ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Ильвес Владислав Генрихович

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

01. 04. 13-Электрофизика и электрофизические установки

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Д. т. н. Соковнин С. Ю.

ЕКАТЕРИНБУРГ-2010

		стр.
	Введение	6
	ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	19
	ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ	
	ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ	
	OE3OP)	
1. 1.	Введение	19
1. 2.	Методы синтеза нанопорошков	20
1. 2. 1.	Плазмохимический метод	21
1. 2. 2.	Механосинтез 2	
1. 2. 3.	Осаждение из коллоидных растворов	22
1. 2. 4.	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	23
	(CBC)	
1. 3.	Газофазный синтез (испарение-конденсация).	26
1. 3. 1.	Электрический взрыв проводников	28
1. 3. 2.	Метод лазерного испарения	29
1. 3. 3.	Метод испарения электронным пучком	32
1.3.3.1.	Обоснование выбора метода испарения импульсным	32
	электронным пучком для получения нанопорошков оксидов	
	металлов.	
1.3.3.2.	Перспективы применения импульсного электронного пучка	39
1.4.	ВЫВОДЫ.	41
	ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ КОНСТРУКЦИИ УСТАНОВОК	43
	НАНОБИМ-1 И НАНОБИМ-2	
2.1.	Обоснование выбора основных элементов установки для	43
	получения нанопорошков с помощью импульсного	
	электронного пучка	
2.1.1	Критерии для выбора параметров источника электронов	44
2.1.2.	Магнитная фокусировка	46

2.1.3.	Создание магнитного поля 4			
2.1.4.	Катод			
2.1.5	Обоснование выбора энергии электронов			
2.1.6.	Обоснование решения выбора источника электронов			
2.1.7.	Уточнение параметров экспериментальной установки 5			
2.2.	Общая схема и принцип работы установки НАНОБИМ-1 57			
2.3.	Принцип работы импульсного плазменного источника	59		
	электронов на установке НАНОБИМ- 1			
2.4.	Вакуумная система и система проводки пучка электронов 61			
2.5.	Система сбора порошка и конструкция кристаллизатора 64			
2. 6.	Диагностическое оборудование установки НАНОБИМ-1. 67			
2.7.	Общая схема и принцип работы установки НАНОБИМ-2 68			
2.8	Принцип работы импульсного плазменного источника	71		
	электронов на установке НАНОБИМ-2			
2.9.	Система сбора порошка и конструкция кристаллизатора 7			
2.10.	Сопоставление эффективности испарения импульсным 7 электронным пучком с импульсным лазерным испарением			
2. 11.	ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	79		
	ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ Zn-ZnO и ZnO	81		
	И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК			
3.1.	Методы и средства исследования нанопорошков 8			
3.2.	Испарение мишеней из Zn-ZnO (нано) в атмосфере аргона 82			
3.3.	Испарение мишеней разного состава в атмосфере кислорода 85			
3. 3. 1.	Испарение мишеней из микронного порошка ZnO (хч) в	85		
	кислороде			
3.3.2.	Испарение мишеней из порошка Zn-ZnO (нано) в кислороде	92		
3. 3. 3.	Испарение мишеней из смесей порошков на основе ZnO 92			
3. 3. 4.	Испарение литых мишеней из Zn 10			
3.4.	Испарение мишеней из Zn-ZnO (нано) в вакууме 10			

- 3. 5. Испарение мишеней из Zn- ZnO (нано) и ZnO (хч) в воздухе 109
- 3. 6. Испарение смесей из микронных порошков (ZnO (хч) + Zn) в 112 аргоне и вакууме
- 3. 7. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 115
 ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ 118
 YSZ, Ce_{1-x}Gd_xO₂₋₈, Al₂O₃-Cu(Al) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
 ХАРАКТЕРИСТИК
- 4. 1. Получение нанопорошков YSZ в вакууме
 4. 2. Получение нанопорошков CeO₂-Gd₂O₃ в вакууме
 4.3. Получение нанопорошков Al₂O₃ и Al₂O₃-Cu(Al) в вакууме
 122
- 4.4. Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnO, ZnO- 128
 Zn, YSZ и Al₂O₃-Cu(Al).

4. 5.	ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	138
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
	ЛИТЕРАТУРА	147
	ПРИЛОЖЕНИЯ	162

Сокращения, используемые в работе:

ВР ПЭМ-просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ГДО- газодинамическое окно

ИЭП-импульсный электронный пучок

КФМ- ферромагнетизм при комнатной температуре.

НОМ-нанопорошки оксидов металлов

НП-нанопорошки

НС-наноструктуры

НЧ-наночастица

ОКР-область когерентного рассеивания

ПЭМ-просвечивающая электронная микроскопия

РЗМ-редкоземельные металлы

РМП-разбавленный магнитный полупроводник

РФА-рентгено-фазовый анализ

СЭМ-сканирующая электронная микроскопия

УП-удельная поверхность

ВЕТ-анализ удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера.

ІСР-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой

введение

Важной составляющей нанотехнологий является получение наноструктурных материалов-объектов, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм [1], и обладающих качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Нанопорошковые технологии являются одними из самых распространенных направлений в нанотехнологиях, и получаемые с их помощью НП, находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники [2,3], а также используются для компактирования объемных изделий [4,5]. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей.

Основную долю НП составляют оксиды металлов (≈80% мирового производства НП [6]), при этом широко используются технологически важные оксиды на основе ZrO₂ и ZnO. Высокая стоимость НП (стоимость НП ZnO, с размером частиц 30 нм ≈150 долларов США за 1 кг, а стоимость отдельных порошков, например индий-оловянного оксида, достигает 1500 долларов/кг [6]) ограничивает широкое применение, ИХ поэтому, повсеместно проводятся исследования по разработке новых, недорогих технологий получения НП. Однако, уникальные свойства НП тугоплавких оксидов на основе ZrO₂ и оксидов полупроводников на основе ZnO, позволяют использовать их в производстве изделий особой важности, таких как, твердооксидные топливные элементы, лопатки авиационных двигателей, термозащитные аэрокосмической покрытия В технологии, энергонезависимой памяти в электронике, элементах спинтроники и оптоэлектроники, биомедицинских препаратах, где требуется высокая надежность изделий и цена наноматериалов отступает на второй план.

В частности, в электрохимических водородных генераторах, используются ТОТЭ на основе оксидов ZrO_2 и CeO_2 с допантами Y_2O_3 , Sc_2O_3 Gd_2O_3 . Процесс синтеза твердых электролитов основан на прессовании порошковых смесей и их дальнейшем спекании [7]. Применение НП с размером частиц менее 40 нм [8] позволяет снизить температуру спекания твердых электролитов на несколько сотен градусов, по сравнению с температурой спекания при использовании микропорошков за счет высокой химической активности нанопорошков [9], уменьшить размер зерен, пористость керамики и достичь более высоких физических показателей керамики[10].

Известно [11], что компактирование и спекание керамики из сильно агломерированных НП отрицательно сказывается на свойствах конечного продукта из-за неоднородности и снижения плотности прессовок. Поэтому, для создания керамических материалов на основе оксидов ZrO₂ и CeO₂ необходимо получать слабоагломерированные НП с малым средним размером и узким распределением частиц [8].

Оксид цинