарения материала мишени и увеличения сбора НП за счет увеличения площади испаряемой поверхности мишени. В табл. 3.9 приведена зависимость площади развертки пучка на неподвижной мишени от режимов развертки пучка (режим задается положением ручки регулятора развертки в долях от максимального значения поло-





Рис. 3.18. Камера испарения со стороны мишени (вверху) и со стороны кристаллизатора

жения регулятора) в блоке фокусировки и отклонения.

Новая конструкция кристаллизатора позволила существенно увеличить фактический кпд сбора НП, определяемый как отношение масс собранного НП к массе испаренной мишени. Если на установке НАНОБИМ-1 при использованной геометрии кпд со-

Гаолица 3.9	
Площадь ИЭП на коллектор	e
для режимов развертки	

Режим развертки пучка, отн. ед.	Площадь пучка на коллекторе, см ²
0	0,018
0,25	0,8
0,50	2,0
0,75	3,0
1,00	4,0

ставлял 7%, то кпд сбора на установке НАНОБИМ-2 достигал 20–30% за счет увеличения телесного угла и площади сбора. Низкий кпд сбора связан с большими потерями массы нанопорошка за счет его уноса в отверстия ГДО и в форвакуумный насос, используемый для откачки испарительной камеры.

Кроме того, существует неопределенное процентное соотношение количества материала мишени, идущего на образование НП, и осколков мишени, которые образуются в результате ее разрушения из-за термических нагрузок при более глубоком проникновения ИЭП по сравнению, например, с лазерным лучом.



Рис. 3.19. Медный кристаллизатор. Справа и внизу – очищенная с помощью медной фольги поверхность кристаллизатора, слева – неочищенная от порошка поверхность, на дне кристаллизатора – полоска из НП ZnO



Рис. 3.20. Проект 4π-геометрии кристаллизатора для установки НАНОБИМ-2: *I* – ЭП; 2 – кристаллизатор; 3, 4 – фокусирующая и отклоняющая магнитные линзы; 5 – мишень; 6 – ввод жидкого азота

Анализ недостатков конструкции установок НАНОБИМ показал возможные пути их модернизации, в т.ч. увеличения эффективности сбора наночастиц:

- минимизация длины транспортировки ИЭП от среза фокусирующей магнитной линзы до мишени в целях уменьшения потерь пучка на рассеяние на остаточных газах;
- подвод ИЭП к мишени под углом 45° для минимизации потерь нанопорошка за счет осаждения на магнитную линзу;
- увеличение геометрических размеров самой испарительной камеры для более эффективного охлаждения наночастиц (конденсации) за время их пролета до подложки (кристаллизатора) и переход к 4π-геометрии кристаллизатора (рис. 3.20);
- введение в вакуум привода вращения мишени, аналогичного приводу, используемому в лазерной установке [14], для более равномерного испарения мишени и получения одинаковых условий испарения каждого импульса на поверхности мишени;

возможно введение обдува мишени газом с помощью устройств типа сопла Лаваля для удаления и охлаждения испаряемых наночастиц при сохранении общего давления в испарительной камере до приемлемой величины (порядка 50–100 Па).

В модернизированной установке НАНОБИМ-2 удельные параметры не уступают лазерной установке (см. главу 4) и даже превосходят ее по количеству вещества, испаренного за один импульс, и удельному расходу энергии на испарение, однако низкий кпд сбора, связанный с перечисленными причинами, не позволяет объективно сопоставить возможности обоих методов до тех пор, пока не будет разработана наиболее эффективная система сбора нанопорошка. Поэтому объективно судить о возможностях электронного испарения по сравнению с лазерным можно будет только после создания эффективной системы сбора наночастиц. Работа в указанном направлении продолжается.

Необходимо отметить, что, к сожалению, как при электронном, так и при лазерном испарении энергия импульса более чем на порядок превышает энергию сублимации, т. е. только небольшая доля падающего потока энергии идет на испарение вещества. Остальное расходуется на нагрев мишени за пределами пятна, на ионизацию, поглощение в продуктах испарения и др.

Выводы

1. На основе импульсного источника электронов с плазменным катодом разработан способ и созданы две установки для получения НП с помощью испарения мишени ИЭП с конденсацией паров в газе низкого давления и осаждением НП на криогенный кристаллизатор. На способ и установку для его реализации получен патент РФ № 2353573 [15].

2. Конструкция установки содержит вакуумную дифференциальную систему откачки на основе ГДО, что позволяет использовать в камере испарения различные реакционные газы и получать различные НП соединений (оксиды, нитриды, бориды и др.).

3. На разработанной в ИЭФ УрО РАН установке НАНО-БИМ-1 определены и изучены основные технические параметры самой конструкции установки, а также установлены основные экспериментальные параметры, необходимые для успешного испарения оксидных материалов в различных средах.

4. На модернизированной установке НАНОБИМ-2 с использованием более совершенного импульсного источника электро-



Рис. 3.21. Общий вид установки НАНОБИМ-1 в KAERI

нов с плазменным катодом и новой системы сбора НП помимо оценки эксплуатационных характеристик самой установки также отработаны режимы синтеза НП из ряда промышленно важных оксидов металлов (см. главы 4–6).

Сказанное позволяет сделать вывод об использовании установок подобного типа для получения уникальных по своим свойствам НП. При небольшой доработке установки можно использовать ее в тонкопленочной технологии. Установка НАНО-БИМ-1 (рис. 3.21) была поставлена и запушена в эксплуатацию в Корейском исследовательском институте атомной энергии (KAERI) (г. Тэджон, Республика Корея).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алямовский И.В. Электронные пучки и электронные пушки. М.: Сов. радио, 1966. 354 с.
- 2. Бугаев С.П., Илюшкин В.А., Литвинов Е.А., Шпак В.Г. Взрывная эмиссия электронов из металлодиэлектрического катода // ЖТФ, 1973. Т. XLIII, вып. 10. С. 2138–2142.
- Патент РФ № 2158982. Металлокерамический катод / Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, М.Е. Балезин. Опубл. в Б.И. 2000. № 31. С. 31.
- Месяц Г.А. О природе электронной эмиссии из ферродиэлектрической керамики // Письма ЖТФ, 1994. Т. 20, вып. 1. С. 17–20.
- 5. Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Электронный газонаполненный диод на основе тлеющего разряда // ЖТФ, 2001. Т. 71, вып. 5. С. 20–24.
- 6. Козлов Ю.Д., Никулин К.И., Титков Ю.С. Расчет и конструирование радиационно-химических установок с ускорителями электронов. М.: Атомиздат, 1976. 184 с.
- 7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
- 8. Назаренко О.К. Электронно-лучевая сварка / Под ред. Б.Е. Патона. Киев: Наук. думка, 1987. 256 с.
- Соковнин С.Ю., Котов Ю.А., Алябьев Д.И., Rhee С. К. Проект установки для получения нанопорошков // Proceedings of 12th Inter. Conf. on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, 2003. September 23–27. Tomsk, Russia. P. 453–456.
- Gushenets V.I., Oks E.M., Yushkov G.Yu., Rempe N.G. Current status of the plasma emission electronics: I. Basic physical // Processes. Laser and Particle Beams, 2003. V. 21, No. 2. P. 123–138.
- 11. Орликов Л.Н., Орликов Н.Л. Геометрическое и параметрическое управление газовым потоком в газодинамическом окне // ПТЭ, 2002. № 6. С. 60–66.
- 12. Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Rhee С.К. Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов // Российские нанотехнологии, 2007. Т. 2, № 9–10. С. 96–101.
- 13. Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu., Rhee C.K. Modernization of the Installation for Production of Nanopowders of Metal Oxides using pulsed electron beam // In 9th Inter. Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proc. Tomsk, 2008. P. 680–683.
- 14. Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М. и др. Характеристики нанопорошков, получаемых при испарении CeO₂/Gd₂O₃ мишеней излучением импульсно-периодического CO₂-лазера // ЖТФ, 2004. Т. 74, вып. 3. С. 72–77.
- Патент РФ № 2353573. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации / Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, С.К. Rhee. Опубл. 27.04.2009. Бюл. № 12.
- Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 17. Кнопфель Г. Сверхсильные импульсные магнитные поля. М.: Мир, 1972. 392 с.

Глава 4

ТЕПЛОВЫЕ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПОЛУЧЕНИЕМ НП МЕТОДАМИ ИСПАРЕНИЯ МИШЕНИ ИЭ И ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКАМИ

4.1. СРАВНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВОК НАНОБИМ С ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ

На установках НАНОБИМ-1 и НАНОБИМ-2 в процессе их отладки проведены первичные эксперименты по испарению мишеней из смеси $ZrO_2 + Y_2O_3$ (далее обозначена YSZ); смеси $CeO_2 + Gd_2O_3$ и нержавеющей стали 1X18H10T, которые можно сопоставить с результатами испарения аналогичной мишени с помощью импульсного лазерного испарения [1].

Технология получения нанопорошков методом испарения электронным пучком схематически выглядит так. Импульсный пучок с заданными параметрами (табл. 4.1) сфокусирован на мишени в пятно диаметром 1,5 мм. Вылетающие продукты испарения собираются на охлаждаемую подложку в виде диска диаметром 200 мм, отстоящую от мишени на расстоянии 200 мм. Продукты оседают также и на стенки камеры. Давление газа (воздух) в камере находится в диапазоне 0,1–50 Па. За 30 мин работы на подложке собирается 0,2 г продукта, при этом всего порошка, в том числе со стенок камеры испарения, собирается до 3 г. Порошок представляет собой агломераты размером до 500–700 нм, состоящие из сферических частиц с типичным диаметром 5–10 нм.

Объектами расчета будут тепловой режим мишени, теплообмен частиц порошка с окружающим газом и стенками и механизм торможения частиц и агломератов в газе в целях сопоставления результатов расчета с экспериментом для попытки объяснения экспериментальных данных.

Из сопоставления данных табл. 4.1 можно сделать вывод, что в случае ИЭП (для установки НАНОБИМ-1), хотя его энергия и больше, она распределяется на площадь, на порядок большую, чем у лазерного луча. Кроме того, и длительность электронного

Таблица 4.1

Сопоставление параметров электронных установок с лазером

Параметр	НАНОБИМ-1	НАНОБИМ-2	CO ₂ -лазер [1]
Энергия электронов и лазерного излучения в импульсе W_1 , Дж Длительность импульса, мкс Энергия электронов, кэВ Частота импульсов, Гц Площадь облучаемого пятна S, см ² Плотность потока энергии w, Дж/см ² Плотность потока мощности Q, MBт/см ²	4,05 300 45 100 0,018 230 0,76	1,84 100 40 100 0,018 102 1,02	1,9 170 - 400 0,0016 1200 7
количество вещества, испаренное за один импульс <i>m</i> ₁ , г Удельный расход энергии на испарение,	1,7.10-5	2,8.10-5	1,4.10-5
кДж/г	240	65,72	136

импульса почти вдвое больше, чем лазерного. Поэтому удельные параметры ИЭП на мишени гораздо ниже, чем лазерного, что и обусловливает вдвое более высокий расход энергии на испарение единицы массы. В обоих случаях эта энергия более чем на порядок превышает энергию сублимации, т. е. только небольшая доля падающего потока энергии идет на испарение вещества. Остальное расходуется на нагрев мишени за пределами пятна, на ионизацию, поглощение в продуктах испарения и т. п.

Неприятным сюрпризом на установке НАНОБИМ-1 при использованной геометрии оказался очень низкий кпд сбора порошка ~7% от массы испаренной мишени.

Если бы продукты испарения разлетались равномерно в полусферу, то на подложке оседала бы доля продукта, равная отношению телесного угла Ω_1 , под которым видна подложка из пятна испарения, к телесному углу полусферы 2π . Телесный угол Ω_1 вычисляется по формуле

$$\Omega_1 = \int_0^{\phi_1} 2\pi \sin \varphi d\varphi = 2\pi (1 - \cos \varphi_1) = 2\pi \ 0,1056, \tag{4.1}$$

где φ_1 – угол между осью и образующей конуса с вершиной в пятне мишени, опирающегося на диск подложки; tg φ_1 = 100/200 = 0,5. Таким образом, при равномерном испарении кпд сбора должен быть равен ≈10%, но на самом деле продукты должны разлетаться преимущественно в направлении нормали к поверхности мишени. Если подложка находится также в направлении этой нормали, то кпд сбора должен быть выше 10%, но фактически составляет 7%. Возможное объяснение сделано выше (см. главу 3): на подложке оседает не весь продукт, летящий в направлении подложки – часть НП уносится в отверстия ГДО и в форвакуумный насос, используемый для откачки испарительной камеры.

4.2. ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ОБЛУЧАЕМОЙ МИШЕНИ

Предположим сначала, что испарение мишени отсутствует и вся введенная энергия расходуется только на нагрев мишени. Рассчитаем температуру поверхности и глубину прогрева в зависимости от времени. Теплофизические данные веществ, взятые из [2–5], приведены в табл. 4.2. При расчете данных для нержавеющей стали принимаем, что в ее состав входят только железо, хром и никель; углерод, титан и примеси не учитываются, тогда состав стали будет соответствовать формуле, приведенной в табл. 4.2. Для простоты будем также считать, что керамика состоит только из основного вещества, добавки учитывать не будем. Пробег электронов в мишени для рассматриваемых веществ приведен в табл. 3.6.

Для прессовок принимаем, что теплопроводность пропорциональна относительной плотности прессовки, хотя это предположение несколько завышает величину теплопроводности. Полагаем, что энергия электронов поглощается веществом с постоянным коэффициентом поглощения, т. е. мощность источников тепла распределена экспоненциально по глубине мишени с характерным размером δ_0 (это предположение близко к реальности с учетом немоноэнергетичности ИЭП). Предположим также, что нагрев одномерный, т. е. тепло распространяется только в глубину.

Можно выделить две характерные стадии нагрева. На первой

стадии, пока $\sqrt{\chi t \lambda \delta_0}$ ($\chi = 1/\rho c$ – температуропроводность,

 λ – теплопроводность, *с* – удельная теплоемкость), тепло не успевает уходить из зоны поглощения пучка. Температура поверхности растет пропорционально времени. Эффективная глубина прогрева (ее определение см. ниже) остается постоянной и равной δ_0 .

На второй стадии, когда $\sqrt{\chi t} \lambda \delta_0$, система как бы «забывает» о начальном распределении тепла. Тепло переносится теплопроводностью в глубь вещества. Температура поверхности и эффективная глубина прогрева растут пропорционально \sqrt{t} .

Таблица 4.2

Теплофизические свойства веществ, участвующих в расчете

Свойство	ZrO ₂	CeO ₂	1X18H10T	Воздух	Лит. источник
Химическая формула			Fe _{0,714} Cr _{0,192}		
			Ni _{0,094}		
Молярная масса, г/моль	123,22	172,12	55,38	29	[2]
Плотность при 298 К, г/см ³	5,68	7,3	8	1,186	[2]
Теплоемкость изобарная,					
Дж/(моль·К),					
при температуре					
298 K	56,19	61,63	24,77	29,17	[3, 4]
298– <i>T</i> _{пл} (средняя)	84,2	83,7	37		
<i>T</i> _{пл} – <i>T</i> _{кип} (жидк.)	100	120	46		
<i>T</i> _{кип} –6000 К (ср., пар)	71,7		30,3		
Температура плавления, К	2973 [3]	2673 [3]	1673 [2]		
Теплота плавления,					
кДж/моль	87 [3]	80 [4]	15,5		
Температура кипения, К	4570 [2]	2950 [5]*	3145 (Fe)		
Теплота испарения,					
кДж/моль		565,2	349,7		[3]
Теплота сублимации,					
кДж/моль	804,8	567,4	414,4		[3]
Теплота сублимации,					
кДж/г	6,53	3,3	7,48		[3]
Энтальпия образования,	1100 6	1000 07			
кДж/моль	-1100,6	-1090,35			[3]
Теплопроводность,					
Вт/(м·К) при температуре	1.7		200 77 15		[0]
400 K	1,7		300 K: 15		[2]
900 K	1,8		600 K: 19		
1500 K	2,0		900 K: 23		
2000 K	2,0		1400 K: 28		
Температуропроводность,	0.50		5.24		
10 ° м²/с при $I \approx I_{\text{пл}}$	0,52		5,24	1.050.05	[0]
Вязкость при 298 К, Па·с				1,85E-05	[2]
Степень черноты	0.42				[0]
1400 K	0,42				[2]
1000 K	0,47				
1800 K	0,49				

Примечание. 1. Теплоемкости и теплоты для нержавеющей стали рассчитаны исходя из ее указанной формулы по данным для элементов.

2. Данные из [4] использовались только при отсутствии аналогичных данных в [3].

3*. Температура кипения CeO₂ рассчитывалась по данным о давлении пара в зависимости от температуры, приведенных в [45].

4. Температуропроводность рассчитана по данным о теплопроводности, теплоемкости и плотности.

Условной границей между стадиями можно считать момент t_1 , когда $\chi t_1 = \delta_0^2$. Для керамики из ZrO₂ получаем $t_1 = 94$ мкс, для стали $t_1 = 2,9$ мкс. Таким образом, в обоих случаях за время импульса 300 мкс тепло успевает уходить из зоны поглощения вглубь.

Более строгое решение этой задачи имеет следующий вид. Температура поверхности

$$T_s = \frac{q\delta_0}{\lambda} f(\tau), \quad f(\tau) = e^{\tau} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\tau}\right) - 1 + 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}}, \quad \tau = \frac{\chi t}{\delta_0^2}, \quad (4.3)$$

где q – поглощенный поток тепла. Эффективная глубина прогрева δ

$$\delta \equiv \frac{qt}{\rho cT_s} = \delta_0 \frac{\tau}{f(\tau)}.$$
(4.4)

Эффективная глубина прогрева – это такая глубина, которую имел бы прогретый слой, если бы его температура по всему объему была равна T_s . В пределе $\tau \to 0$ имеем $f(\tau) \approx \tau$, а $\delta \approx \delta_0$, в согласии с тем, что говорилось о первой стадии. В пределе $\tau >> 1$ имеем $f(\tau) \approx \sqrt{4\tau/\pi}$, а $\delta/\delta_0 \approx \sqrt{\pi\tau/4}$, или $\delta = \sqrt{(\pi/4)/\chi t}$, в соответствии с поведением этих ведиции на второй стадии нагрева

ветствии с поведением этих величин на второй стадии нагрева.

Эффективная глубина прогрева к концу импульса составляет для $ZrO_2 \delta = 17$ мкм, для стали $\delta = 38$ мкм. Температура поверхности составила бы (в отсутствие испарения) для $ZrO_2 34~000$ K, а для стали – около 11 000 K. Толщина прогретого слоя много меньше радиуса облучаемого пятна, что оправдывает одномерный подход к задаче.

На самом деле, когда поверхность достигает некоторой достаточной температуры, превышающей температуру кипения, начинается испарение с поверхности. Через некоторое время устанавливается стационарный режим, при котором все поглощенное тепло уносится потоком пара, толщина прогретого слоя остается постоянной, а температура поверхности поддерживается такой, чтобы обеспечить нужную скорость фронта испарения. Такой режим в применении к лазерному излучению умеренной мощности рассмотрен в [6].

Скорость фронта испарения V и температура поверхности T_s определяются из решения системы уравнений

$$V = \frac{q}{\rho \left(H_0 + c_P T_s\right)}, \quad T_s = \frac{H_0 \mu}{R \ln \left(V_{\infty}/V\right)}, \tag{4.5}$$

где H_0 – удельная теплота сублимации при 0 К; μ – молярная масса вещества мишени; c_P – изобарная удельная теплоемкость пара; V_{∞} – параметр зависимости скорости испарения от температуры; R – газовая постоянная. Эффективная толщина прогретого слоя определяется по формуле $\delta = \chi/V$.

Такая задача решалась для лазерного испарения мишеней из циркониевой и цериевой керамик [1]. Взяв данные оттуда (кроме *Q*), получим $T_s = 6150$ K; V = 0,18 м/с; $\delta = 3$ мкм. Такая температура поверхности достигается примерно через 20 мкс облучения. Для остальных 280 мкс, согласно этой модели, должен иметь место режим стационарного испарения. За это время должен испариться слой толщиной 49 мкм и массой $4 \cdot 10^{-4}$ г – в 30 раз больше, чем в реальности. Отсюда следует, что режим стационарного испарения по каким-то причинам не осуществляется. Как, впрочем, и при лазерном испарении. Тем не менее можно предполагать, что температура поверхности не сильно отличается от найденной.

Как показано в [6], неравновесный поток молекул пара, выходящий с поверхности мишени, тут же преобразуется в квазиравновесный поток газа с максвелловским распределением молекул по скоростям. При испарении в вакуум скорость потока вблизи поверхности близка к местной скорости звука (600–800 м/с), а давление составляет, как подсчитано в [1], порядка 10 атм. Температура оттекающего потока заметно меньше температуры поверхности (примерно на 1000 К). Далее происходит истечение потока пара в вакуум, сопровождающееся уменьшением его плотности и давления и ростом скорости до нескольких км/с. Ускорение происходит в основном в направлении нормали к поверхности, и в меньшей степени – в стороны.

Пар у стенки практически сразу оказывается пересыщенным [1, 6], и происходит его частичная конденсация. Кроме того, по-видимому, происходит выброс паром расплава, находящегося на дне облучаемого пятна (давление пара на стенку, как показано в [1], достигает 3 МПа). Поэтому кроме НЧ конденсата продукты испарения могут содержать и капли размером порядка микрометра (что и наблюдается в экспериментах – см. главы 5–7). Большая часть пара, по-видимому, конденсируется уже на стенках камеры, отдавая им тепло конденсации. При расширении и ускорении температура пара падает (внутренняя энергия переходит в кинетическую [7]), однако выделяющаяся теплота конденсации замедляет падение температуры.

Оценим, насколько должен расшириться пар ZrO₂, чтобы давление его упало до давления окружающего газа. Примем, что пар расширяется по «закону косинусов», т. е. плотность потока пара, летящего под углом ϕ к нормали, пропорциональна косинусу этого угла. Тогда через некоторое время облако пара примет форму шара, касающегося мишени. Пусть температура пара равна температуре кипения – 4570 К. Пар содержит 1,4·10⁻⁵ г = 1,1·10⁻⁷ моля вещества. При диаметре шара 100 мм давление в нем равно P = nRT/V = 8 Па, т. е. сравнимо с давлением окружающего газа. Если учесть, что часть пара сконденсировалась, то давление будет еще меньше. Когда давление пара сравнивается с давлением окружающего газа, продукты перестают расширяться как единое облако, смешиваются с газом, а содержащиеся в них частицы начинают лететь по инерции в окружающем газе. Это позволяет сформулировать начальные условия для следующих этапов расчета.

4.3. ТЕПЛООТДАЧА НАНОЧАСТИЦ В РАЗРЕЖЕННОМ ГАЗЕ

Режим теплоотдачи частицы, летящей в газе, зависит от степени разреженности газа. Последняя характеризуется числом Кнудсена Кn = l/d, где l – средняя длина свободного пробега молекул газа между столкновениями (далее – длина пробега), d – диаметр частицы. Длину пробега можно определить через вязкость газа η , используя формулы кинетической теории газов (см., например, [8]):

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_t}, \quad \eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi mkT}}{\sigma_t}, \tag{4.6}$$

где n – концентрация молекул газа; m – масса молекулы; σ_t – транспортное сечение столкновений; k – постоянная Больцмана. Используя уравнение состояния газа, получаем из этих формул связь между длиной пробега и вязкостью:

$$l = \frac{4}{5} \frac{\eta v_t}{P}, \quad v_T = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{\mu}}, \quad (4.7)$$

где μ – молярная масса; v_t – средняя арифметическая (тепловая) скорость молекул. Для воздуха при T = 300 К и P = 50 Па получаем: l = 0,14 мм и Кn = 14 000 для частицы диаметром 10 нм; при меньшем давлении число Кнудсена еще больше.

При таких больших числах Кнудсена (и даже при Kn > 10) и теплообмен, и сопротивление движению частиц происходит в чисто молекулярно-кинетическом режиме.

Теплоотдача осуществляется двумя способами: излучением и молекулярным взаимодействием. Плотность радиационного теплового потока q_r:

$$q_r = \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_\infty^4), \tag{4.8}$$

где σ – постоянная Стефана–Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·K⁴); ε – степень черноты излучающей поверхности; T_s – температура излучающей поверхности; T_{∞} – температура окружающих тел. Для одиночной частицы T_{∞} – это температура стенок камеры, т. е. 300 К. Для частицы, окруженной облаком других частиц, – это температура этих частиц. В достаточно плотном облаке частиц радиационный теплообмен между отдельными частицами отсутствует, имеется только суммарный теплообмен между облаком и стенками.

Молекулярный (теплопроводностный) тепловой поток зависит от скорости движения частицы относительно газа. Мы ограничимся простейшим случаем неподвижной частицы. Сильное отличие от этого случая будет иметь место только при скорости частицы, значительно превышающей скорость звука в газе. Плотность теплового потока дается формулой ([9, формула (2.38)], предел при B = 0):

$$q_{\lambda} = \frac{\alpha P c_P}{\sqrt{2\pi R T_{\infty}/\mu}} \frac{\gamma + 1}{2\gamma} (T_s - T_{\infty}), \qquad (4.9)$$

где α – коэффициент аккомодации при взаимодействии молекул с поверхностью [9]; $\gamma = c_P/c_V$ – показатель адиабаты газа; T_{∞} – температура газа. Далее принимаем $\alpha = 0.9$, $\gamma = 1.4$.

Уравнение теплообмена при наличии обоих тепловых потоков имеет вид

$$4\pi r_s^2 (q_r + q_\lambda) dt = -(4\pi/3) r_s^3 \rho c dT_s, \qquad (4.10)$$

где *r_s* – радиус частицы; ρ и *с* – соответственно плотность и теплоемкость вещества частицы. Теплоемкость берется средняя для

Таблица 4.3

Результаты расчета

р. П.	T_s при k			
P, 11a	k = 0, 1	k = 1	k = 10	
0,1	_	_	_	
1	_	-	624	
10	-	624	1527	
50	452	1184	2700	

рассматриваемого интервала температур. Температура частицы полагается одинаковой по ее объему, так как теплопроводность частицы на несколько порядков выше теплопроводности газа.

Прежде чем решать уравнение (4.10), исследуем вопрос о соотношении двух тепловых

потоков. Будем при этом рассматривать случай одиночной частицы, находящейся в газе, температура которого равна температуре стенок камеры. Полагая $\varepsilon = 0,42$ и подставляя величины для воздуха из табл. 4.2, получаем для отношения потоков выражение (в единицах СИ)

$$\frac{q_r}{q_{\lambda}} = \frac{2,26 \cdot 10^{-8}}{P} \frac{T_s^4 - T_{\infty}^4}{T_s - T_{\infty}}.$$
(4.11)

Как видим, отношение тепловых потоков зависит от температуры частицы и давления газа и не зависит от диаметра частицы. Обозначим теперь $q_i/q_{\lambda} = k$. Будем полагать, что при k < 0,1 можно пренебречь радиационным потоком, а при k > 10 – молекулярным. В табл. 4.3 для ряда значений давления рассчитана температура, при которой отношение k имеет заданное значение. Прочерки в таблице означают, что q_i/q_{λ} имеет значение больше заданного k при любой температуре. Видно, что при давлении газа 0,1 Па молекулярным потоком тепла всегда можно пренебречь. При давлении 50 Па молекулярным потоком можно пренебречь, если температура частицы выше 2700 К. Поскольку нас интересует главным образом охлаждение жидкой частицы до ее затвердевания, то для частиц из ZrO₂ во всем заданном диапазоне давлений можно пренебречь молекулярным потоком тепла и учитывать только теплоотвод излучением, что существенно упрощает задачу.

Уравнение (4.10) при учете только радиационного теплообмена принимает вид

$$dt = -\frac{r_s \rho c}{3\varepsilon \sigma} \frac{dT}{\left(T^4 - T_{\infty}^4\right)}.$$
(4.12)

Интегрируя его от начальной температуры $T_{\rm H}$ до конечной $T_{\rm k}$, получаем выражение для времени охлаждения:

$$t'_{\text{OXT}} = \frac{r_{s}\rho c}{6\varepsilon\sigma T_{\infty}^{3}} \Biggl\{ \frac{1}{2} \Biggl[\ln\Biggl(\frac{T_{\text{K}} + T_{\infty}}{T_{\text{K}} - T_{\infty}}\Biggr) - \ln\Biggl(\frac{T_{\text{H}} + T_{\infty}}{T_{\text{H}} - T_{\infty}}\Biggr) \Biggr] + \\ + \arctan\frac{T_{\text{K}}}{T_{\infty}} - \arctan\frac{T_{\text{H}}}{T_{\infty}} \Biggr\}.$$
(4.13)

После охлаждения до температуры плавления происходит затвердевание частицы при постоянной температуре. Уравнение для этой стадии имеет вид

$$4\pi r_s^2 q_r dt = -4\pi r^2 \rho H_{\rm nn} dr, \qquad (4.14)$$

где *H*_{пл} – удельная теплота плавления. Интегрируя его, получаем выражение для времени затвердевания:

$$t''_{\rm oxn} = \frac{r_{\rm s} \rho H_{\rm nn}}{3\varepsilon \sigma \left(T_{\rm nn}^4 - T_{\infty}^4\right)}.$$
 (4.15)

Полное время охлаждения равно сумме этих времен. Существенно, что время охлаждения пропорционально радиусу частицы.

Для частицы из ZrO₂ диаметром 10 нм, остывающей от температуры кипения 4570 К до затвердевания при температуре плавления 2973 К, получаем $t'_{\text{охл}} = 3$ мкс, $t''_{\text{охл}} = 3,6$ мкс; суммарное время $t_{\text{охл}} = 6,6$ мкс.

Если частица летит со скоростью 3 км/с, то она пролетит до затвердевания около 20 мм, т. е. одиночные наночастицы заведомо успевают затвердеть до попадания на подложку. Это же справедливо для частиц такого размера (и меньшего) из других материалов.

Отметим, что здесь мы не вдаемся в обсуждение вопроса о влиянии размера наночастиц на температуры фазовых переходов и считаем эти температуры такими же, как для объемных тел.

Время охлаждения агломерата с относительной плотностью 0,2 и диаметром 500 нм будет в $(\rho r)_{arn}/(\rho r)_{uacr} \approx 10$ раз больше. При той же скорости он пролетит до затвердевания около 200 мм, т. е. если он образовался в газе, то до подложки он долетит еще

горячим. Конечно, здесь надо обсудить вопрос: образовался ли агломерат из жидких наночастиц или уже затвердевших.

Если частица летит в составе облака, то, как отмечалось выше, радиационный теплообмен у нее подавлен, и существенное значение для нее может иметь молекулярный теплообмен, особенно пока плотность пара в этом облаке выше, чем окружающего газа. Но ввиду неопределенности условий провести расчет для этого случая затруднительно.

4.4. ТОРМОЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ОКРУЖАЮЩИМ ГАЗОМ

На летящую в газе частицу действует сила сопротивления F_c , которую обычно записывают в виде [9]:

$$F_c = C_x \frac{\rho_g v^2}{2} \frac{\pi d^2}{4},$$
 (4.16)

где v – скорость частицы; d – ее диаметр; ρ_g – плотность газа; C_x – коэффициент сопротивления, зависящий от скорости. При больших числах Кнудсена имеет место свободно-молекулярный режим течения вблизи частицы. Выражение для коэффициента сопротивления при данном режиме имеет вид [9, формула (2.33)]:

$$C_{x} = \frac{\exp(-B^{2})}{\sqrt{\pi}B^{3}} (2B^{2} + 1) + \frac{\operatorname{erf}B}{2B^{4}} (4B^{4} + 4B^{2} - 1) + \frac{2\theta}{3B} \sqrt{\frac{\pi T_{s}}{T_{\infty}}},$$
$$B = \frac{v}{\sqrt{2RT_{\infty}/\mu}},$$
(4.17)

где θ – коэффициент диффузного отражения молекул [9]. По Милликену, $\theta = 0,8-1$ [9]; в наших расчетах примем $\theta = 0,9$. Коэффициент сопротивления монотонно уменьшается с ростом скорости. При $B \to \circ$ величина $C_x \to 2$, а при $B \to 0$ она стремится к бесконечности как 1/*B*; иначе говоря, в этом пределе сила сопротивления пропорциональна скорости.

В табл. 4.4 приведены вычисленные по формуле (4.17) значения C_x для частицы с температурой 3000 К, летящей в воздухе с температурой 300 К, для трех значений скорости.

Таблица 4.4
Результаты расчетов
по формуле (4.17)

<i>v</i> , км/с	В	C_x
0,5	1,2	5,96
1	2,4	3,73
3	7,2	2,46

Уравнение движения частицы по второму закону Ньютона гласит:

$$m\dot{v} = -F_c(v), \qquad (4.18)$$

где *m* – масса частицы.

Коэффициент сопротивления, согласно (4.17), зависит от

скорости и температуры частицы. Поэтому, вообще говоря, уравнение движения надо решать совместно с уравнением теплообмена. Для простоты ограничимся случаем постоянной температуры частицы, тогда сила сопротивления зависит только от скорости. Интегрируя уравнение движения, получаем выражения для тормозного пути x_0 и времени движения до остановки t_0 :

$$x_0 = \int_0^{v_0} \frac{mvdv}{F_c(v)}, \quad t_0 = \int_0^{v_0} \frac{mdv}{F_c(v)}.$$
 (4.19)

С помощью формул (4.16)–(4.18) и уравнения состояния газа получаем рабочую формулу для тормозного пути:

$$x_{0} = \frac{4}{3} \frac{RT_{\infty}}{\mu} \frac{\rho d}{P} \int_{0}^{B_{0}} \frac{dB}{B \cdot C_{x}(B)}, \quad B_{0} = v_{0} \sqrt{\frac{\mu}{RT_{\infty}}}.$$
 (4.20)

Интеграл для времени торможения расходится. Однако можно ввести характерное время торможения $t_T = x_0/v_0$, за которое скорость уменьшается почти до нуля. Тормозной путь и время торможения пропорциональны диаметру частицы и обратно пропорциональны давлению газа.

В табл. 4.5 приведены значения времени торможения и тормозного пути, вычисленные (в программе MathCAD) по формуле (4.20) для частицы из ZrO₂ диаметром 10 нм, имеющей температуру 3000 К, для ряда значений давления газа и начальной скорости. В табл. 4.6 приведены аналогичные величины для агломератов из стали диаметром 500 нм с температурой 1800 К и относительной плотностью 0,2, т. е. средней плотностью 1,6 г/см³.

Как видно из табл. 4.5 и 4.6, при давлении 0,1 Па даже НЧ в пределах камеры не тормозятся, а агломераты тем более. При давлении 50 Па НЧ тормозятся, не долетев до подложки (длина тормозного пути 20–90 мм), а у агломератов длина тормозного

Таблица 4.5 Результаты расчетов для частицы из ZrO₂ диаметром 10 нм

		Время тор	можения, с		Длин	а тормоз	вного пути	й, м
<i>v</i> ₀ , км/с	Р, Па				Р, Па			
	0,1	1	10	50	0,1	1	10	50
0,5	2,37E-02	2,37E-03	2,37E-04	4,73E-05	11,8	1,18	0,118	0,024
1	2,17E-02	2,17E-03	2,17E-04	4,33E-05	21,7	2,17	0,217	0,043
3	1,53E-02	1,53E-03	1,53E-04	3,06E-05	46	4,60	0,46	0,092

Таблица 4.6

Результаты расчетов для агломератов из стали диаметром 500 нм

		Время тор	можения, с		Длин	а тормоз	ного путі	й, м
<i>v</i> ₀ , км/с	Р, Па				Р, Па			
	0,1	1	10	50	0,1	1	10	50
0,5 1 3	0,376 0,341 0,235	3,76E-02 3,41E-02 2,35E-02	3,76E-03 3,41E-03 2,35E-03	7,52E-04 6,82E-04 4,70E-04	188 341 706	18,8 34,1 70,6	1,88 3,41 7,06	0,38 0,68 1,41

пути превышает размеры камеры испарения установки НАНО-БИМ. При промежуточных давлениях наблюдается промежуточная ситуация.

Все эти расчеты, напоминаем, относятся к одиночной частице в газе. Если НЧ движутся в облаке пара, плотность которого выше, чем окружающей среды, то времена и пути торможения соответственно уменьшаются.

Выводы из расчетов

Удельный расход энергии на единицу всего собранного НП у НАНОБИМ-1, в общем, сравним с полученным лазерным методом. Отличие связано главным образом с существенно меньшей плотностью мощности, а кпд сбора продукта существенно меньше, чем по лазерному методу, и над его увеличением необходимо работать, используя повышенное давление. Модернизация установки до НАНОБИМ-2 позволила существенно уменьшить удельный расход энергии на испарение мишени (почти в 4 раза), в том числе и относительно лазерного метода (в 2 раза), при некотором увеличении плотности потока мощности, что, скорее всего, связано с более эффективным доведением и поглощением ИЭП в мишени.

И в лазерном, и в пучковом методе испарения мишени выход НП в 20–30 раз меньше, чем это следует из элементарных оценок и из одномерной модели стационарного испарения, описанной в [6]. Возможные причины: неоднородность распределения мощности пучка по площади пятна; сильное поглощение пучка продуктами испарения (особенно для лазера, см. [10]), из-за чего энергия не доходит до мишени.

Основным механизмом теплообмена одиночных НЧ с газом при тех давлениях, которые реализованы в установке НАНО-БИМ, является теплообмен излучением. Молекулярная теплопроводность играет меньшую роль, по крайней мере, при температурах выше точки плавления. Жидкие НЧ охлаждаются до затвердевания значительно раньше, чем успевают долететь до подложки. Время охлаждения агломератов сравнимо с временем их пролета до подложки.

Длина тормозного пути одиночных НЧ в газе существенно зависит от давления. При 0,1 Па они не тормозятся в пределах камеры, а при 50 Па тормозятся, не долетев до подложки. Агломераты начинают эффективно тормозиться только при давлении выше 50 Па.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М. и др. Характеристики нанопорошков, получаемых при испарении CeO₂/Gd₂O₃ мишеней излучением импульсно-периодического CO₂-лазера // ЖТФ, 2004. Т. 74, вып. 3. С. 72–77.
- Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 3. Термические константы веществ. База данных. http://www.chem.msu.su
- 4. Программа Chemical WorkBench, ver. 3. Kinetic Technologies Ltd., http://www.kintech.ru
- 5. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
- 6. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
- 7. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.

- 8. Арефьев К.М., Гусева М.А., Балашова Н.Б. Квантовая механика в расчетах переноса паров металлов в газах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. 216 с.
- Шидловский В.П. Введение в динамику разреженного газа. М.: Наука, 1965. 220 с.
- Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, И.М. Бураков и др. Ч. 1. Глава 1. Импульсная лазерная абляция твердых материалов: От нормального испарения к взрывному вскипанию (*Н.М. Булгакова, А.В. Булгаков*). Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.

Глава 5

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

5.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ YSZ В ВАКУУМЕ

В целях получения НП ZrO₂–Y₂O₃ (YSZ), перспективного для использования в качестве легирующей добавки в нанокерамику, были проведены исследования по испарению мишени, спрессованной из микронного порошка YSZ производства Сибирского химического комбината, с исходной удельной поверхностью 7,5 м². По данным РФА, микронный порошок YSZ представляет собой однофазный твердый раствор Y₂O₃ в кубической модификации ZrO₂ (содержание Y₂O₃ ≈ 10 мол.% по данным периода кристаллической решетки). Период решетки a = 5,143 Å, размер OKP > 200 нм.

Испарение мишени проводилось в вакууме на установке НАНОБИМ-2 при остаточном давлении воздуха 4 Па при следующих параметрах эксперимента:

Ускоряющее напряжение, кВ40
Ток пучка, А
Длительность импульса, мкс100
Частота импульсов, Гц
Площадь пучка на мишени, мм ² ≈1
Плотность энергии пучка на импульс, Дж/мм ²
Расстояние от мишени до среза магнитной линзы, мм
Площадь развертки пучка на мишени, 1 см ²
Охлаждение кристаллизатора Жидкий азот
Скорость вращения мишени

Скорость испарения мишени равна ≈5 г/ч, сбор НП с кристаллизатора ≈20% от общего количества испаренного материала мишени.

НП YSZ, полученный с помощью испарения ИЭП, оказался многофазным. Дифрактограмма порошка приведена на рис. 5.1, *a*, ПЭМ – на рис. 5.2.



Рис. 5.1. Дифрактограммы НП YSZ, полученные на D8 DISCOVER (a) и XRD 7000 (б)

Первая фаза – твердый раствор Y_2O_3 в кубической модификации ZrO₂. Период решетки a = 5,148 Å, размер OKP = 130 нм. Концентрация $Y_2O_3 \approx 11$ мол.% (оценено по установленной ранее концентрационной зависимости периода [1]).

Увеличение концентрации Y_2O_3 показывает, что эта фаза – не осколки мишени, а продукт синтеза. Вторая фаза (≈93 мас.%) – рентгеноаморфная и имеет ближний порядок, характерный для моноклинной формы ZrO₂. Средний размер OKP = 1–2 нм.



Рис. 5.2. ПЭМ-изображение НП YSZ

Полученный результат нетривиален. Выполненные ранее исследования по синтезу НП ZrO_2 лазерным испарением [2] показывают, что с уменьшением размеров частиц стабилизируются наиболее метастабильные при комнатной температуре фазы – тетрагональная и кубическая. В данном же эксперименте самая мелкодисперсная фаза моноклинная, т. е. наиболее устойчивая. Но это было бы так, если бы синтезировался чистый ZrO_2 . В нашем случае [1] синтезировался ZrO_2 , стабилизированный иттрием. Стабильной для него фазой является кубическая модификация. Самой же метастабильной будет моноклинная – естественно, она и формируется в самых мелких частицах.

Независимый РФА НП был выполнен на дифрактометре XRD 7000 (производства Shimadzu Corporation, Япония) в ИМет УрО РАН. Съемка производилась в СиК_{α}-излучении, Ni-фильтр, вертикальный гониометр, приставка вращения образца в горизонтальной плоскости, угловой диапазон сканирования $\Delta 2\theta = 5-90^{\circ}$. Дифрактограмма НП приведена на рис. 5.1, δ .

НП представляет собой смесь трех фаз: мелкокристаллической и двух крупнокристаллических фаз. ККФ обладают одинаковой кубической структурой (Fm3m) YSZ с разными, хотя и близкими, параметрами элементарной ячейки. Параметры элементарной ячейки твердых растворов ККФ (фазы 1 и 2) приведены в табл. 5.1. Объемное соотношение фаз можно считать близким к 1:1.

Параметры элементарной ячейки МКФ рассчитать не удалось. Содержание фазы Y_2O_3 в кубических решетках для ККФ установлено из зависимости параметра элементарной ячейки YSZ от концентрации Y_2O_3 по данным базы PDF-2 (рис. 5.3, *a*) и составляет около 17 мол.% (*a* = 5,1422 (5)) и 8 мол.% (*a* = 5,1244 (5)). Однако, если использовать для определения параметров ячеек ККФ зависимость параметра решетки YSZ от содержания в ней Y_2O_3 , приведенную в [2] (рис. 5.3, *б*), то концентрация Y_2O_3 в ККФ составит ~9 мол.% (*a* = 5,1422 (5)) и 2,5 мол.% (*a* = 5,1244 (5)).

Размеры ОКР для ККФз приведены в табл. 5.2, для МКФ – в табл. 5.3. Отношение объема ККФ к объему МКФ (кристалличность порошка), рассчитывали из соотношения интегральных ширин пиков 111 и 200. Результаты подгонки (рис. 5.4) приведены в табл. 5.4.

В составе нанопорошка также присутствует аморфная компонента, но разделить мелкокристаллическую и аморфную составляющие между собой по данной методике затруднительно, так как считается, что в некристаллическую компоненту входят мелкокристаллические и аморфные фазы. Кристалличность образца составила 30%. Объем ККФ кубических твердых растворов Y_2O_3 в решетке ZrO₂ переменного состава (9–2,5 мол.% Y_2O_3) составляет около 30% от общего объема НП (~ по 15% каждой из фаз), а объем МКФ равен 70%.

Таким образом, в результате испарения ИЭП получен, по данным РФА, двух- или трехфазный нанопорошок YSZ с большим содержанием мелкокристаллической фазы (не менее 70% от объема) со средним размером кристаллитов не более 3,8 нм и высокой удельной поверхностью, что позволяло рассчитывать на высокую реакционную способность данного НП при допировании им базового микронного порошка при изготовлении керамики.

Возможные различия данных РФА на разных приборах могут быть связаны с тем, что исследовались разные партии НП, полученные в близких условиях, а также сложностью проведения анализов.

Таблица 5.1

Расчетные параметры пиков ККФ, град, и параметры ячейки

hkl	111	200	220	311	а, нм
Фаза 1	30,077 (6)	34,885 (9)	50,105 (4)	59,533 (9)	5,1422 (5)
Фаза 2	30,198 (5)	35,008 (8)	50,315 (3)	59,790 (11)	5,1244 (5)

Таблица 5.2

Размеры ОКР крупнокристаллических фаз НП

Фаза	hkl	Измеренная полу- ширина ω, град	Полуширина после поправки на инструментальное уширение β, град	20, град	cosθ	OKP* (D), Å		
1	111 200 220 311	0,201 0,24 0,231 0,23	0,09866 0,139711 0,129395 0,126442	30,076 34,885 50,105 59,533	0,26866 0,314196 0,467424 0,571929	926 662 753 804		
	Средняя величина D, Å							
2	220 311	0,18768 0,3037	0,083553 0,202219	50,314 59,740	0,916013 0,882291	1167 503 835		

Таблица 5.3

Размеры ОКР для мелкокристаллической фазы НП

hkl	Измеренная полуширина ю, град	Полуширина после поправки на инструмен- тальное уширение β, град	20, град	cosθ	OKP* (D), Å
111 200	6 1,6	5,9 1,5	30,36 34,62	0,9651 0,9547	15±5 61±20
	38				

Таблица 5.4

Соотношение объемов ККФ и МКФ

Фаза		Интегральная интенсивность	
		200	
Крупнокристаллические фазы	1015	243	
Мелкокристаллическая фаза	4389		
Соотношение фаз (A_{111} (крист.) + A_{200} (крист.))/ A (мелкокрист.)	0,29		



Рис. 5.3. Зависимость параметра элементарной ячейки кубической фазы Y₂Zr_{1-x}O_y от концентрации Y из данных базы PDF-2 (слева) и по [2]



Рис. 5.4. Результат аппроксимации линий 111 и 200 крупнокристаллической и мелкокристаллической фаз с помощью функции Лоренца. Черное – экспериментальные данные, темно-серое – результат аппроксимации, красное – вклад от ККФ, синее – от МКФ

НП YSZ имеют высокую удельную поверхность и представляют собой агрегаты размером от 5 до 600 нм. Они состоят из частиц, имеющих достаточно узкое распределение по размерам в районе нескольких нм (см. рис. 5.2). УП получаемых НП YSZ достигает 250 м²/г. Экспериментально установлено наличие существенного влияния осколков мишени на S_{yg} НП в опытах по седиментации НП YSZ (см. п. 5.4).

Из адсорбционных кривых газов (рис. 5.5) следует, что при нагревании из НП YSZ (≈11 мол.% Y₂O₃) при температуре 60 и 175 °C последовательно испаряются молекулы H₂O и CO₂, адсорбированные на развитой поверхности НЧ. Количество адсорбированной воды и углерода в НП, собранном с криогенной стенки, несколько выше из-за конденсации пара из атмосферы на холодном кристаллизаторе. На обеих кривых DSC (см. рис. 5.5, *a*, *б*) наблюдаются сильные экзотермические пики, вызванные кристаллизацией рентгено-аморфной фазы в более стабильную фазу – твердый раствор Y₂O₃ в ZrO₂. Небольшое отличие в форме кривых DSC НП YSZ вызвано разной степенью переохлаждения образцов, осажденных на поверхности с разной температурой (криогенный кристаллизатор и стенки камеры испарения с комнатной температурой), что подтверждается различной величиной УП этих порошков (S_{БЭТ} = 158,3 и 153,0 м²/г, соответственно).

Известно, что введение примесей оксидов РЗЭ стабилизирует при низких температурах высокотемпературную кубическую модификацию ZrO₂, образующуюся при кристаллизации из расплава [3]. Введение 5 мол.% Y₂O₃ приводит к стабилизации кубической модификации ZrO₂, которая сохраняется до температуры 797 °C и при последующем охлаждении до комнатной температуры.

По данным [3], аморфный оксид ZrO_2 кристаллизуется при температуре 393 °С. Оксид Y_2O_3 является эффективным стабилизатором аморфного состояния ZrO_2 и его введение приводит к повышению температуры кристаллизации аморфного твердого раствора $Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{1.975}$ до 407–442 °С [3]. В работе [4] были исследованы фазовые превращения в процессе низкотемпературного спекания (200–350 °С) при кристаллизации аморфного ZrO_2 , полученного разложением карбоната. При этом, однако, происходило образование преимущественно тетрагональной фазы (15–20 мас.% моноклинной) со средним размером зерен 36±6 нм, а температура кристаллизации аморфного оксида циркония была ниже известной [3] на 40 °С и составила 350 °С.




В нашем случае при кристаллизации рентгеноаморфной компоненты из двухфазного НП ZrO₂, стабилизированного иттрием, произошло снижение температуры кристаллизации относительно известной [3] почти на 200 °С (см. рис. 5.5, δ), что свидетельствует о существенном влиянии размерного фактора на температуру кристаллизации рентгеноаморфной компоненты, так как средний размер кристаллитов в ней значительно ниже (1–2 нм), чем у аморфного ZrO₂ в работе [4].

Интересно, что после нагрева до температуры 1000 °С и последующего охлаждения фазовый состав НП в результате гомогенизирующего отжига изменился, образец снова стал однофазным. Параметры отожженного НП YSZ следующие: содержание Y₂O₃ в кубической решетке ZrO₂ \approx 9 мол.%, период решетки a = 5,142 Å, размер OKP = 44 нм.

Таким образом, из данных TG-DSC и РФА-анализов следует, в результате нагрева до температуры в 1000 °С неравновесное состояние в НП YSZ, достигнутое при испарении ИЭП, существенно изменяется за счет фазовых превращений в рентгеноаморфной компоненте и образуется однофазный твердый раствор Y_2O_3 в кубической модификации ZrO₂, как в исходной мишени, но при этом размер частиц сохраняется в нанодиапазоне (44 нм) и содержание Y_2O_3 почти совпадает с исходным. Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности использования НП YSZ, полученного импульсным электронным испарением, в качестве допанта при производстве нанокерамики на основе ZrO₂ (см. п. 5.4).

Нами впервые экспериментально установлено ферромагнитное состояние при комнатной температуре в нанопорошке YSZ [5]. Из данных рис. 5.6 видно, что намагниченность насыщения НП

YSZ составляет 0,067ети/g. Почти одновременно с нами в обзоре [6] были приведены магнитные характеристики типичных субстратов (Al₂O₃, LaAlO₃, MgO, ZnO) для тонких пленок, которые наиболее часто используются при магнитных измерениях, и в частности, субстрата из YSZ (рис. 5.7).

Рис. 5.6. Намагниченность образца YSZ при комнатной температуре [5]





Рис. 5.7. Намагниченность насыщения субстрата из YSZ при температурах 5–330 К [6]

Из рис. 5.5 следует, что намагниченность насыщения субстрата из YSZ при комнатной температуре очень низкая – $3,5\cdot10^{-7}$ emu/g, не зависит от температуры и на 5 порядков ниже величины намаг-

ниченности НП YSZ, установленной нами [5].

Однако в ряде теоретических работ было предсказано ферромагнитное состояние кубической фазы ZrO_2 при допировании магнитными ионами 3*d*-элементов (25 ат.% Mn, Fe, Co, Ni) [7] в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах с 25 ат.% Mn [8], азотом (1,56 ат.% N) [9] в моноклинной и кубической фазах ZrO_2 , допированных V, Cr, Mn, Fe, Co (3,125 ат.% допанта) [10] (рис. 5.8).

Ферромагнетизм в чистом ZrO_2 (кубическая фаза) за счет вакансий (концентрация вакансий 3,1215 и 12,5%) и допированном немагнитными ионами К (концентрации К 3,1215 и 12,5%) предсказан в теоретической работе [11]. Суммарный магнитный момент на суперъячейку для вакансий составил 4 μ_B и 1 μ_B для примеси К. Заметим, что индуцируемый магнитный момент от вакансий [11] сопоставим по величине с моментом от допированного железом ZrO_2 (см. рис. 5.8), рассчитанным в [10].

Намагниченность нашего образца [5] ниже, чем предсказанной в теоретической работе [10], что может быть связано с отсутствием магнитных примесей в образце по данным РФА (чувствительность ~1%).

Исследованный нами образец YSZ [5] гетерофазный и содержал около 7 мас.% кубической фазы ZrO₂, допированной 11 мол.%



Рис. 5.8. Магнитный момент (µ_B) на ион переходного металла, рассчитанный из 96-атомной суперячейки ZrO₂, в которой один атом Zr замещен ионом переходного металла [10]

Y₂O₃ и 97 мас.% ренгеноаморфной фазы с ближним порядком, отвечающим моноклинной фазе ZrO₂, поэтому исходя из теоретических предсказаний кубической и моноклинной фаз [8, 10] наблюдаемый в [5] ферромагнетизм может происходить от обеих.

К сожалению, мы не провели химический анализ НП YSZ, а поскольку осаждение НЧ производилось на охлаждаемую азотом стенку кристаллизатора из нержавеющей стали, то не исключено, что в образце могли быть незначительные количества примесей переходных элементов, входящих в состав стали.

Однако, если примеси и присутствовали в НП, то их содержание на несколько порядков ниже, чем должно быть в образце для создания ферромагнетизма, согласно теоретическим предсказаниям [7, 8, 10]. Поэтому с большой долей вероятности можно утверждать, что установленный в нашем образце ферромагнетизм все же связан с его внутренним состоянием, а не вызван примесями.

Недавно [12] обнаружен ферромагнетизм в НЧ тетрагональной фазы ZrO_2 с размерами 5–8 нм при температурах 673 и 873К (3,97·10⁻³ и 1,93·10⁻³ emu/g, соответственно), полученных гидролизом $ZrOCl_2$ при микроволновом облучении в водном растворе NaOH. К сожалению, в [12] также не сделан химический анализ образца на магнитные примеси, поэтому утверждать со 100%-й вероятностью, что обнаружен d^0 ферромагнетизм в чистом ZrO_2 было бы не вполне корректно. Намагниченность НЧ ZrO_2 в [12] на порядок меньше, чем в нашей работе [11], что может быть связано с меньшей концентрацией дефектов в образце [12] из-за использования химического метода получения НЧ.

Таким образом, экспериментальное подтверждение [5, 12] ферромагнитного состояния в чистом YSZ делает данный материал перспективным для его возможного использования в различных элементах спинтроники и согласуется с результатами теоретических предсказаний [7–11] о возможности ферромагнитного состояния в материалах на основе ZrO₂.

5.2. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ CeO2-Gd2O3 В ВАКУУМЕ

Испарение механической смеси из порошков оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 было проведено в целях получения НП пересыщенного твердого раствора Gd_2O_3 в кубическом церии для его дальнейшего применения в устройствах твердооксидных топливных эле-

ментов. Диаграмма состояния системы $CeO_2-Gd_2O_3$ полностью не построена [13, 14], поэтому нам остается только провести сравнение характеристик НП, полученных испарением ЭП, с характеристиками порошков $CeO_2-Gd_2O_3$, полученных другими методами, например лазерным испарением [1].

При испарении механической смеси оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 и их осаждении на криогенный кристаллизатор на процессы конденсации и кристаллизации накладывается параллельно фазообразование самого сплава CeO_2 -- Gd_2O_3 в жидком расплаве на поверхности мишени, образование которого подтверждается стекловидной поверхностью стенок кратера у испаряемой мишени.

Условия испарения мишени соответствовали условиям испарения мишеней из YSZ. РФА показал, что материал исходной мишени двухфазный. Это механическая смесь двух оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 :

- CeO_2 кубическая решетка типа флюорита с периодом *a* = 5,413 Å, размер OKP = 84 нм, содержание ≈81 мас.%.
- Gd₂O₃ кубическая решетка типа Mn₂O₃ с периодом *a* = 10,89 Å, размер OKP = 124 нм, содержание ≈18 мас.%. Обращает на себя внимание очень значительное отличие периода решетки рассматриваемой фазы от данных литературы (10,797 Å–10,813 Å).

Дифрактограмма НП $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (рис. 5.9) имеет сложный вид и не допускает однозначной интерпретации. Наиболее близкой оказалась модель двух фаз – обе они являются твердыми растворами Gd_2O_3 в кубической решетке CeO_2 . Фазы отличаются размерами ОКР и химическим составом (различное содержание гадолиния).

На рис. 5.9 приведены результаты уточнения параметров дифракционной картины методом полнопрофильного анализа и определены следующие характеристики структур:

- МКФ средний размер ОКР ≈3,5 нм, период кристаллической решетки *a* = (5,43±0,01) Å, содержание ≈97 мас.%;
- ККФ средний размер ОКР ≈40 нм, период кристаллической решетки *a* = (5,420±0,003) Å, содержание ≈3 мас.%.

Скорость испарения материала мишени в указанном режиме ≈ 8 г/ч, эффективность сбора НП $\approx 18\%$ от общего количества испаренного материала.

Полученные НП Се_{1-x}Gd_xO_{2-δ} агломерированы в комплексы размером от 20 до 600 нм, подобно YSZ (см. рис. 5.9), УП НП $S_{\text{БЭТ}} \sim 190 \text{ м}^2/\text{г}.$





Рис. 5.9. Дифрактограмма и ПЭМизображение НП Се_{1-x}Gd_xO_{2-δ}



Рис. 5.10. ТЕМ- и НК ТЕМ-изображения НП Се_{1-x}Gd_xO_{2-δ} с S_{уд} = 190 м²/г: *a* – кружками выделены области с дефектами; *б* – типичная мезопода; *в* – наночастица Се₂O₃ гексагональной формы и микропора; *г* – типичный пористый агломерат с размерами в несколько сот нм

Из данных микроскопического анализа следует, что в результате испарения ИЭП образовались пористые порошки НП $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, представляющие собой смесь микро(размер пор R < 2 нм)- и мезопористых порошков (2 нм < R < 50 нм) (см. рис. 4.7). Полученные НП характеризуются высокой дефектностью структуры, что показано на рис. 5.10, *a*, где четко видны наруше-



Рис. 5.11. *TG-DSC*-кривые НП CeGdO₃, осажденного на медный кристаллизатор, охлаждаемый азотом, $S_{\rm EJT}$ = 187,4 м²/г (*a*) и НП CeGdO₃, осажденного на стенку камеры испарения при комнатной температуре, $S_{\rm EJT}$ = 125 м²/г (*б*)

ния в регулярности расположения колонок атомов, вызванные сильными дефектами структуры нанокристаллитов.

Отдельная НЧ гексагональной формы (исходные оксиды CeO_2 и Gd_2O_3 имеют кубические решетки с периодами 0,5413 и 1,079 нм) с межплоскостным расстоянием a = 0,33, сильно отличающимся от периодов кубических решеток исходных оксидов, указывает на внедрение ионов Ce^{3+} в решетку CeO_2 в результате сильного нарушения стехиометрии у диоксида церия, а также возможное образование отдельных НЧ, по составу отвечающих соединению Ce_2O_3 с гексагональной решеткой (a = 0,3839 и c = 0,6054 нм).

На рис. 5.10 не видно присутствия упорядоченных мезопор, образец напоминает пенообразную структуру из сильно агрегированных оксидных НЧ. Размер их около 5 нм и по данным РФА хорошо согласуется со средним размером кристаллитов для МКФ.

Из адсорбционных кривых НП CeGdO_x следует (рис. 5.11), что при нагревании из порошка последовательно испаряются молекулы H₂O и CO₂, адсорбированные на развитой поверхности HЧ, при температуре 100 и 50 °C соответственно. На кривой DSC первый эндотермический пик вызван испарением H₂O при 100 °C, три последующих слабых эндотермических пика от неустановленных реакций наблюдаются при температурах 210, 275 и 325 °C соответственно. Сильный эндотермический пик при 440 °C вызван переходом основной массы НП из метастабильного состояния в другое, более стабильное при заданной температуре, при этом величина теплового эффекта уменьшается с уменьшением УП НП.

5.3. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ CeO₂ И CeO₂-(C, Fe, Cu) В ВАКУУМЕ

Повышенный интерес к изучению физико-химических свойств диоксида церия вызван в первую очередь тем, что при переходе в НК-состояние ряд его характеристик ведут себя необычным образом; например, параметр элементарной ячейки увеличивается с одновременным изменением кислородной нестехиометрии, скорость реакции окисления СО возрастает на два порядка при использовании в качестве катализатора наноразмерного CeO₂ [15].

Таблица 5.5

Ферромагнетизм в чистом CeO ₂ и	допированном переходными металлами
(Fe, Co, Ni, Mn, Cu) и углеродом*	

x	$M_{S}(M)$	Состояние образца (метод получения)	Подложка	<i>Т</i> _к , К	Лит. источник
Fe ($x \le 0,01$)	0,1 emu/g	НП (золь-гель)	_	>350	[26]
Fe ($x \le 0, 12$)	2·10 ⁻² emu/g	HK (CBC)	-	>300	[27]
Fe ($x \le 0,0054$)	0,1 emu/g	(ПЄN) ПН	-	>300	Авторы
Ni ($x \le 0,04$)	(0,1 µ _B /Ni)	НЧ	-	~646	[30, 31]
Ni ($x \le 0, 10$)	0,12 emu/g	_"_	-	>300	[32]
Ni ($x \le 0, 1$)	(0.1 µ _B /Ni)	_"_	-	>30	[29]
$\operatorname{Mn} x = ?$	$\sim 1,3.10^{-2} \text{ emu/g}$	Наностержни	-	>293	[34]
Mn ($x \le 0,15$)	(0,09 µB/Ni)	TΠ (PLD)	LaAlO ₃ (001)	>300	[23]
Co ($x \le 0,075$)	0,5 μ _B /Co	НЧ	-	>300	[29]
Cu ($x \le 0, 15$)	$(1,0 \ \mu_{\rm B}/{\rm Cu})$	TΠ (PLD)	LaAlO ₃ (001)	>300	[23]
Cu ($x = 0,01$)	$(0,02 \ \mu_{\rm B}/{\rm Cu})$	НП (ИЭП)	Стекло	>300	Авторы
С	2 µ _в /суперъ-	Теория			[25]
	ячейку				
C ($x = 0,0084$)	2·10 ⁻² emu/g	НП (ИЭП)	Стекло	>300	Авторы
Нет	1,9·10 ⁻³ emu/g	НЧ	-	_	[21]
Нет	5,1·10 ⁻³ emu/g	HK (CBC)	-	>300	[27]
Нет	0,12 emu/g	НЧ	-	>300	[56]
Нет	$(0,023 \ \mu_{\rm B}/{\rm CeO_2})$	ΗΠ	-	>300	[57]
Нет	$7,56.10^{-2} \text{ emu/g}$	Нанопровода	-	>305	[55]
		ГТС			
Нет	5·10 ⁻⁴ emu/g	НП-шихта	Стекло	>300	Авторы
Нет	4,5·10 ⁻³ emu/g	НП − 75 м²/г	_"_	>300	
Нет	1·10 ⁻² emu/g	НП – 210 м ² /г	_"_	>300	_''_

Примечание. x – концентрация допанта в ат. (мас.) долях; M_S – намагниченность насыщения; M – магнитный момент на атом допанта; T_K – температура Кюри, TII – тонкие пленки; CBC – самораспространяющийся высокотемпературный синтез, PLD – импульсное лазерное испарение, ГTC – гидротермальный синтез, ИЭП – импульсный электронный пучок.

Отметим, что НП CeO₂ с очень высокой УП ($S_{yg} = 457 \text{ m}^2/\Gamma$) получены с использованием сурфактантно-темплатного метода в работе [16]. С увеличением температуры отжига НП до 600 °С размер частиц CeO₂ изменялся незначительно (с 1,8 до 4,2 нм), при этом сохранялась достаточно высокая S_{yg} до 200 м²/г, что лишний раз подтверждает хорошую термическую стабильность CeO₂ и его неоспоримые достоинства для использования в различных технологиях, особенно в катализе.

Чистый и допированный оксиды церия показывают ферромагнитное поведение при комнатной температуре (табл. 5.5). Объяснение природы ферромагнетизма в чистом CeO₂ привело к активным научным дебатам среди специалистов по физике магнетизма [17, 18], имеющих зачастую противоположные точки зрения. В любом случае, из данных табл. 5.5 следует отсутствие корреляции между содержанием железа (x_{Fe}) и намагниченностью в различных HM CeO₂–(Fe, Co, Ni, Mn).

В работах [19, 20] с учетом количественного анализа экспериментальных данных по намагниченности НМ на основе чистого ZnO и ZnO–Mn и собственных экспериментов сделано аналогичное заявление, что ферромагнитное состояние в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) не связано напрямую с вкладом от магнитных ионов 3*d*-элементов, а определяется границами зерен между кристаллитами ZnO, т. е. «границы зерен образуют своего рода «зернограничную пену» в поликристаллах ZnO, которая становится ферромагнитной выше некоторого порога перколяции».

Авторы [19, 20] показали, что кристаллические зерна ZnO немагнитные, а ферромагнитное состояние поддерживается пеноподобной сеткой на границах зерен, состоящей из аморфных слоев различной толщины, по сути, ферромагнетизм в РМП возникает из-за несовершенств кристаллической решетки (дефектов) и магнитных моментов, локализованных на вакансиях, присутствующих в межзеренных границах. Для описания магнетизма в таких магнитных структурах наиболее подходит модель «charge-transfer ferromagnetism model» Соуе и др. [21], которая основана на стонеровском типе ферромагнетизма, связанном с электронами в перколяционных дефектных структурах, таких как границы зерен.

Исходя из сказанного представляется актуальным исследование причин появления ферромагнетизма в НП на основе CeO₂ с различными легирующими добавками.

Нанопорошки чистого оксида CeO_{2-x}, а также допированные медью, углеродом и железом, получены испарением твердотельных мишеней ИЭП в вакууме и аргоне на установке НАНО-БИМ-2 [22].

Для изготовления мишеней использовали следующие материалы:

 микронный порошок CeO₂ марки ЦеО-Д (ТУ 48-4-523-90) с нормированным содержанием Fe < 3·10⁻³;

- микронный порошок углерода, полученный размолом в фарфоровой ступке стержня из спектрально чистого углерода (ТУ 01-7-67), допустимое содержание железа, алюминия, магния, а также кремния и кальция не более 1·10⁻⁵ мас.%;
- микронный порошок Fe₂O₃ марки ЧДА (ТУ 6-09-3474-78);
- НП Си, полученный методом ЭВП [23].

Мишени изготовлены на ручном прессе в форме круглых дисков диаметром 60 мм и высотой до 1,5 см. Плотность мишеней определяли взвешиванием их геометрических размеров. Отжиг прессовок производили в воздушной атмосфере при температуре 1000 °C в течение 1 ч. Образование нанопорошков с высокой S_{yq} (<190 м²/г) происходило только при испарении плотных отожженных мишеней, при испарении не отожженных прессовок из микронного порошка CeO₂ в вакууме (остаточное давление воздуха ~4 Па) и аргоне (давление ~10 Па) происходило сильное разрушение мишеней и образование субмикронных порошков с удельной поверхностью в диапазоне 22,5–45 м²/г. Испарение проводили в одинаковых условиях при параметрах установки, указанных на стр. 133.

Субмикронные порошки с S_{yq} до 45 м²/г имели практически одинаковый светло-серый цвет, а НП чистого CeO_{2-x} и легированные медью и углеродом с $S_{yq} \ge 130 \text{ м}^2/\text{г}$ имели зеленоватый оттенок с увеличением насыщенности зеленым цветом в указанотенок. Существенное отличие цвета полученных порошков от исходного косвенно указывает на отклонение от стехиометрии CeO₂ и присутствие ионов Ce³⁺ в порошках, так как после отжига при невысокой температуре (не более 300 °C) порошки приобретали исходный цвет шихты за счет возврата к валентному состоянию Ce⁺⁴. Увеличение концентрации ионов Ce⁺³ с уменьшением размера наночастиц CeO_{2-x} отразилось на всех характеристиках НП, исследованных в данной работе.

Известно [24], что существенного замещения церия в решетке CeO₂ ионами меди в различных процессах при температуре ниже 1000 °C не происходит, замещение имеет место при температурах выше 1300 °C. Информации о замещении церия ионами меди при электронном испарении нами также не обнаружено. В случае испарения ИЭП температура на поверхности мишени может достигать 5000 °C, что позволяет рассчитывать на образование твердых растворов в данном процессе. Возможность замещения ионов церия ионами меди показана в работе [25], где с использованием импульсного лазерного испарения удалось получить тонкие пленки $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ с высоким содержанием меди до 27 ат.%, при этом вторичные фазы CuO_x (РФА) не обнаружены. Параметры экспериментов при испарении НП на основе CeO_2 следующие:

Ускоряющее напряжение, кВ40
Ток пучка, А
Длительность импульса, мкс
Частота импульсов, Гц
Площадь пучка на мишени, мм ² ≈1
Плотность энергии пучка на импульс, Дж/мм ² 0,56
Расстояние от мишени до среза магнитной линзы, мм
Площадь развертки пучка на мишени, см ² 1,5
Охлаждение кристаллизатораЖидкий азот
Скорость вращения мишени
Материал подложекСтекло и нержавеющая сталь

Наиболее вероятно, что допирование углеродом должно приводить к образованию твердого раствора внедрения в связи с малыми размерами атома углерода, а медь образует твердый раствор замещения. Микроскопический анализ показал (рис. 5.15), что в порошке CeO₂–C присутствуют аморфные и кристаллические наночастицы чистого углерода различного размера со сложной морфологией, которые образовались в результате испарения механической смеси и не прореагировали с CeO₂. Образование твердых растворов замещения при допировании CeO₂ медью и углеродом косвенно подтверждают данные БЭТ-анализа (табл. 5.6). Удельная поверхность допированных НП снижается почти в 2 раза по сравнению с поверхностью нелегированного НП CeO₂.

В результате допирования произошло существенное изменение параметров решетки НП (табл. 5.7) по сравнению с эталонным образцом (в качестве эталона при проведении РФА использовали материал шихты). Дифрактограммы исследованных образцов, совмещенные с дифрактограммой эталонного образца, показаны на рис. 5.12, *а*. Из них следует, что образцы НП № 1–3 (см. табл. 5.6) содержали две компоненты – с нормальными и уширенными дифракционными линиями. Значительное уширение всех дифракционных пиков чистого CeO₂ по сравнению с эталоном может быть связано с малым размером НЧ и наличием в них микронапряжений, а в допированных НП – с негомоген-



Рис. 5.12. Дифрактограммы образцов CeO₂–Cu – 1, CeO₂–C – 2, CeO₂ (210 м²/г) – 3, CeO₂ (22,5 м²/г) – 4 (*a*) и результаты интерполяции линии [111] обр. № 1 (*б*). Сплошная черная линия – экспериментальная кривая, светло-серое – результаты описания компонент с различной шириной дифракционной линии, темно-серое – сумма вкладов, описывающая экспериментальную линию

Таблица 5.6 Удельная поверхность НП СеО₂, СеО₂-С, СеО₂-Си и СеО₂-Fe

№ обр.	Состав нанопорошка	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm r}$	$d_{\rm БЭТ}$, нм	$d_{\it XRD}$, нм
1	$Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}, x = 0,01$	131	6,03	3,67
2	$Ce_{1-x}C_xO_{2-\delta}, x = 0,0084$	130	5,98	5,05
3	$CeO_{2-\delta}$	210	3,73	2,97
4	CeO _{2-δ}	22,5	34,86	326
5	СеО ₂ – шихта отжига на 1000 °С	1,06	740	_
6	$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}, x = 0.541$	160,4	4,89	-

Таблица 5.7

Параметры элементарной ячейки CeO₂ кубической модификации образцов (№ 1–5, табл. 2) по результатам РФА

Образец	$Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$, Å	CeO ₂ –C, Å	СеО _{2-х} (210 м²/г), Å	СеО _{2-х} (22,5 м²/г), Å	СеО ₂ шихта, Å
ККФ* МКФ**	5,4033 (6) 5,4259 (21)	5,4029 (6) 5,4303 (30)	5,4220 (6) 5,4361 (26)	5,4106 (6)	5,4112 (6)

* Крупнокристаллическая фаза; ** – мелкокристаллическая фаза; в скобках указана погрешность измерений.

ностью образцов и существенной деформацией решетки CeO₂ в результате образования твердых растворов.

Для образцов № 1–3 (см. табл. 5.6) дифракционные линии представляли собой сумму двух пиков (рис. 5.12, б), которые были обработаны с помощью программного комплекса XRLedit [26]. Размеры областей когерентного рассеивания вычисляли с поправкой на инструментальное уширение, которое определяли при съемке эталона (№ 5, табл. 5.6) по методике [27].

Результаты расчетов ОКР для МКФ (Ne 1–3, см. табл. 5.6) приведены в табл. 5.8, а размеры ОКР (*D*), Å, для ККФ обр. Ne 1–5 (см. табл. 5.6) составили 2600 (100); 3000 (100); 2800 (100); 3260 (100); 3400 (100) соответственно. Погрешность статистическая $\alpha = 0.95$.

При определении количества МКФ использовали отношение интегральных интенсивностей ($A_{\text{крист}}$ и $A_{\text{аморф}}$) для соответствующих вкладов (табл. 5.9). Образцы № 4 и № 5 (см. табл. 5.6) не содержали МКФ. Во всех образцах НП (№ 1–3, см. табл. 5.8) содержится приблизительно равное (около 80 мас.%) число МКФ, при этом допирование медью увеличивает количество мелкой фрак-

Таблица 5.8

Размеры ОКР для МКФ обр. № 1-3 (см. табл. 5.6)

Образец	hkl	Измере- нная полу- ширина ю, град	Полуширина с поправкой на инструмен- тальное уширение β, град	20, град	cosθ	OKP* (<i>D</i>), Å			
CeO ₂ –Cu № 1	111	2,89	2,7455	28,61	0,255055	33			
2	200	2,65	2,5175	32,79	0,294307	36			
	220	2,23	2,1185	47,33	0,438241	45			
	311	1,29	1,2255	56,25	0,534511	81			
		Сред	няя величин	ia <i>D</i> , Å		50±35			
CeO ₂ –C № 2	111	2,94	2,793	28,58	0,969058	32			
	200	2,7	2,565	32,44	0,960196	35			
	220	2,6	2,47	47,30	0,916013	39			
	311	2,71	2,5745	56,16	0,882291	38			
		Сред	няя величин	a <i>D</i> , Å		36±7			
CeO _{2-x} № 3	111	3,62	3,439	28,61	0,96897	26			
	200	3,9	3,705	32,25	0,96065	24			
	220	2,87	2,726	47,21	0,91632	35			
	311	3,7	3,515	56,14	0,882340	28			
Средняя величина D, Å									

*Погрешность статистическая α = 0,95

Таблица 5.9

Расчет степени кристалличности обр. № 1-3 (см. табл. 5.6)

Линия	Отношение интег- ральных интенсивностей	СеО2-Си (обр. № 1)	СеО ₂ –С (обр. № 2)	СеО₂ (обр. № 3)
111	Акрист	252	395	285
	Aanopt	1450	1449	1568
	$A_{am}/A_{kpuct}, \%$	85/15	79/21	85/15
220	Акрист	92	181	162
	Ааморф	613	698	630
	А _{ам} /А _{крист} , %	87/13	79/21	80/20
311	Акрист	84	152	123
	Ааморф	385	538	593
	А _{ам} /А _{крист} . %	82/18	78/22	83/17
(Среднее	85,6/15,3±2,7%	78,7/21,3±0,7%	82,7/17,3±2,7%

ции, а допирование углеродом, наоборот, снижает. Отсутствие МКФ в обр. № 4, полученном при испарении мишени с малой плотностью, подтверждает образование субмикронного порошка (средний размер ОКР в 326,0 нм близок к ОКР эталонного образца) и влияние плотности мишени на механизм образования НП при электронном испарении.

Важно подчеркнуть, что параметры элементарной ячейки МКФ чистых и легированных НП существенно выше, чем у эталонного образца (см. табл. 5.7), что еще раз подтверждает необычное изменение параметра решетки диоксида церия в сторону увеличения при уменьшении размера частиц в НП с высокой S_{yg} . В отличие от НП, параметр ячейки субмикронного порошка (обр. № 4 из табл. 5.7) с достаточно высокой поверхностью ($S_{yg} = 22,5 \text{ м}^2/\Gamma$) в пределах погрешности измерения совпадает с эталонным (обр. № 5, см. табл. 5.7). Полученные данные по параметрам элементарной ячейки субмикронных порошков и НП СеО₂ хорошо укладываются в зависимость, приведенную на рис. 5.13 [28].

Резкое уменьшение S_{yg} порошка чистого диоксида церия с 210 м²/г до 130–160 м²/г при низком уровне легирования НП медью, углеродом и Fe₂O₃ (\leq 1 мас.% допанта) указывает на сильное влияние допантов на поверхностные свойства (см. табл. 5.6).

Отметим, что параметр решетки a = 0,54259 (21) для МКФ в образце CeO₂–Cu (см. табл. 5.8, обр. № 1) существенно выше, чем у всех образцов катализаторов a = 0,5415 (2)–0,5418 (1) из [16], у которых параметр ячейки почти совпадает с эталонным (a = 0,5413 (1)), что указывает на большую дефектность структуры нашего порошка по сравнению с порошками, полученными химическим методом в работе [16].

ПЭМ-анализ показал, что получены НП, по большей части состоящие из агрегатов, образованных кристаллическими НЧ с близкой к сферической формой, размером 3–5 нм, с очень узким распределением по размеру (рис. 5.14), которые, в свою очередь, образуют агломераты размером до нескольких сотен нм и имеют характерное фрактальное строение. Размер НЧ CeO₂–Cu, по данным ПЭМ, несколько больше, чем у остальных НЧ, что согласуется с данными РФА по ОКР НП (см. табл. 5.8). Наличие аморфной компоненты во всех НП подтверждено электронографическим анализом (рис. 5.14, 5.15), дефектная структура НП показана на снимках ПЭМ ВР (рис. 5.16 и 5.17). Необходимо отметить, что во всех НП присутствуют крупные частицы микрометрового размера – осколки мишени, образовавшиеся в резуль-



Рис. 5.13. Зависимость параметра элементарной ячейки от размера частиц нанокристаллического оксида церия [28]

тате механического разрушения мишени при испарении, которые могут быть отделены от основной массы порошка седиментацией.

Данные элементного анализа НП методами ICP и атомно-абсорбционной спектроскопии (AAC) приведены в табл. 5.10. Видно, что стехиометрия мишени сохраняется в образце с медью и незначительно отклоняется от исходной у образца, допированного углеродом. Содержание железа в НП CeO₂–Fe существенно ниже, чем в исходной шихте ($x_{\text{Fe}} = 1 \text{ мас.}\%$).

На рис. 5.18 и 5.19 представлены результаты измерения удельной намагниченности (M_s) при комнатной температуре шихты мишени из CeO₂, допантов (НП меди (ЭВП) и углерод), неседиментированных НП CeO₂, CeO₂–C, CeO₂–Cu и седиментированного порошка CeO₂–Cu. Из рис. 5.19 видно, что допант из углерода – чистый диамагнетик и практически не содержит магнитных примесей. Необычно высокая намагниченность медного допанта (0,065 emu/g) связана либо с примесями железа (содержание железа в медном НП составляет 3,8·10⁻² мас.%), образовавшихся при кристаллизации НП на стенках взрывной камеры из нержавеющей стали в процессе его получения, либо с воз-



Рис. 5.14. ПЭМ-снимок фрактальной структуры НП CeO₂ (*a*), картина Фурье-преобразования с аморфного участка образца (*б*) и с кристаллического участка образца (*в*)



Рис. 5.15. ТЕМ-снимок отдельных аморфных НЧ-углерода сферической формы в НП СеО₂–С (отмечены квадратами) (*a*), картина Фурьепреобразования с аморфного участка образца (*б*) и с кристаллического участка образца (*в*)



Рис. 5.16. Изображение НП СеО₂: круг – дефектные участки, квадрат – аморфные участки; скругленный квадрат – кристаллические НЧ с регулярной решеткой



Рис. 5.17. Изображение НП CeO₂-Cu: круг – дефектные участки, квадрат – аморфные участки, скругленный квадрат – кристаллические НЧ с регулярной решеткой

Таблица 5.10 Результаты анализа неседиментированных НП на основе СеО₂

N⁰	Состар НП	\$ w ² /r	Анализируемые элементы, мас.%			
обр.		З _{уд} , м /1	Cu	Fe	Ni	
1	CeO _{2-δ}	210	_	0,015±0,004	<0,0009	
2	$Ce_{1-x}C_xO_{2-\delta}$	130,6	0,84*	0,012±0,004	<0,0009	
3	$Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$	131,2	$1,000\pm0,05$	0,024±0,008	<0,0009	
4	$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	160,4	-	0,541±0,022	-	
5	Си (ЭВП)	_	_	0,038±0,008	0,0017±0,0009	

*Атомно-абсорбционная спектроскопия на спектрофотометре Hitachi Z-800.

можной намагниченностью от ионов Cu²⁺ в оксидах меди, образовавшихся на поверхности порошка при его получении и хранении на воздухе.

Последнее нельзя исключать, так как недавно экспериментально обнаружено ферромагнитное состояние при комнатной температуре в НП Си [29] и Си₂О [30] и подтверждено в теоретических работах [31]. Однако с учетом малого содержания меди (1 мас.%) в НП СеО₂-Си вклад от допанта в измеренную намагниченность в пересчете на магнитные примеси Fe и Ni несуществен.

Намагниченность шихты из микронного порошка CeO₂ составила 5·10⁻⁴ emu/g (см. рис. 5.19), что хорошо согласуется с данными работ [32, 33], где намагниченность микронных порошков чистого CeO₂, размолотых в агатовой ступке, составляла 7,9·10⁻⁴ и 4,5·10⁻³ emu/g соответственно. Содержание магнитных примесей в шихте CeO₂ в пересчете на железо не более 2,3·10⁻⁴ мас.% Fe, что согласуется с содержанием Fe в шихте (3·10⁻⁵ мас.%), согласно ТУ.

Однако M_s субмикронного порошка CeO_{2-x} ((3,5–5,5)10⁻³ emu/g) на порядок, а неседиментированного НП CeO_{2-x} (1,8·10⁻² emu/g) – на два порядка (см. рис. 5.18, *a*) выше M_s мишени. Рост намагниченности при переходе от субмикронного к НП CeO_2 говорит о влиянии размерного фактора на намагниченность, что показано в работе [34].

Отметим, что в работе [35], где впервые установлено ферромагнитное поведение у НП чистого CeO₂, параметр решетки (0,5424 (3) нм) практически совпадает с параметрами решеток МКФ наших НП (см. табл. 5.8), однако намагниченность (M_s =



Рис. 5.18. Кривые намагничивания неседиментированных чистых НП CeO₂ с разной удельной поверхностью (*a*) легированных НП CeO₂--С и CeO₂--Си (до седиментации и после нее) при комнатной температуре (б)

Рис. 5.19. Кривые намагничивания медного НП углерода, микронного порошка шихты CeO₂ и седиментированного нанопорошка CeO₂-Cu

= (1–2)10⁻³ ети/g [35]) на порядок ниже намагниченности полученных нами НП (см. рис. 5.18, *a*), что можно объяснить меньшим количеством дефектов в НП, полученных химическим методом.

Измерение намагниченности неседиментированного НП Се₉₉Си_{0,01}О_{2-б} показало его высо-



кую неоднородность в магнитном отношении (см. рис. 5.18, б, обр. № 1 и № 2), что, вероятно, связано с негомогенностью порошка из-за присутствия в нем микронных частиц (осколков мишени) и неравномерным распределением ионов меди Cu²⁺ по различным фракциям. После седиментирования НП в изопропиловом спирте в течение 10 мин в целях удаления микронных частиц и высушивания порошка на воздухе при температуре 120 °С в течение 30 мин данные по намагниченности стали воспроизводимыми (см. рис. 5.18, *a*). Магнитный момент насыщения на ион Cu²⁺ в седиментированном НП CeO₂–Cu составляет 0,02 μ_B /Cu, что существенно ниже теоретической оценки намагниченности для иона Cu²⁺ (1,73 μ_B /Cu [36]) и на два порядка ниже минимальной намагниченности тонких пленок CeO₂–Cu ((0,2–1,0) μ_B /Cu) из [36, 37].

Намагниченность неседиментированного НП CeO₂–C составила $2,3\cdot10^{-2}$ emu/g (момент $5,6\cdot10^{-3}$ µ_B/C) и оказалась выше, чем у порошков CeO₂ и Ce_{0,99}Cu_{0,01}O_{2-x}, что, возможно, связано с дополнительным вкладом в намагниченность от углерода, присутствующего в НП в виде твердого раствора в решетке CeO₂, либо от отдельных аморфных частиц углерода (см. электронограммы



Рис. 5.20. Кривая намагничивания НП $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ (x = 0,541 мас.%) при комнатной температуре

на рис. 5.15, б) произвольной формы с размером до нескольких микрометров.

Широко известно [38], что углерод в различных формах (графит, фуллерен и т. д.) проявляет ферромагнитные свой-

ства при комнатной температуре, однако причина возникновения магнетизма в углероде окончательно не установлена. Поэтому мы не исключаем возможный вклад в намагниченность неседиментированного НП CeO₂–C как от отдельных аморфных частиц углерода, так и от наноразмерного углерода, внедренного в решетку CeO₂. Однако даже без учета возможного влияния магнитных примесей, измеренный магнитный момент НП CeO₂–C очень мал (5,6·10⁻³ μ_B/C) и в 35 раз ниже теоретической оценки магнитного момента в 2 μ_B на суперъячейку из 96 атомов CeO₂ с одним атомом углерода [39].

С одной стороны, намагниченность НП СеО₂–С, рассчитанная из примеси железа (0,012 мас.% Fe, см. табл. 5.10), составляет 0,026 emu/g и практически совпадает с измеренной величиной 0,023 emu/g. Но измеренный ферромагнитный вклад в намагниченность НП СеО₂–Fe (см. рис. 5.9) с высоким содержанием Fe (0,541 мас.% Fe, см. табл. 5.10) составляет всего 0,1 emu/g (0,18 $\mu_{\rm B}/{\rm C}$) и почти в 12 раз ниже намагниченности (1,17 emu/g) в пересчете на железо, что подтверждает отсутствие корреляции между содержанием железа ($x_{\rm Fe}$) и намагниченностью различных наноматериалов СеО₂–(Fe, Ni, Mn). В частности, в материалах СеО₂–Fe, при сопоставимых с нашими данными величинах намагниченности (~10⁻¹–4,5·10⁻² emu/g [40, 41]), концентрация железа в образцах была на 2–3 порядка выше (до 12 мас.% Fe), чем в наших НП (см. табл. 5.10).

Обычно в системе CeO₂–Fe обнаруживали исключительно фазу α -Fe₂O₃ [34, 40–42] или твердые растворы Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} без присутствия вторичных фаз, что указывает на закономерность предпочтительного образования фазы α -Fe₂O₃ при превышении границы растворимости в процессах допирования железом решетки CeO₂ независимо от метода синтеза и способа введения

164

допанта. Так как фаза α -Fe₂O₃ антиферромагнетик, то даже в случае ее образования в наших НП вклад в намагниченность от α -фазы Fe₂O₃ незначителен и может не учитываться.

В обзоре [43] показано, что источником магнетизма в разбавленных полупроводниковых оксидах может быть не только обменное взаимодействие между магнитными атомами допанта. Слабый ферромагнитный сигнал может генерироваться за счет или неоднородного распределения атомов допанта или нескомпенсированных спинов в антиферромагнитных наночастицах. Влияние неоднородного распределения Fe прослеживается в нашем случае в системе CeO₂–Cu (см. рис. 5.18, δ) и отмечалось нами ранее в НП на основе Al_2O_3 [35]. Отметим, что ферромагнетизм в пленках Al_2O_3 недавно обнаружен в [44]. В работах [19, 20] показано, что в пленках оксидов на основе ZnO границы зерен и связанные вакансии являются источником ферромагнетизма при комнатной температуре, а не концентрация магнитного допанта. Второстепенное влияние допирования [17, 19, 20] на магнитные свойства оксидов подтверждают экспериментальные данные по намагниченности различных HM в системах CeO₂-Co, Ni, Mn (см. табл. 5.1) и результаты настоящей работы, из которых следует, что при сопоставимых уровнях намагниченности в $10^{-1}-10^{-2}$ emu/g концентрация магнитных допантов в [36, 37, 49-54] на 2-3 порядка выше, чем концентрация примесей Fe и Ni в наших порошках (см. табл. 5.10). Наличие аморфных оболочек на поверхности НЧ в ферромагнитных НП Al₂O₃-Cu(Al), ZnO-Zn подтверждено данными ПЭМ ВР в наших ранних работах [45–47], что согласуется с выводами [19, 20].

Обнаруженный экспериментально ферромагнетизм в большинстве чистых и разбавленных магнитных полупроводниковых оксидов, полученных импульсным электронным испарением, связан с наличием большого количества дефектов (в основном кислородных вакансий) в НП и образованием аморфных оболочек на поверхности НЧ и в интерфейсах между агрегатами НЧ.

Таким образом, с помощью испарения ИЭП получены агломерированные НП чистого CeO₂ с удельной поверхностью до 210 м²/г. Допирование CeO₂ медью, углеродом и железом в малых концентрациях (≤1 мас.% допанта) снижает удельную поверхность НП до 130–160 м²/г, что косвенно подтверждает образование твердых растворов Ce_{1-x}TM_xO_{2-δ} (TM = Cu, C, Fe) в решетке CeO₂. По данным РФА, в НП не обнаружено вторичных фаз, кроме кубической фазы CeO₂. Во всех порошках присутствуют МКФ и ККФ, различающиеся размером ОКР, а также аморфная компонента. Степень кристалличности порошков не выше 22%, они имеют фрактальное строение, состоят из агломератов величиной от десятков до нескольких сотен нм, образованных кристаллическими НЧ размером около 3–5 нм, с очень узким распределением частиц по размеру. НП имеют высокую дефектность структуры, что отразилось на их магнитных свойствах. Ферромагнетизм при комнатной температуре установлен в НП чистого CeO_{2-x} и допированном немагнитными элементами – углеродом и медью (см. рис. 5.18), причем ферромагнитное состояние в системе CeO_2 –C установлено впервые, а магнитный момент на атом углерода в 35 раз меньше теоретической оценки [39].

Ферромагнитный вклад в НП CeO₂ увеличивается с уменьшением размера наночастиц и достигает в НП CeO₂–Fe ($x_{\text{Fe}} = 0,54 \text{ мас.}\%$) 0,1 emu/g. Установлено отсутствие прямой зависимости между намагниченностью и содержанием ионов железа в полученных НП на основе CeO₂–Fe, что подтверждает данные табл. 5.1.

Образование аморфной компоненты в большинстве НП, полученных с использованием методов электронного испарения импульсным [45–47] или непрерывным пучком [48], является их характерной особенностью, что делает методы электронного испарения очень привлекательными для получения и изучения магнитных и других свойств НП во взаимосвязи с их аморфным состоянием.

5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ НП НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРУЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИК

Цель описанных ниже экспериментов состояла в установлении степени влияния допирования НП на синтез керамики и ее механические свойства. Ожидалось, что допирование НП должно привести в первую очередь к изменению активности спекания керамики и показать одно из возможных применений НП.

В качестве исходного в данных экспериментах применяли микронный порошок Сибирского химкомбината ZrO_2 -9,5 мол.% Y_2O_3 и многофазный нанопорошок YSZ. Микронный порошок ZrO_2 -9,5 мол.% Y_2O_3 был получен плазмохимическим синтезом, НП – методом испарения ИЭП в ГНД и исследованы его свойст-

УП использованных в	экспериментах	порошков
Габлица 5.11		

Тип порошка	Партия	<i>S_i</i> , м ² /г (начальная)	<i>S</i> _{сед} , м ² /г (седиментирован- ный)
Микронный ZrO ₂ –9,5 мол.% Y ₂ O ₃	1	7,5	2,4
Нано–9,5YSZ	2	202,0	271,6
Нано–9,5YSZ	3	200,0	270,5

ва (см. п. 5.1). Характеристики исходного микронного порошка не устанавливались, за исключением УП (табл. 5.11).

Данные изменения удельной поверхности порошков после их седиментации в изопропиловом спирте приведены в таб. 5.11. Процедура предварительной седиментации микронных и нанопорошков перед их смешением и процесс смешения порошков выполнялись в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН.

Принцип метода седиментации заключается в определении скорости оседания частиц, взвешенных в какой-либо вязкой среде. Теоретическим обоснованием этого принципа является закон Стокса. Скорость седиментации зависит от массы, размера и формы частицы, вязкости и плотности среды, а также от ускорения силы тяжести и действующих на частицы центробежных сил. Правильность выбора седиментационной среды предопределяет качество проведения анализа. Предпочтение отдается жидкостям, имеющим высокую энергию смачивания. Наилучшими дисперсионными средами для металлов являются органические жидкости. Любая из них, кроме подходящих значений плотности и вязкости, которые обеспечивают равномерное оседание частиц, должна также удовлетворять следующим условиям: иметь размер молекул, значительно меньший, чем минимальный размер частиц порошка; обладать хорошей смачиваемостью для материала последнего, образовывать с порошком устойчивую суспензию, не склонную к коагуляции в процессе опыта. Кроме того, желательно, чтобы жидкость не оказывала электролитического действия на частицы порошка и была химически нейтральна к ним.

Отработанная процедура седиментации порошка состоит в следующей последовательности операций, обеспечивающей экстракцию частиц с размером больше 1 мкм. В стеклянную пробирку засыпается 0,5 г нанопорошка YSZ, полученного методом

ИЭП ГНД, в нее доливается ~10 мл изопропилового спирта (пропанол-2 марки ОП-1 ОСЧ II-5 по ТУ6-09-912-76 ООО «СПЕКТР ХИМ» г. Москва). Закрытая пробирка обрабатывается ультразвуком в ультразвуковом диспергаторе УЗГ8-0.4/22 в течение 1 мин. Далее, суспензия в пробирке выстаивается в течение 5 мин. Затем с помощью медицинского шприца с наконечником из поливинилхлоридной трубки диаметром 2-3 мм производят медленное высасывание верхнего слоя суспензии над осадком до уровня 3 мл по шкале. Верхний слой суспензии сливается в общую емкость сбора – чашку Петри. Затем проводится повторное заливание изопропилового спирта в пробирку до уровня 10 мл и производится повторная обработка ультразвуком в течение 1 мин. Процесс повторяется до тех пор, пока суспензия над осадком не становится абсолютно прозрачной, что свидетельствует об окончательном удалении из НП фракции с размером более 1 мкм. Обычное число циклов седиментации НП YSZ 5-6. Масса оставшегося осадка определяется взвешиванием пробирки с осадком после его высушивания в сушильном шкафу в течение 2 ч при 100 °С и предварительным взвешиванием чистой пробирки перед началом седиментации. Обычно количество осадка не превышает 10 мас.% от исходного количества НП. Собранная в чашке Петри суспензия помещается на электронагревательную плитку и высушивается при температуре 70-80 °С до полного испарения спирта. Затем порошок высушивается окончательно при 100 °С в течение 2 ч в сушильном шкафу ШС-0,25-60. Сухой нанопорошок счищают с поверхности чашки Петри с помощью лезвия бритвы и в зависимости от величины партии порошок, для удобства последующей переработки, измельчается в агатовой ступке.

Процесс приготовления композитного порошка (смесь микронного и нанопорошка) состоит в следующем. Развешенные порошки ссыпают в агатовую ступку и перемеливают с помощью агатового пестика в течение 1 ч до приобретения смесью однородного цвета. Далее смесь помещается в термостойкий стакан и заливается изопропиловым спиртом до консистенции «густые сливки». Затем производится ультразвуковая обработка суспензии в течение 1 мин. После обработки смесь остужается и повторно обработывается (всего 3 цикла), после чего помещается в магнитную мешалку с подогревом (70 °C) и окончательно высушивается в течение 120 мин. Сухая смесь извлекалась из термостойкого стакана и измельчалась в агатовой ступке.

Рис. 5.21. Схема одноосного магнитно-импульсного пресса

Из табл. 5.11 видно, что предварительная седиментация исходного НП приводит к увеличению удельной поверхности на ~30%, что связано с удалением микронных осколков мишени. Сниже-



ние удельной поверхности базового микронного порошка после проведенной седиментации неясно.

Из приготовленных смесей в лаборатории прикладной электродинамики ИЭФ УрО РАН изготавливали прессовки методом магнитно-импульсного прессования (МИП) [49, 50]. Метод работает по принципу электромеханического преобразования энергии первичного емкостного накопителя в кинетическую энергию пресс-инструмента, совершающего работу по сжатию порошка.

Одноосный пресс (рис. 5.21) содержит плоский спиральный индуктор и расположенный рядом механический концентратор (массивная проводящая плита), отделяемый от индуктора тонким изолирующим зазором. Индуктор и концентратор вместе представляют собой осесимметричную индукторную систему. При пропускании разрядного тока *i* накопителя через индуктор в зазоре между ним и концентратором создается импульсное магнитное поле *B*, индуцирующее ток плотностью *j* в проводящей поверхности концентратора. Результирующая импульсная сила *fM*, выталкивающая концентратор из области магнитного поля, представляется результатом взаимодействия индуцированного тока *j* и магнитного поля. Концентратор, аккумулируя механический импульс, приводит в движение пуансон, сжимающий порошок в матрице.

Метод характеризуется мягкими импульсными волнами сжатия в порошках с амплитудой до 2 ГПа (при многократном использовании пресс-инструмента) и длительностью в диапазоне 10–500 мкс. Метод позволяет генерировать и более высокие импульсные давления, порядка 10 ГПа, но при однократном использовании пресс-инструмента.

Мягкие импульсные волны сжатия оказываются весьма эффективными для уплотнения порошков с размерами частиц

< 100 нм. При импульсном сжатии нанопорошков удачно сочетаются одновременные действия следующих существенных факторов: высокое импульсное давление способствует силовому уплотнению НЧ. Влияние большого механического импульса частиц выражается в значительном снижении роли потенциального межчастичного взаимодействия, препятствующего взаимному перемещению НЧ, что можно рассматривать как повышение подвижности частиц, а на макроуровне – как уменьшение внутреннего трения. Это позволяет получать прессовки из нанопорошков с более высокой плотностью. Причем роль данного эффекта усиливается при уменьшении среднего размера частиц в порошке.</p>

Благодаря адиабатичности процесса, мягкое импульсное прессование характеризуется значительным импульсным нагревом сжимаемого порошка, что улучшает его прессуемость и способно стимулировать структурно-фазовые превращения. За счет быстротечности импульсного прессования в ряде случаев удается сохранять метастабильные структурно-фазовые состояния порошков, предпочтительные для формируемого объемного наноматериала.

Порошок укладывали в стандартные разборные пресс-формы (рис. 5.22) с диаметром канала матрицы 15 мм, позволяющим произвести выемку компакта без нарушения ее целостности. Для этого реализована возможность снятия обоймы 1 и разбора канала матрицы, сформированного тремя обечайками 2, упирающимися в наковальню 3. Для увеличения ресурса эксплуатации пресс-формы (для исключения перекосов и заклиниваний ее деталей) обечайки притираются к обойме для образования плотного контакта между ними.

Порошки предварительно уплотняли на статическом одноосном прессе до относительной плотности около 30%. Затем пресс-формы размещали в вакуумных камерах. Перед импульсным прессованием для удаления из порошка воздуха и адсорбатов с поверхности частиц проводилась дегазация, заключающаяся в непрерывной вакуумной откачке порошка (остаточное давление ~10 Па) при одновременном нагреве до температуры 400–450 °C в печи Nabertherm, марка LH-15/14. Далее камеры с пресс-формами при непрерывном вакуумировании охлаждали до температуры 50–100 °C и проводили прессование магнитно-импульсным методом при давлении прессования ~200 МПа. После прессования осуществляли отпуск компактов, обеспечивающий



Рис. 5.22. Схема пресс-формы: 1 – обойма, 2 – обечайки, 3 – наковальня

частичное снятие внутренних напряжений. Для этого вакуумные камеры с пресс-формами вновь нагревали до температуры 400–450 °С и выдерживали при ней около 1 ч, скорость нагрева и охлаждения составляла 5 град/мин.

Исследовали образцы, спрессованные из трех типов порошков: исходный микронный порошок и композитные порошки с добавками 1 и 3% мас.% НП. На рис. 5.23 приведены данные дилатометрического анализа указанных порошков, а в табл. 5.12 – данные по плотности образцов прессовок и полученной из них керамики. Сравнение усадочных кривых исходного микронного порошка (обр. № 1, табл. 5.12) и композитных смесей микронного порошка НП (обр. № 2 и 3) свидетельствует о существенном влиянии добавки НП на процесс спекания.

Наблюдаемая немонотонность дилатометрических кривых (см. рис. 5.23) в диапазоне температур от комнатной до 200 °C связана с аппаратными особенностями и не рассматривается.



Таблица 5.12

Характеристики образцов и их усадки

№ обр.	Поро- шок	ρ ₀ , г/см ³	ρ _{кер} , г/см ³	ρ ₀ , %	р _{сег} , кер.%	$\begin{array}{l} \Delta l/l_0,\\ t < t_p \\ 100 \end{array}$	$\begin{array}{c} \Delta l/l_0,\\ t>t_p\cdot\\ \cdot 100 \end{array}$	t_p , °C	t _{onset} , °C	t_{vm} , °C	^v _m , ×1000 1/мин	v _e , ×1000 1/мин
1 4 2	Исх. Исх. + 1%	4,03 3,94 3,71	4,86 4,93 5,20	68,8 66,5 67,3	83,1 86,2 84,3	2,93 1,75 1,72	-6,48 -5,31 -6,77	1018 1080 1088	1100 1156 1132	1500 1500 1449	-1,37 -1,33 -1,68	-1,37 -1,33 -1,47
3	нано + 3% нано	3,89	5,04	63,5	88,9	1,45	-8,15	1063	1128	1432	-1,70	-1,44

Примечание.
р₀ – исходная плотность прессовок;
р_{кер} – плотность керамики; $\Delta l/l_0 = (l - l_0)/l_0;$
 t_p – температура, при которой длина образца максимальна;
 t_{onset} – температура начала усадки;
 v_m – скорость усадки; t_{vm} – температура, при которой скорость усадки максимальна;
 v_e – скорость усадки в конце нагрева.

Для всех образцов в диапазоне температур от 200 до 1000 °С установлено монотонное тепловое расширение. Линейный коэффициент теплового расширения в диапазоне температур 250–1050 °С одинаков для всех образцов и его величина составила около 18,6·10⁻⁶ 1/град. Это намного больше по сравнению с известным коэффициентом теплового расширения кубического оксида циркония – 11,5·10⁻⁶ 1/град. Следовательно, наблюдаемый эффект есть следствие расширения вещества, внутрипорового газа и изменения пространственного строения агломератов частиц, из которых состоит порошок.

Обр. № 1 (см. табл. 5.12) проявил необъяснимую активность в диапазоне температур 600-800 °С. Усадка обр. № 4 не выявила никаких аномалий, поэтому влияние добавки нанопорошка можно рассматривать, сравнивая кривые усадки образцов № 2 и № 3 с обр. № 4. Хорошо заметно, что добавка нанопорошка улучшает спекаемость исходного порошка. Понижается температура, при которой длина образца максимальна (t_n) , температура начала спекания (tonset), температура, при которой скорость усадки максимальна (t_{vm}) , повышаются скорости усадки (v_m) . Причем отмеченные изменения зависят от величины добавки - с ее увеличением они усиливаются. Отметим, что влияние добавки на температуру, при которой длина образца максимальна (t_p) , не столь однозначно. Данная температура является некой пороговой величиной, при которой усадка при спекании становится заметнее, чем тепловое расширение материала. Изменение этой температуры заметно только при 3% добавки.

Усадку керамики при спекании исследовали дилатометрическим анализом на автоматическом дилатометре Netzsch 402C. Из порошков магнитно-импульсным методом были спрессованы образцы в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной 2–3 мм плотностью 65–68% от теоретической. Измеряли изменение длины образцы (усадку) вдоль оси прессования при нагреве со скоростью 5 °С/мин в интервале температур от 20 до 1500 °С в воздушной атмосфере с расходом газа 100 л/ч. Конструкция дилатометра предполагает постоянный прижим образца.

В экспериментах было установлено усилие 25 сН. Общее изменение длины измерительной арматуры с образцом передается толкателем на электронный датчик перемещения. Длина и температура образца автоматически фиксируются. Так как измерительная арматура находится в крайне неоднородных термических условиях, то изменение ее длины, «холостой ход», определяется отдельно и является характеристикой аппаратуры. При обработке данных из общей длины вычитается «холостой ход» измерительной арматуры. Для повышения точности измерения вычислительная система позволяет дополнительно учитывать расширение эталонного образца с известной температурной зависимостью $\Delta l/l_0$.

Хотя аппаратная точность поддержания температуры в области образца не хуже 0,1 °С, всегда существует разница между реальной температурой образца и температурой, фиксируемой термопарой. Поэтому одно из важнейших условий получения объективных данных – аккуратное расположение спая термопары непосредственно у поверхности образца. Погрешность измерения изменения длины образца определяется нелинейностью передаточной функции датчика перемещения и была не хуже 0,133%. Плотность образцов определяли взвешиванием в воде.

В целом, плотность спеченных образцов составила менее 90% от теоретической, поэтому необходимо признать, что исследованные порошки относятся к плохо спекаемым. Для получения плотной керамики с удовлетворительными свойствами необходимы высокая температура и значительная длительность спекания.

Керамика была получена спеканием прессовок с начальной плотностью около 70% на воздухе при температуре 1550 °С в течение 4 ч. Образцы без трещин были распилены на бруски сечением 4×4 мм и длиной не менее 20 мм для определения предела прочности на изгиб σ (МПа). Микротвердость (Hv) и критичес-

Таблица 5.13 Свойства керамик YSZ с различным содержанием добавки НП

НП, мас.%	р, г/см ³	ρ _{отн} , %	σ, МПа	Δσ, МПа	Нv, ГПа	$\Delta_{\rm Hv}$	$K_{\rm Ic},$ МПа·м ^{0,5}	$\Delta K_{\rm Ic}$
0	5,53	93,8	200	33	10	1	1,8	0,2
1	5,63	95,5	220	37	9	1	1,83	0,05
3	5,56	94,3	230	44	11	1	1,61	0,04

Примечание. ρ – измеренная плотность, $\rho_{\text{оти}}$ – относительная плотность, σ – предел прочности на изгиб; H_v – микротвердость; K_{1c} – критический коэффициент интенсивности напряжений; $\Delta\sigma$, Δ_{H_c} , ΔK_{1c} – погрешности измерения соответствующих параметров.

Таблица 5.14

Порошок	№ обр.	ρ, г/см ³	ρ _{отн} , %	σ, МПа	Нv, ГПа	±∆, ГПа	$K_{\rm Ic},$ МПа·м ^{0,5}	±∆, МПа∙м ^{0,5}
Исх. + 1%	N239	5,64	95,6	248	9,9	0,3	1,9	0,1
Исх. + 1%	N239			258				
Исх. + 1%	N240	5,63	95,4	163	7,6	0,2	1,8	0,1
Исх. + 1%	N240			163				
Исх. + 1%	N241	5,63	95,4	219	8,4	0,3	1,9	0,1
Исх. + 1%	N241			258				
Исх. + 3%	N242	5,55	94,1	264	10,6	0,4	1,6	0,1
Исх. + 3%	N242			281				
Исх. + 3%	N243	5,57	94.4	179	11	0,5	1,7	0,3
Исх. + 3%	N243			264				
Исх. + 3%	N244	5,57	94,4	183	12	0,9	1,6	0,2
Исх. + 3%	N244			186				
Исходный	N236	5,53	93,7	159	11,3	0,3	2	0,3
Исходный	N236			245				
Исходный	N237	5,53	93,7	185	10,6	0,4	1,5	0,2
Исходный	N237			240				
Исходный	N238	5,54	93,9	161	8	0,5	2,0	0,2
Исходный	N238			216				

Перечень	исследованных образцов микронной и композитной
керамики	9,5YSZ и их характеристики

Примечание. ρ – измеренная плотность, $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность, предел прочности на изгиб; Нv – микротвердость; K_{1c} – критический коэффициент интенсивности напряжений; $\Delta\sigma$, Δ_{Hv} , ΔK_{1c} , $\pm\Delta$ – погрешности измерения соответствующих параметров.

кий коэффициент интенсивности напряжений (K_{1c}) были определены на тех же фрагментах образцов методом индентирования. Усредненные значения по керамическим образцам приведены в табл. 5.13.

Полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии допирования НП на свойства керамики: так как добавка улучшила спекаемость материала, то соответственно возросла плотность керамики и как следствие повысилась ее прочность. Измерения микротвердости и критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} вряд ли можно считать достоверными в силу большого разброса экспериментальных данных (табл. 5.14).

5.5. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ РКС НА ОСНОВЕ ТАНТАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Настоящая работа выполнялась совместно с профессором Л.П. Ларионовым (ГОУ ВПО «Уральская государственная медицинская академия» Минздравсоцразвития) и профессором М.Г. Зуевым (Институт химии твердого тела УрО РАН).

В рентгенодиагностике при использовании РКС возникает задача разработать универсальные безопасные субстанции, пригодные для применения рентгеновского излучения с энергией в интервале 20–100 кэВ. Этим условиям удовлетворяют танталаты элементов III группы Периодической системы состава MTaO₄ (M = La, Y, Ln) [51, 52].

В настоящее время для контрастирования органов и систем организма широко применяются йодсодержащие РКС. Однако такие средства имеют ряд недостатков. Они оказывают токсическое воздействие на систему крови, печень, почки, поджелудочную железу, ЦНС, эндокринную систему (в особенности на щитовидную железу); имеют местно-раздражающее действие на слизистые оболочки печеночных и панкреатических протоков; вызывают различные виды аллергических реакций, в том числе и анафилактический шок. Поэтому проводится поиск эффективных РКС, у которых отсутствуют отмеченные недостатки.

Целью данной работы является синтез новых РКС на основе фаз переменного состава в наносостоянии, содержащих сложные оксиды тантала и редкоземельных элементов, и сравнение их с теми же РКС в микросостоянии. Синтез субстанций проводили из соответствующих оксидов в твердой фазе при температуре 1450–1500 °С. Наночастицы получали путем испарения керамических мишеней, изготовленных из образцов танталатов, ИЭП в газе низкого давления, при ускоряющем напряжении 40 кВ, длительности импульса 100 мкс, частоте импульсов до 100 Гц, токе пучка 0,4 А и площади сканирования пучка 2 см². Осаждение НЧ проводили на стеклянные подложки в вакууме (4 Па), их аттестовали обычными методами (см. гл. 2).

Максимальный выход НЧ составлял ~0,6 г за 30 мин работы установки при S_{yg} ~ 165–185 м²/г. По данным ПЭМ ВР, в результате испарения импульсным электронным пучком получены слабо агломерированные НП, состоящие из агрегатов, образованных кристаллическими НЧ размером ~3–5 нм с очень узким распределением частиц по размеру, которые в свою очередь образуют агломераты размером до нескольких сотен нм (рис. 5.24, *a*, 5.25). Во всех НП присутствуют крупные частицы микронного размера – осколки мишени.

Полученные НП имеют фрактальное строение, характерное для большинства оксидных НП, образующихся при электронном испарении. Образование кристаллических НЧ и аморфной компоненты в НП сложных оксидов тантала подтверждено данными электронографии (рис. 5.24, *б*, *в*). Появление аморфной компоненты также подтверждено данными РФА (рис. 5.26).

In vitro оценивали контрастные свойства синтезированных субстанций в сравнении с урографином и стандартной водной суспензией сульфата бария. Гелевые суспензии готовили с концентрациями 10%.

Сравниваемые РКС помещали в стеклянные флаконы емкостью 10 мл. Рентгенографию проводили на аппарате РУМ-20М при различных физико-технических условиях, размер кассеты 18×24 см. Экспонированную рентгеновскую пленку обрабатывали по обычной технологии. Плотность почернения пленки измеряли на микроденситометре MD-100.

Было проведено сравнение контрастности гелевых РКС, полученных на основе нано- и микропорошков LaTaO₄ и YTaO₄ ($S_{yg} \sim 0,04 \text{ m}^2/\text{г}$) с концентрацией 5 и 10%. Установлено, что контрастность изображений флаконов, содержащих наносуспензии, выше, чем флаконов, содержащих суспензии с микропорошками, на 20–30%. Таким образом, контрастность РКС зависит не только от химического, но и гранулометрического составов субстанций [53, 54].





Рис. 5.24. ПЭМ-снимок НП YTaO₄ (*a*), электронограмма с кристаллического участка образца (б) и аморфной компоненты НП (*в*)







Рис. 5.25. ПЭМснимки нанопорошков $YTaO_4$ с $S_{yq} \sim 185 \text{ м}^2/\text{г}$ при различном увеличении



Рис. 5.26. Рентгенограммма НП УТаО₄

Для проведения рентгенологических исследований полученные НП YTaO₄ и LaTaO₄ предварительно были запломбированы К.С. Михальским (стоматологическая клиника LEONARDO, г. Екатеринбург).

Использовали две методики пломбирования корневых каналов: холодную (латеральную конденсацию) и горячую (вертикальную конденсацию). Одновременно с этим были изготовлены два контрольных образца, для пломбирования корневых каналов которых использовали стандартный пломбировочный материал с РКС сульфата бария. Два других образца запломбировали по указанным методикам с применением стандартного пломбировочного материала и РКС в виде танталата иттрия в нанодисперсной фракции. Таким же способом подготовили еще два образца, только в качестве РКС использовали танталат лантана в нанодисперсной фракции.

В исследовательской лаборатории компании «Planmeca Oy» проведено рентгенологическое исследование образцов зубов на компьютерном томографе ProMax 3D (фирма Planmeca, Финлян-



Рис. 5.27. Рентгеновские 2Д-снимки при малой (справа) и обычной дозах



Рис. 5.28. Рентгеновский ЗД-снимок при малой дозе

дия). Исследование осуществил представитель отдела рентгендиагностики Erkki Hiltunen.

Рентгенологические исследования проводили по следующей схеме: в каждом рентгеновском снимке использовали два образца – один без рентгеноконтрастной добавки, другой – с добавкой. Образцы после пломбирования холодным способом и горячим способом сравнивали между собой.

Рентгенологические снимки делали в 2*D*-объеме на средней дозе 66 кВ и 9 мА и низкой дозе 66 кВ и 1 мА. В дальнейшем провели исследования в 3*D*-объеме, используя блок из поливинилхлоридной пластмассы шириной 300 мм, куда помещали по три образца с запломбированными корневыми каналами без РКС и с использованием РКС в наноформе. Было сделано две серии рентгенологических снимков с применением холодной методики пломбирования и горячей для сравнения. Применяли следующие режимы исследования: 90 кВ, 12 мА и 90 кВ и 1 мА (поглощенные дозы 955 и 79,6 мГр/см² соответственно).

Установлено, что при исследовании в 2D-формате существенной разницы в контрастности изображения между образцами без РКС и с использованием РКС в наноформе не выявлено. Также не выявлено существенной разницы контрастности изображения в 2D-формате при снижении лучевой нагрузки до 1 мкА (рис. 5.27). Однако при рентгенологическом исследовании в 3D-формате более качественное изображение получено при использовании НП танталата иттрия и танталата лантана в качестве РКС при низкой дозе лучевой нагрузки 90 кВ и 1 мкА (рис. 5.28). Кроме того, выявлены различия при сравнении контрастности изображения с применением горячего и холодного способов пломбирования корневых каналов в 3D-формате: более контрастное изображение в данном формате получено при использовании горячего способа пломбирования.

Таким образом, использование НП новых РКС при 3D-исследовании приводит к снижению дозовой нагрузки на порядок. Это позволяет проводить такие исследования при дозах, характерных для 2D-исследований, и существенно улучшить информативность рентгеновских исследований без увеличения коллективной дозы облучения населения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Rhee C.K. Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов // Российские нанотехнологии, 2007. Т. 2, № 9–10. С. 96–101.
- Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим СО₂-лазером // ЖТФ, 2002. Т. 72, вып. 11. С. 76–82.
- 3. Резницкий Л.А., Филиппова С.Е. Ингибиторы кристаллизации аморфных веществ // Успехи химии, 1993. Т. 62, № 5. С. 474-484.
- 4. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С. и др. Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 2004. № 85. С. 116–120.
- Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. Исследование магнитных свойств нанопорошков оксидов, полученных испарением импульсным пучком электронов // ПЖТФ, 2009. Т. 35, вып. 22. С. 1–7.
- Potzger K., Zhou S. Non-DMS related ferromagnetism in transition metal doped zinc oxide // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics, 2009. Vol. 246, No. 6. P. 1147–116.
- Ostanin S., Ernst A., Sandratskii L.M. et al. Mn-stabilized zirconia: from imitation diamonds to a new potential high-Tc ferromagnetic spintronics material // Phys. Rev. Lett., 2007. Vol. 98. P. 016101 (4).
- 8. Jia X., Yang W., Qin M., Li J. Structure and magnetism in Mn-doped zirconia: Density-functional theory studies // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. Vol. 321, No. 15. P. 2354–2358.
- Zhou W., Xing P., Liu L., Wu P. Ferromagnetism in nitrogen-doped cubic ZrO₂: Density-functional investigations // Scripta Materialia, 2010. Vol. 63. P. 776–779.
- Archer T., Pemmaraju C. D., Sanvito S. Magnetic properties of ZrO₂diluted magnetic semiconductors // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. Vol. 316. P. 188–190.
- Máca F., Kudrnovský J., Drchal V., Bouzerar G. Magnetism without magnetic impurities in ZrO₂ oxide // Applied Physics Letters, 2008. Vol. 92. P. 212503 (3).
- 12. Panchakarla L.S., Sundarayya Y., Manjunatha S. et al. On the defect origin of the room-temperature magnetism universally exhibited by metaloxide nanoparticles // Chem. Phys. Chem., 2010. Vol. 11. P. 1673–167.
- Grover V., Tyagi A.K. Phase relations, lattice thermal expansion in CeO₂-Gd₂O₃ system, and stabilization of cubic gadolinia // Materials Research Bulletin., 2004. Vol. 39, No. 6. P. 859–866.
- 14. Grover V., Tyagi A.K. Phase relation studies in the CeO₂–Gd₂O₃–ZrO₂ system // J. of Solid State Chemistry, 2004. Vol. 177, No. 11. P. 4197–4204.
- 15. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурночувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии, 2009. Т. 78, вып. 9. С. 924–941.
- 16. Guo M.N., Guo C.X., Jin L.Y. et al. Nano-sized CeO₂ with extra-high surface area and its activity for CO oxidation // Materials Letters, 2010. Vol. 64. P. 1638–1640.

- 17. Coye J.M.D., Chambers S. Oxide dilute magnetic semiconductors-fact or fiction? // MRS Bull., 2008. Vol. 33. P. 1053–1058.
- Keating P.L.I., Scanlon D.O., Watson G.W. Intrinsic ferromagnetism in CeO₂: dispelling the myth of vacancy site localization mediated superexchange // J. Phys: Condens. Matter., 2009. Vol. 21. P. 405502 (6).
- 19. Страумал Б.Б., Мятиев А.А., Страумал П.Б. и др. Зернограничные прослойки в нанокристаллическом ферромагнитном оксиде цинка // Письма в ЖЭТФ, 2010. Т. 92, вып. 6. С. 438–443.
- 20. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam // Phys. Rev. B., 2009. Vol. 79. P. 205206 (6).
- 21. Coey J.M.D., Wongsaprom K., Alaria J., Venkatesan M. Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles // J. Phys. D: Appl. Phys., 2008. Vol. 41. P. 134012 (6).
- 22. Il'ves V.G., Kotov Ya.A., Sokovnin S.Ya., Rhee C.K. Modernization of the Installation for Production of Nanopowders of Metal Oxides using pulsed electron beam.in 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. 2008. P. 734.
- 23. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки-метод получения слабоагрегированных нанопорошков // Российские нанотехнологии, 2009. Т. 5, № 1–2. С. 30–39.
- 24. Knauth P., Schwitzgebel G., Tschöpe A., Villain S.J. Emf measurements on nanocrystalline copper-doped ceria // Solid State Chem., 1998. Vol. 140. P. 295–299.
- 25. Klimczak-Chmielowska M., Chmielowski R., Kopia A. et al. Multiphase CuO₂-CeO_{2-δ} thin films by pulsed laser deposition technique: experimental texture evolutions and kinetics modeling // Solid Films, 2004. Vol. 458. P. 98–107.
- XRLEdit Редактор первичной обработки дифрактометрических данных. Vol. 2.98. 2005. Copyright: FREEWARE (Suevalov S.A. ©). http://xray.physics. usu.ru
- 27. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. Учебное электронное текстовое издание / Науч. ред. Л.В. Курбатов. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2005. 23 с.
- 28. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // The Royal Society of Chemistry. Cryst. Eng. Comm., 2010. Vol. 12. P. 3531–3533.
- 29. Qin H., Zhang Z., Liu X. et al. Room-temperature ferromagnetism in CuO sol-gel powders and films // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2010. Vol. 322, No. 14. P. 1994–1998.
- 30. Yermakov A.Y., Uimin M.A., Mysik A.A. et al. Magnetism and structure of Cu₂O_{1+x} and 3*d*-doped TiO_{2-x} nanopowders // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. Vol. 310, No. 2. P. 2102–2104.
- 31. Soon A., Cui X.Y., Delley B. et al. Native defect-induced multifarious magnetism in nonstoichiometric cuprous oxide: First-principles study of bulk and surface properties of Cu₂₋₈O // Physical Review B., 2009. Vol. 79. P. 035205(15).
- 32. Sharma S.K., Knobel M., Meneses C.T. Ferromagnetic Properties of Bulk Fe-doped CeO₂ Dilute Magnetic Semiconductors // J. of the Korean Physical Society, 2009. Vol. 55, No. 3. P. 1018–1021.

- 33. Wen Q.Y., Zhang H.W., Song Y.Q. et al. Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO₂ powders // J. Phys.: Condens. Matter., 2007. Vol. 19. P. 246205(7).
- 34. Liu Y., Lockman Z., Aziz A., MacManus-Driscoll J. Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (CeO₂) nanostructures independent of oxygen vacancies // J. Phys.: Condens. Matter., 2008. Vol. 20. P. 165201(5).
- 35. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N. et al. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides // Phys. Rev. B., 2006. Vol. 74. P. 161306(4).
- 36. Slusser P., Kumar D., Tiwari A. Unexpected magnetic behavior of Cudoped CeO₂ // Appl. Phys. Lett., 2010. Vol. 96. P. 142506(3).
- 37. Slusser P.K. Transition metal doped cerium oxide for spintronics applications // A thesis submitted to the faculty of the University of Utah in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science department of materials science and engineering university of Utah. August, 2009. 95 p.
- Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор // Физика и техника полупроводников, 2004. Т. 38, вып. 6. С. 641–665.
- 39. Xiao W.Z., Wang L.L., Liang X. et al. Ab initio studies of half-metallic ferromagnetism in carbon-doped CeO₂ // Solid State Communications, 2010. Vol. 150, No. 19–20. P. 923–927.
- 40. Brito P.C.A., Santos D.A.A., Duque J.G.S., Macêdo M.A. Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂ // Physica B: Condensed Matter, 2010. Vol. 405, No. 7. P. 1821–1825.
- 41. Dohčević-Mitrović Z.D., Paunović N., Radović M. et al. Valence state dependent room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ceria nanocrystals // Appl. Phys. Lett., 2010. Vol. 96. P. 203104(3).
- 42. Kumar S., Kim G.W., Koo B.H. et al. Structural and magnetic study of a dilute magnetic semiconductor: Fe doped CeO₂ nanoparticles // J. of Nanoscience and Nanotechnology, 2011. Vol. 11. P. 555–559.
- 43. Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides // Nature Materials, 2010. Vol. 9. P. 965–974.
- 44. Zheng Y.L., Zhen C.M., Wang X.Q. et al. Room-temperature ferromagnetism observed in alumina films // Solid State Sciences, 2011. Vol. 13, No. 8. P. 1516–1519.
- 45. Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G., Medvedev A.I. et al. // Production of Al₂O₃-Al(Cu) nanopowders by pulsed electron beam evaporation and their basic characteristics // 10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2010. P. 783.
- 46. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. Получение нанопорошков ZnO и Zn–ZnO методом испарения импульсным пучком электронов в газе низкого давления // Российские нанотехнологии, 2011. Т. 6, № 1–2. С. 20–26.
- 47. Соковнин. С.Ю., Ильвес В.Г., Медведев А.И. и др. Импульсное электронное испарение нанопорошков ZnO–Zn допированных медью: IV Всерос. конференция по наноматериалам. Москва, 01–04 марта 2011. С. 128. Сб. матер. М.: ИМЕТ РАН, 2011. С. 574.
- 48. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // ДАН, 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.

- 49. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков // Материаловедение, 1997. № 5. С. 49–55.
- 50. Иванов В.В., Ноздрин А.А., Паранин С.Н. Полуавтоматическая установка магнитно-импульсного прессования порошков // Материаловедение, 2011. № 7. С. 42–45.
- 51. Зуев М.Г., Ларионов Л.П. Твердые растворы на основе танталатов иттрия лантана как перспективные рентгеноконтрастные вещества // Электронный журнал «Исследовано в России», 2008. С. 933–949; http://zhurnal. ape.relarn.ru/articles/2008/087.pdf.
- 52. Зуев М.Г., Ларионов Л.П., Бальберт М.А. Рентгеноконтрастное вещество ортотанталатлантана // Электронный журнал «Исследовано в России», 2004. С. 1594–1606; http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/146.pdf,
- 53. Новые материалы для медицины / Коллектив авторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 155 с.
- 54. Заявка на патент РФ № 2011114656.

Глава 6

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ и $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3\text{-}\mathrm{Cu}(\mathrm{Al})$ В ВАКУУМЕ

Получение нанопорошков (НП) Al₂O₃ методом испарения ИЭП интересно с позиции их дальнейшего применения в оптоэлекронике [1] в качестве ферромагнитного материала в устройствах спинтроники [2], в детекторах ионизирующих излучений [3]. Известно лишь несколько работ [4–7], где с помощью испарения непрерывным ЭП получали ультрадисперсные порошки различных метастабильных фаз оксида Al₂O₃.

Нами была исследована возможность получения на установке НАНОБИМ-2 с помощью испарения ИЭП в вакууме НП на основе Al_2O_3 , допированных алюминием и медью, и изучение их характеристик [8].

Мишени изготавливали из порошков: A-IAM (α -Al₂O₃) производства фирмы Inframat Advanced Materials (США) с УП $S_{\rm EЭT} = 8,8 \text{ m}^2/\text{r}$ и НП алюминия и меди, полученных ЭВП [9], которые использовали в качестве допантов. Допанты вносили в мишень в количестве 1–5 мас.%, производили механическое перемешивание компонентов и из полученной смеси прессовали круглые мишени диаметром 60 мм и высотой 10–15 мм. Осаждение НП производили на неохлаждаемые стеклянные подложки площадью до 625 см², размещенные вокруг мишени.

Дифрактограммы НП Al₂O₃ и Al₂O₃–Cu(Al) приведены на рис. 6.1. РФА установлено (табл. 6.1), что все НП содержат по три кристаллические фазы: α -Al₂O₃ (корунд), γ -Al₂O₃ (кубическая) и θ -Al₂O₃ (моноклинная) фазы. В НП, допированных Си, обнаружена кристаллическая закись меди. Во всех НП присутствует также и аморфная компонента. По результатам микроскопического анализа (дифракция электронов), аморфная компонента и кристаллические фазы распределены в НП Al₂O₃–1,7 мас.% Си приблизительно поровну. На дифрактограмме НП чистого Al₂O₃ обнаружены слабые дополнительные линии в области углов 25–30 град по 2 θ . Их идентифицировать не удалось.



Рис. 6.1. Дифрактограммы НП

Таблица 6.1

	α -Al ₂ O ₃ (корунд)		ү-Al ₂ O ₃ (кубическая)		θ-Al ₂ O ₃ (моноклинная)			
Образец	Содер- жание, мас.%	ОКР, нм	Содер- жание, мас.%	ОКР, нм	Содер- жание, мас.%	ОКР, нм	Cu ₂ O	
Al ₂ O ₃	65 (3)	78 (2)	24 3)	21 (2)	11 (3)	≈30		
Al ₂ O ₃ -Al	64 (3)	68 (2)	25 (3)	26 (2)	11 (3)	≈40		
Al ₂ O ₃ -1,72 мас.% Си	28 (3)	75 (3)	45 (3)	32 (2)	27 (3)	≈20	_	
Al ₂ O ₃ -11,19 мас.% Си	60	45	23	28	15	≈25	2	
Al ₂ O ₃ -17,22 мас.% Си	55	43	26	28	16	≈25	3	

В табл. 6.2 приведены значения периодов кристаллических решеток выявленных фаз. Наличие концентрационной зависимости их величины от содержания меди показывает, что в НП образуются твердые растворы замещения (ионные радиусы алюминия $Al^{3+} = 0,59$ Å, $Cu^{2+} = 0,72$ Å). При этом наиболее сильные изменения наблюдаются для низкотемпературной метастабильной гамма-фазы. По абсолютной величине периоды ее решетки значительно меньше их известных по литературе значе-

Таблица 6.2

Периоды решеток фаз в НП Al₂O₃-Al(Cu)

Ofreezer	α -Al ₂ O ₃		γ-Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃			
Образец	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	в, град
Al ₂ O ₃	4,761 (2)*	13,003 (5)	7,918 (4)	11,83 (7)	2,92 (1)	5,63 (2)	103,9 (1)
Al ₂ O ₃ -Al	4,759 (2)	12,993 5)	7,905 (4)	11,84 (7)	2,91 (1)	5,61 (2)	103,8 (1)
Al ₂ O ₃ -1,7Cu	4,759 (2)	12,987 (5)	7,909 (4)	11,96 (7)	2,92 (1)	5,58 (2)	103,8 (1)
Al ₂ O ₃ -11,2Cu	4,770 (5)	12,997 (7)	7,914 (6)	11,87 (7)	2,91(1)	5,62 (1)	103,8 (1)
Al ₂ O ₃ -17,2Cu	4,761 (5)	13,024 (7)	7,930 (4)	11,88 (7)	2,92 (1)	5,63 (1)	103,8 (1)
Литературные	4,7587	12,9929	7,939	11,813	2,906	5,625	104,1
данные							
Картотека	00-046-1212		00-050		00-02	3-1009	
PDF-2			-0741				
(№ карточки)							

*Абсолютная погрешность.

ний (также приведены в табл. 6.1), наименьшие соответствуют недопированному или допированному алюминием случаю. Это и не удивительно – синтез проходил в условиях вакуума, следовательно, естественно ожидать наличия в материале большого количества кислородных вакансий.

Отметим, что образование α - и θ -фаз в НП Al_2O_3 не происходит при использовании лазерного испарения и ЭВП [9, 11].

6.1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И УП НП Al₂O₃ И Al₂O₃-Cu(Al)

Результаты химического анализа НП приведены в табл. 6.3. Видно, что концентрация меди в НП существенно больше, чем в исходных мишенях, что связано с большим различием парциальных давлений меди и корунда и наблюдается практически линейная зависимость для концентрации меди в НП от ее содержания в мишени (рис. 6.2).

Таблица 6.3

Элементный соста	в мишеней и Н	HI ALO-Al	Сп) (метол ІСР)
Shementinbin coeta	b minimenen n 1	111 11203 111	Cu) (merod rer

Состав	Определяемый элемент в НП, мас.%							
мишени	Cu	Fe	Cr	Ni	Si			
Al ₂ O ₃								
чистый	<0,02	0,0607±0,01	0,0030±0,01	<0,00±1	0,3857±0,1			
$Al_2O_3 + 1$								
мас.% Al	0,0086±0,0008	0,0387±0,004	$0,0005\pm0,0001$	$0,0005\pm0,0001$	$0,46\pm0,1$			
$Al_2O_3 +$								
+ 1 мас.% Cu	1,72±0,3	0,1335±0,03	0,0018±0,0003	<0,0001	$0,5080\pm0,1$			
$Al_2O_3 +$								
+ 3 мас.% Cu	11,19±1,1	0,0509±0,005	$0,0009\pm0,0001$	$0,0009\pm0,0001$	0,10±0,03			
$Al_2O_3 +$								
+ 5 мас.%Си	17,22±1,7	0,0628±0,006	0,0015±0,0002	0,0008±0,0001	0,31±0,03			

Рис. 6.2. Зависимость содержания меди в НП Al₂O₃-Си от содержания допанта в мишени

довательности «морская волна» – салатный – темно-зеленый, что косвенно подтверждает результаты химического анализа.



Cувеличением концентрации меди в НП $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3\text{--}\mathrm{Cu}$ вели-

чина поверхности уменьшается. Наибольшая УП получена для слабодопированного НП $Al_2O_3-1,7$ мас.% Си, при этом ее величина близка к рекордным показателям для НП чистого Al_2O_3 (340 м²/г [4], 300 м²/г [11]). Для НП составов Al_2O_3 ; Al_2O_3-Al ; $Al_2O_3-1,7\%$ Си; $Al_2O_3-11,2\%$ Си; $Al_2O_3-17,2$ Си величина S_{yg} составила 269,69; 197,80; 338,25; 80,71; 68,71 м²/г соответственно.

Общее в морфологии образцов $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3\text{-}\mathrm{Al}(\mathrm{Cu})$ состоит в следующем:

1) крупные бесформенные и сферические частицы размером до 10 мкм, скорее всего, это осколки мишени;

2) бесформенные аморфные частицы размером от 40 нм до 1 мкм, у которых картина электронной дифракции выделенной области представляет собой характерное гало;

3) цепочки частиц размером 50–70 нм (рис. 6.3, a), каждая из которых представляет собой агломераты из частиц размером около 5 нм (рис. 6.3, δ) с очень узким распределением частиц по размеру;

4) кристаллиты, покрытые аморфным слоем толщиной от 2 до 10 нм (рис. 6.4);

5) картины с атомным разрешением удалось получить только у образцов Al_2O_3 -Cu, а у образцов Al_2O_3 -Al не получилось изза наличия на поверхности аморфного слоя.

6.2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НП Al₂O₃ И Al₂O₃-Cu(Al)

Измерения намагниченности были проведены для всех НП $Al_2O_3-Al(Cu)$, полученных испарением ИЭП. НП Al_2O_3 и Al_2O_3-Al оказались крайне неоднородны в магнитном отношении, что следует из существенного различия в величинах намагниченности при измерении разных частей порошков. Силь-



Рис. 6.3. Цепочки аморфных частиц (НП Al₂O₃-1,7 мас.% Сu) (*a*) и увеличенное изображение выделенного фрагмента на рис. 3, *a* (б)



Рис. 6.4. Нанокристаллическая частица в аморфной оболочке (НП $\rm Al_2O_3-1,7~mac.\%~Cu)$

ная неоднородность может быть связана с наличием магнитных примесей в порошках.

Воспроизводимость данных по намагниченности наблюдалась только для НП Al₂O₃–Cu со стеклянной подложки. Намагниченность НП Al₂O₃–1,7% Cu составляет около 0,02 Гс·см³/г, что существенно больше, чем ферромагнитный сигнал от мишени (0,001 Гс·см³/г), обусловленный, скорее всего, примесями.

В целом величина намагниченности порошков Al₂O₃–Cu на порядок выше намагниченности HЧ Al₂O₃, полученных термическим нагревом гидроксида алюминия [12]. Вероятнее всего, это связано с наличием магнитных ионов Cu²⁺, а также с большей дефектностью НП, образующихся в результате испарения ИЭП. При использовании химического метода [12] дефект-

ность структуры существенно ниже. При увеличении концентрации Си в составе НП удельная намагниченность возрастает (рис. 6.5).

Рис. 6.5. Удельная намагниченность НП Al₂O₃–Cu



Не исключается и влияние фазового состава порошков Al_2O_3 --(Cu) на их ферромагнитные свойства, так как порошки состоят из смеси твердых растворов кристаллических фаз Al_2O_3 и аморфной составляющей, в которой в наибольшем количестве содержится медь. Отсутствие воспроизводимости намагниченности у НП чистого Al_2O_3 и Al_2O_3 --Al при сопоставимом количестве примесей железа с образцами, допированными медью (см. табл. 6.3), очень похоже на ситуацию, которая наблюдается при изучении магнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках и оксидах, где отсутствие воспроизводимости при малой концентрации допантов остается до сих пор основной нерешенной проблемой [13].

6.3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $\rm Al_2O_3$ и $\rm Al_2O_3-Cu(Al)$

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) НП из чистого оксида алюминия и Al₂O₃, легированного алюминием и медью (рис. 6.6) содержат две широкие полосы в зеленой и красной областях спектра с выделяющимся узким пиком. Длины волн центра зеленой полосы и узкого пика для всех исследуемых образцов, а также результаты рентгенофазового анализа для некоторых из них представлены в табл. 6.4. По сравнению с нелегированным оксидом Al₂O₃, добавка меди и алюминия в НП приводит к небольшому смещению максимума зеленой полосы в длинноволновую область спектра. Для всех образцов полоса является элементарной и хорошо описывается кривой Гаусса (коэффициент корреляции достигает 0.96). Из всех кристаллических фаз, присутствующих в НП, у-Al₂O₃ имеет наименьшую ширину запрещенной зоны 3,9 эВ по сравнению с θ-Al₂O₃ (4,64 эВ) и α -Al₂O₃ (6,24 эВ). Поскольку во всех порошках есть γ -фаза и присутствует медь (примеси меди есть даже в образцах Al₂O₃ и Al₂O₃-Al), то, скорее всего, люминесценция зеленой полосы результат рекомбинационного излучения с участием донорноакцепторных уровней.

Оценим ширину запрещенной зоны для наших образцов по краю зеленой полосы. Для НП $Al_2O_3-17,2\%$ Си ширина полосы запрещенной зоны начинается с 400 нм и, следовательно, ширина составляет ~3,1 эВ, а для остальных порошков она примерно одинакова и составляет ~3,3 эВ (~370 нм). В качестве акцепторных уровней выступают уровни ионов меди, которые с учетом



Рис. 6.6. Спектры ИКЛ НП Al₂O₃ (*I*) и Al₂O₃–Al (*2*) (*a*) и спектры ИКЛ НП Al₂O₃, допированных медью, мас.%: *I* – 1,7, *2* – 11,2, *3* – 17,22 (*б*)

Таблица	6.4	
КЛ характо	ристики НП Al ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃ -А	Al(Cu)*

Состав НП ИЭП	Центр Центр зеленой зеленой		Длина волны	РФА, мас.%		
	полосы, нм	полосы, эВ	узкого пика, нм	α-фаза	ү-фаза	ө-фаза
Al ₂ O ₃	494,0	2,51	695,6	65	24	11
Al_xO_y	495,5	2,50	695,9	64	25	11
Al ₂ O ₃ -1,7% Cu	501,3	2,47	695,2	28	45	27
Al ₂ O ₃ -11,2% Cu	495,3	2,50	694,9	60	23	15
Al ₂ O ₃ -17,2Cu	500,3	2,48	694,6	55	26	16

*Погрешность измерения длины волны не более 0,5 нм.

оценки ширины запрещенной зоны будут отстоять от потолка валентной зоны на 0,62 эВ (для образца $Al_2O_3-17,2Cu$) и на 0,8–0,83 эВ (для остальных образцов), а донорными уровнями являются уровни, образованные естественными дефектами. Следовательно, добавка 17 мас.% Си к Al_2O_3 приводит к небольшому сужению ширины запрещенной зоны.

Красная полоса в НП Al₂O₃-Al(Cu) характеризуется наличием двух полос – узкого максимума, расположенного на широкой подложке. Известно [14], что ионы Cr³⁺ в α-Al₂O₃ образуют при люминесценции узкий пик (R-линия) на длине волны 694,3 нм. Во всех образцах узкие пики также связаны с люминесценцией ионов хрома. В НП Al_2O_3 и Al_2O_3 -Al в спектре наблюдается небольшой сдвиг полосы в длинноволновую область, хотя основная фаза в этих образцах α -Al₂O₃. У образцов Al₂O₃-Си длина волны приближается к 694,3 нм, интенсивность зеленой полосы уменьшается с увеличением концентрации меди (см. табл. 6.4), т. е. в этих образцах при увеличении содержания меди доминирующей фазой становится α -Al₂O₃, а количество метастабильных фаз уменьшается. Широкая красная полоса с проявляющимся максимумом при $\lambda_{max} \sim 715$ нм у образцов Al₂O₃ и Al₂O₃-1,7% Cu, вероятно, образуется с участием θ -фазы, которая может образовывать свой центр, активный в люминесценции.

6.4. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОПОРОШКАХ $\mathrm{Al_2O_3}$ И $\mathrm{Al_2O_3-Cu(Al)}$

Термограммы TG-DSC нагрева и охлаждения НП представлены на рис. 6.7-6.9. Скорость нагревания и охлаждения образцов во всех опытах составляла 10 °С/мин. На кривой нагрева DSC (см. рис. 6.7) видно, что при температуре около 50 °C с развитой поверхности нанопорошка начинается испарение адсорбированной воды, которое завершается окончательно при температуре выше 1300 °С (известно, что γ-фаза Al₂O₃ может удерживать воду при нагревании до 1000 °C). Кристаллизация аморфной компоненты НП начинается при температуре около 330 °C и завершается при температуре около 960 °С. Большая величина экзотермического пика (330-960 °C) косвенно указывает на высокое содержание аморфной фазы в НП. Экзотермический пик в температурном диапазоне 960-1205 °C наиболее вероятно вызван полиморфным превращением ү→θ. При нагревании НП выше 1205 °С идет превращение $\theta \rightarrow \alpha$, на что указывает последний экзотермический пик на кривой DSC. На кривой охлаждения DSC НП Al₂O₃ (здесь не приводится) никаких превращений не обнаружено, что свидетельствует об окончательном превращении исходного многофазного порошка в порошок, состоящий только из α-фазы Al₂O₂. Общая потеря массы порошка в результате нагрева до 1400 °С составляет 18,9%.

Из кривой *DSC* НП Al_2O_3 , легированного алюминием (см. рис. 6.8), видно, что при температуре около 50 °С из НП начинает испаряться вода. Испарение воды заканчивается при температуре около 950 °С, что подтверждается прекращением потери массы образцом на кривой *TG*. Легирование алюминием приводит к значительному снижению температуры кристаллизации аморфной компоненты по сравнению с нелегированным образцом до температуры 220 °С. Кристаллизация аморфной фазы также завершается при более низкой температуре около 830 °С.Два последующих экзотермических пика в температурных интервалах 830–920 и 920–1170 °С наиболее вероятно отвечают соответствующим полиморфным превращениям: $\gamma \rightarrow \delta$ и $\delta \rightarrow \theta$. Изменение массы образца при нагреве до 1400 °С составило 15,2%.

Более сложная картина фазовых превращений наблюдается в образце Al₂O₃, легированном медью (1,7 мас.% Cu). Из рис. 6.9 видно, что при нагревании образца при температуре около 50 °C начинается испарение адсорбированной воды, которое заканчива-



Рис. 6.7. Кривые нагрева синхронного *TG–DSC*-анализа нанопорошка Al₂O₃ в диапазоне 40–1400 °C



Рис. 6.8. Кривые нагрева синхронного *TG–DSC*-анализа нанопорошка Al₂O₃–Al в диапазоне 40–1400 °C



Рис. 6.9. Кривые нагрева и охлаждения синхронного *TG–DSC*анализа нанопорошка Al₂O₃–Cu в диапазоне 40–1400 °C



Рис. 6.10. Дифрактограмма НП $\rm Al_2O_3-Cu$ (1,7 мас.%) после его нагревания до 1400 °C

ется при температуре 930 °С, что подтверждается прекращением потери массы НП на кривой TG. Далее при температуре ≈370 °C наблюдается более слабый эндотермический эффект, который также можно отнести к испарению воды, связанной с порошком. Экзотермический пик при температуре ≈470 °C отвечает кристаллизации аморфной фазы НП, которая завершается при достаточно высокой температуре ≈830 °С. Слабый экзотермический пик от превращения $\theta \rightarrow \alpha$ при температуре выше 1170 °C и мощный экзотермический пик на кривой охлаждения при температуре ≈1100 °С указывают на неполное превращение легированного медью нанопорошка в стабильную α -фазу Al₂O₃ и возможное образование неизвестной промежуточной фазы в системе Al₂O₃-Cu. Это подтверждают результаты РФА НП Al₂O₃-Си после его нагревания до 1400 °С (рис. 6.10). РФА установлено, что основной фазой в НП Al₂O₃-Си является корунд – α -Al₂O₃. Его содержание >96 мас.%, периоды решетки (в гексагональной установке) a = 4,759 Å, c = 12,991 Å, средний OKP > 200 нм. Идентифицировать дополнительную фазу не удалось, ее линии на рис. 6.10 отмечены стрелками, содержание ≈4 мас.%. Уменьшение массы порошка после его нагревания до 1400 °С составило 20,2%. Для более детального исследования фазовых превращений необходимы дополнительные эксперименты с привлечением метода высокотемпературного рентгенофазового анализа.

Таким образом, данные синхронного *TG–DSC*-анализа подтверждают отсутствие термической стабильности у всех исследованных НП, связанное с кристаллизацией аморфной компоненты порошков при низких температурах (220–470 °C). После нагрева НП до температуры 1400 °C полное превращение порошков в корунд наблюдается в порошке чистого Al₂O₃ и легированного алюминием. В порошке, легированном медью, происходит частичная стабилизация α -фазы с образованием неизвестной фазы. Легирование существенно влияет на температуру кристаллизации аморфной компоненты НП ($T_{\rm кр}$ = 330 °C). Алюминий снижает на 110 °C, а медь повышает на 140 °C температуру кристаллизации аморфной фазы порошков.

Таким образом, с помощью испарения ИЭП получены многофазные агломерированные нанопорошки Al₂O₃-Al(Cu) с удельной поверхностью до 338 м²/г, с содержанием меди до 17 мас.%, что в несколько раз превышает его концентрацию в испаряемой мишени. Наноразмерное состояние порошков отразилось на их характеристиках: ферромагнетизм НП при комнатной температуре открывает возможности их применения в устройствах спинтроники, а мультицветные люминесцентные свойства НП позволяют рассматривать их как перспективный материал для использования в люминофорах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Горбунов С.В., Зацепин А.Ф., Пустоваров В.А. и др. Электронные возбуждения и дефекты в наноструктурном Al2O3 // Физика твердого тела, 2005. Т. 47, вып. 4. С. 708–712.
- Qiū Z., Shang J., Bi X. et al. Study of electronic structure in Co/Al₂O₃/Co heterojunctions from first principles // Acta Materialia, 2004. Vol. 52, No. 3. P. 533–537.
- Кортов В.С., Ермаков А.Е., Зацепин А.Ф. и др. Особенности люминесцентных свойств наноструктурноного оксида алюминия // Физика твердого тела, 2008. Т. 50, вып. 5. С. 916–920.
- 4. Ramsay J.D.F., Avery R.G. Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation // J. Mater. Sci., 1974. Vol. 9. P. 1689–1695.
- 5. Gunther B., Kummpmann A.J. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation // J. Nanostructured Materials, 1992. Vol. 1. P. 27–30.
- Estman J.A., Tompson L.J., Marshall D.J. Synthesis of nanophase material by electron beam evaporation // Nanostructured Materials, 1993. Vol. 2. P. 377–382.

- 7. Бадаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // ДАН, 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
- 8. Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu., Rhee C.K. Modernization of the Installation for Production of Nanopowders of Metal Oxides using pulsed electron beam // 9th Inter. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008, 734 p.
- Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки метод получения слабо агрегированных нанопорошков // Российские нанотехнологии, 2009. Т. 4, № 1–2. С. 30–41.
- 10. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. Импульсный катодолюминесцентный анализатор веществ КЛАВИ-1 // Приборы и техника эксперимента, 2001. № 3. С. 164.
- 11. Yatsui K., Yukawa T., Grigoriu C. et al. Synthesis of ultrafine γ -Al₂O₃ powders by pulsed laser ablation // J. of Nanoparticles Research., 2000. No. 2. P. 75–83.
- Sandaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N. et al. Ferromagnetism as a universal of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides // Phys. Rev. B., 2006. Vol. 74. P. 161306 (4).
- 13. Sunderesan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // Nano Today, 2009. No. 4. P. 96–106.
- 14. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наук. думка, 1978. 296 с.

Глава 7

ХАРАКТЕРИСТИКИ НП ZnS, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ИЭП

ZnS-широкоизвестный люминесцентный материал [7]. Оптические и оптоэлектрические характеристики наноразмерного ZnS существенно отличаются от свойств массивного материала [8, 9, 15], поэтому интересно исследование магнитных и люминесцентных свойств НП на основе ZnS.

В последние годы интенсивно изучаются магнитные свойства НП и наноструктур на основе ZnS, допированного как магнитными 3*d*-металлами [1–4, 13, 18, 19], так и немагнитными элементами [5, 6, 14]. Ряд теоретических работ предсказывает возможность ферромагнетизма при комнатной температуре в ZnS, допированном переходными элементами (Fe, Co, Ni, Cr, Mn) [11, 46, 47] и немагнитными элементами – медью [16], азотом [17], бором, бериллием, углеродом [5, 6] (так называемый *d*0-ферромагнетизм [43]), что указывает на перспективу создания разбавленных магнитных полупроводников на основе ZnS для изделий спинтроники. Сведений о ферромагнетизме чистого ZnS в литературе нами не обнаружено.

НП ZnS, допированные немагнитными элементами (Cu, Al), получены на установке НАНОБИМ-2 обычными методами диагностики НП, описанными в главе 2.

Для изготовления мишеней использовались:

- порошок ZnS для люминофоров, марки XЧ, ТУ 6-09-31-243-84 (содержание Cu < 4,3·10⁻⁵, Fe < 4,7·10⁻⁶, Ni < 1·10⁻⁵, Pb < < 1,2·10⁻³);
- порошок люминофора ZnS_{люм} марки Э-515-115(220), ТУ 6-09-31-198-37, зеленого цвета свечения, который представляет собой сульфид цинка, активированный медью, соактивированный алюминием и хлором;
- неаттестованные НП алюминия и меди, полученные методом ЭВП [25], которые использовались в качестве допантов. Допанты вносили в количестве 1–3 мас.%, затем производи-

ли механическое перемешивание компонентов и из полученной

смеси изготавливали мишени на ручном прессе. Отжиг мишеней не проводили.

Мишени испарялись при режиме работы: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток пучка 0,46 А, частота следования импульсов 50–100 Гц, площадь развертки пучка 3 см², давление аргона в камере испарения 20 Па. Осаждение НП проводилось на медный кристаллизатор при комнатной температуре.

7.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ZnS

В результате экспериментов получены НП ZnS, ZnS–Cu(Al), ZnS_{люм} и ZnS_{люм}–Al с удельной поверхностью 23, 17,8 и 3,13 м²/г соответственно. Небольшая величина удельной поверхности порошка ZnS_{люм}–Al показывает, что при испарении неплотной мишени образовался субмикронный порошок, так как изготовить мишень на ручном прессе не удалось (мишень разваливалась). Шихту просто загрузили в испарительную чашку и уплотнили до краев с помощью алюминиевой пластины. В результате при испарении большая часть мишени разлеталась под воздействием ИЭП и НП просто не успевал образоваться. Подобную картину образования субмикронного порошка мы наблюдали при испарении неотожженных мишеней из микронного порошка CeO₂ (см. гл. 5).

Нанопорошок ZnS–Cu в значимых количествах получить не удалось, поскольку при сборе с медного кристаллизатора порошок размазывался по его поверхности, был липким и вероятно, что нижний слой покрытия из порошка отчасти внедрился в поверхность медного кристаллизатора за счет диффузии.

Особенностью НП ZnS–Al оказалось то, что этот порошок не осаждался полностью на стенки испарительной камеры и кристаллизатор, а взвесь из НЧ парила внутри камеры не менее часа, до момента открывания камеры, и часть порошка улетала в окружающее пространство при его извлечении. Из опыта эксплуатации установки НАНОБИМ-2 необходимо отметить, что только порошок ZnS–Al обладал такой высокой летучестью, тогда как все остальные нанопорошки всегда оседали в форме покрытия на стенках испарительной камеры и не образовывали взвеси.

Все НП на основе ZnS, полученные электронным испарением, обладали неприятным резким запахом (горелых кофейных зерен) от неустановленных соединений серы (известно, что только чистый сульфид цинка имеет более 150 политипов [24]), образующихся на высокоразвитой поверхности порошков. При контакте с поверхностью человеческой кожи запах очень долго не исчезал, даже при тщательной обработке рук моющими средствами, что указывает на высокую токсичность нанопорошков и необходимость использования специальных средств защиты (противогаз, резиновые перчатки и др.) при их получении и работе с НП. Запах сернистых соединений чувствовался на расстоянии до нескольких десятков метров и не исчезал в течение нескольких дней в рабочем помещении, несмотря на общую и локальную вентиляции и другие меры, предпринимаемые для проветривания.

Производительность наработки НП существенно возрастала при введении в мишень допанта – НП Al. Можно отметить, что скорости испарения мишеней из чистого ZnS и ZnS–1% Al составляли 4,5 и 9,8 г/ч, а выход (сбор) НП ~0,6 и 3 г/ч соответственно. Химический состав большинства НП не определяли, однако их цвет однозначно указывал на различное содержание допантов (цвет изменялся в последовательности желтый–бежевый–серый при увеличении концентрации Al в порошке). Элементный состав НП ZnS–Al, определенный с помощью ICP-анализа, следующий: Al – 0,63; Cr – 0,0028; Fe – 0,0274; Ni – 0,0005 мас.%. Необходимо отметить, что содержание алюминия в НП ZnS–Al несколько меньше (0,63 мас.%), чем количество вводимого допанта (1 мас.%).

7.2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ НП НА ОСНОВЕ ZnS

Результаты магнитных измерений приведены на рис. 7.1–7.3. Из рис. 7.2 видно, что исходные шихты ZnS (ZnS_{люм}) практически не содержат ферромагнитных примесей, а количество примесей в НП Al в пересчете на железо не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ %. После получения НП измерения показали наличие ферромагнитной составляющей (см. рис. 7.1). Измерения разных проб из массива порошка приводили к разбросу значений намагниченности в диапазоне 0,01–0,085 emu/g, что говорит о его магнитной неоднородности.

По данным РФА, основная масса порошка ZnS–Al (~89 мас.%) представляет собой сильно агломерированный порошок, состоящий из наночастиц размером не более 10 нм. В составе неседи-





Рис. 7.4. СЭМ-изображение неседиментированного порошка ZnS-Al

ментированных порошков также присутствуют осколки мишеней микронного размера и сферические микрочастицы (рис. 7.4) из шихты Al.

Однако наличие этих осколков не может объяснить полученные значения намагниченности порядка 0,05–0,06 emu/g, что в пересчете на железо составляет около $2\cdot10^{-2}$ %. Именно такое количество Fe было определено ICP-анализом в HП ZnS–Al. Поэтому однозначно связывать происхождение ферромагнетизма в НП ZnS–Al с его внутренним состоянием мы не можем, так как оно может быть вызвано примесями Fe и Ni. Однако с учетом данных магнитных измерений исходной шихты остается неясно, откуда попадает железо в НП. Предположение, что часть Fe присутствует в исходной шихте в немагнитной форме в виде оксида FeO маловероятно, так как использовался высокочистый порошок ZnS для люминофоров с содержанием Fe < 4,7·10⁻⁶, согласно ТУ. Не исключена возможность попадания железа в HП ZnS–Al в результате либо неточной развертки пучка по мишени (при сканировании пучок мог попасть на кромку стальной чашки держателя мишени), либо частичного испарения нижнего ГДО из нержавеющей стали, расположенного на пути дрейфа электронного пучка.

Последняя причина маловероятна, поскольку при используемой дифференциальной системе откачки газовый поток направлен навстречу электронному пучку и должен уносить испарившийся материал ГДО в верхние вакуумные камеры установки. Чтобы устранить эту неопределенность, в дальнейшем мы заменили ГДО на медные.

После седиментации порошка ZnS–Al в изопропиловом спирте и отделения осколков мишени ферромагнитный вклад в намагниченность сохранился, хотя и снизился до уровня 0,006 emu/g, что, вероятнее всего, вызвано влиянием молекул изопропилового спирта, адсорбировавшихся на поверхности HЧ при седиментации. Наличие таких молекул приводит, кроме того, к заметному увеличению диамагнитной восприимчивости (см. рис. 7.3). Если предположить, что влияние молекул седиментационной среды на магнитные свойства НП отсутствует, то можно заключить, что основная часть магнитных включений содержалась в крупной фракции порошка, удаленной при седиментации. Это позволяет объяснить магнитную неоднородность при измерениях НП ZnS–Al. Однако все это требует дальнейшей экспериментальной проверки.

К тому же, воспроизводимость магнитных измерений на НП чистого ZnS указывает на магнитную однородность порошка, что косвенно подтверждает отсутствие в нем примесей. К сожалению, химический анализ порошка не выполнен, поэтому нельзя однозначно исключить появление его ферромагнитного состояния от возможных магнитных примесей.

Литературные данные о магнитных свойствах наноструктур на основе ZnS с допантами из магнитных и немагнитных материалов имеют большой разброс и зависят от метода получения HC или расчета (табл. 7.1.).

Йнтересно, что нанопорошки ZnS–Co(Fe) [4, 13, 18] с большим содержанием магнитных допантов (до 60 мас.% Fe), превышающим на 3 порядка величины содержание примесей в наших НП, имеют намагниченность всего на порядок выше, чем НП ZnS и ZnS–Al. Это лишний раз подтверждает соображения авто-

Таблица 7.1

Удельная намагниченность НП и HC на основе ZnS

Состав/допант	M _s , emu/g	<i>Т</i> , К	Размер и форма НЧ, нм	Метод получения	Лит. источ- ник
ZnS-2% Mn	1,2.10-3	300	17	Химическое осажде- ние из коллоидного раствора	[1]
ZnS-2,5% Mn ZnS-3,5% Mn ZnS-6,0% Mn	5,82 μ _B /Mn 5,88 μ _B /Mn 5,84 μ _B /Mn	10–23	2,5	Сольвотермический метод	[3]
ZnS-3% Mn ZnS-≈2% Fe ZnS-1% Mn-2% Fe	1·10 ⁻⁴ 8,5·10 ⁻⁴ 2,6·10 ⁻⁴	300	Нано- провода	Химический паро- транспортный метод	[2]
ZnS–C	2,0 µ _в (на 64-ю атомную суперрешетку ZnS)	300		Pacyet (the full-poten- tial linearized augment- ed plane wave method)	[5]
ZnS–B, ZnS–Be, ZnS–C	3,16 μ _B 2,0 μ _B 2,38 μ _B (на 64-ю атомную суперрешетку ZnS)	300		Pacter (the full-poten- tial linearized augment- ed plane wave method)	[6]
$\begin{array}{c} Zn_{0,9}Co_{0,1}S\\ Zn_{0,8}Co_{0,2}S\\ Zn_{0,7}Co_{0,3}S \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,0694 \; \mu_B/Co \; 0,7 \\ 0,0283 \; \mu_B/Co \; 0,58 \\ 0,0184 \; \mu_B/Co \; 0,45 \end{array}$	300	39	Химическое соосаж- дение из коллоидно- го раствора	[4]
ZnS:Cu (0,04 мол. CuS/1 моль ZnS)	~7,5.10-3	300		Твердофазный син- тез	[14]
$\begin{array}{c} Zn_{0,6}Fe_{0,4}S\\ Zn_{0,4}Fe_{0,6}S \end{array}$	0,00659 μ _В /Fe 0,174 0,00452 μ _В /Fe 0,110 суперпарамагнетик	300	6,7–7,4	Химическое соосаж- дение из коллоидно- го раствора	[13]
$Zn_{0,9}Fe_{0,1}S x = 0, 0, 1, 0, 2$	0,017 суперпарамагнетик	300	НЧ 3,5–5,5	_''_	[18]
Zn _{0,99} Fe _{0,01} S	~0,001	300	Нано- ремни*	Химический паро- транспортный метод	[19]
ZnS	0,036–0,085	300	-	ИЭП	Ав- торы
ZnS–Al	0,022–0,055	300	4,5 нм 54% 10 нм 35% 60 нм 11%	_"_	
ZnS-Al _{ceg}	0,0037	300	-	_"_	_"_

ров [34–39], что за происхождение ферромагнетизма в данных НМ отвечают в большей степени не примеси магнитных 3*d*-элементов, а различные внутренние структурные и поверхностные дефекты, связанные с развитой поверхностью наноматериалов. В частности, в работах [35–37] утверждается, что кислородные вакансии сами по себе, а не ионы переходных металлов отвечают за внутреннее происхождение ферромагнетизма в РМП и оксидах [34].

Авторы работ [34, 38, 39] на примере чистого и допированного магнием оксида цинка показали, что за ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках ответственны границы зерен (ГЗ) между кристаллитами ZnO. Ферромагнетизм наблюдается только, если площадь ГЗ в единице объема материала выше некоторого критического значения ($S_{th} = (7\pm3)10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ для чистого ZnO и $S_{th} = (2\pm 4)10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ для ZnO–Mn). По заявлению авторов, ГЗ образуют своего рода «зернограничную пену» в поликристаллах ZnO, которая становится ферромагнитной выше некоторого порога перколяции. По сути, ГЗ представляют собой аморфные прослойки между зернами ZnO и магнитное состояние возникает при превышении порога S_{th}, разного для каждой конкретной системы. Заявление авторов [34, 38, 39] прекрасно подтверждается результатами работы [40], где установлена рекордная намагниченность при комнатной температуре в тонких пленках ZnO-Cu (намагниченность аморфной и поликристаллической пленки с содержанием меди 16 ат.% составила 55,8 и 12.3 emu/cm^3 соответственно).

Недавно авторы [20] обнаружили, что ферромагнетизм при комнатной температуре может быть индуцирован в ядрооболочечных наночастицах ZnO/ZnS без каких-либо магнитных компонентов за счет образования *p*–*p*-связей между 3*p* S- и 2*p* О-электронами в результате перераспределения зарядов между атомами цинка с атомами кислорода или серы. Авторы [20] заявили, что их результаты открывают новый путь в создании ферромагнетизма в устройствах спинтроники. Аморфное состояние само по себе представляет огромный дефект структуры, и эксперименты [22, 34, 38–40] еще раз подтверждают связь дефектов с ферромагнетизмом.

Авторы также указывали на большую дефектность структуры нанопорошков, получаемых рассматриваемым способом, и ее связь с ферромагнитными свойствами на примере нанопорошков ZnO и YSZ [12] (см. гл. 5 и 8). Важная идея о связи парамет-

*Длина десятки мкм, диаметр 70-100 нм.
ра решетки с ферромагнетизмом в разбавленных полупроводниках и оксидах высказана в работе [41]. Это еще раз показывает, что с происхождением ферромагнетизма при комнатной температуре в указанных объектах много непонятого и необходимо дальнейшее развитие экспериментальных и теоретических работ в данном направлении.

После [26, 27] появилась работа [14], где впервые наблюдали магнитный порядок при комнатной температуре в сульфиде цинка, допированном Cu^{2+} , полученным простым твердофазным синтезом из смеси порошков CuS и ZnS (0,04 моля CuS/1 моль ZnS). Магнитные исследования были выполнены с применением трех методов – ферромагнитного резонанса, SQUID-магнитометрии, спиновой мюонной релаксации. Заметим, что намагниченность насыщения ZnS–Cu [14] при комнатной температуре составила ~4,2·10⁻³ emu/g, что очень близко к значению намагниченности для седиментированного нанопорошка ZnS–Al (6·10⁻³ emu/g), установленному в данной работе. Измерения спинового вращения мюона подтвердили высокую неоднородность магнитного порядка в образце и только 25% от объемной доли образца по-казывали сильный магнетизм.

Полученные в [14] результаты интерпретировали в рамках теоретической модели Т. Dietl [42], согласно которой высокая неоднородность магнетизма в ZnS–Cu вызвана неоднородным распределением магнитных ионов в образце. Образец ZnS–Cu разлагался на нанообласти с низкой и высокой концентрацией магнитных ионов. Объем и форма этих нанообластей, совместно с их магнитной анизотропией, определяют температуру блокировки в системе, выше которой образец находится в суперпарамагнитном состоянии.

По данным РФА, в образце ZnS–Cu [14], подобно нашим образцам, обнаружено незначительное количество ZnO, так как синтез образца проводили в воздушной атмосфере. Возможно, неоднородность наших порошков ZnO–Al в магнитном отношении вызвана теми же причинами, что и в системе ZnO–Cu [14]. Подобную магнитную неоднородность образцов с низкой концентрацией допантов (<1 мас.%) мы наблюдали в оксидных системах ZnO–Zn–Cu, Al₂O₃–Cu [44, 45], а также в HП чистого Al₂O₃ (содержание меди <0,02 мас.%), представляющего собой смесь трех собственных полиморфных фаз (см. гл. 6). При увеличении концентрации медного допанта или после предварительной седиментации осколков из нанопорош-

ков магнитные измерения становятся воспроизводимыми, что подтверждает неравномерное распределение магнитных ионов меди по фракциям в НП, полученных методом ИЭП.

Таким образом, нами впервые получены нанопорошки чистого ZnS и допированного алюминием, которые показывают ферромагнитное поведение при комнатной температуре, а удельная намагниченность сопоставима с намагниченностью HII ZnS, допированного кобальтом.

7.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НП НА ОСНОВЕ ZnS

Проведено исследование катодолюминесцентных свойств нанопорошков (НП) на основе ZnS [28] в целях поиска перспективных материалов для применения их в качестве люминофоров в светоизлучающих устройствах. Регистрация спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) проводилась на установке КЛАВИ [21] (табл. 7.2).

На рис. 7.5 приведены спектры ИКЛ-образцов нанопорошка ZnS-Cu(Al). Так как ZnS представляет собой важнейшую модельную систему для теории люминесценции и важнейшую основу люминофоров, механизмы свечения в нем детально изучены [29–31]. Известно, что люминесценция ZnS связана с наличием весьма незначительных примесей, образующих центры свечения. На спектре наблюдается зеленое свечение сульфида цинка, обусловленное электронными переходами между уровнями донорно-акцепторной пары Cu-Al [32]. Сдвиг полосы в длинновол-

Таблица 7.2

Характеристики образцов для исследований ИКЛ (см. рис. 7.5)

№ обр.	Состав мишени	Место сбора НП	Примечание
1	ZnS-1 мас.% Al	Медный кристаллизатор.	Адгезии НП
2	ZnS-1 мас.% Al	С камеры испарения и МЛ	нет Отжиг на МЛ
3	ZnS-1 мас.% Al (шихта)		
4	ZnS–1,4 мас.% Си (шихта)		
5	ZnS-1,4 мас.% Си	Медный кристаллизатор	Адгезия НП
			есть
6	ZnS-1,4 мас.% Си	С камеры испарения и МЛ	Отжиг на МЛ



Рис. 7.5. Спектры ИКЛ-нанопорошков ZnS-Cu(Al)

новую область, скорее всего, говорит о возникновении еще одного центра люминесценции (желто-оранжевого), представляющего собой донорно-акцепторную пару, состоящую из иона $Cu^+ \rightarrow Zn^{2+}$ и вакансии серы в соседнем узле.

РФА установлено, что НП ZnS–Al состоят из нескольких кристаллических фаз (табл. 7.3). Общим для НП люминофоров ZnS–Al, осажденных на медную и железную поверхность, является образование двух фаз ZnS-низкотемпературной фазы сфалерита и высокотемпературной фазы вюрцита с приблизительно равным содержанием первой (66 и 72 мас.%) в НП. Содержание фазы вюрцита в НП № 1 (см. табл. 7.1), собранном с поверхности медного кристаллизатора, в 2 раза выше, чем в НП с магнитной линзы (31 и 17 мас.%), что можно объяснить разными условиями закалки НЧ на этих поверхностях.

Образования в обр. № 2 (см. табл. 7.2) крупной фазы сфалерита с ОКР > 200 нм и небольшого количества фазы корун-

Таблица 7.3

Параметры кристаллических фаз НП обр. № 1, 2 (табл. 7.2)

Фаза, структура, простр. группа	Параметры решетки, Å	ОКР*, _{НМ}	Содержа- ние, мас.%
Образец 1	1	1	1
Sphalerite-1 (ZnS), кубическая, SG F-43m	a = 5,41 (3)	4,5	54 (2)
Sphalerite-2 (ZnS), кубическая, SG F-43m	a = 5,41(3)	60 (5)	11 (1)
Wurtzite-2H (ZnS), гексагональная, SG P63m	a = 3,79(2)	10(2)	31(2)
	c = 6,29(4)		
Zincite (ZnO), гексагональная, SG P63m	a = 3,26 (2)	10 (2)	4 (1)
	c = 5,22 (3)		
Образец 2	I	I	
Sphalerite-1 (ZnS), кубическая, SG F-43m	a = 5,410(1)	>200	13 (1)
Sphalerite-2 (ZnS), кубическая, SG F-43m	a = 5,410(3)	4 (0,5)	59 (2)
Wurtzite-2H (ZnS), гексагональная, SG P63m	a = 3,824 (2)	87 (2)	17 (1)
	c = 6,257(3)		
Zincite (ZnO), гексагональная, SG P63m	a = 3,253 (2)	32 (2)	5 (1)
	c = 5,209(3)		
Согипdum (Al_2O_3), ромбоэдрическая, SG R-3m	a = 4,762(3)	≈200	6 (1)
	c = 12,99 (2)		

да (α -Al₂O₃) вызвано отжигом НП при испарении на крышке магнитной линзы, расположенной на расстоянии нескольких сантиметров непосредственно над испаряемой мишенью, которая также нагревается потерями пучка электронов при его проводке. Появление в составе обоих образцов фазы ZnO обусловлено реакцией окисления небольшого количества HЧ Zn молекулами кислорода (остаточное давление воздуха в камере испарения ~4 Па).

Увеличение концентрации Al в мишени ZnS–Al до 3 мас.% (рис. 7.6) приводит к подавлению свечения в зеленой области и возникновению люминесценции R-линии ионов Cr³⁺ (694,8 нм) в α -Al₂O₃ для порошка, собранного со стенок испарительной камеры. Указанный пик может быть связан с большей концентрацией фазы Al₂O₃ в HП [33].

Для получения сравнимых данных по люминесценции применяли методику измерения с равной излучающей поверхности. Использованы одинаковые металлические контейнеры с отвер-



Рис. 7.7. Спектры ИКЛ-образцов по табл. 7.4

Таблица 7.4

Характеристики образцов для исследований (рис. 7.7)

№ обр.	Состав мишени	Примечание
1	ZnS _{люм} -шихта	
2	ZnS _{люм} –1% Аl-шихта	
5	ZnS _{люм} (№ 2017)	Испарение лазером
6	ZnS _{люм} –1% Аl–ИЭП	С медного кристаллизатора
8	ZnS–1% Al–ИЭП	С камеры испарения и МЛ

стием диаметром 0,6 мм. Отверстия набивали исследуемыми порошками (табл. 7.4).

Для сравнительного анализа светимости нанопорошков (рис. 7.7) относительно стандартного порошкового люминофора марки Э-515-115(220) со средним размером зерен 20 мкм использовали НП ZnS–Al (обр. № 6, 8) и НП (обр. № 5), полученный лазерным испарением мишени из люминофора Э-515-115(220).

Данные экспериментов показывают (см. рис. 7.7), что полученные на установке НАНОБИМ-2 порошки имеют существенно больший световыход (на порядок), по сравнению с полученными методом лазерного испарения, но втрое ниже относительно стандартного люминофора. Любопытно, что имеется существенная светимость нанопорошка ZnS–Al (см. рис. 7.7, обр. № 8) из шихты на основе чистого микронного порошка ZnS, без допирования медью, которая входит в состав стандартного люминофора [24].

7.4. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ZnS

На рис. 7.8, 7.9 представлены термограммы ТГ–ДСК и выборочных линий масс-спектра для образцов нанопорошка ZnS–Al и субмикронного порошка ZnS_{люм}–Al при их нагревании в воздушной атмосфере до 1000 °C. Из сравнения кривых испарения H₂O видно, что на поверхности НП адсорбируется значительно большее количество воды, чем у субмикронного порошка.

Известно [23], что сульфиды цинка и кадмия окисляются при температуре выше 500 °С. Экзотермические пики от реакций окисления сульфида цинка на кривых ДСК обоих образцов появляются при одинаковой температуре 550–560 °С, что хорошо согласуется с литературными данными [23]. Совпадение темпера-



Рис. 7.8. Кривые синхронного TG–DSC-анализа нанопорошка ZnS–Al в диапазоне $40{-}1000\ ^\circ\mathrm{C}$



Рис. 7.9. Кривые синхронного TG–DSC-анализа субмикронного порошка ZnS_{люм}–Al в диапазоне 40–1000 °C

тур начала реакции окисления для обоих образцов указывает на отсутствие зависимости температуры реакции окисления от размерного фактора. На кривой DCS нанопорошка (рис. 7.8) хорошо видны два экзотермических пика от реакций окисления низкотемпературной фазы сфалерита ($T_1 = 560$ °C) и высокотемпературной фазы вюрцита ($T_2 = 675$ °C), проходящих с выделением газов SO и SO₂.

По данным [24], стандартный люминофор марки Э-515-115(220), использованный нами в качестве шихты, состоит из смеси двух фаз сфалерита с незначительной примесью вюрцита. Субмикронный порошок ZnS_{люм}–Al, вероятно, также состоит в основном из фазы сфалерита, на что указывает мощный экзотермический пик на кривой ДСК, появляющийся при $T_1 = 560$ °C. Небольшой излом на начальной стадии окисления при температуре ~650 °C может быть вызван первичным окислением мелкой фракции сфалерита (гранулометрический состав люминофора Э-515-115(220) имеет очень широкое распределение частиц по размеру, при использовании в качестве соактиватора CuCl [24]) с дальнейшим непрерывным развитием реакции окисления крупной фракции сфалерита.

Окисление сфалерита заканчивается при температуре ~750 °С и далее происходит окисление фазы вюрцита, на что указывает небольшой экзотермический «горб» на кривой ДСК. Окисление нанопорошка до ZnO заканчивается при температуре ~775 °С, а субмикронный порошок окисляется окончательно при температуре ~910 °С, что говорит о большей реакционной способности нанодисперсного порошка по сравнению с микронным. Массовые потери к исходной массе порошков для обоих образцов при нагревании до 1000 °С приблизительно одинаковы (14,73 и 15,23% соответственно). Таким образом, термическая устойчивость обоих порошков ограничена температурой 560 °С, что вполне удовлетворяет требованиям для их применения в различных технических приложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lakshmi P.V.B., Raj K.S., Ramachandran K. Synthesis and characterization of nano ZnS doped with Mn // Cryst. Res. Technol., 2009. Vol. 44, No. 2. P. 155–158.
- Kang T., Sung J., Shum W. et al. Synthesis and magnetic properties of single-crystalline Mn/Fe-doped and Co-doped ZnS nanowires and nanobelts // J. Phys. Chem., 2009. Vol. 113, No. 14. P. 5352–5357.

- Sarkar I., Sanyal M.K., Kar S. et al. Ferromagnetism in zinc sulfide nanocrystals:Dependence on manganese concentration // Phys. Rev. B., 2007. Vol. 75. P. 224409 (5).
- 4. Sambasivam S., Joseph Paul D., Lin J.G., Venkateswaran C. Doping induced magnetism in Co-ZnS nanoparticles // J. of Solid State Chem., 2009. Vol. 182. P. 2598-2601.
- Fan S.W., Yao K.L., Liu Z.L.Half-metallic ferromagnetism in C-doped ZnS: Density functional calculations // Appl. Phys. Lett., 2009. Vol. 94. P. 152506 (3).
- 6. Long R., English N.J. Magnetic properties of first-row element-doped ZnS semiconductors: A density functional theory investigation // Phys. Rev. B., 2009. Vol. 80. P. 115212 (6).
- 7. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк., 1982. 376 с.
- Chung H.V., Huy P.T., An T.T. et al. Synthesis and optical properties of ZnS nanostructures // J. Korean Physical Society, 2008. Vol. 52, No. 5. P. 1562–1565.
- Dinsmore D., Hsu D.S., Gray H.F. et al. Mn-doped ZnS nanoparticles as efficient low-voltage cathodoluminescent phosphors // Appl. Phys. Lett., 1999. Vol. 75. P. 802–804.
- Патент № 2353573 (РФ), класс В82В 3/00. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации / Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, С. К. Rhee. Опубл. 27.04.2009, Бюл. № 12.
- Xie J. First-principles study on the magnetism in ZnS-based diluted magnetic semiconductors // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2010. Vol. 322. L37–L41.
- Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. Исследование магнитных свойств нанопорошков оксидов, полученных испарением импульсным пучком электронов // ПЖТФ, 2009. Т. 35, вып. 22. С. 1–7.
- Sambasivam S., Joseph Paul D., Reddy D.R. et al. Synthesis and characterization of thiophenol passivated Fe-doped ZnS nanoparticles // Mater. Sci. Eng. B., 2008. Vol. 150. P. 125–129.
- Owens F.J., Gladczuk L., Szymczak R. et al. High temperature magnetic order in zincsulfide doped with copper // J. of Physics and Chemistry of Solids, 2011. Vol. 72. P. 648–652.
- 15. Feng Q.J., Shen D.Z., Zhang J.Y. et al. Influence of Fe content on the structural and optical properties of ZnFeS thin films // Mater. Chem. Phys., 2006. Vol. 96, No. 1. P. 158–162.
- Zhang C.W., Yan S.S. First-principles prediction of half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnS // J. Appl. Phys., 2010. Vol. 107. P. 043913 (3).
- Zhang C.W., Yan S.S., Wang P.J., Zhang Z. Density-functional theory study on ferromagnetism in N:ZnS // Chemical Physics Letters, 2010. Vol. 496, No. 1–3. P. 46–49.
- Eryong N., Dongla L., Yunsen Z. et al. Photoluminescence and magnetic properties of Fe-doped ZnS nano-particles synthesized by chemical Co-precipitation // Applied Surface Science, 2011. Vol. 257, No. 21. P. 8762–8766.
- Kang T., Sung J., Shim W. et al. Synthesis and magnetic properties of single crystalline Mn/Fe-doped and Co-doped ZnS nanowires and nanobelts // J. Phys. Chem. C., 2009. Vol. 113, No. 14. P. 5352–5357.
- 20. Yazaki Y., Suda M., Kameyama N., Einaga Y. Room temperature ferromagnetism at the interface between nonmagnetic semiconductors // Chem. Lett., 2010. Vol. 39, No. 6. P. 594–595.

- 21. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. Импульсный катодолюминесцентный анализатор веществ КЛАВИ-1 // Приборы и техника эксперимента, 2001. № 3. С. 164–165.
- 22. Tietze T., Gacic M., Schütz G. et al. The hole is important! The quest for ferromagnetism in doped ZnO // BESSY Highlights, 2008. P. 14–15.
- 23. Френц Г.С. Окисление сульфидов металлов. М.: Наука, 1964. 190 с.
- 24. Мохов С.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь, 2005. С. 142.
- 25. Котов Ю.А., Яворский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов, 1978. № 4. С. 24–30.
- 26. Йльвес В.Г., Соковнин С.Ю. Получение нанопорошков ZnS-Al(Cu) и их люминесцентные характеристики // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Екатеринбург: УГТУ, 2010. Вып. 26. С. 230–236.
- 27. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnS, полученных с помощью импульсного электронного пучка // Там же. С. 237–242.
- 28. Il'ves V.G., Sokovnin S.Yu., Kotov Yu.A. Characteristics of ZnO and ZnS nanopowders production by a pulsed electron beam evaporation // Електротехника и Електроника, 2009. Т. 44, No. 5–6. Р. 30–33.
- 29. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. 324 с.
- 30. Бирман Дж. Теория центров и процессов люминесценции в соединениях A²B⁶ типа ZnS // Физика минералов. М., 1971. С. 52–76.
- Гурвич А.М. Развитие представлений о химической природе центров свечения цинк-сульфидных люминофоров // Успехи химии, 1966. Т. 35, вып. 8. С. 1495–1526.
- 32. Suzuki A., Shionoya S. Mechanism of the green-copper luminescence in ZnS crystals. I. Direct evidence for the pair emission mechanism // J. Phys. Soc. Japan., 1971. Vol. 31, No. 5. P. 1455–1461.
- 33. Блецкан Д.И., Лукьянчук А.Р., Пекар Я.М. Исследование собственных и примесных точечных дефектов в сапфировых подложках люминесцентными методами // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2006. № 3. С. 59–63.
- 34. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam // Phys. Rev. B., 2009. Vol. 79. P. 205206 (6).
- 35. Tietze T., Gacic M., Schütz G. et al. XMCD studies on Co and Li doped ZnO magnetic semiconductors // New J. of Physics, 2008. Vol. 10. P. 055009 (18).
- 36. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N. et al. Ferromagnetism as a universal of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides // Physical Review B, 2006. V. 74. P. 161306 (4).
- 37. Sundaresan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // Nano Today, 2009. No. 4. P. 96–106.
- 38. Страумал Б.Б., Мятиев А.А., Страумал П.Б. и др. Зернограничные прослойки в нанокристаллическом оксиде цинка // ПЖЭТФ, 2010. Т. 92, вып. 6. С. 438–443.
- 39. Straumal B.B., Protasova S.G., Mazilkin A.A. et al. Ferromagnetic properties of the Mn-doped nanograined ZnO films // J. of Applied Physics, 2010. Vol. 108. P. 073923 (6).

- 40. Qi J., Gao D., Zhang L., Yang Y. Room-temperature ferromagnetism of the amorphous Cu-doped ZnO thin films // Applied Surface Science, 2010. Vol. 256, No. 8. P. 2507–2508.
- 41. Мятиев А.А. Влияние наноразмерного фактора на некоторые фундаментальные свойства оксидов металлов // Тез. докл. VII Междунар. науч. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск, 2007. С. 191–193.
- 42. Dietl T. Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides (invited) // J. Appl. Phys., 2008. Vol. 103. P. 2832613 (6).
- 43. Coey J.M.D. d⁰Ferromagnetism // Solid. State. Sci., 2005. Vol. 7. P. 660–667.
- 44. Соковнин С.Ю., Ильвес В., Медведев А.И. и др.Импульсное электронное испарение нанопорошков ZnO–Zn допированных медью // Сб. матер. IV Всерос. конф. по наноматериалам. М., 01–04 марта 2011 г. М.: ИМет РАН, 2011. С. 128.
- 45. Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G., Medvedev A.I. et al. Production of Al₂O₃-Al(Cu) nanopowders by pulsed electron beam evaporation and their basic characteristics // 10th Inter. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2010. P. 700–704.
- 46. Chen H., Shi D., Qi J., Wang B. Structure, electronic and magnetic properties of Cr-doped(ZnS)₁₂ clusters: Afirst-principlesstudy // Phys. Lett. A, 2010. Vol. 374. P. 4133–4139.
- 47. Li Y., Zhou Z., Jin P. et al. Achieving ferromagnetism in single-crystalline ZnS wurtzite nanowires via chromium doping // Energy, 2010. Vol. 114, No. 28. P. 12099–12103.

Глава 8

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НП НА ОСНОВЕ ZnO

8.1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При исследовании для изготовления мишеней использованы материалы:

- порошок ZnO(XЧ) (ГОСТ 10262–73), который содержит одну фазу ZnO с OKP ≈ 200 нм и параметрами решетки: *a* = 3,251 Å и *c* = 5,209 Å;
- НП Zn–ZnO(нано) с удельной поверхностью около 10 м²/г, полученный методом ЭВП [1]; состав порошка: цинк (18 мас.%) с ОКР ≈ 200 нм и параметрами решетки: *a* = 2,664 Å и *c* = 4,946 Å; ZnO (82 мас.%) с ОКР ≈ 90 нм и параметрами решетки: *a* = 3,249 Å и *c* = 5,205 Å;
- порошок ZnO(mix) механическая смесь оксидов ZnO(XЧ) и Zn–ZnO(нано) при массовом соотношении 9:1, 7,1:3 и 1:1 соответственно;
- механическая смесь оксида ZnO(XЧ) и высокодисперсного цинкового порошока марки ПЦВД, ТУ 1721-002-12288779-2006 при массовом соотношении 80:20, 95:5 и 99:1 соответственно;
- литые металлические мишени из гранулированного Zn марки Ч (ГОСТ 6–09–5294–86).21.12.2008;
- микронный порошок Fe₂O₃ марки ЧДА, ТУ 6-09-3474-78.

Мишени изготавливали с помощью ручного пресса. Диаметр мишеней – 40–60 мм, высота – 10–20 мм, диаметр литых мишеней 40 мм, высота ≈10 мм. Для уменьшения потерь тепла литые мишени укладывали на подушку из порошка YSZ толщиной 5 мм. Испарение мишеней проводилось в атмосфере технического кислорода (ГОСТ 5583–78), технического аргона (ГОСТ 10157–79) и их смесей при разных соотношениях при параметрах установки, указанных на с. 133.

Напуск газов в камеру испарения выполнялся через ротаметр РМК-А-1 (ГОСТ 13045, ТУ 4213-48318935-99т). Контроль давления в камере осуществлялся с помощью манометрического преобразователя ПМТ-6-3 вакуумметра марки 13 ВТ3-003. Сбор НП с поверхности цилиндрического кристаллизатора из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т проводился с помощью листа писчей бумаги, медной фольги или лезвия бритвы в зависимости от степени адгезии порошка к кристаллизатору. Контроль полученных наноматериалов выполняли обычным образом (см. гл. 2).

8.2. ИСПАРЕНИЕ МИШЕНЕЙ ИЗ Zn-ZnO(HAHO) В АТМОСФЕРЕ АРГОНА

Исследование испарения мишеней в атмосфере инертного газа (аргона) было предпринято в целях установления основных факторов, влияющих на УП образующихся НП, и оценки производительности метода при различных режимах работы установки. При испарении мишени из НП Zn–ZnO(нано) в атмосфере аргона процесс сопровождался интенсивным разложением мишени при температуре поверхности мишени выше 1400 °C по реакциям [2, 3]:

ZnO (TB) = Zn (
$$\Gamma$$
a3) + 0,5O₂ (Γ a3). (8.1)

Часть материала мишени испаряется по реакциям (8.2) и (8.3):

$$ZnO (TB) = ZnO (ra3); (8.2)$$

 $ZnO(ras) = Zn(ras) + 0.5O_2(ras);$ (8.3)

Zn (тв) = Zn (пар).
$$(8.4)$$

По справочным данным [3], состав парогазовой фазы над ZnO (тв) при 1267 °С следующий: Zn = 81,371%; O₂ = 18,576; ZnO = 0,053, т. е. пар над ZnO на 99,94% состоит из продуктов диссоциации ZnO: Zn (пар) и O₂ (газ).

При испарении ИЭП мишени из порошка Zn–ZnO (нано) в аргоне (или в вакууме) конечный продукт будет содержать продукты разложения и диссоциации парогазовой фазы, образующейся над мишенью. Учет парциального давления для наноразмерного Zn (по реакции (3.4)), входящего в состав мишени Zn–ZnO (нано), во многом затруднен из-за разного содержания Zn в исходных мишенях, полученных методом ЭВП. Со-

Таблица 8.1

Результаты испарения мишеней из Zn-ZnO (нано) в аргоне

№ обр.	Код	P _{Ar} , Па	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm r}$	<i>М</i> _{исп} , г/ч	$M_{ m cfop},$ г/ч	кпд, %	S _{разв} , см ²	Частота, Гц
1	74 nnc	20	28,69	13,8	2,4	17,4	1,5	100
2	75 nnc	35	35,17	6,3	0,9	14,3	1,5	100
3	76 nnc	40	29,99	4,9	0,6	12,1	1,5	100
4	97 nnc	20	36,97	3,2	0,6	18,8	4,0	50
5*	52 nnc	30	38,57	Нет	0,2		4,0	100

*Мишень из ZnO (XЧ), ускоряющее напряжение 30 кВ, диаметр отверстия в аноде 1,5 мм.

став и размер образующихся НЧ в конечном продукте зависит от ряда факторов (состава мишени, ее температуры при испарении, температуры кристаллизатора, парциального давления компонентов мишени). Поэтому управляемый синтез НП возможен только при проведении систематических исследований по влиянию каждого из указанных факторов на свойства конечного материала.

Изменением частоты, ускоряющего напряжения источника электронов, а также давления инертного газа возможно оптимизировать процесс испарения Zn–ZnO(нано) для получения из такой мишени HП Zn–ZnO с контролируемым содержанием Zn в конечном продукте и желаемым размером HЧ. В табл. 8.1 приведены результаты экспериментов по испарению мишеней Zn–ZnO (нано) в зависимости от давления аргона в камере испарения установки НАНОБИМ-2 [4, 5].

Из данных табл. 8.1 следует, что величина УП не превышает 38,57 м²/г при производительности около 2,5 г/ч, а зависимость УП (S_{yg}) от давления носит нелинейный характер с выраженным максимумом в районе $P_{Ar} = 35$ Па. С увеличением P_{Ar} уменьшается выход НП, т. е. отношение массы собранного на криогенном кристаллизаторе НП к массе испаренной мишени (кпд = M_{cfoo}/M_{ucn} ·100%). Нелинейный характер процесса указывает на влияние потерь электронного пучка при рассеивании на газе при повышении давления. Максимальная скорость испарения Zn–ZnO равна 13,8 г/ч при давлении аргона 20 Па.

Во всех экспериментах по краям мишеней наблюдали появление пористых сфероидных образований, полученных, предположительно, в результате разложения ZnO, совмещенного с



Рис. 8.1. Внешний вид мишени из порошка Zn–ZnO (нано) при испарении в атмосфере аргона. Кружочки – пористые сфероидные образования на кромке мишени

параллельным процессом испарения наноразмерного Zn и диффузии Zn из объема мишени к поверхности мишени из-за высокой температуры самой ми-

шени, нагреваемой при испарении (рис. 8.1).

В результате нагрева спрессованной на ручном прессе таблетки из-за разного парциального давления паров Zn и оксида ZnO в HП Zn–ZnO происходит истечение паров цинка из объема мишени на ее поверхность и образование пористых структур только на кромке цилиндрической поверхности, где, по-видимому, сопротивление среды материала таблетки минимальное и локальные разрывы ее оболочки вызывают рост пористых сфероидных образований.

Ни в одном из опытов не наблюдалось адгезии осаждаемого НП к стенкам кристаллизатора (даже на ближнем к мишени торце кристаллизатора), что свидетельствует о существенном влиянии атомов аргона (теплоотводе) на охлаждение НЧ перед их осаждением на кристаллизатор.

Снижение температуры поверхности мишени в зоне испарения посредством уменьшения плотности мощности пучка электронов (увеличения площади развертки пучка по мишени и снижения частоты импульсов (см. табл. 8.1, обр. № 4) приводит к росту УП НП, что однозначно указывает на влияние плотности мощности пучка электронов на размер получаемых НЧ. Однако снижение плотности мощности пучка электронов на поверхности мишени вызывает существенное уменьшение количества испаряемого материала мишени и соответственно уменьшение сбора порошка.

8.3. ИСПАРЕНИЕ МИШЕНЕЙ РАЗНОГО СОСТАВА В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА

Испарение мишеней из микронного порошка ZnO (XЧ) в кислороде. Для получения стехиометрического НП ZnO с помощью окисления паров восстановленного Zn, образующегося в результате разложения оксида ZnO(XЧ) при повышенной температуре, были проведены опыты по испарению микронного порошка ZnO(XЧ) в окислительной атмосфере технического кислорода.

Механизм осаждения НП на криогенный кристаллизатор в случае испарения чистого оксида ZnO в атмосфере кислорода можно представить следующим образом. В начале процесса, когда сама мишень еще не разогрета до температуры выше температуры плавления Zn (419 °C), паровая фаза над мишенью приблизительно на 99 мас. % состоит из продуктов разложения ZnO, причем основная доля пара (≈80–81 мас.%) состоит из газообразного Zn [3]. Поэтому вначале на кристаллизатор оседают НЧ Zn, которые частично окислены при транспортировке к кристаллизатору кислородом, напускаемым в камеру испарения, и кислородом, образующимся при разложении ZnO, в результате чего на поверхности осажденных НЧ Zn образуется тонкая оболочка из ZnO. Рост и морфология образовавшихся при осаждении структур Zn-ZnO в основном определяются температурой поверхности кристаллизатора и температурой самих НЧ перед осаждением, которая, в свою очередь, зависит от длины пролета НЧ.

Пары ZnO обладают более высокой температурой из-за более высокой температуры сублимации, чем температура кипения Zn (температура кипения Zn = 907 °C [3]), и поэтому конденсируются в кристаллизаторе на близком расстоянии от мишени, где температура у образующегося покрытия из HЧ выше, а пары Zn осаждаются на большем расстоянии от мишени в менее разогреваемой HЧ зоне кристаллизатора. Далее, приблизительно в течение 1-2 мин (в зависимости от частоты работы ЭП) мишень разогревается до желтого каления и разложение ZnO уже начинает происходить внутри объема мишени, что приводит к дополнительному увеличению давления паров Zn за счет диффузии избыточного Zn к поверхности мишени. Разогрев мишени до желтого каления оценивался визуально через наблюдение за поверхностью мишени через смотровое окно.

После достижения максимальной температуры на поверхности мишени, в основном определяемой подводимой к ней энергией пучка (т. е. плотностью мощности), процесс становится квазистационарным. Происходит абляция материала с поверхности мишени и обеднение ее цинком в области сканирования электронного пучка (под паровым облаком). С увеличением времени испарения концентрация паров Zn в облаке испаряемого материала начинает снижаться, состав пара (субоксидов ZnO_x) под пучком изменяется в сторону повышения концентрации кислорода, а скорость испарения падает из-за увеличения толщины корки на поверхности мишени, образуемой субоксидами. Цвет поверхности мишени в испаряемой зоне подтверждает изменение химического состава мишени в результате изменения концентрации цинка в поверхностном слое мишени.

В результате многочисленных экспериментов нами установлено, что после 20–30 мин с начала испарения его интенсивность снижается, что можно визуально оценить по уменьшению размера парогазового факела над мишенью. В процессе осаждения не исключается повторная сублимация из нижних слоев НЧ Zn, осажденных на кристаллизатор в самом начале испарения, что в итоге приводит к изменению состава покрытия, образуемого НЧ, и постоянному его изменению в зависимости от длительности осаждения. В работе [2] показано, что константа равновесия K_p для реакций (8.1), (8.2) определяется выражением

$$K_{\rm p} = (P_{\rm Zn(ra3)} \cdot P_{\rm O_2}^{1/2}) / P_{\rm K.ucn}^{3/2}, \tag{8.5}$$

где $P_{\rm Zn}$ и $P_{\rm O_2}$ – парциальные давления Zn и O₂ соответственно, и очень незначительное изменение соотношения давления паров Zn и давления в камере испарения $P_{\rm к.исn}$ в опытах по термическому испарению ZnO (Zn) приводит к значительному изменению морфологии получаемых наноструктур.

Из внешнего вида мишеней из ZnO (XЧ), испаренных в атмосфере кислорода при разных давлениях (рис. 8.2), следует, что из-за высокой температуры на поверхности мишени при малом давлении кислорода (рис. 8.2, *a*) происходит образование жидкого расплава, мишень растрескивается в результате возникающих термических напряжений; желтый цвет кратера и боковой поверхности мишени указывают на образование на поверхности мишени под парофазным облаком субоксидов ZnO_x, обогащенных кислородом (цвет пероксида ZnO₂ бело-желтый). Белый цвет кратера и черный цвет боковой поверхности мишени (рис. 8.2, *б*), испа-



Рис. 8.2. Мишень из ZnO (XЧ) после испарения в кислороде при давлении 20 Па (*a*) после испарения в кислороде при давлении 50 Па (*б*)

ренной при давлении кислорода 50 Па говорят о снижении температуры и отсутствии расплава (жидкой «ванны») на поверхности мишени из-за больших потерь энергии пучком в газе при транспортировке, по сравнению с потерями пучка при более низком давлении 20 Па. Меньшая степень окисления паров цинка внутри парофазного облака над мишенью из-за более низкой температуры ее поверхности в зоне облучения приводит к осаждению недоокисленных наночастиц Zn на боковую поверхность мишени и поверхность вне зоны испарения, что подтверждается черным цветом осажденного нанопорошка.

В табл. 8.2 приведены результаты экспериментов по испарению мишеней из промышленного микронного порошка ZnO (XЧ) в зависимости от давления кислорода в камере испарения установки Нанобим-2. Видно, что величина УП не превышает 29,17 м²/г при максимальной производительности около 1,6 г/ч. Значительный разброс данных по величине УП подтверждает существенное влияние на температуру образующихся НЧ отношения давления паров Zn к давлению O₂ в камере испарения, что приводит к плохой воспроизводимости в опытах.

При давлении $P_{O_2} = 20$ Па покрытия на кристаллизаторе не образуется, а при $P_{O_2} = 16$ и 28 Па происходило образование «слабого» покрытия на кристаллизаторе, что привело к уменьшению УП. При увеличении давления до $P_{O_2} = 34$ Па выход НП существенно уменьшается и также образуется покрытие. Дальнейшее повышение давления до 50 Па приводит к снижению выхода НП при росте УП до 19,33 м²/г.

Результаты	испарения	мишеней	из ZnC)(XY)	в кисло	роде
1.00,000,000				()		P V M

№ обр.	Код	<i>Р</i> _{О2} , Па	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm r}$	<i>М</i> _{исп} , г/ч	М _{сбора} , г/ч	кпд, %	<i>S</i> _{разв} , см ²	Частота, Гц
1	79 nnc	16	5,37	11,2	1,05	9,4	1,5	100
2	77 nnc	20	29,17	Мишень	1,6	_	1,5	100
				разрушилась				
3	81 nnc	28	7,03	8,4	0,8	9,5	1,5	100
4	90 nnc	34	Нет	5,2	0,2	3,8	1,5	100
5	44 nnc	45*	17	Нет	0,6	_	4,0	100
6	53 nnc	50	19,33	4,2	0,6	14,3	1,5	100
7	30 nnc	20	10,8	≈8	0,48	_	4,0	50
8	41 nnh	45**	24,45	4,6	0,2	4,3	4,0	50
9	54 nnc	50	17,88	2,2	0,2	9,1	1,5	50

*Диаметр отверстия в аноде 1,6 мм.

**Без охлаждения, со снятым кристаллизатором.

Таким образом, повышение давления O_2 до 50 Па приводит к увеличению потерь пучка за счет рассеяния электронов на атомах кислорода и соответственно к снижению температуры испаряемой мишени, в результате чего не наблюдается адгезии порошка к кристаллизатору при высоком давлении кислорода и воспроизводимость улучшается.

Снижение частоты (уменьшение плотности мощности пучка электронов на поверхности мишени) до 50 Гц еще сильнее понижает выход НП, но УП остается на том же уровне (обр. № 9, $S_{yg} = 17,88 \text{ м}^2/\Gamma$). По данным РФА, образцы, испаренные при давлении в 50 Па, являются практически чистым оксидом ZnO. Образец содержит в себе две фазы ZnO со средним размером ОКР 25 и 6 нм, процентное содержание фаз 46 и 54% соответственно. В образце присутствуют следы неидентифицируемой фазы.

Возможное присутствие железа (точно не установлено) в составе осажденного НП зависит от частоты работы установки и изменяется от 2,33 мас.% (см. табл. 8.2, обр. № 6) до следов (обр. № 9) при уменьшении частоты в 2 раза, свидетельствуя о диффузии элементов материала кристаллизатора в осажденный НП из-за высокой температуры осаждаемых НЧ, которая повышается с увеличением частоты импульсов. Цвет НП с увеличением давления кислорода меняется с черно-серого до белого, что



Рис. 8.3. СЭМ-изображение обр. № 6

указывает на присутствие цинка в порошках, испаренных при давлении меньше 50 Па.

Из микроскопического анализа (рис. 8.3, обр. № 6 из табл. 8.2) следует, что полученные при давлении кислорода 50 Па НП ZnO состоят из больших сросшихся поликристаллических HC с размером кристаллов до 150 нм. Кристаллы имеют явную фасеточную огранку, что указывает на совершенство их структуры, стремление к образованию 1-D HC типа наностержней, обычно вырастающих при осаждении ZnO в виде тонких пленок, т. е. по сути НП ZnO представляет собой «обломки» покрытия с ярко выраженной столбчатой структурой кристаллитов.

Таким образом, при испарении микронных порошков ZnO(XЧ) в атмосфере кислорода удается получить агломерированные HП ZnO с незначительной примесью элементов кристаллизатора вследствие обратной диффузии, вызванной высокой температурой осаждаемых HЧ, которая в свою очередь задается высокой температурой разложения оксида ZnO (1400 °C).

Заметим, что при осаждении НЧ ZnO на медный кристаллизатор (без охлаждения азотом) диффузия была еще выше (по данным РФА, полученный НП содержал до 15 мас.% меди). Таким образом, можно осуществлять внесение примесей в получаемый продукт, хотя и без точной дозировки.

Чтобы получать НП ZnO в кислороде без паразитных примесей элементов материала кристаллизатора, необходимо подавить обратную диффузию его элементов в осаждаемый порошок, для чего необходимо снижать температуру испаряемых НЧ за счет уменьшения частоты импульсов ускоряющего напряжения, длительности импульсов и увеличения площади развертки пучка по мишени. Однако при этом будет низкий выход полезного материала. Возможно также покрытие кристаллизатора цинковым листовым материалом.

Другой выход из создавшейся ситуации заключается в выборе материала мишени с более низкой температурой испарения (разложения), т. е. изменение типа химической реакции для получения чистого оксида ZnO. Например, можно испарять металлический Zn (температура испарения Zn = 637–667 °C), карбонат цинка по реакции ZnCO₃ = ZnO + CO₂ (температура разложения ZnCO₃ равна 284 °C) или сульфат цинка по реакции $1/2(ZnO \cdot 2ZnSO_4)_{(TB)} = 3/2ZnO_{(TB)} + SO_{3(ra3)}$ (реакция разложения ZnSO₄ идет при температуре не ниже 527-927 °C). При использовании указанных материалов скорость испарения будет существенно выше и величина УП НП должна увеличиться за счет снижения температуры реакции образования НЧ ZnO [2].

Можно использовать карботермический процесс испарения смеси порошков ZnO и углерода, так как введение углерода снижает температуру разложения ZnO. Указанный способ применялся для получения HC ZnO типа нанодискет с осаждением на алюминиевые подложки при температурах 400–600 °C [2, 6], а в нашем случае осаждение будет на криогенную поверхность, что позволяет надеяться на получение HЧ существенно меньшего размера. Выход порошка не должен снижаться. Возможно также снизить температуру испаряемой мишени за счет удаления самой мишени на большее расстояние (в рассмотренных опытах центр мишени был удален на 80 мм от среза магнитной линзы).

Испарение мишеней из порошка Zn–ZnO (нано) в кислороде. Испарение мишеней из HП Zn–ZnO(нано) проводилось в целях изучения влияния давления кислорода на УП осаждаемого HП с учетом того, что в составе мишени заведомо присутствует Zn в наносостоянии, поэтому испарение HП Zn–ZnO(нано) при одинаковых условиях эксперимента должно происходить при более Рис. 8.4. Внешний вид мишени Zn–ZnO (нано) (обр. № 2, табл. 8.3) после испарения в кислороде при давлении 50 Па

низкой температуре, чем испарение микронных порошков ZnO(X4), что должно повысить производительность.

Испарение мишени из НП Zn–ZnO(нано) происходит с одновременным протеканием двух процессов: разложения оксида



ZnO и испарения наноразмерного цинка Zn. Поэтому в отличие от испарения мишеней из ZnO (XЧ) концентрация паров цинка в плазменном облаке над мишенью и в окружающей атмосфере должна быть больше и соответственно требуется большее давление кислорода для полного окисления разлетающихся из мишени HЧ. При испарении происходит изменение химического состава поверхности испаряемой мишени в зоне облучения и изменение химического состава мишени в ее приповерхностном слое. В результате состав испаряемой мишени будет непрерывно обогащаться оксидом ZnO, так как в области сканирования электронного пучка на поверхности мишени и приповерхностном слое будет происходить снижение концентрации цинка из-за его более высокого парциального давления, чем у ZnO.

Однако при высоком давлении кислорода (50 Па) избыточный Zn, испаряющийся с открытой поверхности мишени, успевает окислиться сильнее, поскольку испарение мишени из нанопорошка идет при более низкой температуре, чем из микронного порошка, и вся поверхность мишени становится белой, о чем говорит ее внешний вид (рис. 8.4). Кратер мишени, испаренной в кислороде, имеет зеленый цвет, что подтверждает диффузионный механизм миграции избыточного цинка из объема мишени к ее поверхности.

Из данных табл. 8.3 следует, что при пониженном давлении кислорода 16–18 Па (обр. № 1, 2) при хорошем кпд образуются НП со средней УП около 16 м²/г, при этом сбор порошка – око-

Результаты испарения мишеней из Zn-ZnO(нано) в кислороде

Ne ofp	№ nnc	Р ₀₂ , Па	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm f}$	<i>М</i> _{исп} , г/ч	<i>М</i> _{сбора} , г/ч	кпд, %	S _{разв} , см ²	Частота,
cop.								
1	87	16	15,85		4,2		1,5	100
2	73	18	17,7		4,2	25,9	1,5	100
4	86	20	4,72	11,1	1,2	10,1	1,5	100
5	65	25	6,72	8,6	1,5	17,4	1,5	100
6	89	35	31,87	1,8	0,1	5,5	1,5	100
7	71	50	16,33	18,0	5,0	27,8	1,5	100
8	57	50	16,0		4,0		1,5	100
9	58*	50	36,0	2,1	0,3	14,3	1,5	100
	1	1	1	1	1		1	1

*Ускоряющее напряжение 30 кВ.

ло 4–5 г/ч. Полученные НП имеют черный цвет, что указывает на высокую концентрацию Zn в порошках из-за неполного окисления паров Zn.

С повышением давления кислорода с 18 до 25 Па НП начинают образовывать покрытие на стенках кристаллизатора из-за увеличения температуры осаждаемых НЧ в результате усиления реакции окисления НЧ Zn, образовавшихся при разложении ZnO. При этом почти в 2 раза уменьшается масса испаренного материала мишени и соответственно снижается кпд. При дальнейшем повышении давления кислорода до 35 Па масса испаренного материала уменьшается на порядок, кпд снижается в 5 раз, удельная поверхность материала возрастает до 31,83 м²/г. Полученный НП имеет светло-серый цвет за счет большей степени окисления восстановленного при испарении цинка. Дальнейшее увеличение давления кислорода до 50 Па неожиданно снова приводит к возрастанию массы испаряемого материала мишени, кпд вырастает до 27,8%, но при этом снижается величина удельной поверхности до 16,33 м²/г (обр. № 7, 8). Цвет порошков меняется на черно-коричневый.

Уменышение температуры на испаряемой мишени за счет снижения ускоряющего напряжения до 30 кВ позволило получить НП Zn–ZnO с максимальной УП до 36 м²/г (обр. № 9, табл. 8.3). При этом почти на порядок снижается масса испаренного материала и соответственно сбор порошка при снижении кпд до 14,3%. Цвет осажденного НП остается черно-коричневым.

Таблица 8.4

Данные РФА обр. № 8 (табл. 8.3)

	ZnO				ZnO			
<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм	Macca, %	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	OKP, hm	Macca, %	
3,252 ±0,002	5,219 ±0,002	24±2	49	3,254 ±0,003	5,215 ±0,004	9±1	50	

По данным РФА, обр. НП ZnO № 8 (см. табл. 8.3), полученный испарением из мишени ZnO (нано) при давлении кислорода 50 Па, содержит примесь цинка (≈1,01 мас.%). НП содержит две кристаллические фазы ZnO с гексагональной симметрией, группа симметрии *P*6-3*mc*. Параметры фаз приведены в табл. 8.4. В порошке также присутствует небольшое количество неизвестной аморфной фазы – диффузионный максимум в углу $2\theta = 18^\circ$, содержание фазы не превышает 1% от объема.

Таким образом, испарение НП Zn–ZnO (нано) в атмосфере кислорода носит сложный нелинейный характер и определяется отношением парциального давления паров Zn и давлением кислорода в камере испарения. При высоком давлении кислорода полученные НП близки по составу к чистому ZnO, скорость испарения порошка и сбор достаточно высокие, однако УП не превышает 17 м²/г.

Испарение мишеней из смесей порошков на основе ZnO. Испарение механических смесей из порошков ZnO mix (ZnO(XY) + ZnO(haho)) различного состава проведено для изучения каталитического влияния давления паров избыточного Zn в составе HП Zn–ZnO(haho) на производительность метода. Установлено (табл. 8.5), что при одинаковом давлении кислорода, ZnO mix с большим содержанием HП (1:1) начинает образовывать покрытие при конденсации на кристаллизаторе. При этом масса испаренного материала мишени возрастает с увеличением процентного содержания порошка Zn–ZnO (нано), а с повышением давления кислорода сбор порошка с кристаллизатора также уменьшается и усиливается склонность к образованию покрытия.

Внешний вид мишеней на рис. 8.5 (образование на поверхности мишеней черного покрытия) позволяет говорить, что с увеличением в составе мишеней содержания порошка Zn–ZnO (нано) возрастает концентрация Zn в парах испаряемого материала

Результаты испарения мишеней из ZnO mix в кислороде

Состав мишени, ZnO(XЧ)/ Zn–ZnO (нано)	Код	Р _{О2} , Па	$S_{\rm yg}$, м²/г	<i>М</i> _{исп} , г/ч	<i>М</i> _{сбор} , г/ч	кпд, %	S _{разв} , см ²	Частота, Гц
9:1	70 mix	20	23,31	2,5	0,36	14,4	1,5	100
7:3	67 mix	35	9,62	2,5	0,4	16,0	1,5	100
1:1	80 mix	20	17,49	7,1	0,6	8,5	1,5	100

мишени и соответственно увеличивается количество Zn в осажденном HП.

Необходимо отметить, что края кратеров, образующихся при испарении мишеней из порошков ZnO mix, сильно отличаются от краев кратеров, образующихся при испарении мишеней из Zn–ZnO (нано). Края кратеров в мишенях ZnO mix неровные, имеют дендритное строение (рис. 8.5), а в мишенях из порошка Zn–ZnO (нано) они имеют круглую форму с гладкими краями (рис. 8.6), независимо от давления кислорода в камере испарения, т. е. наличие дендритов в кратерах ZnO mix явно указывает на фазовые превращения в самой мишени, протекающие одновременно с испарением механических смесей HП.

Белый цвет поверхности мишени из ZnO(нано) вокруг кратера и на боковой поверхности мишени при испарении в атмосфере кислорода, отсутствие внутри кратеров дендритов позволяют точно связать образование дендритов фазообразованием в механических смесях ZnO mix. Поверхность самих кратеров в обоих типах мишеней имеет зеленый цвет, что косвенно указывает на существенную диффузию цинка к поверхности мишени. Интенсивность зеленого цвета поверхности стенок кратеров в мишенях ZnO mix нарастает с увеличением содержания Zn-ZnO в составе мишеней. Дендриты внутри кратера мишени ZnO mix (9:1) более стекловидные, чем дендриты в кратерах с большим содержанием Zn–ZnO(нано). Это указывает на то, что при испарении мишеней ZnO mix образующиеся на их поверхностях расплавы имеют разную температуру испарения и при высоком содержании ZnO(XЧ) в составе мишени температура испарения расплава на ее поверхности выше, что приводит к большей стекловидности дендритов в кратере мишени.

Следовательно, температура вылетающих из мишени НЧ выше у образца с большим содержанием ZnO(XЧ) (9:1), а вели-



Рис. 8.5. Фотографии мишеней ZnO mix различного состава. Отношение ZnO(X4):ZnO(нано): $a - 9:1; \delta - 7:3; \delta - 1:1$

чина УП НП сопоставима с УП порошка, испаренного из чистого оксида ZnO(XЧ) (см. табл. 8.2, обр. № 2) при одинаковом режиме испарения и давлении кислорода.

С увеличением содержания ĤП Zn–ZnO(нано) в мишенях ZnO mix УП осажденных НП (при одинаковом давлении кислорода) уменьшается из-за повышения концентрации паров Zn в камере испарения. При этом окисление HЧ Zn сопровождается дополнительным повышением температуры летящих HЧ при их транспортировке к кристаллизатору, что увеличивает вероятность образования покрытия на стенках кристаллизатора и снижает величину УП осажденных HП.

Увеличение скорости испарения с повышением концентрации Zn в мишенях ZnO mix также указывает на каталитический

механизм влияния паров Zn на скорость испарения мишеней, что согласуется с известными из справочной литературы сведениями о каталитическом механизме роста скорости испарения чистого оксида ZnO в присутствии паров Zn в 10⁸ раз [3]. Повышение давления кислорода до 35 Па

Рис. 8.6. Форма кратера в мишени из Zn–ZnO (нано), образовавшегося при испарении в атмосфере кислорода



приводит к еще большему увеличению температуры осаждаемых НЧ за счет усиления окисления, что вызывает резкое снижение величины УП до 9,6 г/м² из-за большей адгезии НЧ к стенкам кристаллизатора.

Таким образом, испарение механических смесей ZnO mix в атмосфере кислорода при заданной геометрии в камере испарения (расстояние мишень-кристаллизатор) происходит с участием двух параллельных конкурирующих процессов. Вначале происходит разложение оксидов ZnO (микро- и наноразмера) под воздействием высокой температуры на поверхности мишени с одновременным протеканием фазообразования как на поверхности, так и в глубине мишени, которое сопровождается диффузией избыточного Zn из объема мишени к ее поверхности с дальнейшим испарением Zn в области сканирования электронного луча и с открытой поверхности мишени.

Далее, реакция окисления паров Zn, образовавшихся при испарении мишени, приводит к увеличению температуры НЧ при их транспортировке на поверхность охлаждаемого азотом кристаллизатора, а с ростом давления кислорода температура летящих частиц еще сильнее повышается, что сказывается на уменьшении величины УП осажденных НЧ из-за склонности к образованию покрытия на поверхности кристаллизатора. Полученные нами данные подтверждают каталитический механизм влияния паров Zn на скорость испарения микронной и наноразмерной оксидной фаз ZnO, входящих в состав мишеней из механических смесей порошков ZnO(XЧ) и Zn–ZnO(нано).

В указанных условиях получение НП чистого оксида ZnO невозможно, что, однако, не исключает возможность его получения в малых количествах при уменьшении подводимой к мишени энергии или увеличении расстояния мишень-кристаллизатор.

Испарение литых мишеней из Zn. Для снижения температуры образующихся при испарении мишени HЧ, повышения производительности, упрощения процесса испарения до единственной возможной химической реакции ($2Zn(тв) + O_2(ras) = 2ZnO(тв)$), были выполнены эксперименты по испарению литых образцов Zn в атмосфере кислорода (табл. 8.6). Температура плавления и температура кипения для Zn равны 692,73 и 1180 К соответственно.

Из табл. 8.6 следует, что испарение Zn идет очень эффективно, при этом количество испаренного материала напрямую

Результаты испарения литых мишеней из Zn

№ обр.	№ nnc	Р ₀₂ , Па	$S_{\rm yg},{\rm M}^2/{\Gamma}$	$M_{ m ucn},$ г/ч	<i>М_{сбора}, г/ч</i>	кпд, %	S _{разв} , см ²	Частота, Гц
1	83	22	24,48	31,5	1,95	6,2	1,5	50
2	60	32	35	11,5	0,51	0,4	1,5	50
3	82	35	Нет	2,5	0,15	6,2	1,5	50
4	83*		70,72				1,5	50
5	83**		31,26				1,5	50
6	100	32	19,0	41,2	1,4	3,4	2,0	50

*Образец собран с внешней стенки кристаллизатора, где на процесс кристаллизации влияют конвективные потоки напускаемого газа.

**Образец собран с «горячей» стенки камеры испарения.

зависит от качества термоизоляции литой мишени от подставки. Если термоизоляция хорошая (мишень утоплена в ванну в таблетке из YSZ), то происходит кипение Zn с выбросом капель, если плохая (слой порошка YSZ тонок) – испарение мишени очень слабое.

При хорошей термоизоляции мишени скорость испарения последней достигала в одном из опытов величины в 60 г/ч. С увеличением давления снижается выход порошка соответственно изменению давления, меняется цвет НП с серо-коричневого до серо-белого, что указывает на неполное окисление цинка при давлении в камере испарения ниже 32 Па.

По данным РЭДА, обр. № 6 (табл. 8.7) не содержит примесей и почти полностью отвечает стехиометрии соединения ZnO с небольшим отклонением от стехиометрии в сторону увеличения кислорода, т. е. давления кислорода в 32 Па вполне достаточно для полного окисления НЧ Zn. Результаты РФА одного

из образцов приведены в табл. 8.8. Значения ОКР усреднены по всем рефлексам, различие в ширинах их очень значительное. Это указывает на то, что форма частиц (OKP) далека от сферической и имеет четкую огранку, связанную с кристаллографическими направлениями.

Таблица 8.7

Распределение элементов (обр. № 6, табл. 8.6) по данным РЭДА

Элемент	Mac.%	Ат.%
O Zn Bcero	19,82 80,18 100,00	50,24 49,76

Результаты РФА обр. № 6 (табл. 8.6)

	Zn				ZnO			
<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм	Macca, %	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм	Macca, %	
2,666 ±0,001	4,966 ±0,002	>200	2±0,5	3,249 ±0,001	5,214 ±0,002	15±1	98	

Данные МА подтверждают результаты РФА. На рис. 8.7 представлено изображение обр. № 6 (см. табл. 8.6). Видно, что полученный порошок сильно агрегирован, а сами агрегаты состоят из кристаллитов с размером порядка 150 нм, которые, в свою очередь, образованы из НЧ размером не менее 15 нм.

Несмотря на кажущуюся простоту получения НП ZnO при помощи испарения литых мишеней из Zn процесс требует прецизионного контроля парциального давления кислорода в камере испарения.

Единственным препятствием для эффективного использования этого способа для получения НП ZnO в установке НАНО-БИМ-2 является ее конструкция, которая не позволяет испарять мишень из расплава Zn, установленную под углом 45° к падающему пучку электронов, в результате чего около 85% испаряемого материала осаждается на защитной крышке магнитной линзы, расположенной над мишенью.





Однако при расположении электронной пушки под углом 45° относительно поверхности мишени (либо использование поворота электронного пучка внутри камеры испарения [7]) возможно получение НП ZnO указанным способом с производительностью порядка 50–60 г/ч.

8.4. ИСПАРЕНИЕ МИШЕНЕЙ ИЗ Zn-ZnO (НАНО) В ВАКУУМЕ

В целях получения НП Zn–ZnO из НП методом ЭВП (удельная поверхность 10–15 м²/г, содержание цинка 10–20%) проведено испарение мишеней Zn–ZnO (нано) в вакууме [4, 5]. Результаты экспериментов приведены в табл. 8.9. Установлено, что испарение мишеней из Zn–ZnO(нано) характеризуется большим количеством испаряемого материала (до 16 г/ч), высоким кпд (до 40%) и хорошей воспроизводимостью.

Обр. № 1, 2 (см. табл. 8.9) испаряли на неохлаждаемый медный кристаллизатор при максимальной развертке пучка (4 см²), а обр. № 3, 4 – на охлаждаемую стенку кристаллизатора из нержавеющей стали при величине развертки 1,5–2 см². Разная величина УД обр. № 1–4 указывает, что плотность мощности электронного пучка на поверхности испаряемой мишени оказывает большее влияние на величину УП, чем перепад температур мишень-стенка кристаллизатора, так как обр. № 3, 4 испарялись при более высокой температуре на поверхности мишени.

По данным РФА установлено, что обр. № 1, 2 (см. табл. 8.9) содержат три кристаллические фазы: фазу Zn и две фазы ZnO, незначительно отличающиеся размерами ОКР и процентным содержанием фаз.

Обр. № 2 (см. табл. 8.9) испарялся на частоте 100 Гц, поэтому размер ОКР Zn и мелкой фазы ZnO немного меньше, чем у

Таблица 8.9

Результаты испарения	мишеней ZnO(нано) н	в вакууме п	при Р _{возд} =	= 3,8 Па
----------------------	---------------------	-------------	-------------------------	----------

№ обр.	№ кода	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm f}$	<i>М</i> _{исп} , г/ч	<i>М_{сбора}, г/ч</i>	кпд, %	S _{разв} , см ²	Частота, Гц
1	1 nnh	56,67	5,7	_	_	4,0	50
2	2 nnh	_	8,1	3,2	39,5	4,0	100
3	92 nnc	35,75	16,0	4,0	25,0	1,5	50
4	101 nnc	36,33	11,8	3,0	25,4	2,0	50

Данные РФА (№ 1, 2, табл. 8.9)

No	Zn					Zn	0		ZnO ₋₂			
обр.	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм	Mac. %	a, Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм	Mac. %	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм	Mac. %
Шихта (ЭВП)	2,664	4,946	≈200	18	3,249	5,205	≈90	82				
1	2,676	4,932	≈39	39	3,252	5,208	>200	5	3,225	5,186	3	56
2	2,676	4,927	≈10	34	3,250	5,208	>200	9	3,232	5,189	≈3	57

обр. № 1, что, естественно, объясняется более высокой температурой поверхности мишени у обр. № 2. Согласно данным РФА, во всех изученных образцах (табл. 8.10) нет посторонних примесей, которые могли бы возникнуть из-за диффузии материала кристаллизатора в осажденный НП, что говорит о низкой температуре осаждаемых НЧ, определяемой низкой температурой испарения НП Zn–ZnO (ЭВП) по сравнению с температурой испарения микронного порошка ZnO.

Из данных микроскопического анализа (рис. 8.8) обр. № 1 (см. табл. 8.10) следует, что при испарении в вакууме мишени из Zn–ZnO(нано) и осаждении НП на неохлаждаемый медный кристаллизатор получаются НС различной структуры и структуры неправильной геометрической формы размером от 20 до 300 нм и более. Крупные НС ZnO и Zn (рис. 8.8, *a*, *б*) состоят из кристаллитов с совершенной огранкой. Морфологический ряд ZnO (HC ZnO серого цвета) включает в себя гексагональные нанодиски, наноремни, столбчатые структуры и структуры и структуры и столбчатые структуры и структуры неправильной формы из ZnO, Zn и Zn–HC Zn (черного цвета) гексагональной формы и столбчатые структуры размером о 40–100 нм и более также присутствуют в HП. HC серо-черного цвета различных форм представляют собой недоокисленный оксид ZnO с различным содержанием Zn.

Отдельные частицы (рис. 8.9) представляют собой ядрооболочечные структуры Zn–ZnO. Следовательно, можно заключить, что крупные HC Zn и ZnO, образующиеся при испарении мишеней из HII Zn–ZnO(нано) отличаются большим морфологическим разнообразием, совершенством кристаллической структуры и существенным разбросом размеров.

Мелкодисперсная фаза ZnO, состоящая из кристаллитов с размером около 3 нм, представляет собой сильно агломериро-



Рис. 8.8. Нанодиски, наностержни, столбчатые структуры и структуры неправильной формы из ZnO и Zn (*a*), наноремень из ZnO, нанодиски гексагональной формы из ZnO и Zn, структуры неправильной формы из ZnO и Zn–ZnO (*б*)

Рис. 8.9. ВР ПЭМ-изображение ядрооболочечной структуры Zn–ZnO





Рис. 8.10. ВР ПЭМ-изображение мелкой нанофазы ZnO при различном увеличении

ванный НП, в состав которого входят ядрооболочечные структуры малого размера (рис. 8.10). ВР-ПЭМ-изображение [4, 5] мелкой нанофазы ZnO подтверждает наличие кристаллической структуры у частиц, образующих эту фазу.

Таким образом, можно сделать вывод, что при испарении НП Zn–ZnO(нано) содержащих в своем составе около 18 мас.% Zn, приводит к увеличению процентного содержания Zn в испаренном НП до 34–39 мас.% за счет дополнительного разложения ZnO, содержащегося в мишени, а сам порошок характеризуется большим разбросом образующихся HC по размерам и морфологии.

При испарении ИЭП НП получены НП Zn–ZnO с существенно большей удельной поверхностью и меньшим размером НЧ, что отрывает возможности для использования указанных порошков в качестве допирующих добавок в различных технических приложениях.

Получение НП чистого ZnO методом испарения электронным пучком в вакууме невозможно без введения в камеру испарения окислительной среды (кислорода).

Необходимо отметить, что в работе [6] карботермическим синтезом целенаправленно получали гексагональные HC ZnO (текстурированные Zn–ZnO-нанодискеты) (рис. 8.11) очень похожие на гексагональные HC, полученные нами (см. рис. 8.8–8.10). Полученные нанодискеты ZnO имели большой размер (толщина 100–200 нм, ширина – до 5 мкм), на дискетах растут нанопровода различной морфологии, т. е. отдельные HC правильной формы не получены. Авторы [6] специально отметили, что получение текстурированных нанодискет и ядрооболочечных Zn–ZnO HЧ отличается высокой воспроизводимостью и высоким выходом НП. Высокий выход порошка (4 г/ч) и хорошая воспроизводимость наблюдалась и в нашем случае.

Учитывая, что в карботермическом процессе испаряется смесь порошков ZnO и графита при температуре 1100 °C, давлении 20 мбар (2020 Па) в аргоновой атмосфере без напуска реакционного газа (кислорода), а температура подложки изменялась в интервале 400–600 °C, можно утверждать, что размер полученных нами нанодискет напрямую зависит от температуры кристаллизатора и температуры испарения наночастиц с поверхности мишени.





8.5. ИСПАРЕНИЕ МИШЕНЕЙ ИЗ Zn–ZnO (НАНО) И ZnO (XЧ) В ВОЗДУХЕ

Для изучения влияния окислительной атмосферы на конечный продукт был проведен ряд опытов по испарению порошков ZnO(нано) и Zn(XЧ) в воздушной атмосфере. Образцы № 1, 2 (табл. 8.11) испаряли в одинаковом режиме, но условия конденсации были разные. Порошок из обр. № 1, осажденный на неохлаждаемый медный кристаллизатор при $P_{воз} = 20$ Па, имел черный цвет и прореагировал с медной стенкой кристаллизатора. В составе полученного порошка, по данным РФА, обнаружена примесь меди в наноформе в большом количестве: Zn – 15% (OKP = 10 нм), ZnO – 4% (OKP > 200 нм), ZnO – 70% (OKP = 3 нм), Cu – 11% (OKP = 32 нм). После извлечения медного кристаллизатора обр. № 2 был испарен прямо на стенки камеры испарения из нержавеющей стали при более высоком $P_{возя} = 45$ Па.

Результаты испарения мишеней ZnO(нано) и ZnO(X4) в воздухе

№ обр.	№ кода	Состав мишени	Р _{возд} , Па	S _{уд} , м²/г	М _{исп} , г/ч	М _{сбора} , г/ч	кпд, %	S _{разв} , СМ ²	Частота, Гц
1 2 3	3 nnh 34 nnh 72 nnc	ZnO(XЧ) _''_ Zn—ZnO (нано)	20 45 20	40,06 22,52	3,4 2,3 18,4	0,2 4,2	8,7 22,8	4,0 4,0 1,5	50 50 100

Полученный порошок имел черный цвет, $S_{yg} = 40,06 \text{ м}^2/\text{г}$, состав образца, по данным РФА: Zn – 23% (OKP = 6 нм), ZnO = 12% (OKP > 200 нм), ZnO = 65% (OKP = 3,8 нм), со слабой линией примеси, вероятнее всего, железа.

Из этого следует, что при испарении в воздушной атмосфере мишеней, изготовленных из НП, полученного методом ЭВП, возможно получение НП Zn–ZnO с большой величиной удельной поверхностью (40 м²/г), содержание цинка в конечном продукте снижается почти в 2 раза, по сравнению с испарением в вакууме, незначительно уменьшается размер НС из Zn, на 10 % увеличивается количество мелкой нанофазы ZnO. С повышением давления кислорода и снижением температуры мишени (плотности мощности) за счет увеличения развертки пучка на порядок уменьшается производительность.

При испарении мишени Zn– ZnO (нано) при $P_{\text{возд}} = 20$ Па (обр. № 3, табл. 8.11) и конденсации на охлаждаемую азотом стенку кристаллизатора получается порошок черного цвета с удельной поверхностью 22,52 м²/г, покрытия на стенках кристаллизатора не образуется, сбор порошка большой (4,2 г/ч), как и при испарении в вакууме. Снижение УП связано с разогревом образующихся НЧ при реакции окисления в воздушной атмосфере. Образец из ZnO (нано), испаренный в аналогичных условиях в вакууме, где отсутствует разогрев от реакции окисления, имел площадь поверхности 35,75 м²/г (обр. № 3 из табл. 8.9).

На рис. 8.12 представлена мишень из НП Zn–ZnO (нано) после испарения в атмосфере воздуха. Розовый цвет верхней поверхности указывает на дефицит кислорода для окисления паров Zn при его испарении с открытой поверхности мишени, в случае испарения в чистом кислороде поверхность была белая. Зеленый цвет внутренней поверхности кратера также под-



Рис. 8.12. Внешний вид мишени из Zn–ZnO(нано), испаренной в воздушной атмосфере

Рис. 8.13. Зависимости массы испаренного материала из мишени Zn–ZnO(нано) и УП нанопорошков Zn–ZnO(нано) от концентрации кислорода в камере испарения при постоянном давлении газов 20 Па



Рис. 8.14. Зависимости массы испаренного материала из мишени ZnO(XЧ) и УП НП Zn-ZnO от концентрации кислорода в камере испарения при давлении газов 45-50 Па



тверждает диффузионный механизм миграции Zn к поверхности мишени.

В одинаковых условиях испарения при давлении окружающих газов (воздуха, кислорода) 20 Па количество испаряемого материала уменьшается с увеличением концентрации кислорода (кривая 1, рис. 8.13). Симбатно кривой 1 ведет себя и кривая 2, отвечающая зависимости УП. В тех же условиях испарения при давлении реакционных газов (воздуха, кислорода) 45–50 Па с увеличением концентрации кислорода в камере испарения также происходит снижение УП осажденных НП и массы испаряемого материала. В качестве примера на рис. 8.14 приведены результаты испарения мишени из ZnO(XЧ).

8.6. ИСПАРЕНИЕ СМЕСЕЙ ИЗ МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ (ZnO(X4) + Zn) В АРГОНЕ И ВАКУУМЕ

Учитывая, что испарение мишеней из Zn–ZnO (нано) не оправданно из-за высокой стоимости материала мишени, а испарение мишеней из недорогого материала – ZnO(XЧ) – характеризуется низкой производительностью, в целях изучения каталитического влияния паров металлического Zn, введенного в состав мишени из ZnO(XЧ), на производительность были проведены исследования по испарению механических смесей из порошков ZnO(XЧ) и микронного металлического порошка Zn марки ПЦВД (ТУ 1721-002-12288779-2006), производимого предприятием HIIII ВМП, г. Екатеринбург (рис. 8.15). Результаты испарения смесей из микронных порошков Zn и ZnO(XЧ) разного состава в вакууме и аргоне приведены в табл. 8.12. Из нее можно сделать следующие выводы.

1. С изменением концентрации Zn в составе мишени от 5 до 20 мас.% увеличиваются скорость испарения (кпд) и усиливается адгезия осаждаемого HII к кристаллизатору в условиях вакуума. При концентрации Zn > 5 мас.% увеличение производительности лимитируется сильной адгезией осаждаемых HY к материалу кристаллизатора. В указанном процессе определяющим фактором является именно каталитическое действие паров цинка на скорость испаряемого материала, что неоднократно подтверждалось в опытах по изучению испарения ZnO в присутствии паров цинка [3]. Оптимально испарение мишеней с содержанием Zn ≤ 1 мас.% при величине скорости испарения в вакууме ~14–15 г/ч.

Рис. 8.15. Зависимость количества испаряемого в вакууме материала мишеней из механических смесей (ZnO(XЧ) + Zn) от содержания порошка Zn

2. При испарении в атмосфере аргона (давление 20 Па) на расстоянии от среза магнитной линзы $L^+ = 8$ см адгезия НП к кристаллизатору уменьшается. Если уве-



личить площадь развертки до 3 см², то можно получить НП с большей УП при хорошей производительности за счет снижения плотности мощности пучка электронов на мишени.

Таблица 8.12

Результаты испарения смесей из Zn и ZnO(XЧ) в вакууме и аргоне

Состав мишени, ZnO (XЧ)/Zn	Код	<i>L</i> ⁺ , см	Р _{О2} , Па	Р _{Аг} , Па	S _{уд} , м²/г	<i>М</i> _{исп} , г/ч	М _{сбор} , г/ч	кпд, %	S _{разв} , см ²	Часто- та, Гц
80:20***	110 nnnc	8	3,8		Покрытие	7,06	2,0	28,3	1,5	50
95:5***	111 nnc	8	3,8			6,04	1,7	28,1	1,5	50
99:1***	105 nnc	8		20	10,54	11,5	3,6	31,3	1,5	100
					слабое					
					покрытие					
99:1	120 nnc	8		30	Покрытия	1,6	0,4	25,0	1,5	50
					не обра-					
					зуются					
99:1**	102 nnh	17	3,8		40,32	4,7	1,0	21,3	3,0	100
99:1**	107 nnh	17	3,8		21,66	4,4	0,8	18,2	2,0	100
99:1*	103 nnh	17		20	38,34	3,0	1,1	36,7	1,5	100
99:1*	104 nnh	17		30	37,22	0,9	0,3	33,3	1,5	100
99:1*	106 nnh	17		20	37,77	1,2	0,45	37,5	3,0	100
99:1*	112 nnh	17	3,8		32,69	1,7	0,6	35,3	3,0	100
					1					

Примечание. L⁺ – расстояние от мишени до среза магнитной линзы.

*Мишень под углом 45° без вращения, без охлаждения азотом.

**Мишень установлена горизонтально, без вращения, без охлаждения азотом.

***С вращением мишени, под углом 45°, с охлаждением азотом.

3. С удалением мишени на расстояние $L^+ = 17$ см и испарении в вакууме с разверткой $S_{\text{разв}} = 3$ см² получен НП с $S_{\text{уд}} = 40,32 \text{ м}^2/\text{г}$. Выход НП снизился почти в 3 раза по сравнению с испарением мишени на дистанции $L^+ = 8$ см. Уменьшение площади развертки пучка до $S_{\text{разв}} = 2 \text{ см}^2$ приводит к увеличению адгезии НП к кристаллизатору, поворот мишени на 45° к снижению количества испаряемого материала в 4,5 раза и уменьшению $S_{\text{уп}} = 32,69 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. При испарении в одинаковых условиях в атмосфере аргона (давление аргона 20 Па, $S_{\text{разв}} = 1,5 \text{ см}^2$, частота 100 Гц) и $L^+ = 17 \text{ см}$ выход порошка уменьшается почти в 4 раза, адгезия НП к кристаллизатору снижается, $S_{\text{уд}} = 38,34 \text{ м}^2/\text{г}$. С увеличением давления аргона до 30 Па выход НП уменьшается на порядок при сохранении величины УП на уровне $S_{\text{уд}} = 37,22 \text{ м}^2/\text{г}$.

5. Увеличение $L^+ = 3$ см² при давлении аргона 20 Па приводит к снижению выхода НП в 10 раз, однако УП достигает максимума в 37–38 м²/г.

Таким образом, определяющим фактором, влияющим на величину УП осажденного НП, является снижение плотности мощности пучка электронов на поверхности испаряемой мишени, которая зависит от площади развертки пучка по мишени. За счет удаления последней на предельное расстояние (определяется конструкцией установки) можно получать НП с максимальной площадью поверхности при малом выходе.

Оптимальным можно считать режим испарения при давлении аргона 20 Па, развертке 3 см², удалении мишени на 8 см, при котором получается НП с УП 35–40 м² и выход порошка составляет около 3 г/ч.

8.7. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОПОРОШКАХ ZnO-Zn И ZnO

Были изучены фазовые превращения в обр. № 92 (Zn–ZnO) и № 53 (ZnO), полученных испарением в вакууме при остаточном давлении 3,8 Па и в кислороде при давлении 50 Па соответственно.

На рис. 8.16, *а*, б приведены термограммы образца Zn–ZnO (обр. № 92, испарение в вакууме), нагретого до 1000 °C в атмосфере воздуха и аргона соответственно. На кривой *DSC* видно, что при температуре около 75 °C из образца испаряется вода.



Рис. 8.16. Термограммы *DSC* и *TG* обр. № 92 в воздушной атмосфере (*a*) и в аргоне (*б*)

Далее, при температуре ≈ 110 °C начинается окисление образца (реакция эндотермическая). Обе кривые (DSC и TG) одновременно указывают на процесс окисления. Прирост массы образца, начинающийся со 110 °C на кривой TG, подтверждает, что одновременно с плавлением наиболее мелких наночастиц идет их окисление. При достижении температуры 155 °C реакция окисления меняется на экзотермическую. Перегиб на кривой TG также отчетливо показывает, что процесс реакции окисления изменился на обратный именно при температуре 155 °C. При достижении температуры в 287 °С прирост массы образца прекратился, что свидетельствует о завершении реакции окисления, и далее происходит простой термический нагрев порошка чистого оксида ZnO. После нагрева до 1000 °С убыль массы образца при его полном окислении при 287 °С составила 2%, что связано с испарением остатков воды и летучих органических соединений с поверхности нанопорошка. Никаких фазовых превращений с образцом вплоть до температуры 1000 °С больше не происходило, что следует из кривой DSC.

Более интересная картина фазовых превращений нанопорошка ZnO–Zn наблюдалась при его нагревании в инертной среде аргона. Вначале, вплоть до температуры ~ 420 °C, идет постепенное испарение воды и летучих органических соединений с высокоразвитой поверхности образца, что видно из кривой *TG* (убыль массы относительно исходной массы НП ≈2,5%). При температуре около 290 °C на кривой *DSC* отчетливо виден небольшой эндотермический пик, который можно связать с началом плавления наноразмерного цинка и эвтектической составляющей в гетероструктурах ZnO/Zn размером менее 10 нм. Малая величина теплового эффекта указывает на относительно малое содержание наночастиц Zn и гетероструктур ZnO/Zn < 10 нм в составе нанопорошка.

Снижение температуры начала плавления указанных структур почти на 130 °С относительно температуры плавления массивного цинка ($T_{nn} = 419,6$ °С) указывает на влияние размерного эффекта на температуру плавления наночастиц размером менее 10 нм. Наночастицы Zn и эвтектика по границам гетероструктур ZnO/Zn большего размера (>10 нм) начинают плавиться при температуре 418 °С, что немного ниже температуры плавления массивного Zn ($T_{nn} = 419$ °C) и согласуется с температурой эвтектического превращения на равновесной диаграмме состояния Zn–O [8]. Энтальпия плавления наночастиц Zn и зернограничной эв-

тектики в гетеростуктурах ZnO–Zn > 10 нм составила 3,6 Дж/г. Поскольку, по данным РФА, содержание крупных частиц Zn с OKP = 39 нм в исходном образце составляет \approx 40 мас.%, с учетом известной массы исследуемого нанопорошка (23 мг) и энтальпии плавления Zn ((ΔH_{nn} (Zn) = 86,34 Дж/г)) рассчитанная величина теплового эффекта от плавления больших наночастиц Zn в образце должна составлять \approx 0,79 Дж/г.

Значительное расхождение рассчитанной величины энтальпии плавления крупных НЧ Zn от наблюдаемой в эксперименте (4,5 раза) можно связать с наноразмерным состоянием указанных НЧ и существенным вкладом в тепловой эффект от плавления эвтектической составляющей по границам гетероструктур ZnO/Zn. Далее, при температуре 600–610 °С происходит плавление НЧ чистого ZnO (по данным РФА, содержание НЧ ZnO с размером OKP = 3 нм составляет 57 мас.%) и остатков жидкотвердых гетероструктур ZnO/Zn по реакции 2ZnO (тв) = 2Zn(ж) + O₂ (г), которое сопровождается интенсивным уменьшением массы образца на кривой *TG* и большим эндотермическим эффектом на кривой *DSC*. Убыль массы на кривой *TG* вызвана интенсивным испарением цинка в результате указанной реакции вследствие высокого парциального давления цинка в данном температурном диапазоне.

Реакция плавления заканчивается при 880 °С, в результате образец теряет около 11,5 мас.%, что указывает на существенное испарение образующегося при плавлении ZnO жидкого Zn. Избыточный кислород, образующийся в течение реакции 2ZnO (тв) = $2Zn(ж) + O_2(r)$, снова вступает в реакцию окисления с жидким Zn, о чем свидетельствует небольшой прирост массы на кривой *TG*, заметный с температуры ~890 °С.

В реакции плавления принимают участие наноструктуры ZnO различного гранулометрического состава, поэтому вначале происходит плавление мелкой фракции ZnO с OKP = 3 нм, а затем начинается плавление крупных частиц ZnO с OKP > 200 нм, что видно по изломам на кривых *DSC* и *TG* при температуре \approx 723 °C.

Тепловой эффект от реакции плавления наноструктур ZnO различной дисперсности составил 236 Дж/г и превышает рассчитанную из энтальпии сублимации ZnO (энтальпия сублимации ZnO(тв) = ZnO(газ) равна 5,358 кДж/г [9]) величину теплового эффекта в 4,8 раза, что указывает на существенный запас энергии HЧ ZnO, связанный с их наноразмерным состоянием.

Таким образом, установлено что плавление НЧ ZnO со средним размером OKP = 3 нм начинается с температуры $\approx 600-610$ °C. Это почти на 1375 град ниже известной температуры плавления 1975 °С массивного ZnO при атмосферном давлении [10] и на 1400 град ниже температуры плавления массивного ZnO при давлении 52 атм, равной 2000 °С [11]. Температура плавления наноразмерного цинка с OKP = 10 нм также снижается с 419 °C для массивного образца до 290 °С. Окисление НП ZnO-Zn в воздушной атмосфере происходит в два этапа: сначала идет плавление наиболее мелких НЧ Zn и эвтектики гетероструктур ZnO/Zn, одновременно совмещенное с окислением образующейся жидкой фазы, а по достижении пороговой температуры (155 °C) эндотермический процесс плавления сменяется на мощную реакцию окисления жидкой фазы (по сути идет горение, что визуально наблюдали при нагревании НП в пламени зажигалки на титановой подложке). Наноразмерное состояние частиц Zn и чистого ZnO привело к существенному снижению соответствующих температур плавления по сравнению с массивным образцом.

На адсорбционных кривых газов образца из нанопорошка ZnO, полученного испарением мишени из микронного порошка ZnO(XЧ), присутствуют тепловые эффекты от испарения воды и углерода при 373 и 473 К соответственно. Увеличение массы образца, происходящее практически синхронно с пиком плавления ZnO (600–610 °C) на кривой *DSC*, подтверждает, что идет плавление наночастиц ZnO с образованием жидкого Zn, который тут же начинает окисляться кислородом из окружающей атмосферы и избыточным кислородом, образующимся в результате реакции плавления, что приводит к постоянному росту массы образца. При этом реакция плавления заканчивается при температуре около 875 °C, также почти совпадающей с температурой окончания реакции плавления (880 °C) образца ZnO–Zn на рис. 8.16, *б*.

Дальнейшее увеличение массы образца связано с окислением паров Zn, образующихся в результате постепенного разложения ZnO при его нагревании вплоть до 1000 °C. Окончательный прирост массы образца относительно исходной составил 6%. Начальное уменьшение массы образца за счет испарения адсорбированных на поверхности молекул воды и углерода составило 3,5% при его нагревании до температуры около 580 °C. Это говорит о том, что данный НП ZnO сохраняет свою термическую стабильность именно до температуры 580 °C.



Рис. 8.17. Термограммы DSC и TG обр. № 53 в воздушной атмосфере

По данным РФА, исследуемый НП однофазный и состоит из двух фракций чистого ZnO с OKP = 25 нм (46 мас.%) и с OKP = = 6 нм (54 мас.%). Таким образом, исходя из указанных размеров кристаллитов в составе НП чистого ZnO и происходящих с ним фазовых превращений (рис. 8.17) установлено, что наноразмерное состояние приводит к существенному понижению температуры плавления чистого ZnO (на 1375 °C) по сравнению с массивным материалом. Этот факт может быть использован при керамическом синтезе различных изделий ZnO при значительно более низких температурах, чем синтез из микронных порошков.

Низкая температура окисления нанопорошка ZnO–Zn (155 °C) позволяет проводить керамический синтез под давлением, совмещенным с процессом окисления, который для данных НП по сути является реакцией CBC, что позволит получить нанокерамику из ZnO с размером зерен, не превышающим нескольких десятков-сотен нм при температурах не выше 1000 °C.

В работе [12] показано, что размер нанокомпозитов $ZnO-Fe_2O_3$ (26 нм) при отжиге на воздухе до 400 °C остается практически неизменным и основная масса наночастиц в нанокомпозитах сохраняется в монокристаллическом состоянии. После отжига при 700 °C маленькие частицы имеют размер 50 нм, а самые большие не превышают 150 нм. При температуре отжига 900 °C средний размер зерен равен 120 нм и только при 1000 °C размер частиц находится в диапазоне 250 нм – 1,5 мкм.

8.8. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ZnO И ZnO-Zn

Среди физических свойств НЧ особое место занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между массивным (объемным) материалом и НМ. Известно [14], что намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия НЧ могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри ($T_{\rm C}$) или Нееля ($T_{\rm N}$), т. е. в температурах самопроизвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов у НЧ и соответствующих макроскопических фаз, достигают сотен градусов.

Среди факторов, определяющих магнитные свойства НЧ, следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию для структурно неоднородных частиц, взаимодействие частиц между собой и с окружающей матрицей [14].Уникальные магнитные свойства возникают у НЧ при размерах ядра 2–30 нм, что согласуется с теоретическими оценками наименьшего размера магнитного домена в большинстве магнитных материалов [14].

В частности, в последние годы широко изучаются так называемые разбавленные магнитные полупроводники (РМП), в которых с помощью магнитных допантов переходных металлов или ионов редкоземельных металлов создают ферромагнетизм [15]. Введение спина в полупроводник позволило создать новый класс материалов, так называемые материалы для спинтроники [16]. Существование РМП было предсказано теоретически на примере *p*-типа ZnO, допированного Mn [17]. Однако происхождение ферромагнетизма в системе ZnO–Mn до сих пор до конца не объяснено [18].

Обнаружение и исследование ферромагнетизма в полупроводниках, допированных немагнитными примесями, а также исследование собственного ферромагнетизма (так называемого d^0 -ферромагнетизма [19]) активно проводятся в последние годы с использованием различных оксидов и ПП-соединений. В работе [20] наблюдали ферромагнетизм при комнатной температуре (КФМ) в немагнитных тонких пленках HfO₂, TiO₂ и In₂O₃. КФМ с температурой Кюри выше 400 °С предсказан теоретически и подтвержден в экспериментах с ZnO–C-пленками, полученными лазерной абляцией [21].

Собственный КФМ у недопированного оксида ZnO изучен в ряде работ [22–26]. Авторы [22] с помощью метода электрон-позитронной аннигиляции показали, что дефекты HK ZnO напрямую связаны с собственным КФМ; при комнатной температуре HK ZnO демонстрируют парамагнитное поведение, но после введения кислородных дефектов образцы показывают КФМ; величина удельной намагниченности для HЧ размером 10–15 нм, отожженных при 550 °C, составила 1,3·10⁻³ Гс·см³/г.

В [23] наблюдали КФМ в НЧ немагнитных оксидов CeO₂, Al₂O₃, ZnO, In₂O₃ и SnO₂ и происхождение ферромагнетизма связали с наличием вакансий кислорода на поверхности этих НЧ. Авторы [23] утверждают, что КФМ является универсальной характеристикой НЧ металлических оксидов; величина удельной намагниченности для НЧ ZnO с размером 7–30 нм, отожженных в потоке кислорода, составила 5·10⁻⁴ Гс·см³/г.

В работе [24] КФМ наблюдали в тонких пленках ZnO, полученных лазерной абляцией. Намагниченность в очень тонких пленках (10–50 нм) намного выше, чем в толстых пленках (375 нм). Объемная намагниченность при 300 К составила 210 и 3 emu/cm³ (36,8 и 0,53 Гс·см³/г) соответственно, т. е. дефекты локализованы в основном на поверхности и (или) по границе между пленкой и субстратом.

Тонкие пленки недопированного ZnO, полученные лазерной абляцией в атмосфере N₂ при температуре подложки 570 и 655 °С [25], показали ясный ферромагнитный сигнал при комнатной температуре в пленке, полученной при 570 °C. Объемная намагниченность в указанных пленках порядка 1,3 и 0,3 emu/cm³ $(0,23 \text{ и } 0,053 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\Gamma)$. Происхождение КФМ в пленках ZnO авторы связывают с дефектами в ZnO за счет вакансий Zn. Интересные результаты получены авторами [26] при исследовании КФМ в нанопроводах ZnO микрометровой длины с диаметром 50 нм. Нанопровода Zn-ZnO (и тонкие пленки) были приготовлены методом электроосаждения нанопроводов Zn на темплаты из анодированного оксида алюминия с их дальнейшим окислением при температуре 25-500 °С и разным временем отжига в интервале 5-40 ч. КФМ наблюдался в пленках ZnO, отожженных в течение 10 ч при температуре 350 °C, намагниченность насыщения составила 1,3 Гс⋅см³/г, температура Кюри была 400 К. Нанопровода из Zn были диамагнитными и после их полного окисления в течение 40 ч нанопровода ZnO не показывали ферромагнитного поведения. КФМ в неполноокисленных нанопроводах Zn/ZnO объяснили образованием Zn-кластеров, внедренных в матрицу из ZnO.

В работе [26] методом импульсного лазерного осаждения получены слоистые нанокомпозиты Zn/ZnO (пленка Zn толщиной 5 нм на поверхности ZnO толщиной 100 нм). Свежеприготовленные слоистые композиты Zn/ZnO, осажденные при температуре выше 400 °C, показывали явное ферромагнитное поведение. По данным ПЭМ, в них присутствовали кластеры Zn, подобные кластерам Zn в недоокисленных нанопроводах Zn/ZnO, полученных элекроосаждением. После 10 ч отжига при 400 °C КФМ в композитах Zn/ZnO исчезал. Авторы [26] связали механизм КФМ в указанных структурах, полученных двумя разными методами, с внедрением нанокластеров Zn в матрицу ZnO через их взаимодействие между собой или с ZnO-матрицей, или за счет поверхностного эффекта взаимодействия Zn-кластеров и ZnO-матрицы.

Таким образом, изучение магнитных свойств у НП, полученных ИЭП, представляется весьма актуальной задачей. Нами обнаружено, что почти все НП на основе ZnO, полученные с помощью ИЭП, проявляют заметные магнитные свойства (НП притягиваются к магниту SmCo) [27]. Поэтому было проведено исследование магнитных свойств НП на основе ZnO, недопированных магнитными *d*-металлами, т. е. обнаружение собственного ферромагнетизма у указанных материалов. НП ZnO и Zn–ZnO получали на установке НАНОБИМ-2 из одного и того же материала мишени.

Материал мишени (ZnO(XЧ), см. п. 8.1) предварительно



1. п. 8.1) предварительно проверяли на весах Фарадея. Результаты показали наличие слабого ферромагнитного отклика (1,5·10⁻³ Гс·см³/г) у мишени из ZnO(XЧ), вызванного примесями (рис. 8.18). Чтобы исклю-

Рис. 8.18. Удельная намагниченность мишени ZnO(XЧ) и образцов Zn–ZnO, осажденных с помощью ИЭП на разные подложки в аргоне (№ 120) и вакууме (№ 102)

Таблица 8.13

Удельная намагниченность НП Zn–ZnO и ZnO, полученных ИЭП в сравнении с удельной намагниченностью НП, тонких пленок ZnO и нанопроводов Zn–ZnO, полученных разными методами

Метод получения	Состояние и состав образца	Удельная намагничен- ность σ, Гс·см ³ /г
Химический синтез из водных растворов [23]	Нанопорошок ZnO	1,3.10-3
Твердотельный синтез [22]	Наночастицы ZnO	5.10-4
Импульсная лазерная абляция [24]	Тонкие пленки ZnO	36,8-5,3.10-1
Импульсная лазерная абляция [25]	_''_	$2,3 \cdot 10^{-1} - 5,3 \cdot 10^{-2}$
Электроосаждение на темплат с последующим окислением [28]	Нанопровода Zn–ZnO (11 мас.% Zn)	0,0-8,0.10-1
Испарение ИЭП на подложку из нержавеющей стали в кислороде [27]	ΗΠ ZnO	2,3
Испарение ИЭП на подложку из нержавеющей стали в вакууме [27]	НП Zn–ZnO (40 мас.% Zn)	2,8.10-2
Испарение ИЭП на стальную подложку в аргоне [27]	НП Zn–ZnO	2,7.10-2
Испарение ИЭП на медную подложку в вакууме [27]	НП Zn–ZnO (40 мас.% Zn)	1,6.10-2

чить загрязнение материала HП Zn–ZnO магнитными примесями, проведено осаждение HП Zn–ZnO на медную подложку.

НП ZnO был получен испарением мишени из ZnO (XЧ) в атмосфере кислорода при давлении 50 Па; осаждение НП производилось на криогенную стенку кристаллизатора из нержавеющей стали (см. рис. 8.18).

В табл. 8.13 приведены результаты измерения удельной намагниченности НП ZnO и Zn–ZnO, полученных с помощью ИЭП, с литературными данными магнитных измерений в НП, тонких пленках и нанопроводах на основе ZnO, изготовленных разными методами [22–27].

Необходимо отметить, что в недавних работах А. Sundaresan [23, 28], одного из ведущих исследователей магнетизма в немагнитных материалах, утверждается, что ферромагнетизм – уни-

версальная черта наноразмерного состояния вещества, за которой стоят дефекты кристаллической решетки.

В обзоре [23] на примере собственных исследований комнатный ферромагнетизм обнаружен у НЧ немагнитных оксидов металлов (CeO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZnO, In₂O₃, SnO₂), НЧ-немагнитных нитридов и халькогенидов (GaN, CdS, CdSe), НЧ-сверхпроводников (YBCO, NbN), мультиферроика BaTiO₃, НЧ-металлов (Au, Pd, Pt), однако максимальная величина удельной намагниченности у названных материалов очень мала ($\approx 10^{-2}$ – 10^{-3} Гс·см³/г) в сравнении с намагниченностью НП ZnO и Zn–ZnO, изготовленных нами с помощью ИЭП [27], и намагниченностью тонких пленок ZnO и нанопроводов Zn–ZnO, полученных лазерной абляцией [24, 28].

Указанное расхождение можно объяснить тем, что методы лазерного и электронного испарения позволяют получать НЧ в существенно большем неравновесном состоянии и с большей дефектностью структуры, по сравнению с методами «мокрой» химии, применявшейся авторами [23]. Тем не менее полученные нами результаты подтверждают основную мысль авторов работы [23] о том, что за ферромагнетизм веществ в наноразмерном состоянии отвечают дефекты кристаллической структуры.

В результате исследований магнитных свойств наших НП ZnO и Zn–ZnO установлено, что в НП ZnO удельная намагниченность при комнатной температуре достигает 2–2,3 Гс·см³/г, а в НП Zn–ZnO установлено



наличие слабого КФМ.

Удельная намагниченность НП, полученных с помощью ИЭП, зависит от места сбора порошка. У порошка Zn–ZnO, осажденного на медную подложку, удельная намагниченность равна 1,6·10⁻² Гс·см³/г, а у порошка, осажденного на

Рис. 8.19.Удельная намагниченность НП ZnO, осажденного с помощью ИЭП на криогенный кристаллизатор из нержавеющей стали, при давлении кислорода 50 Па нержавеющую сталь, она составляет (2,2–2,8)10⁻² Гс·см³/г (рис. 8.19).

За относительно короткое время, прошедшее с момента опубликования нами данных [27], появилось более трех десятков экспериментальных и теоретических работ, подтверждающих наличие *d*⁰-ферромагнетизма в чистом оксиде ZnO. Однако ситуация с объяснением происхождения ферромагнитного состояния в чистом ZnO еще далека от разрешения [29]. При этом непрерывный рост публикаций, посвященных исследованию КФМ в разбавленных магнитных полупроводниках и оксидах, показывает, что интерес к этим исследованиям с годами растет.

Приведем наиболее интересные, на наш взляд, результаты из отдельных работ [30, 31], которые расширяют представление о происхождении магнитных свойств в нанопорошках на основе ZnO, исследованных в данной работе.

В [30] с помощью магнетронного распыления получены пленки Zn_x -ZnO_{1-x} переменного состава ($x = 0 \sim 1$). Ферромагнетизм наблюдается в пленках с содержанием Zn в диапазоне 0,04 $\leq x \leq 0,6$ с максимальной намагниченностью 3,34 emu/sm³ при x = 0,31 (рис. 8.20). Температура Кюри была выше 500 °C, а основными дефектами в ZnO –кислородные вакансии V₀ и природные точечные дефекты Zn_i.

Любопытно, что мы также наблюдали максимальную намагниченность в нанопорошках Zn–ZnO с концентрацией Zn, близкой к 30 мас.%. Пленки в [30] имели размер частиц около 12 нм и были изоляторами, а покрытие из наших нанопорошков, осажденных на стекло, наоборот, было токопроводящим, имело меньший размер частиц (около 5 нм) и становилось диэлектриком только после окисления Zn в результате отжига на воздухе. Несмотря на существенное различие исследованных объектов (пленки и нанопорошки) и методов получения, есть некоторая аналогия в магнитном поведении этих наноматериалов в зависимости от концентрации Zn.

В основательной работе C.N.R. Rao [31] провели комбинированное исследование магнитных и фотолюминесцентных

Рис. 8.20. Намагниченность пленок Zn_x – ZnO_{1-x} для концентрации цинка x = 0~1 при 300 К [30]



свойств наночастиц ZnO, ZrO₂ и MgO, отожженных при разных температурах и имеющих разные размеры. Установлено, что намагниченность и интенсивность люминесценции изменяются параллельно во всех исследованных материалах, с уменьшением намагниченности интенсивность люминесценции падает. Адсорбция этанола на поверхности наночастиц ZnO, ZrO₂ и MgO приводит к уменьшению намагниченности (это согласуется с нашими данными по уменьшению намагниченности наночастиц ZnS и ZnS–A1 [32] после их седиментации в изопропиловом спирте), а облучение ультрафиолетом приводит к росту намагниченности.

Очень важным достижением работы [31] можно считать попытку связать морфологию ZnO (наноцветы, нанопули, наночастицы и нанопленки толщиной 50 ± 20 нм) с магнитными и оптическими свойствами. Наноцветы, полученные химическим способом на водно-органической поверхности, имели самую сложную форму, а значит, и наиболее дефектную структуру поверхности, поэтому намагниченность наноцветов оказалась на 2 порядка выше, чем HЧ, приготовленных с использованием зольгель-метода (0,11 и $7\cdot10^{-3}$ emu/g, соответственно). Эти результаты согласуются с выводами работ [33, 34] о том, что намагниченность ZnO не зависит от размера HЧ, а все дело в границах зерен (ГЗ). Наночастицы экстремально малого размера, если они не содержат существенного количества ГЗ, не показывают значимого ферромагнетизма.

Ферромагнетизм наблюдается только тогда, когда площадь границ зерен в единице объема материала больше некоторой критической величины S_{tb} (величина S_{tb} для каждой конкретной системы своя, например для чистого ZnO $S_{th} = (2\pm 4)10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$, а в системах ZnO–Mn $\bar{S}_{th} = (7\pm3)10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3$, ZnO–Co $\bar{S}_{th} = 2 \cdot 10^6 \text{ M}^2/\text{M}^3$. Даже чистый ZnO может быть ферромагнитным при критически малом размере зерен с высокой величиной S_{th}, без каких-либо примесей магнитных атомов. Авторами [31, 33–36] сделано важное заявление, что присутствие атомов Со (Mn) не является необходимым условием, для появления ферромагнитных свойств у ZnO. По сути это означает, что при контролируемом создании ядро-оболочечных наночастиц, независимо от их природы, в случае выполнения критерия по Sth для ГЗ возможно получение ферромагнитного состояния в зернах любого размера, даже микрометровых. Это подтверждается, в частности, результатами работ [37, 38], где при ручном размололе микронного порошка

260

CeO₂ в фарфоровой ступке в материале возникал ферромагнетизм, а если оболочка к тому же будет аморфной, то вероятность проявления ферромагнитных свойств еще больше.

В работе Т.Л. Макаровой [39] показано, что магнитные свойства материалов можно очень сильно изменять механическим воздействием (высокое давление, растирание, размалывание генерируют радикалы и вызывают равномерное перераспределение магнитных кластеров железа) без изменения элементного состава. Приготовленные особым образом ультрадисперсные порошки угля, стекла, алюминия, травы, торфа начинали притягиваться к магниту [39], а вот специальные добавки железа к активированному углю никак не сказывались на его магнитных свойствах до концентрации железа, равной 6–8%.

Несмотря на то что введенная авторами [33] критическая величина S_{th} эмпирическая, накопленный на данное время экспериментальный материал по ферромагнитным свойствам в ряду систем ZnO–TM, где TM – переходной металл, позволяет в рамках данного подхода успешно объяснить наблюдаемый ферромагнетизм в указанных системах. В работе [34] показано, что полная растворимость примеси в поликристалле возрастает с уменьшением размера зерен, потому что примесь растворяется не только в объеме кристаллитов, но и на ГЗ.

Этот эффект особенно велик, если адсорбционные слои (или зернограничные фазы) многослойные. Так, растворимость марганца в нанокристаллических пленках (размер зерен ~20 нм) более чем втрое превышает растворимость марганца в монокристаллах ZnO. Тонкие пленки нанокристаллического оксида цинка, легированного марганцем в интервале концентраций от 0,1 до 47 ат.%, обладали ферромагнитными свойствами, поскольку удельная площадь ГЗ в них выше критической. Содержание магнитных примесей Fe, Ni, Co в пленках не превышало 10⁻³ ат.%.

В работе Б.Б. Страумала [33] на основе критического анализа литературных данных показано, что чистые и допированные монокристаллы ZnO, а также порошки, полученные с использованием традиционных методов синтеза (размер частиц ~10 мкм), обычно всегда диамагнетики или парамагнетики. И наоборот, материалы, полученные путем импульсного лазерного осаждения показывают ферромагнитные свойства во многих случаях, хотя ZnO, синтезируемые методами мокрой химии или химическим паровым осаждением HM, имеют промежуточные свойства как парамагнетиков, так и ферромагнетиков [38]. Это мнение согласуется с нашим представлением об образовании большего количества структурных дефектов в НМ, полученных с использованием именно высокоэнергетических методов воздействия на вещество (импульсное лазерное, электронное и ионное испарение, магнетронное распыление). Другими словами, когда образование НЧ происходит при очень высоких температурах в сильнонеравновесных условиях, что и приводит к получению высокодефектных НМ, от которых во многом зависят их необычные физико-химические свойства.

Безусловно, необходимо учитывать и термодинамический аспект кристаллизации НЧ в зависимости от типа и температуры подложки, на которую производится осаждение, свойств окружающей атмосферы и главное – температуры самих НЧ, перед их осаждением.

Учитывая бесконечное разнообразие всевозможных наноструктур [40], получаемых с использованием различных методов, в частности у ZnO [42], создание универсальной модели связи между морфологией и свойствами наноматериалов не представляется возможным, за исключением частных случаев.

8.9. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ZnO-Zn-Fe

НП ZnO–Zn–Fe и ZnO–Zn были получены с помощью ИЭП [43] в вакууме (4 Па), а НП чистого ZnO – при давлении кислорода 20 и 45 Па. Осаждение порошков ZnO–Zn–Fe и ZnO–Zn проводили на стеклянные подложки, а порошки ZnO осаждали на кристаллизатор или на стенки камеры испарения из нержавеющей стали (табл. 8.14).

Мишени изготавливали из механических смесей микронных порошков ZnO и Fe₂O₃, отожженных при 1000 °C на воздухе в течение часа. Концентрация Fe₂O₃ изменялась в пределах 1–5 мас.%. Использовался следующий режим работы установки НАНОБИМ-2: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток пучка 0,4 А, длительность импульса 100 мкс, частота импульсов 100 Гц, развертка пучка на мишени 2,5 см², время испарения 30 мин. Скорость испарения мишеней в зависимости от состава мишени изменялась немонотонно от 3,2 до 10,2 г/ч, сбор НП не превышал 1,2 г/ч. Все порошки ZnO–Zn–Fe и ZnO–Zn имели черный цвет, порошок ZnO был белого цвета. При нагревании на воздухе НП ZnO–Zn–Fe меняли цвет на бело-серый за счет окисления HЧ Zn.

Удельная поверхность и концентрация железа ($x_{\rm Fe}$) в НП

№ обр.	Состав мишени (давление O ₂)	$S_{\rm БЭТ},{\rm m}^2/{\rm f}$	<i>x</i> _{Fe} , мас.% (ICP)
1	ZnO-1 мас.% Fe ₂ O ₃	44,87	0,128±0,010
2	ZnO-3 мас.% Fe ₂ O ₃	5,23	0,614±0,025
3	ZnO-5 мас.% Fe ₂ O ₃	13,66	0,569±0,023
4	ZnO (20 Па)	12,5	-
5	ZnO–Zn (4 Па)	17	-
6	ZnO (45 Па)	24,5	-

Результаты ICP и $S_{\text{БЭТ}}$ анализов порошков ZnO, ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe приведены в табл. 8.14. Обр. № 2–4 образовали покрытия на стеклянных подложках, что привело к снижению их $S_{\text{БЭТ}}$.

Неидентифицируемая фаза отмечена символом *.

Состав НП значительно отличается от состава мишеней: x_{Fe} в НП ниже, чем в мишенях, что связано с различием в парциальных давлениях оксидов ZnO и Fe₂O₃. Максимум $x_{\text{Fe}} = 0,614$ мас.% достигнут при скорости испарения 10,2 г/ч, что подтверждает влияние скорости испарения, зависящей от плотности и фазового состава мишеней, на состав образующихся НП.

На рис. 8.21, *а* приведена дифрактограмма НП ZnO, полученного в кислородной атмосфере при 20 Па. Образец по большей части однофазный, состоит из зерен с относительно малыми областями когерентного рассеяния (ОКР = 14,2 нм). Образец НП предварительно седиментировали в этиловом спирте для удаления крупных осколков мишени, поэтому характерное для электронного испарения бимодальное распределение по фракциям фазы ZnO на крупнокристаллическую и мелкокристаллическую в образце отсутствует.

Содержание фазы ZnO в образце не менее 95 мас.%. Параметры дифракционных пиков, отвечающих гексагональной вюрцитной структуре ZnO, приведены в табл. 8.15. Пики от фазы в районе 28, 3 и 44,5 град идентифицировать не удалось. Наиболее вероятно, что эти пики вызваны загрязнением образца в результате обратной диффузии элементов подложки из нержавеющей стали при осаждении HЧ. Эти выводы подтверждает наличие пиков в указанных углах (рис. 8.21, б) на дифрактограммах образцов оксида ZnO, полученных измельчением в шаровой мельнице [44]. Этот метод измельчения, как известно, приводит к загрязнению элементами из мелющих шаров и контейнера.



Рис. 8.21. Дифрактограммы образцов ZnO, полученных шаровым измельчением [44] (*a*, *б*) и НП ZnO, испаренных при давлении кислорода в 20 и 50 Па соответственно (*в*, *г*)

Таблица 8.15

Параметры НП ZnO по данным РФА

hkl	100	002	101	102	110	103	200	112	201
θ, град	31,703	34,244	36,111	47,407	56,503	62,696	66,320	67,822	68,982
<i>a</i> , <i>b</i> , Å		3,2535±8			<i>c</i> , Å			5,2252±30)
Полуширина, град	0,69	0,64	0,81	1,13	0,72	1,09	0,74	0,86	0,78
ОКР, нм	15,4	16,9	12,9	9,3	16,1	10,4	16,6	14,0	15,8
Средний размер ОКР, нм				1	4,2±1,3*	k			

*Погрешность статистическая указана для доверительной вероятности *p* = 0,95.

К сожалению, авторы [44] не указали, из какого материала изготовлены шары и контейнер шаровой мельницы, скорее всего из нержавеющей стали, входящей в комплект мельницы, так как из анализа большого числа дифрактограмм ZnO, известных нам из литературы, только в [44] обнаружены пики в углах 28,3 и 44,5 град. В дальнейшей работе авторы [44] при измельчении ZnO использовали агатовые шары и на дифрактограммах ZnO [45] пики в указанных углах отсутствовали.

На дифрактограмме НП ZnO (50 Па) при угле 28,3 град (рис. 8.21, *в*) также есть пик на уровне шумов, что указывает на

Таблица 8.16

Параметры ККФ ZnO по данным РФА

Образец	hkl	100	002	101	102	110	103	112	201
ZnO–Zn–Fe	20, deg.	31,72	34,38	36,18	47,54	56,56	62,84	67,82	68,94
	Параметры	C	<i>u</i> = 3,25	547±12			c = 5,2	208±3	
	решетки								
ZnO–Zn			a = 3,2	54±12			<i>c</i> = 5,	21±3	
ZnO (20 Па)			_	-			-	-	
ZnO (50 Па)			a = 3,2	54±12			<i>c</i> = 5,	21±3	
Эталон	PDF-2		<i>a</i> =3	,25			c = 4	5,21	
	00-001-1136								

Параметры МКФ в НП на основе ZnO

Образец ZnO–Zn–Fe	ZnO	(MKΦ)	Zn							
hkl	110	103	101	102						
20, град	56,80	62,78	42,95	55,00						
Полуширина, град	3,0	4,1	1,95	3,3						
ОКР, нм	3,4	2,6	5,1	3,1						
Средний размер ОКР, нм			3,0	4,1						
	Параметры решетки									
Образец (давление)	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å						
ZnO–Zn–Fe	3,239±4	5,221±9	2,711±8	4,7±6						
ZnO–Zn	3,244	5,246	2,673	5,1						
ZnO(20 Па)	3,2535±8	5,2252±30	_	_						
ZnO (50 Па)	3,245	5,223	_	_						
ZnO-мишень	3,25	5,209	-	_						
PDF-2 00-001-1136	3,25	5,21	2,6649	4,9468						

незначительное загрязнение образца элементами из нержавеющей стали. Малая величина пика при 28,3 град связана с уменьшением обратной диффузии вследствие снижения температуры частиц перед осаждением на стенке камеры испарения из-за увеличения длины пролета.

Отметим, что осажденные в одном эксперименте на стеклянную и металлическую подложки НП ZnO притягивались к постоянному магниту, однако магнитные свойства у порошка, собранного с металлической подложки, были выражены значительно

Таблица 8.18

Размер ОКР и содержание фаз в НП

	ZnO (KKΦ)	ZnO (MKΦ)	Zn		
Образец (давление)	Содержа- ние, мас.%	ОКР, нм	Содержа- ние, мас.%	ОКР, нм	Содержа- ние, мас.%	ОКР, нм	
$x_{\rm Fe} = 0,614$	17	>200	59	≈3	24	4,1	
$x_{\rm Fe} = 0$	10,8	≈55	66,7	≈4	22,5	≈3	
$x_{\text{Fe}} = 0; x_{\text{Zn}} = 0 (20 \Pi\text{a})$	-	-	>95	14,2±1,3	-	-	
$x_{\rm Fe} = 0; x_{\rm Zn} = 0 (50 \ \Pi a)$	17	≈100	83	≈8,3	-	—	



Рис. 8.22. Дифрактограмма обр. № 2 из табл. 8.14

сильнее. Это подтверждает возможность допирования НП при их осаждении элементами, входящими в материал подложки, в результате обратной диффузии [46].

По данным РФА, параметр решетки *с* НП ZnO (20 Па) существенно больше равновесного ($c = 5.2252\pm30$ Å против 5,21 Å из базы данных PDF-2). Размытые широкие пики на дифрактограмме

(см. рис. 8.21, *a*) указывают на присутствие аморфной компоненты в образце, что подтвердили расчеты кристалличности, проведенные по программе РФА Cristallinity. По ним кристалличность образца составила 67,73%, т. е. около 22% от объема образца приходится на аморфную составляющую.

Рис. 8.23. Кривые намагничивания мишени из ZnO и HП ZnO–Zn–Fe с содержанием Fe = = 0,128, 0,569, 0,614 мас.% (указан состав испаряемой мишени)



Смещение отдельных дифракционных пиков в сторону малых углов (см. табл. 8.15) относительно равновесного положения указывает на значительное растяжение решетки ZnO, что можно объяснить увеличением числа оксидных вакансий в результате неравновесной кристаллизации частиц на холодной подложке при дефиците кислорода (20 Па). Любопытно, что параметр решетки *а* практически не изменился относительно равновесного.

По данным РФА (рис. 8.23), в образце ZnO–Zn–Fe ($x_{Fe} = 0,614$ мас.%) обнаружены три кристаллические фазы: ККФ и МКФ ZnO и фаза Zn. Параметры дифракционных пиков и элементарных ячеек для обеих фаз ZnO и Zn приведены в табл. 8.16 и 8.17. Размеры ОКР и содержание фаз указаны в табл. 8.18. ОКР ККФ ZnO > 200 нм и параметры решетки в пределах экспериментальной погрешности совпадают с равновесными значениями (см. табл. 8.16), что позволяет с большой вероятностью отнести данную фракцию к осколкам мишени. Отметим, что у недопированных образцов ZnO (50 Па) и ZnO–Zn параметры *a* и *c* решетки ККФ также совпадают с равновесными, и, значит, их можно отнести к осколкам мишени (это подтверждает отсутствие ККФ в седиментированном НП ZnO (20 Па)).

Параметр с решеток МК Φ в образцах ZnO (50 Па) и ZnO–Zn выше равновесного, что указывает на значительное растяжение кристаллических решеток образцов из-за неизбежного образования кислородных вакансий в НП при испарении в дефиците кислорода.

Испарение в вакууме (4Па) мишени из чистого ZnO вызывает разложение ZnO на высоких температурах и в конечном продукте появляются НЧ металлического Zn (3 нм), при этом параметры *с* и *а* у решетки МКФ ZnO значительно сильнее отклоняются от равновесных значений, по сравнению с параметром *с* у НП ZnO, испаренном в кислороде атмосферы. Очевидно, что количество кислородных вакансий в НП ZnO–Zn должно быть выше, чем у образцов, испаренных в кислороде, в результате удаления большей доли атомов Zn из решетки ZnO, которые пошли на образование наночастиц Zn. Вследствие разложения ZnO средний размер ОКР МКФ ZnO (≈4 нм) в НП ZnO–Zn снизился в 2–3 раза, по сравнению с ОКР НП ZnO, испаренных в кислороде.

Введение допанта в ZnO отразилось на размере частиц и кристаллической структуре HII ZnO–Zn–Fe, относительная интенсивность дифракционных пиков снижается. На сильную деформацию решетки MKФ ZnO в присутствии атомов Fe указывает значительное уширение дифракционных пиков на рис. 8.24, при этом большая часть их смещена в сторону малых углов относительно равновесных. Средний размер кристаллитов после допирования железом уменьшился с 14,2 до 3 нм, что зафиксировано на почти 4-кратном увеличении полуширины пиков в направлениях (101) и (103), по сравнению с недопированным образцом 0,81/3,0 1,09/4,1 соответственно (см. табл. 8.15, 8.17).

Уменьшение размеров частиц при повышении концентрации допанта хорошо согласуется с результатами [47], где средний размер кристаллитов ZnO–Fe составлял 23, 23, 20, 18 нм при содержании железа в 5, 9, 16, 21 ат.% соответственно. В работе [47] показано, что параметр решетки *с* даже при высоком уровне допирования (21 ат.% Fe) изменяется незначительно с 5,217 до 5,224 Å, что объяснили небольшим отличием ионных радиусов Zn²⁺ (0,74 Å) и Fe²⁺ (0,77 Å) в тетрагональной координации.

Однако в нашем случае параметры *c* решетки чистого НП ZnO (5,2252 Å) и МКФ допированного ZnO (5,221±9 Å) при малом уровне допирования (0,614 мас.% Fe) практически совпадают между собой и параметром *c* образца с высоким содержанием Fe = 21 ат.% [47]. Следовательно, при испарении ИЭП на величину параметра *c* больше влияют структурные дефекты (например кислородные вакансии), чем допирование.

В нашем случае допирование при значительно меньших концентрациях, чем в [47], сильнее влияет на размер нанокристаллов мелкой фракции ZnO (уменьшение с 14 до 4 нм) и практически не влияет на параметр *c*. Вместе с тем допирование повлияло на параметр *a* МКФ ZnO, который меньше равновесного (и ККФ) и меньше, чем параметр *a* у НП чистого ZnO. Это не совпадает с тенденцией увеличения параметров *a* и *c* в НП ZnO–Fe с повышением концентрации Fe с 5 до 31 ат.%, установленной в работе [47]. Указанное расхождение можно объяснить отличием в фазовом составе наших НП, где, помимо фаз ZnO, присутствуют Zn и аморфная компонента, влияние которых на параметры кристаллической решетки ZnO учесть достаточно сложно.

Отметим, что в ряде работ [48–50] параметр *с* решетки твердого раствора ZnO–Fe с увеличением концентрации Fe, наоборот, уменьшался, что связывали с замещением ионов Zn²⁺ (0,74 Å) в узлах решетки ZnO ионами Fe³⁺, имеющими меньший ионный радиус (0,67 Å). В нашем случае и в [47], наблюдалась обратная картина – решетка расширялась за счет замещения ионов Zn²⁺ ионами Fe²⁺ (0,77 Å) большего размера. Очевидно, что различие структурных параметров при допировании ZnO железом в работах во многом зависит от метода и условий получения HП, на что указывали авторы [47].

Решетка НЧ Zn также сильно деформирована и значительное отклонение параметра $a = 2,711\pm 8$ Å в большую сторону от равновесного (a = 2,6949) может быть вызвано как размерным фактором (средний размер OKP Zn = 4,1 нм), так и дефектами самих HЧ Zn.

РФА-анализ НП ZnO–Zn–Fe показал отсутствие возможных вторичных фаз железа (оксидов, шпинели, полиморфных фаз железа и сплавов Fe–Zn), которые могли образоваться в неравновесных условиях при испарении импульсным электронным пучком. Однако, учитывая значимую экспериментальную погрешность метода РФА, оценим возможность образования вторичных фаз в нашем случае.

Из диаграммы состояния системы Fe–O–Zn [51] известно, что равновесная растворимость фазы FeO в ZnO при температуре 1200 °C составляет 20 мас.%, а растворимость фазы Fe₂O₃ – 37 мас.% при температуре эвтектической реакции. Растворимость обеих оксидных фаз в решетке ZnO подтверждена в большом числе работ [51, 52], где в твердых растворах Zn_{1-x}Fe_xO одновременно обнаруживали ионы Fe²⁺ и Fe³⁺. В работе [27] граница растворимости Fe в нанокристаллических частицах ZnO установлена при 21 ат.% Fe и только при допировании 31 ат.% Fe происходило образование фазы γ -Fe₂O₃.

Из известных нам работ по системе ZnO–Fe минимальная граница растворимости Fe в ZnO установлена при $x_{Fe} = 0,7$ мол.% в [53], но в ней использовали короткий низкотемпературный синтез при 1000 °C, что явно недостаточно для полной гомогенизации образца. В нашем случае растворению железа способствует высокая температура паров, образующихся в зоне испарения мишени, поэтому с большой вероятностью можно полагать, что в образце ZnO–Zn–Fe ($x_{Fe} = 0,614$ мас.%) все железо пошло на образование твердого раствора Zn_{1-x}Fe_xO_δ с нарушенной стехиометрией в результате растяжения решетки при замещении ионов Zn²⁺ ионами Fe²⁺, что вносит дополнительный вклад в образование структурных дефектов. Аморфная компонента также увеличивает дефектность образцов, однако количественная оценка вклада от нее затруднена.

Магнитные характеристики НП ZnO–Zn–Fe приведены на рис. 8.23. Зависимость магнитного момента на атом Fe ($\mu_{\rm B}/{\rm Fe}$)

от x_{Fe} в НП ZnO–Zn–Fe нелинейная, а максимальный момент (0,272 μ_{B} /Fe) обнаружен в НП с промежуточной концентрацией $x_{\text{Fe}} = 0,569$ мас.%, что указывает на отсутствие прямой корреляции между намагниченностью и концентрацией ионов железа в порошках.

Увеличение x_{Fe} в НП с 0,569 до 0,614 мас.% приводит к снижению магнитного отклика. Это показывает, что намагниченность НП не связана с образованием вторичных фаз, типа кластеров Fe, Fe₃O₄ или γ -Fe₂O₃. Если бы чистое Fe или его оксиды были ответственны за ферромагнитное поведение НП, то увеличение концентрации Fe в образцах приводило бы к увеличению объемной доли этих фаз в образцах и связанного с ними магнитного отклика.

Кривые намагничивания образцов с $x_{\text{Fe}} = 0,569$ и 0,614 мас.% не достигают насыщения в магнитном поле до 12 кЭ, что указывает на усиление парамагнитного вклада в намагниченность. Усиление антиферромагнитного взаимодействия между соседними Fe–Fe-ионами подавляет ферромагнетизм при высоких концентрациях Fe. Подобное поведение прослеживалось в HЧ ZnO–Fe в [54], где с ростом x_{Fe} до 20 ат.% происходило нарастание парамагнитного вклада.

Отметим, что намагниченность НЧ в [54] при сопоставимых размерах частиц на порядок меньше, чем у наших НП, что можно объяснить меньшим количеством дефектов, образующихся при использовании химического метода.

Известно [55], что для создания эффективного обменного взаимодействия между магнитными ионами в РМП требуется достаточно высокая концентрация допанта (обычно единицы процента), за редким исключением [53, 56]. В наших НП концентрация допанта существенно ниже пороговой, следовательно, механизм наблюдаемого ферромагнетизма определяется не короткодействующим обменным взаимодействием между магнитными ионами допанта, маловероятным из-за больших расстояний между ионами, а в большей степени связан с дефектами различного типа в НП, образующихся в результате неравновесной кристаллизации НП с высокой температурой на холодной подложке.

Вопрос о происхождении ферромагнетизма в гетерофазных НП ZnO–Zn–Fe дополнительно осложняется наличием аморфной компоненты в НП, установленной из РФА. Также возможно влияние размерного фактора на намагниченность от МКФ ZnO и Zn.

Результаты РФА для НП из мишени F2O3

Образен	Кубическая FeO (S.G: Fm-3m)		Кубичеси (S.G: <i>I</i>	кая Fe ₃ O ₄ Fm-3m)	Ромбоэдрическая α-Fe ₂ O ₃ (S.G: <i>R</i> -3 <i>c</i>)		
Oopasei	Содержа- ние, мас.%	ОКР, нм	Содержа- ние, мас.%	ОКР, нм	Содержание, мас.%	ОКР, нм	
Fe ₂ O ₃ Параметры решетки, нм	$61 \\ a = 0,4$	43 300 (2)	$27 \\ a = 0,8$	48 401 (3)	12- a = 0.5 c = 1,3	150 (50)– 038 (3), 376 (1)	

В силу сложности точного определения фазового состава НП в системе ZnO– F_2O_3 в области составов с большим содержанием ZnO, нами проведено испарение второго компонента системы – оксида F_2O_3 , чтобы установить, какие высокотемпературные фазы образуются при испарении. Испарение проводили в аргоне (10 Па) с сохранением остальных параметров эксперимента. В результате получен многофазный НП с $S_{\rm БЭT} = 71 \text{ м}^2/\text{г}$ при скорости испарения 1,5 г/ч.

По данным РФА, кристаллическая составляющая НП содержала три кристаллические фазы (табл. 8.19) и аморфную компоненту в количестве $\approx 30\%$ объема.

Фазу α -Fe₂O₃ в многофазном НП можно отнести к осколкам мишени, на что указывают близость параметров решетки фазы к табличным значениям, ее малое содержание и визуальное наблюдение осколков мишени на стеклянной подложке.

Намагниченность насыщения (M_s) многофазного НП в магнитном поле до 12 кЭ составила около 16 emu/g.Расчетный вклад в намагниченность от фазы Fe₃O₄ с учетом процентного содержания Fe₃O₄ в кристаллической составляющей (РФА) и допущении, что объемный процент аморфной компоненты совпадает с ее массовым содержанием, составляет 17–19 emu/g и почти равен измеренной величине. Однако эта оценка приближенная, так как не учитывалась железо в аморфной составляющей НП.

Таким образом, при испарении Fe_3O_4 образовались только две фазы – Fe_3O_4 и FeO (α - Fe_2O_3 – осколки мишени). Шпинельной фазы и полиморфных фаз Fe в системе ZnO– Fe_2O_3 не обнаружено. Отсутствие вторичных магнитных фаз в HII ZnO–Zn–Fe позволяет утверждать, что ферромагнетизм в HII связан с их внутренним состоянием.

8.10. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ZnO и Zn-ZnO

При проведении исследований люминесцентных свойств порошков использовали образцы шихты и НП, условия получения и некоторые характеристики которых приведены в табл. 8.20.

Рентгенолюминесцентные свойства образцов измеряли на рентгеновском аппарате УРС-55А (40 кВ, 10 мА), *T* = 295 К. Для регистрации РЛ использовали монохроматор МДР-23 и ФЭУ-106. Спектры РЛ исходных порошков (№ 1–3, табл. 8.18) представлены на рис. 8.24. В обр. № 3 (шихта из ZnO (XЧ)) наблюдается свечение связанных экситонов (388 нм) и свечение дефектов или примесей, формирующее широкую полосу с максимумом 518 нм.

Таблица 8.20

Условия получения и характеристики исследованных порошков ZnO и Zn–ZnO

Код	Материал мишени	Атмосфера	Материал кристаллизатора (допирование)	<i>Р</i> , Па	Цвет	БЭТ, м²/г
87 nnc	Zn–ZnОнано	Кислород	Нерж. сталь	16	Черный	
72 nnc	Zn–ZnОнано	Воздух	_''_	20	_''_	22,52
89 nnc	Zn–ZnОнано	Кислород	_''_	35	Серый	
92 nnc	Zn–ZnОнано	Вакуум	_''_	3,8	Черный	35,75
95 nnc	ZnOнано	Кислород/	_''_	20	Черно-	
		аргон			коричневый	
1	Zn–ZnO(нано) –				Серый	
	шихта № 1					
2	ZnO mix (Zn–ZnO				Белый	
	(нано)/ZnO					
	(XY) = 1:1) -					
	шихта № 2					
3	ZnO (XY) –				_''_	
	шихта № 3					
49	ZnO(XY)	Кислород	Нерж. сталь		_''_	
80 nnc	ZnO mix	_''_	_''_		Черный	
85 nnh	Zn	_''_	_''_		_''_	
102 nnc	Zn–ZnОнано	_''_	Медный диск		_''_	
103 nnc	Zn–ZnОнано		_''_		Коричневый	



Рис. 8.24. Спектры рентгенолюминесценции исходных порошков ZnO (обр. № 1–3, табл. 8.20). Разрешение 2,2 нм



Рис. 8.25. Спектры рентгенолюминесценции НП ZnO (№ 49 и № 103, табл. 8.20). Разрешение 2,2 нм



Рис. 8.26. Спектр рентгенолюминесценции НП ZnO (№ 89, табл. 8.20)

При переходе к механической смеси из исходных порошков (ZnO(нано)/ZnO(XЧ) – 1:1 – шихта) свечение уменьшается пропорционально изменению массы ZnO(XЧ) в образце, а при переходе к НП выход свечения резко падает, исчезают указанные полосы, но появляются малоинтенсивные узкие линии в коротковолновой области при 355, 335, 312 нм. Эти свечения, по всей вероятности, лежат выше энергии межзонных переходов E_g , которая хорошо известна из литературных данных для монокристаллов.

Таким образом, выход РЛ исследованных НП очень мал (всего в 1,5–2 раза выше фона), порошки серо-черного цвета, поэтому и применимость люминесцентного метода весьма ограниченна. Возможно, что узкие линии в спектре РЛ НП соответствуют свечению газа (воздуха), адсорбированного развитой поверхностью образцов. Интенсивность свечения шихты из порошка Zn–ZnO (обр. № 1, табл. 8.20), полученного методом ЭВП, в 7 раз выше светимости НП (обр. № 103, 89, 49), полученных ИЭП, изза большего размера НЧ в обр. № 1.

ИКЛ возбуждалась и исследовалась на установке КЛАВИ [57]. Перед исследованием образцы не подвергались специальной обработке и облучались в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2нс при плотности тока 150 А/см² и средней энергии электронов $E_0 = 180$ кэВ. Интегральный по времени свечения спектр

$$I(\mathbf{v}) = \int_{0}^{T_{e}} I(\mathbf{v}, t) dt \approx \tau \cdot I(\mathbf{v}),$$

где I(v, t) – распределение интенсивности в полосе излучения по частотам v в текущий момент времени t; $T_e = 50$ мс – экспозиция, в диапазоне 350–850 нм регистрировался многоканальным фотоприемником в одном кадре. Спектральная информация усреднялась по 64 кадрам (импульсам). Исследовались пробы порошков естественной плотности (они не уплотнялись), но обеспечивалось постоянство площади люминесцирующей поверхности.

Разброс интенсивности люминесценции разных проб одного и того же порошка не превышал 20%. Представленные на последующих рисунках спектры ИКЛ снимались при одной и той же чувствительности прибора. Поэтому их амплитудные параметры могут быть использованы для сравнения друг с другом с точностью не хуже 20%. Абсолютная погрешность измерения длины волны равнялась ±0,75 нм.

Все НІЇ черного и черно-коричневого цветов не люминесцируют ни при возбуждении электронным пучком, ни при рентгеновском возбуждении. Это обусловлено наличием в них большого содержания НЧ Zn и текстурированных Zn–ZnO нанодискет размером до 150 нм с явной фасеточной огранкой, которые наблюдаются в электронном микроскопе (см. рис. 8.8, a, δ).

По данным РФА, в НП черного цвета доля металлических НЧ Zn достигает 20–40%, а Zn–ZnO нанодискет – до 5–10%. При таком составе НП люминесценция оксидных НЧ (ZnO) поглощается металлическими частицами и нанодискетами и практически не выходит за пределы порошка.

Шихта из порошков оксидов цинка, а также НП белого и серого цветов достаточно хорошо люминесцируют. В спектре ИКЛ шихты № 1 (рис. 8.27) доминирует хорошо известная зеленая полоса при $\lambda \approx 540$ нм, обусловленная присутствием кислородных вакансий и примесных атомов меди с содержанием порядка (2–4)10⁻⁴ % [58]. Такая же картина спектра ИКЛ наблюдается в НП белого и серого цветов (см. рис. 8.27). Причем интенсивность самой люминесценции тем выше, чем белее НП.



Рис. 8.27. Спектр ИК-шихт № 1–3 (см. табл. 8.20), шихта № 3 – НП Zn–ZnO, полученный методом ЭВП (*a*), и спектры ИКЛ НП, полученных ИЭП. Обр. № 49, 89 (см. табл. 8.20) (б)

В этих материалах полоса краевой люминесценции в области длин волн 380–420 нм проявляется на уровне шумов измерительной аппаратуры. Это может быть связано с искажением границ валентной зоны и зоны проводимости в пространстве волновых векторов, например, из-за нарушения стехиометрии НК (дефицит кислорода) или кристаллизации НЧ в невюртцитовой решетке. В результате этих причин зон-зонный переход становится непрямым и его вероятность резко снижается.

В спектре ИКЛ шихты № 2 и 3 (см. рис. 8.28), кроме зеленой полосы, наблюдается сильная полоса краевой люминесценции с максимумом при $\lambda \approx 390$ нм. Ее коротковолновое крыло является результатом прямых зон-зонных переходов в кристаллической решетке вюртцита [59], а длинноволновое крыло – следствие оптических переходов с участием донорно-акцепторных уровней кристаллических дефектов, близко расположенных к границам кристаллических энергетических зон.

В спектрах обоих материалов хорошо проявляется новая неизвестная ранее инфракрасная полоса при $\lambda \approx 780$ нм. По своему спектральному положению она соответствует излучению примесного иона Fe³⁺. Железо, скорее всего, присутствует в исходном микроразмерном порошке ZnO(XЧ) (ГОСТ 10262–73) в качестве примеси. На это указывает то, что наибольшая интенсивность полосы при $\lambda \approx 780$ нм наблюдается именно в шихте № 3, изготовленной из этого порошка, а в шихте № 2 ее интенсивность снижается почти в 2 раза в соответствии с уменьшением содержания в шихте порошка ZnO (XЧ).

КЛ НП, полученного методом ЭВП (шихта № 1), существенно выше, чем у НП, полученных ИЭП.

Исследование КЛ свойств НП ZnO–Zn–Cu и ZnO–Cu (отжиг при 400 °C в течение 30 мин на воздухе) показало, что данные порошки не люминесцируют при возбуждении НЭП. В первом случае отсутствие свечения вызвано большим содержанием металлического Zn в НП ZnO–Zn–Cu, а во втором, вероятно, связано с небольшим временем отжига образцов, в результате чего часть Zn не успела окислиться полностью, что также приводит к отсутствию выхода люминесценции за пределы образца. Необходимы дальнейшие эксперименты по отжигу НП ZnO–Zn–Cu, чтобы установить момент возникновения свечения, так как известны работы, где наноматериалы на основе ZnO–Cu при возбуждении ИКЛ светятся [60, 61].



Рис. 8.28. Спектры ИКЛ НП ZnO-Zn-Fe от концентрации Fe
НП ZnO–Zn–Fe черного цвета также не люминесцируют при возбуждении НЭП. Однако после отжига НП на воздухе при температуре 500 °C в течение 2 ч, цвет порошков изменился и НП стали люминесцировать. Заметим, что цвет отожженных НП подтверждает результаты химического анализа (ICP): с увеличением концентрации железа порошки приобретают более темный оттенок.

Спектры ИКЛ НП в зависимости от содержания Fe приведены на рис. 8.28. Видно, что с увеличением концентрации Fe в НП интенсивность свечения снижается, что согласуется с уменьшением интенсивности фотолюминесценции тонких пленок ZnO–Fe с повышением концентрации Fe от 0 до 5 ат.% [62]. Однако спектры фотолюминесценции тонких пленок ZnO–Fe отвечают ультрафиолетовой области спектра, а максимумы интенсивности ИКЛ спектров НП ZnO–Zn–Fe близки к длине волны 550 нм, что указывает на перспективность использования порошков для создания излучающих оптических устройств с белым спектром свечения.

Выводы

Результаты экспериментов по испарению различных мишеней в вакууме, инертном и реакционном газах при разных давлениях позволяют сделать следующие выводы.

1. При испарении мишеней из НП Zn–ZnO(нано) в вакууме удалось получить НП Zn–ZnO с S_{yg} = 56,7 м²/г. Высокая скорость испарения мишеней из НП Zn–ZnO(нано) определяется низкой температурой сублимации НЧ Zn–ZnO и высокой концентрацией Zn в исходной мишени. Введение реакционных газов (воздуха, кислорода) приводит к снижению S_{yg} до 15–20 м²/г и уменьшению количества испаряемого материала мишени из-за потерь энергии пучком при его транспортировке до мишени.

2. При испарении мишеней из разнородных материалов в одинаковых режиме испарения и давлении в камере образующиеся НП имеют УП примерно одного порядка (20–25 м²/г), но количество испаренного материала и состав осажденных НП существенно зависят от отношения парциального давления паров Zn и кислорода в камере.

3. Присутствие Zn в составе испаряемой мишени по-разному сказывается на скорости испарения мишеней ИЭП, причем механизмы образования паров Zn существенно различаются в зависимости от материала мишени, а именно:

- при испарении механических смесей из микронных порошков (ZnO (XЧ) + Zn) с увеличением концентрации цинка от 1 до 20 мас.% определяющим фактором, влияющим на скорость испарения мишени, оказывается каталитическое действие паров Zn;
- при использовании в качестве мишеней НП Zn–ZnO(нано), полученных методом ЭВП, изначально присутствующий избыточный Zn (10–20 мас.%) нанометрового размера определяет более высокие скорость испарения и производительность за счет уменьшения температуры испарения мишени и создания дополнительных паров Zn, которые оказывают каталитическое влияние на испарение;
- разбавление мишеней из микронного порошка ZnO(XЧ) НП Zn–ZnO(нано) приводит к снижению скорости испарения по сравнению со скоростью испарения чистого оксида ZnO(XЧ), поскольку при испарении таких мишеней на первое место выходят процессы фазообразования в самой мишени при ее нагреве, идущие параллельно с процессом испарения.

4. С точки зрения увеличения производительности (скорости испарения) и УП, получаемых НП ZnO, оптимальным является испарение литых мишеней из Zn в атмосфере кислорода. При хорошей термоизоляции мишени была достигнута скорость испарения до 60 г/ч, а предельная величина УП осажденного НП ZnO равнялась 70 м²/г.

5. Установлены некоторые закономерности образования HC ZnO и Zn–ZnO от окружающей атмосферы (типа газа) при испарении мишеней разного состава:

– в результате испарения в атмосфере аргона оксидных мишеней всех типов образуются HC Zn–ZnO различной морфологии с повышенным содержанием Zn относительно исходной мишени и УП в диапазоне 30–40 м²/ г;

– при испарении в атмосфере кислорода всех типов оксидных мишеней и литого Zn возможно получение HH ZnO и Zn–ZnO с различным содержанием Zn в осажденных HП. При испарении литого Zn в кислороде для образования однофазных HП ZnO достаточное давление в камере испарения ≈30 Па, однако в составе HП присутствуют капли (дроплеты) Zn микронного размера, образующиеся в результате испарения из жидкой «ванны»;

– при испарении оксидных мишеней всех типов в вакууме (при остаточном давлении ~4 Па) образуются HC Zn–ZnO с наибольшей УП (30–56 м²/г), переменного состава и различной морфологии. Состав избыточного Zn в НП можно регулировать за счет введения микронного порошка Zn в состав исходной мишени;

– в результате испарения оксидных мишеней ZnO (XЧ) и Zn–ZnO(нано) в воздушной атмосфере получены трехфазные агломерированные HП Zn–ZnO переменного состава с УП порядка 20–40 м²/г, которая увеличивается с повышением давления воздуха.

6. Цвет НП явно указывает на присутствие или отсутствие восстановленного при испарении Zn в составе НП. С уменьшением содержания Zn в НП цвет порошков меняется с черного до ярко белого.

7. Использование трех методов анализа (РФА, ТГ-ДСК и магнитометрии с помощью весов Фарадея) применительно к НП ZnO–Zn позволило количественно оценить содержание свободного цинка в порошке и количественно связать увеличение намагниченности нанопорошков ZnO–Zn с их окислением до чистого ZnO в результате отжига.

8. Аналогичный подход был использован для объяснения выравнивания намагниченности нанопорошков ZnO–Zn–Cu после их отжига в воздушной атмосфере за счет окисления до ZnO–Cu, в результате чего магнитные ионы меди Cu²⁺ распределяются в твердых растворах МКФ ZnO во всех образцах приблизительно в равных количествах, а избыточная медь переходит в немагнитную фазу Cu₂O. С учетом сближения периодов решеток крупной и мелкой фракций ZnO между собой во всех отожженных порошках можно полагать, что выравнивание их намагниченности связано со сближением структурных параметров и выравниванием суммарной концентрации ионов меди Cu²⁺ в твердых растворах обеих фаз.

9. Исследования люминесцентных свойств НП на основе ZnO показало, что РЛ и ИКЛ возникает в хорошо окисленных НП белого цвета и подавляется в НП, содержащих металлические НЧ Zn.

10. При испарении мишеней на основе ZnO–Fe с различным содержанием допанта (1–5 мас. Fe₂O₃) получены HII ZnO–Zn–Fe, обладающие ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Максимальный магнитный момент в 0,272 $\mu_{\rm B}$ /Fe был достигнут при малой концентрации Fe в HII, равной 0,57 мас.%. Близкий по величине магнитный момент в HII ZnO–Fe (0,25 $\mu_{\rm B}$ /Fe, $x_{\rm Fe} = 7,18$ мас.%) был ранее получен с использованием метода механосинтеза [63] и в тонких пленках (0,35 $\mu_{\rm B}/{\rm Fe}$, $x_{\rm Fe}$ = 1 ат.%), изготовленных магнетронным распылением [64]. Это лишний раз показывает, что магнетизм в HM на основе ZnO в большей степени зависит от количества дефектов в них и во многом определяется методом получения. Подходящей моделью для объяснения ферромагнетизма в HП ZnO–Zn–Fe представляется *charge-transfer ferromagnetism model* [65, 66], которая связана с дефектами в границах зерен, на поверхности зерен и интерфейсах ядрооболочечных структур Zn/ZnO. Наличие таких ядрооболочечных структур с аморфной оксидной оболочкой в HП ZnO–Zn–Fe подтверждают данные РФА, ПЭМ и электронографии.

Ферромагнетизм в НП ŻnO–Żn–Fe связан с их внутренним состоянием, которое определяется дефектами самих НЧ и их аморфных оболочек и в меньшей степени зависит от содержания магнитного допанта Fe в НП. Образцы начинают люминесцировать в видимом диапазоне спектра только после отжига при температуре в 500 °C в течение 1 ч, что указывает на полное окисление Zn в образцах и исчезновение ядрооболочечных структур, подавляющих люминесценцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Котов Ю.А., Яворский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработ. материалов, 1978. № 4. С. 24–30.
- Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: grouth, properties and application // J. Phys. Condens. Matter., 2004. Vol. 16. P. 829–858.
- 3. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. С. 480.
- 4. Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. // Production of nanopowders of ZnO and Zn–ZnO using evaporation by a pulsed electron beam and condensation in a low-pressure gas // 9th Inter. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. 734. P. 645–648.
- 5. Il'ves V.G., Kamenetkikh A.S., Kotov Yu.A. et al. Production of nanopowders of ZnO and Zn–ZnO using evaporation by a pulsed electron beam and condensation in a low-pressure gas // 15th Inter. Symp. on High-Current Electronics: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. P. 312–314.
- 6. Gao P. Piezoelectric nanostructures of zinc oxide: synthesis, characterization and device // A thesis for the degree doctor of Philosophy in Materials Sciense and Engineering / Georgia Institute and Technology. December, 2008. P. 269.
- 7. Завьялов М.А., Иванова Т.С., Переводчиков В.И. и др. Универсальная электронно-лучевая пушка мощностью 50–100 кВт // Приборы и техника эксперимента, 1980. № 2. С. 223.

- 8. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kasprzak L. Binary alloy phase diagrams / 2nd ed. ASM International, 2001. P. 2938–2940.
- 9. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. С. 480.
- Kiyoshi T., Akihiko Y., Adarsh S. Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices. Springer, 2007. P. 357.
- 11. Bunting E.N. // J. Amer. Ceram. Soc., 1930. Vol. 13, No. 1. P. 5-10.
- Wang D., Chen Z.Q., Wang D.D. et al. Effect of thermal annealing on the structure and magnetism of Fe-doped ZnO nanocrystals synthesized by solid state reaction // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2010. Vol. 322. P. 3642–3647.
- 13. Schulz D., Ganschow S., Klimm D., Struve K. Inductively heated Bridgman method for the growth of zinc oxide single crystals // J. of Crystal Growth, 2008. Vol. 310, No. 7–9. P. 1832–1838.
- Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии, 2008. Т. 74, № 6. С. 539–574
- 15. Chambers S.A., Droubay T.C., Wang C.M. et al. Ferromagnetism in oxide semiconductors // Materials Today, 2006. Vol. 9, No. 11. P. 28–38.
- Иванов В.А. Магнитные полупроводники как материалы спинтроники и природа их ферромагнетизма // Современные проблемы общей и неорганической химии / Под ред. Н.Т. Кузнецова. М.: Наука, 2004. С. 150–160.
- Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors // Science, 2000. Vol. 287. P. 1019–1022.
- Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys., 2008. Vol. 98. P. 041301 (103).
- 19. Coey J.M.D. d⁰ ferromagnetism // Solid State Sci., 2008. Vol. 7. P. 660–667.
- Venkatesan M., Fitzgerald C.B., Coye J.M.D. Unexpected magnetism in a dielectric oxide // Nature, 2004. Vol. 430. P. 630.
- 21. Pan H., Yi J.B., Shen L. et al. Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO // Phys. Rev. Lett., 2007. Vol. 99. P. 27201 (4).
- 22. Sanyal D., Chakrabarti M., Roy T.K., Chakrabarti A. The origin of ferromagnetism and defect-magnetization correlation in nanocrystalline ZnO // Physics Letters A, 2007. Vol. 371. P. 482–488.
- 23. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N. et al. Ferromagnetism as a universal of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides // Physical Review B, 2006. Vol. 74. P. 161306 (4).
- Hong N.H., Sakai J., Brize V. Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films // J. Phys.: Condens. Matter., 2007. Vol. 19. P. 036219 (6).
- 25. Xu Q., Schmidt H., Zhou S. et al. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects // Appl. Phys. Lett., 2008. Vol. 92. P. 082508 (3).
- Yi.J.B., Pan H., Lin J.Y. et al. Ferromagnetizm in ZnO nanowires derived from electro-deposition on AAO template and subsequent oxidation // Adv. Mater., 2008. Vol. 20. P. 1170–1174.
- Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. Исследование магнитных свойств нанопорошков оксидов, полученных испарением импульсным пучком электронов // ПЖТФ, 2009. Т. 38, вып. 22. С. 1–7.

- Sundaresan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // Nano Today, 2009. No. 4. P. 96–106.
- Avrutin V., Izyumskaya N., Ozgur U. et al. Ferromagnetism in ZnO-and GaN-based diluted magnetic semiconductors: achievements and challenges // Proc. of the IEEE, 2010. Vol. 98, No. 7. P. 1288–1301.
- Zhang X., Cheng Y.H., Li L.Y. et al. Evidence for high T_c ferromagnetism in Zn_x(ZnO)_{1-x} granular films mediated by native point defects // Physical Review B, 2009. Vol. 80. P. 174427 (6).
- 31. Panchakarla L.S., Sundarayya Y., Manjunatha S. et al. On the defect origin of the room-temperature magnetism universally exhibited by metal-oxide nanoparticles // Chem Phys Chem., 2010. Vol. 11. P. 1673–1679.
- 32. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnS, полученных с помощью импульсного электронного пучка // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Екатеринбург: УГТУ, 2010. Вып. 26. С. 237–242.
- 33. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasov S.G. et al. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam // Physical Review B, 2009. Vol. 79. P. 205206 (6).
- 34. Страумал Б.Б., Мятиев А.А., Страумал П.Б. и др. Зернограничные прослойки в нанокристаллическом ферромагнитном оксиде цинка // Письма в ЖЭТФ, 2010. Т. 92, вып. 6. С. 438–443.
- 35. Sundaresan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // Nano Today, 2009. No. 4. P. 96–106.
- Tietze T., Gacic M., Schütz G. et al. XMCD studies on Co and Li doped ZnO magnetic semiconductors // New J. Phys., 2008. Vol. 10. P. 055009 (18).
- Sharma S.K., Knobel M., Meneses C.T. Ferromagnetic properties of bulk Fe-doped CeO₂ dilute magnetic semiconductors // J. Korean Physical Society, 2009. Vol. 55, No. 3. P. 1018–1021.
- Wen Q.Y., Zhang H.W., Song Y.Q. et al. Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO₂ powders // J. of Physics: Condensed Matter, 2007. Vol. 19, No. 24. P. 246205 (8).
- Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор // Физика и техника полупроводников, 2004. Т. 38, вып. 6. С. 641–664.
- http://thesaurus.rusnano.com/index.php Электронный ресурс РОСНАНО. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов.
- Pan F., Song C., Liu X.J. et al. Ferromagnetism and possible applicationin spintronics of transition-metal-doped ZnO films // Materials Science and Engineering, 2008. R62. P. 1–38.
- 42. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: grouth, properties and application // J.Phys.Condens. Matter., 2004. Vol. 16. P. 829–858.
- Патент (РФ) № 2353573, класс В82В 3/00. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации / Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, С. К. Rhee. Опубл. 27.04.2009. Бюл. № 12.
- Dutta S., Chattopadhyay S., Sarkar A. et al. Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO // Progress in Materials Science, 2009. Vol. 54, No. 1. P. 89–136.
- Chattopadhyay S., Neogi S.K., Pandit P. et al. Disorder driven optical processes in nanocrystalline ZnO // J. of Luminescence, 2012. Vol. 132. P. 6–11.

- 46. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. Получение нанопорошков ZnO и Zn–ZnO методом испарения импульсным пучком электронов в газе низкого давления // Рос. нанотехнологии, 2011. Т. 6, № 1–2. С. 128–134.
- 47. Saleh R., Prakoso S.P., Fishli A. The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2012. Vol. 324. P. 665–670.
- Jin C.G., Gao Y., Wu X.M. et al. Structural and magnetic properties of transition metal doped ZnO films // Thin Solid Films, 2010. Vol. 518. P. 2152–2156.
- 49. Wang Y.Q., Su L, Liu L. Ferromagnetism in Fe-doped ZnO bulk samples with additional Cu doping // Phys. Status Solidi A, 2010. Vol. 207, No. 11. P. 2553–2557.
- Hong R., Wen H., Liu C. et al. Dopant concentration dependence of structure, optical, and magnetic properties of ZnO:Fe thin films // J. of Crystal Growth, 2011. Vol. 314. P. 30–33.
- 51. Raghavan V. Fe–O–Zn (iron-oxygen-zinc) // J. of Phase Equilibria and Diffusion, 2010. Vol. 31, No. 4. P. 373–376.
- 52. Cheng W., Ma X. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO // J. Phys. Conf. Ser., 2009. Vol. 152. P. 012039 (8).
- 53. Chen X., Zhou Z., Wang K. et al. Ferromagnetism in Fe-doped tetraneedle like ZnO whiskers // Materials Research Bulletin, 2009. Vol. 44. P. 799-802.
- 54. Sharma P.K., Dutta R.K., Pandey A.C. et al. Effect of iron doping concentration on magnetic properties of ZnO nanoparticles // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. Vol. 321. P. 2587–2591.
- Sato K., Bergqvist L., Kudrnovský J. et al. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors // Reviews of Modern Physics, 2010. Vol. 82, No. 2. P. 1633–1690.
- Pan F., Song C., Liu X.J. et al. Ferromagnetism and possible applicationin spintronics of transition-metal-doped ZnO films // Materials Science and Engineering, 2008. R62. P. 1–35.
- 57. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. Импульсный катодолюминесцентный анализатор веществ КЛАВИ-1 АU // Приборы и техника эксперимента, 2001. № 3. С. 164–168.
- 58. Izyumskaya N., Alivov Ya., MorkoH.H. Oxides, oxides, and more oxides: high-κ oxides, ferroelectrics, ferromagnetics, and multiferroics // Solid State and Materials Sciences, 2009. Vol. 34. P. 89–179.
- 59. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. // Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наук. думка, 1987. С. 607.
- Ma Q., Ogino A., Matsuda T. et al. Cathodoluminescence property of ZnO nano-phosphors fabricated by pulsed Nd: YAG laser ablation in plasma circumstance // Thin Solid Films, 2009. Vol. 518, No. 13. P. 3517–3521.
- Ou Q., MatsudaT., Mesko M. et al. Cathodoluminescence Property of ZnO Nanophosphors Prepared by Laser Ablation // Japan. J. of Applied Physics, 2007. Vol. 47, No. 1. P. 389–393.
- Xu L., Li X. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of Zno thin films prepared by sol-gel method // J. Cryst. Growth., 2010. Vol. 312. P. 851–855.
- Lin Y., Jiang D., Lin F. et al. Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying // J. of Alloys and Compounds, 2007. Vol. 436, No. 1–2. P. 30–33.

- 64. Zhang W.G., Lu B., Zhang L.Q. et al. Influence of preparation condition and doping concentration of Fe-doped ZnO thin films: Oxygen-vacancy related room temperature ferromagnetism // Thin Solid Films, 2011. Vol. 519. P. 6624–6628.
- Coey J.M.D., Wongsaprom K., Alaria J., Venkatesan M. Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles // J. Phys. D: Appl. Phys., 2008. Vol. 41. P. 134012 (6).
- 66. Coey J.M.D., Mlack J.T., Venkatesan M., Stamenov P. Magnetization process in dilute magnetic oxides // IEEE transactions on magnetics, 2010. V. 46, No. 6. P. 2501–2503.

Глава 9 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЭП ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НП

9.1. НЭП КАК СРЕДСТВО ИНИЦИИРОВАНИЯ РХР

Радиационная химия – это одно из наиболее активно использующихся применений электронных пучков. Благодаря тому что электроны химически «чисты» и, в отличие от катализаторов, не вносят изменений в состав реагентов, имеется возможность получения особо чистых веществ.

В данной главе основной акцент сделан именно на особенности применения НЭП для получения НП, так как вопросы самой радиационно-химической технологии подробно рассмотрены в специальной литературе [22]. Основание для введения этой главы в данную монографию было, во-первых, то, что один из авторов занимается созданием ускорителей НЭП и их применением [17], а вовторых, то, что НЭП являются подмножеством ИЭП.

Относительно низкая энергия получаемых электронов НЭП затрудняет их использование для облучения больших объемов материалов. Следствием этого ограничения, в то же время, является относительно низкая радиационная опасность НЭП и простота создания радиационной защиты. Высокое удельное энерговыделение НЭП и частотный принцип работы ускорителей типа УРТ (табл. 9.1) позволяют, с одной стороны, проводить реакции в тонких слоях с быстрой сменой реагентов под пучком, а с другой точно дозировать ввод энергии в процесс за счет подбора частоты работы ускорителя.

Инициирование химической реакции требует затрат энергии на преодоление активационного порога реакции. Энергия расходуется на разложение исходного продукта или одного из компонентов исходной смеси на реакционно-способные радикалы. Для этой цели используются разнообразные физические и химические процессы.

Для инициирования химических реакций наиболее эффективно неравновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекулы [23–26]. Протекающие в таких условиях плазмохимические процессы имеют ряд преимуществ, позволяющих при их традиционном использовании снизить энергозатраты и увеличить производительность. К ним относится организация плазмохимических процессов, протекающих при возбуждении газофазных смесей импульсным источником плазмы, в т. ч. ИЭП. Условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей, также благоприятны для организации цепных химических реакций.

При достаточной длине цепи электрофизическая установка обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на химический процесс. Основной источник энергии в этом случае – тепловая энергия исходного реакционного газа или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации).

Проведение химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при этом низка. Снижение температуры цепного химического процесса при радиационном воздействии аналогично каталитическому эффекту. Однако цепной процесс может протекать полностью в газовой фазе, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом.

Внутренняя энергия любой молекулы (в основном электронном состоянии) распределяется по разным степеням свободы – на поступательное движение молекулы, на колебания атомов многоатомных молекул относительно друг друга и на вращение молекулы [23]. На каждую степень свободы поступательного и вращательного движения приходится энергия kT/2. На колебательные степени свободы молекул расходуется вдвое большая энергия, равная kT. Связано это с тем, что в колеблющейся системе имеется сразу два источника энергии, соответствующих потенциальной и кинетической энергиям, во всех остальных случаях – по одному (кинетическая энергия в поступательном и вращательном движениях, потенциальная – в электронном возбуждении).

Диссоциация молекулы происходит в том случае, когда энергия на колебательных уровнях превышает определенное значение. При этом колебания атомов молекулы относительно друг друга вызывают увеличение межатомного расстояния до значения, на котором сила внутримолекулярных связей становится

Таблица 9.1

Параметры наносекундных ускорителей электронов серии УРТ

Параметр	УРТ-0,2	УРТ-0,4
Ускоряющее напряжение, кВ	200	400
Длительность импульса, нс	34	50
Частота работы, Гц	250	1
Сечение пучка электронов, мм ²	220.30	Диам. 30
Плотности тока пучка, А/см ²	0,3	40
Габариты (длина×ширина×высота), мм		
источника высокого напряжения	450×300×150	450×300×150
формирующего элемента	500×600×1350	Диам. 700×1250
Масса, кг		
источника высокого напряжения	30	40
формирующего элемента	160	260
Потребляемая мощность, кВт	3	1,5
Ресурс, не менее, импульсов	109	109
Место работы	УрФУ, кафедра	Япония,
	экспериментальной	JAERI
	физики	
	ΦΤΦ,	
	г. Екатеринбург	

малой, что ведет к развалу молекулы. Поступательное движение молекулы или ее вращение не приводит к диссоциации (при отсутствии столкновений с другими молекулами или стенкой реактора), поэтому энергия поступательного и вращательного движений непроизводительна с точки зрения инициирования химических реакций.

Наиболее эффективный способ инициирования химических реакций состоит в селективном колебательном возбуждение молекул, так как в этом случае потери энергии на их поступательное и вращательное движения незначительны.

Неравновесный способ инициирования имеет существенный недостаток. В неравновесных условиях для инициирования химической реакции необходимо затратить энергию на разложение исходных молекул и наработку активных радикалов. При этом энергия последующих экзотермических реакций приведет к увеличению газовой температуры, что при высокой степени неравновесности не будет способствовать повышению эффективнос-

УРТ-0,5	УРТ-0,5М	УРТ-1	YPT-1M
500	450	900	900
50	50	60	80
200	100	50	50
Диам. 120	450.50	Диам. 170	450.50
10	6	15	8
450×300×150	450×300×150	500×500×750	500×500×750
Диам. 700×1250	600×600×1300	900×900×2450	1450×850×980
40	40	140	140
260	300	1460	1200
4	5	8	8
109	109	109	109
ИЭФ УрО РАН,	3AO	ИЭФ УрО РАН,	ИФХЭ РАН,
г. Екатеринбург	«НИИХИТ-2»,	г. Екатеринбург	г. Москва
	г. Саратов		

ти разложения исходных молекул. Единственная возможность применения энергии последующих реакций – использование колебательной энергии продуктов экзотермических реакций для разложения исходных молекул. При равновесных условиях первая энергоемкая стадия процесса – диссоциация – компенсируется последующими элементарными экзотермическими химическими реакциями. Это приводит к значительному сокращению суммарных энергозатрат на проведение химического процесса.

Как показали результаты экспериментальных исследований, при столкновении электрона, имеющего кинетическую энергию в диапазоне 0,5–3 эВ, с молекулой происходит эффективное возбуждение колебательных и вращательных степеней свободы этой молекулы [26].

Из данных, приведенных на рис. 9.1 [26], видно, что при энергии налетающего электрона 0,5–1 эВ до 90% его энергии расходуется на возбуждение колебательных уровней, что справедливо и для других молекул. При этом энергия диссоциации большин-



Рис. 9.1. Распределение энергии электрона при возбуждении молекулы H₂O:

нии молскулы п₂O; 1 – упругие потери (на поступательное движение); 2 – возбуждение колебательных движений; 3 – возбуждение электронной подсистемы; 4 – диссоциативное прилипание; 5 – ионизация

ства исследованных молекул лежит в диапазоне от 4 до 10 эВ. Эффективность передачи такого кванта энергии на колебательные уровни молекулы при ее взаимодействии с одним электроном очень низка.

Потери энергии электрона с начальной энергией более 4 эВ при столкновении с молекулой в основном идут на ее ионизацию или возбуждение электронной подсистемы. Однако выполненные исследования обнаружили высокую эффективность диссоциации молекул при возбуждении электронным ударом. Причем область удельного энерговклада, в которой эффективность диссоциации наиболее высокая, совпадает с областью, в которой энергия налетающего электрона расходуется преимущественно на возбуждение колебательных уровней. Это обусловлено тем, что релаксация колебательно-возбужденной молекулы в основное состояние происходит в результате многократных столкновений возбужденных молекул с невозбужденными (или со стенками реактора).

Если рассеяние энергии в любой данной точке газа полностью или даже только преимущественно зависит от столкновений, то соответствующее время релаксации удобно выразить через число эффективных столкновений $Z_{эф}$. Если каждая молекула испытывает Z-соударений в секунду (газодинамический параметр), то интервал между двумя последовательными соударениями равен 1/Z, а время релаксации $Z_{э\phi}/Z$. Для части энергии, сосредоточенной на поступательных степенях свободы, $Z_{э\phi} = 4$ и, следовательно, для поступательного движения время релаксации равно 4/Z.

Времена релаксации для колебательной энергии значительно больше. Известно много молекул, для которых $Z_{э\phi}$ при гомомолекулярных соударениях может быть равно нескольким десяткам тысяч при обычных относительных скоростях молекул.

При колебательной релаксации также происходит столкновение возбужденных молекул и обмен колебательными квантами. Но из-за ангармонизма колебаний атомов в молекуле противоположные процессы обмена колебательными квантами молекул носят несимметричный характер.

При столкновении двух молекул, имеющих разную энергию на колебательных уровнях, возникает дополнительное возбуждение высоковозбужденных молекул, а не выравнивание энергозапаса на колебательных уровнях сталкивающихся молекул. Этот механизм (механизм Тринора) приводит к росту энергии на колебательных уровнях отдельных молекул до величины, превышающей энергию диссоциации, и как следствие к их развалу.

Эти особенности передачи энергии налетающего электрона молекуле и межмолекулярного обмена колебательной энергией, а также механизм диссоциации колебательно-возбужденных молекул в основном электронном состоянии определяют высокую эффективность плазмохимических процессов.

9.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЭП ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НП СЕРЕБРА

Получение слабоагрегированных нанопорошков серебра является важной задачей при создании наноструктурных материалов, применяемых в микроэлектронике, электрохимии, при синтезе оптико-электронных сенсоров, пигментов и др. [1]. Особенно важны бактерицидные свойства ионов серебра, благодаря которым его нанопорошки могут служить основой для создания новых классов бактерицидных препаратов, различных лекарственных веществ в медицине, а также сельском хозяйстве [2, 3].

Методы синтеза нанопорошков серебра можно разделить по способам получения. В настоящее время основными методами получения нанопорошков серебра и их водных суспензий являются химические. При этом важно создать условия, которые благоприятствуют формированию малых частиц серебра.

Из химических методов наибольшее распространение получило восстановление частиц серебра из водных растворов его солей в присутствии различных стабилизаторов [4–6]. В качестве восстановителей применяют водород и водородсодержащие соединения (тетрагидробораты [4, 7] и цитраты щелочных металлов [8], гипофосфиты, спирты [9], металлоорганические соединения [10]). Восстановление наночастиц серебра может происходить на поверхности как заранее синтезированных микросфер латексов в присутствии восстановителя, так и на стадии полимеризации мономеров [11]. К физическим методам относятся распыление или механическое измельчение массивного вещества [12, 13], фотовосстановление солей серебра [14], посредством лазерной абляции твердых тел в жидкостях [15], использование электронного пучка [16].

К недостаткам химических методов можно отнести влияние концентрации исходных компонентов на протекание реакции, а также постэффект, выражающийся в коагуляции частиц в растворе. При физических методах возможно подавление коагуляции за счет добавления поверхностно-активных веществ.

Из всех физических методов наиболее интересно использование электронного пучка, так как установлено, что при относительно небольшом флюенсе электронов (2·10¹³–3·10¹⁵ част/см²) возможно получение нанопорошков с размером частиц 10–60 нм [16]. При этом увеличение флюенса электронов приводит к уменьшению размеров частиц, в отличие от химических методов, где увеличение времени реакции приводит к росту размеров частиц.

Использование наносекундных импульсно-периодических ускорителей [17] позволяет достаточно просто управлять временем воздействия на компоненты реакции, поэтому было решено исследовать возможность получения нанопорошков посредством ускорителей, а также их биологическую активность. Были выполнены эксперименты по облучению НЭП ускорителя УРТ-0,5 (0,5 МэВ, 50 нс, 1 кВт [18]) растворов нитрата серебра (AgNO₃) в различных жидкостях для получения нанопорошков серебра.

Исследовались следующие типы растворителя нитрата серебра (0,3 г на 10 мл растворителя):

- дистиллированная вода;
- толуол с добавлением этиленгликоля (0,3 мл) и этилового спирта (0,3 мл);
- спирт этиловый;
- изопропиловый спирт;
- 10%-й раствор аммиака;
- изопропиловый спирт с добавлением 2 мл 10%-го раствора аммиака.

Растворы разливали в чашку Петри таким образом, чтобы слой жидкости не превышал 1 мм. Облучение проводили на частоте работы ускорителя 10 Гц, при этом за 1 мин поглощенная доза на поверхности жидкости составляла 0,36 МГр. Уровень доз

был основан на данных работы [16], так как расчетное значение поглощенной дозы для нижнего порога флюенса составляет около 0,6 МГр.

Необходимо отметить, что во всех растворителях реакция восстановления серебра проходила бурно, особенно в водных растворах. При облучении последних часть продуктов реакции всплывает в виде пены, другая выпадает в осадок. При этом пена имеет слоистую структуру (рис. 9.2), а осадок содержит достаточно агломерированный нанопорошок (рис. 9.3) с размером частиц от 30 до 200 нм. Облучение в растворе аммиака позволяет избежать образования пены и получать менее агломерированные порошки (рис. 9.4).

Однако наилучшие результаты получены при облучении в углеводородных растворителях. При облучении раствора в толуоле [19, 29] получены слабоагломерированные порошки серебра размером 3–5 нм (рис. 9.5). Установлено, что увеличение времени облучения от 1 до 10 мин приводит не к уменьшению размеров частиц, как в [16], или увеличению выхода реакции, а после достижения оптимальной дозы при времени облучения 5 мин (рис. 9.6) к увеличению степени агломерации получаемых порошков, образованию спаек между частицами (рис. 9.7). Это позволяет сделать вывод о том, что ионы серебра после восстановления до атомов продуктами радиолиза спирта, возникающими под воздействием импульса электронов (механизм описан в [16]), объединяются в паузах между импульсами в кластеры, которые затем растут в размерах до наночастиц при дальнейшем облучении и объединяются в агломераты.

Основное отличие данного процесса от описанного в [16] состоит в том, что хотя мощности дозы при облучении близки (~МГр/с), в нашем случае энергия выделяется в импульсе длительностью около 50 нс, т. е. времена процессов облучения электронами отличаются на несколько порядков. Поэтому ингибирования роста наночастиц в паузах между импульсами (~100 мс) радикалами ОН*, как описано в [16], не происходит – времени жизни радикалов (~100 нс) явно не хватает.

Отметим, что наличие в растворе толуола этиленгликоля существенно усложняет подготовку образцов для проведения ТЕМ-микроскопии. Поэтому было выполнено облучение раствора в изопропиловом спирте и получены слабоагломерированные порошки (рис. 9.8), однако для хорошей растворимости нитрата серебра необходимо добавлять раствор аммиака.



Рис. 9.4. SEM-фото нанопорошка в растворе аммиака



Рис. 9.5. ТЕМ-фото (облучение в толуоле 1 мин)



Рис. 9.2. SEM-фото пены водного раствора



Рис. 9.3. SEM-фото осадка водного раствора



Рис. 9.6. ТЕМ-фото (облучение в толуоле 5 мин)



Рис. 9.7. ТЕМ-фото (облучение в толуоле 10 мин)

Удельная поверхность полученного порошка составила 3,97 м²/г, $d_{\text{БЭТ}} = 140$ нм. По результатам РФА, порошок содержит две кристаллические фазы: 1) Ад с гранецентрированной кубической структурой (содержание 90–95%) размер ОКР = 56 нм, период a = 4,086 Å); 2) AgNO₃ в орторомбической модификации (содержание 5–10%, размер ОКР = 130±30 нм). Результаты РФА (рис. 9.9) подтверждают SEM-фото нанопорошка, полученного облучением в растворе изопропилового спирта с аммиаком, на которых хорошо видны две разные фракции (см. рис. 9.8). Это позволило перейти к разработке основ радиационно-химической технологии получения порошков. Технологическая схема (рис. 9.10) позволяет проводить облучение раствора в выбранной атмосфере (углекислый газ, азот), что приводит к уменьшению влияния продуктов радиолиза воздуха на порошки.

Из расходной емкости 5 (объем 1,9 л) раствор под давлением газа из баллона l (0,2 кгс/см²) подается в реакционную камеру (PK), где происходит его облучение (см. рис. 9.9). Облученный раствор с получившимся порошком собирается в приемной емкости 7. После осаждения порошка в течение суток жидкость сливается и используется для облучения, причем концентрация ляписа доводится до исходной в растворе. Осадок с концентрированной суспензией высушивается, порошок собирается, а пары спирта улавливаются для повторного использования.

Реакционная камера образована выходной фольгой и фланцем из нержавеющей стали, зазор между которыми не более 1 мм. На краях фланца имеются два штуцера для трубопроводов подачи и отвода раствора. Фланец устанавливается так, чтобы на оси потока раствора находились ребра жесткости фланца выходного окна, поддерживающие выпускную фольгу. Прогибы фольги, появляющиеся при вакуумировании, создают рассекатели потока, а следовательно, эффективное перемешивание раствора, что сокращает неравномерность облучения по глубине.

Использовался раствор следующего состава: 3 г AgNO₃, 10 мл дистиллированной воды, 500 мл изопропилового спирта. Полученные порошки имеют значения удельной поверхности (методом БЭТ) в диапазоне $S_{yg} = 0,9-2,6 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 9.2), соответственно размер частиц находится в диапазоне 219–572 нм.

С увеличением поглощенной дозы растет выход получаемого порошка (табл. 9.1, рис. 9.11), однако удельная поверхность порошка падает (рис. 9.12), т. е. происходит укрупнение частиц и образование агломератов.



Рис. 9.8. SEM-фото НП в растворе изопропилового спирта с аммиаком



Рис. 9.9. Дифрактограмма нанопорошка серебра



Рис. 9.10. Технологическая схема получения нанопорошков серебра: 1 – газовый баллон; 2 – газовый редуктор; 3 – электромагнитный клапан; 4 – электроконтактный манометр; 5 – расходная емкость; 6 – ускоритель УРТ-0,5; 7 – приемная емкость



Рис. 9.11. Зависимость выхода порошка от поглощенной дозы

После ультразвуковой обработки удельная поверхность увеличивается в 2–3 раза. Необходимо отметить, что частицы серебра, полученные из растворов с присутствием многоатомного спирта (этиленгликоль), более мелкие, чем частицы, полученные из растворов с одноатомным (изопропиловым) спиртом.

Таким образом, установлено, что возможно получение слабоагломерированных порошков серебра размером 3–5 нм при облучении электронным пучком раствора нитрата серебра в то-

Рис. 9.12. Зависимость удельной поверхности от поглощенной дозы



Таблица 9.2

Результаты экспериментов по получению НП серебра при разных режимах облучения

Частота работы ускорителя, Гц	Время облучения, с	Поглощенная доза за время нахождения раствора в камере <i>D</i> , кГр	Нормированное значение массы порошка на объем раствора, мг/см ³	Производи- тельность, мг/кГр	Удельная поверхность S _{ya} , м ² /г
3,3	45	2,5	0,03	0,22	2,6
10	45	7,4	0,09	0,15	_
20	45	15	0,10	0,11	0,99
50	45	37,4	0,29	0,12	0,83

луоле и размером 30–50 нм раствора в воде. Определено наличие оптимального вклада энергии электронного пучка в раствор, а также что существенное увеличение поглощенной дозы приводит не к увеличению выхода реакции, а к увеличению степени агломерации получаемых порошков. Радиационно-химическая технология получения нанопорошков размером 220–570 нм из растворов нитрата серебра в изопропиловом спирте осуществляется при затратах энергии 0,164–2,5 Вт·ч/г.

9.3. РАЗЛОЖЕНИЕ НЭП ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ И ТИТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НП

Водородное восстановление является наиболее распространенным способом получения чистых металлов и полупроводников из галогенидов. Этот процесс осуществляется в термодинамически равновесных условиях при высокой температуре и требует значительных энергозатрат.

Перспективно использование для разложения тетрахлорида кремния неравновесных плазмохимических процессов, позволяющих проводить химические реакции при низких температурах. Исследования процессов разложения газофазного тетрахлорида кремния в смеси с водородом при воздействии импульсного сильноточного электронного пучка проведены А.И. Пушкаревым и Г.Е. Ремневым [27]. Для изучения плазмохимических процессов использовался ускоритель электронов «Темп» (энергия электронов 300 кэВ, ток пучка 6 кА, длительность импульса на полувысоте 60 нс, плотность тока на входе реактора 0,4 кА/см²).

При воздействии сильноточного электронного пучка (СЭП) на смесь $SiCl_4 + H_2$ с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль тетрахлорида кремния и наработка хлористого водорода. В объеме реактора образовывался порошок темного цвета, который после напуска воздуха в реактор приобретал белый цвет. При вскрытии камеры плазмохимического реактора и заполнении ее воздухом происходила реакция с кислородом и образование порошка диоксида кремния из НП чистого кремния, который получали при разложении тетрахлорида кремния СЭП в атмосфере водорода.

Авторами [27] установлено, что при инжекции СЭП реализуется цепной плазмохимический процесс. Наиболее вероятно совместное действие ионно-кластерного механизма цепной реакции и диссоциации колебательно-возбужденных молекул с участием продуктов разложения в экзотермической реакции [28].

При воздействии импульсного электронного пучка на смесь SiCl₄, кислорода и водорода происходит инициирование цепной реакции окисления водорода, в которой нарабатывается большое количество активных радикалов ОН и атомов водорода и при взаимодействии их с SiCl₄ происходит синтез SiO₂:

SiCl₄ + 2H₂ = Si + 4HCl; Si + O₂ = SiO₂; SiCl₄ + OH \rightarrow SiO₂ + HCl.

Диоксид титана является одним из важнейших неорганических материалов. НП диоксида титана используется как пигмент в фотоэлектрических солнечных элементах, фотокатализатор, газовый датчик, биодатчик и оптический материал, потому что имеет высокий показатель преломления (n > 2,5), хорошую фотокаталитическую активность, высокое сопротивление химическим воздействиям и термически стабилен.

Диоксид титана – это материал с несколькими кристаллическими формами, четыре из которых найдены в природе: рутил, анатаз, брукит и TiO₂(B). Кристаллическая структура рутила – наиболее термически стабильная фаза TiO₂, сохраняющая свою структуру вплоть до температуры плавления.

Все методы синтеза нанодисперсного диоксида титана условно можно разделить на газофазные и жидкофазные (золь-гельметод). Хлорный процесс – наиболее широко используемый газофазный метод получения TiO₂. Он позволяет синтезировать кристаллический диоксид титана с заданным соотношением кристаллических фаз рутила и анатаза. В хлорном процессе тетрахлорид титана окисляется кислородом:

 $TiCl_4(ra3) + O_2(ra3) = TiO_2(rb) + 2Cl_2(ra3).$

Результаты исследования основных характеристик и режима синтеза НП диоксида титана из газофазной смеси кислорода, водорода и тетрахлорида титана приведены в [11]. Синтез инициировался СЭП и имел цепной характер. Неравновесный характер такого синтеза позволяет снизить температурный порог получения кристаллической структуры частиц.

Синтез порошка выполнен с использованием специализированного импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500. Реактор – цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Для исследований использовали химически чистый тетрахлорид титана, технический кислород и водород. Реактор прогревали до температуры 90 °С и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~1 Па. Полная конверсия тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. Его энергозатраты на конверсию тетрахлорида титана составили 2 кДж/моль.

При воздействии СЭП на смесь происходит разложение тетрахлорида титана электронным ударом в реакции

$$\mathrm{TiCl}_4 + e = \mathrm{Ti} + 2\mathrm{Cl}_2 + e.$$

Инициируются различные реакции окисления водорода, например

$$H_2 + O_2 = 2OH.$$

В реакциях окисления водорода образуются радикалы ОН и атомы водорода, при взаимодействии которых с тетрахлоридом титана происходит синтез диоксида титана:

$$TiCl_4 + H + O_2 = TiO_2(TB.) + HCl;$$
$$TiCl_4 + OH = TiO_2 + HCl.$$

Однако использование сильноточных ускорителей электронов не позволяет реализовать промышленное получение НП ок-



Рис. 9.13. Схема экспериментальной установки по получению НП TiO₂: *l* – насос форвакуумный; 2 – мановакуумметр; 3 – электронный ускоритель УРТ-0,5; 4 – емкости с компонентами реакционной смеси

сида кремния и титана, так как отсутствуют ускорители такого типа с приемлемым для технологических применений ресурсом и надежностью. Поэтому было важно исследовать получение указанных НП с использованием НЭП-ускорителей типа УРТ (см. табл. 9.1), которые позволяют реализовать опытно-промышленное производство. При этом плотность тока пучка электронов в СЭП и НЭП отличается примерно в 100 раз, что потребовало проведения экспериментов для определения оптимальных условий в целях получения SiO₂ и TiO₂, изменяя режимы работы ускорителя (частоту импульсов и время облучения) и соотношение компонентов реакционной смеси.

Получение нанопорошка TiO₂. Реакционная смесь (смесь TiCl₄, O₂ и H₂) заправлялась в радиационно-химический реактор (PXP) (рис. 9.13), представляющий собой цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 95 мм и объемом 4 л, на котором расположен ряд патрубков для подключения манометра, напуска газа и откачки реактора перед напуском реакционной смеси. PXP имеет входное окно с титановой фольгой толщиной 50 мкм для инжекции электронного пучка, которая опирается на решетку прозрачностью 80%.

Для откачки реактора до давления –1 кгс/см² перед напуском газа использовали агрегат вакуумный ротационный АВД 150/25, подключение к которому осуществлялось через вентиль на РХР с помощью соединительного шланга. После откачки выдержкой в течение не менее 2 ч проверялась герметичность системы.

Напуск реакционной смеси производили через другой вентиль на РХР, к которому с помощью вспомогательных трубок

и зажимов подсоединяли емкости с компонентами, объем напускаемых компонентов контролировали по мановакуумметру.

Реакционную смесь до нужной температуры нагревали при помощи трубчатых электронагревателей (ТЭН), закрепляющихся с разных сторон реактора для равномерного прогрева. Напряжение на ТЭНы подавалось через регулировочный автотрансформатор.

Давление в реакционной камере измеряли посредством мановакуумметра (тип TMB5, диапазон измеряемых значений от -1 до 1,5 кгс/см², класс точности 1,0, для работы с агрессивными средами), температуру в реакционной камере отслеживали посредством термопары (тип K, диапазон измеряемых значений от -30 до 400 °C, точность $\pm 0,75$ °C), установленной на внешней стенке PXP с помощью хомута. Для облучения смеси в PXP использовали электронный ускоритель УРТ-0,5 (см. табл. 9.1). Условия эксперимента следующие:

Частота работы ускорителя, Гц
Время облучения, мин
Давление H ₂ , кгс/см ²
Давление О ₂ , кгс/см ²
Объем TiCl ₄ , мл
Температура нагрева смеси, °Соколо 180
Поглощенная доза в РХР, кГр

Образующийся порошок осаждался на стенках специальной стеклянной камеры (использование стекла в качестве материала камеры для осаждения позволяет минимизировать попадание в порошок примесей при сборе) внутри РХР, с которых затем счищался и отправлялся на анализ.

Были произведены замеры значений поглощенных доз перед входным окном реактора, расположенного на расстоянии 5 см от выходного окна ускорителя, а также внутри реактора. Использовались детекторы типа СО ПД(Φ)P-5/50, которые облучали в течение 1 мин при частоте работы ускорителя 3 Гц. Измеренные дозы составили: на входе реактора – 0,265 кГр/имп, внутри реактора – 0,05 кГр/имп. Уменьшение дозы обусловлено потерями в фольге входного окна реактора и геометрическим фактором – прозрачностью опорной решетки (80%).

В ходе проведения серии экспериментов найдены оптимальные условия для получения НП. Начальную температуру нагре-



ва смеси задавали исходя из температуры кипения основного прекурсора TiCl₄ (136 °C) для его перевода в газ. Выход порошка составлял 17–35 мг за один эксперимент. Полученный порошок имел $S_{yg} = 30,3 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц $d_{\text{БЭТ}} = 48$ нм. По результатам РФА, НП практически полностью аморфен, но наблюдается несколько отдельных слабых и узких максимумов (рис. 9.14). Часть из них может быть отнесена к структуре анатаза, но в целом надежной идентификации кристаллическая компонента не поддается.

Получение нанопорошков SiO₂. Исследования проводились по заказу OAO «Русский магний» (г. Асбест), которое занимается переработкой отходов асбестового производства для получения магния. При переработке руды происходит попутное извлечение SiCl₄, утилизация которого представляет собой важную технико-экономическую проблему.

Нанопорошок SiO₂ синтезировали при инжекции НЭП в газофазную смесь тетрахлорида кремния, кислорода и водорода. При этом происходила диссоциация тетрахлорида кремния с образованием атомарного хлора, который вступал в экзотермическую реакцию с водородом. Атомарный хлор очень активен и вызывает сильную коррозию стали 12х18н10т, использованной для изготовления реактора. Схема проведения эксперимента аналогична случаю с получением НП TiO₂ (см. рис. 9.13). Условия проведения экспериментов следующие:

Частота работы ускорителя, Гц10-20
Время облучения, с
Давление H ₂ , кгс/см ²
Давление O ₂ , кгс/см ²
Масса прекурсора SiCl ₄ , г
Температура нагрева смеси, °С
Поглощенная доза в РХР, кГр15-45

Начальная температура прогрева РХР определялась из температуры кипения основного прекурсора SiCl₄ (59 °C).

Были получены и проведен анализ двух образцов: SiO₂-1 и SiO₂-2. Первый был собран непосредственно со стенок PXP, второй – со стенок специальной стеклянной камеры, расположенной внутри PXP.

РФА анализ показал (рис. 9.15), что SiO₂-1 содержит кристаллическую и аморфную компоненты (диффузный максимум на 22° по 20). Рентгеноспектральный анализ показал наличие Cl ~ 51%, Fe ~ 24% (в силу коррозии стенок реактора в атомарном хлоре), Si ~ 22% и Cr ~ 3% в исследуемом материале. Вид дифракционной картины не описывается ни одной из известных фаз (возможных для данного состава) или их суперпозицией. Наиболее близкой фазой (по крайней мере, отражающей общие черты наблюдаемой дифракционной картины) является хлорид-гидрат железа FeCl₂·4H₂O. Для этого образца $S_{yg} = 9,81 \text{m}^2/\text{г}$, что соответствует $d_{\text{БЭТ}} = 230 \text{ нм}$.

Согласно РФА, образец SiO₂-2 аморфен. Основной максимум приходится на тот же угол дифракции, что и в предыдущем образце. Рентгеноспектральный анализ выявил присутствие элементов, мас.%: Si ~ 98, Fe ~ 1, Cr < 1. Для данного образца $S_{yg} = 1,61 \text{ m}^2/\text{г}$ ($d_{\text{БЭТ}} = 1,4 \text{ мкм}$). Сопоставляя полученные данные, можно заключить, что в образце SiO₂-1 кристаллическая компонента представляет собой сложные хлорид-гидраты металлов, а аморфная – оксид кремния.

Таким образом, показана возможность получения нанопорошков диоксида титана и кремния газофазным методом с использованием облучения НЭП. Метод очень перспективен – обеспечивает значительное снижение энергозатрат на получе-



ние порошка (позволяет устранить основной недостаток газофазных методов – необходимость нагрева реакционной смеси до высоких температур), исключает внесение каких-либо примесей, так как не используются катализаторы и растворители. При этом при синтезе диоксида кремния основной прекурсор (тетрахлорид кремния) является побочным продуктом (отходами) в различных крупнотоннажных производствах, например в производстве полупроводникового кремния. Однако для создания промышленной технологии получения требуются дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Егорова Е. М., Ревина А.А. Оптические свойства и размеры наночастиц серебра в мицеллярных растворах // Коллоидный журнал, 2002. Т. 64, № 3. С. 334–345.
- 2. Jain P.P., Pradeep T. Potentional of silver bacterial weter filter // Biotechnology and bioengineering, 2005. Vol. 90, No. 1. P. 59–63.
- 3. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A. The bacterial effect of silver nanoparticles // Nanotecnology, 2005. Vol. 16. P. 2346–2353.
- 4. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Изв. Томского политех. ун-та. Техн. науки, 2006. Т. 309, № 5. С. 60–63.
- Song C., Lin Y., Hu Z. Formation of silver nanoshells on latex sphers // Nanotecnology, 2004. Vol. 15. P. 962–965.
- 6. Chou K.S., Huang K.C., Lee H.H. Fabrication and sintering effect on the morphologies and conductivity of nano Ag particle films by the spin coating methods // Nanotecnology, 2005. Vol. 16. P. 779–784.
- Lu Y., Mei Y., Drechsler M., Ballauff M. Thermosensitive coreshell particles as carriers for Ag nanoparticles: vodulating the catalytic activity by a phase transition in networks // Angew. Chem. Int., Ed. 2006. Vol. 45. P. 813–816.
- Sondi I., Goia D.V., Matijevic E.V. Preparation of highly concentrated stabledispersions of uniform silver nanoparticles // J. Colloid Interface Science, 2003. Vol. 260. P. 75–81.
- Wand Y., Li Y., Zhang G. et al. A convenient route to polyvinyl pyrrolidone silver nanocomposite by electrospinning // Nanotecnology, 2006. Vol. 17. P. 3304–3307.
- Ясная М.А., Михалев А.А., Хорошилова С.Э. Исследование особенностей синтеза наночастиц серебра на поверхности микросфер полистирола // Вестник СевКавГТУ, 2007. № 3 (12). С. 1–6.
- 12. Pileni V.P. Fabrication and physical properties of self organized silver nanocrystals // Pure Appl. Chem., 2000. V. 72, No. 1–2. P. 53–65.
- Lu J., Moon K-S., Xu J., Wong C.P. Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications // J. Mater. Chem., 2006. Vol. 16. P. 1543–1548.
- Sudeep P.K., Kamat P.V. Photosensitized growth of silver nanoparticles under visible light irradiation: A mechanistic investigation // Chem. Mater., 2005. Vol. 17. P. 5404–5410.

- Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды Ин-та общей физики, 2004. Т. 60. С. 88–95.
- Bogle K.A., Dhole S.D., Bhoraskar V.N. Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation // Nanotecnology, 2006. Vol. 17. P. 3204–3208.
- 17. Соковнин С.Ю. Наносекундные ускорители электронов и радиационные технологии на их основе. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 225 с.
- 18. Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Балезин М.Е. Частотный наносекундный ускоритель электронов УРТ-0,5 // ПТЭ, 2000. № 1. С. 112–115.
- Balezin M.E., Timoshenkova O.R., Sokovnin S.Yu. et al. Using nanosecond electron beam to produce silver nanopowder // Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, 2008. Vol. 15, No. 6. P. 466–470.
- 20. Интернет-журнал ACS Nano Американского Химического Общества (Characterization of Antiplatelet Properties of Silver Nanoparticles). http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn900277t.
- Shrivastava S., Bera T., Singh S.K. et al. Characterization of antiplatelet properties of silver nanoparticles // ACS Nano, 2009. Vol. 3, No. 6. P. 1357–1364.
- 22. Джагацпанян Р.В., Косоротов В.И., Филиппов М.Т. Введение в радиационно-химическую технологию. М.: Атомиздат, 1979. 288 с.
- 23. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. Новосибирск: Наука, 2006. 226 с.
- Елецкий А.В. Процессы в химических лазерах // Успехи физ. наук, 1981. Т. 134, № 2. С. 237–278.
- Кондратьева В.Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: АН СССР, 1962. 215 с.
- Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 416 с.
- 27. Ремнё́в Г.Е., Исаков И.Ф., Опекунов М.С. и др. Источники мощных ионных пучков для практического применения // Изв. вузов. Физика, 1998. № 4. С. 92–110.
- 28. Remnev G.E., Pushkarev A.I. Research of chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide by pulse electron beam // IEEJ. Trans. Fundamentals Materials, 2004. Vol. 124, No. 6. P. 483–486.
- 29. Балезин М.Е., Власова А.Н., Соковнин С.Ю. Получение нанопорошка серебра с использованием наносекундного пучка электронов // Изв. вузов. Физика, 2009. № 8/2. С. 381–385.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами разработан способ и созданы две установки для получения нанопорошков оксидов металлов с помощью испарения мишени ИЭП с конденсацией паров в газе низкого давления и осаждением НП на криогенный кристаллизатор. Установка НАОБИМ позволяет получать НП оксидов с высокой удельной поверхностью при производительности до 12 г/ч и удельных затратах энергии ~112 кВт·ч/г (около пяти энергий сублимации). Во всех порошках присутствуют мелкокристаллическая и крупнокристаллическая фракции, различающиеся размером ОКР, а также аморфная компонента. Образование аморфной компоненты в большинстве НП, полученных с использованием методов электронного испарения импульсным или непрерывным пучком, является их особенностью, что делает методы электронного испарения то делает методы электронного испарения импульсными для получения и изучения свойств НП во взаимосвязи с их аморфным состоянием.

Порошки имеют фрактальное строение, состоят из агрегатов размером от десятков до нескольких сотен нм, образованных кристаллическими НЧ размером около 3–5 нм, с очень узким распределением частиц по размеру. НП обладают высокой дефектностью структуры, что отразилось на их магнитных свойствах.

Основные преимущества разработанного способа импульсного электронного испарения состоят в следующем.

- В способности испарять практически любые материалы (металлы, оксиды, тугоплавкие соединения и др.) в различных агрегатных состояниях (твердое тело, прессовки из порошков, жидкий расплав) как в вакууме, так и в различном газовом окружении (предельное давление газа 50 Па);
- Можно получать НП с очень высокой удельной поверхностью (до 338 м²/г) за счет конденсации в газе низкого давления и неравновесной кристаллизации наночастиц на криогенном кристаллизаторе при приемлемой производительности (г/ч), что позволяет проводить полное комплексное исследование основных характеристик порошков;
- Имеется возможность управления основными параметрами установки (ускоряющее напряжение, длительность импульса,

частота следования импульса, развертка пучка по поверхности мишени) путем подбора условий испарения при смене материала испаряемой мишени;

- Из-за вакуумных условий испарения обеспечивается достаточная химическая чистота получаемого продукта, при этом можно осуществлять осаждение НП на различные подложки и вводить в них примеси, что позволяет проводить эксперименты по изучению тонких физических свойств порошков, в частности их магнитных свойств;
- При необходимости способ может быть использован для получения тонких пленок и покрытий;
- Возможность проводить успешное допирование оксидных порошков различными допантами путем введения их в мишень, причем с концентрацией допанта существенно выше равновесной;
- Относительно малое энергопотребление за счет эффективного преобразования энергии (кпд > 30%), более низкая цена оборудования и эксплуатационные расходы, что является определенным преимуществом относительно метода лазерного испарения.

К основным недостаткам разработанного метода можно отнести:

- необходимость радиационной защиты;
- низкий процент сбора нанопорошков при приемлемой производительности испарения мишени;
- необходимость поддерживать разность давления для источника электронов с использованием дифференцированной откачки (газодинамических окон), что увеличивает общее энергопотребление установки на получение вакуума.

Некоторые недостатки метода можно во многом устранить, при этом перспективы развития метода состоят в следующем:

- при оптимизации режима развертки пучка на мишени возможно существенное повышение производительности и выхода НП за счет полной переработки испаряемой мишени;
- при расположении электронной пушки под углом 45 град относительно поверхности мишени (либо использовании поворота электронного пучка внутри камеры испарения) возможно существенное увеличение сбора НП за счет оптимизации направления вылета пароплазменного облака из мишени;
- увеличение габаритов испарительной камеры должно существенно повлиять на сбор НП за счет увеличения телесного

угла, который перекрывает кристаллизатор и одновременно это уменьшит степень адгезии НП за счет остывания НЧ в полете;

- использование воды для охлаждения кристаллизатора (вместо жидкого азота) позволит снизить текущие затраты в тех случаях, когда это не требуется;
- создание эффективной системы сбора наночастиц (работы в данном направлении ведутся) с использованием 4-π-геометрии.

Таким образом, предлагаемый метод имеет возможности развития, а последние исследования показывают, что получаемые НП находят перспективные применения. Среди них можно отметить использование полученных НП в качестве контрастных средств в рентгеновской и магнитно-резонансной томографии, в качестве тонких детекторов ионизирующего излучения, в разработке новых магнитных материалов с температурой Кюри выше комнатной для спинтроники, легирующих добавок для синтеза нанокерамики, нанолюминофоров для различных оптических устройств и т. д.

оглавление

Введение	5
Глава 1. Физические методы получения нанопорошков	10
 1.1. Классификация методов получения НП 1.2. ЭВП-метод получения НП 1.3. Лазерный метод получения НП 1.4. Плазмохимический метод 1.5. Механосинтез 1.6. Получение НП электронным пучком и анализ преимуществ и недостатков метода 	10 13 24 31 33 35
Список литературы	43
Глава 2. Свойства и методы диагностики НП	46
 2.1. Электронная микроскопия 2.2. Метод БЭТ 2.3. Рентгенофазовый анализ 2.4. Исследование химического состава методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой 2.5. Синхронный термический анализ 2.6. Определение магнитной восприимчивости слабомагнитных 	47 56 59 65 69
веществ методом весов Фарадея	73 76 80
Глава 3. Получение НП методом испарения ИЭП в ГНД	82
 3.1. Обоснование выбора параметров источника электронов	82 89 94 97
 3.6. Система сбора порошка и конструкция кристаллизатора 3.7. Общая схема и принцип работы установки НАНОБИМ-2 . 3.8. Принцип работы ЭП на установке НАНОБИМ-2 3.9. Система сбора порошка и конструкция кристаллизатора 	101 105 108 111
Список литературы	117

Глава 4. Тепловые и газодинамические расчеты, связанные с получением НП методами испарения мишени ИЭ и лазерным пучками	118
4.1. Сравнение параметров установок НАНОБИМ с импульсным лазерным испарением 4.2. Тепловой режим облучаемой мишени 4.3. Теплоотдача наночастиц в разреженном газе 4.4. Торможение частицы окружающим газом Список литературы	118 120 124 128 131
Глава 5. Получение нанопорошков тугоплавких оксидов	133
 5.1. Получение нанопорошков YSZ в вакууме	133 143 148 166
основе танталатов редкоземельных элементов	176 183
Глава 6. Получение нанопорошков Al ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃ -Cu(Al) в вакууме	187
6.1. Химический состав и УП НП Al_2O_3 и Al_2O_3 -Cu(Al) 6.2. Магнитные свойства НП Al_2O_3 и Al_2O_3 -Cu(Al) 6.3. Люминесцентные свойства нанопорошков Al_2O_3 и Al_2O_3 -Cu(Al) 6.4. Фазовые превращения в нанопорошках Al_2O_3 и Al_2O_3 -Cu(Al) Список литературы	190 191 194 197 200
Глава 7. Характеристики НП ZnS, полученных с помощью ИЭП	202
7.1. Характеристики полученных порошков на основе ZnS 7.2. Магнитные свойства полученных НП на основе ZnS 7.3. Исследование люминесцентных свойств НП на основе ZnS 7.4. Термический анализ нанопорошков на основе ZnS Список литературы	203 204 211 215 217
Глава 8. Получение и исследование свойств НП на основе ZnO	221
 8.1. Методика эксперимента	221 222 225 239 243 246

8.7. Фазовые превращения в нанопорошках ZnO–Zn и ZnO 8.8. Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnO и	248
ZnO-Zn	254 262
8.10. Люминесцентные свойства нанопорошков ZnO и Zn–ZnO	273
	203
Глава 9. Использование НЭП для получения НП	288
9.1. НЭП как средство инициирования РХР	288
9.2. Использование НЭП для получения НП серебра	293
9.5. Разложение Н.511 тетрахлорида кремния и титана для полу- чения НП	302
Список литературы	310
Заключение	312

Научное издание

Сергей Юрьевич Соковнин Владислав Генрихович Ильвес

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Рекомендовано к изданию ученым советом Института электрофизики и президиумом УрО РАН

Редактор **Л.А. Урядова** Технический редактор **Е.М. Бородулина** Корректор **Н.В. Каткова** Компьютерная верстка **А.В. Баталовой** Дизайн **Т.О. Турыгиной**



НИСО УрО РАН № 11(12)–30. Подписано в печать 29.08.12. Формат 60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 20. Уч.-изд. л. 20. Тираж 200 экз. Заказ

> Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН. 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Типография «Уральский центр академического обслуживания». 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.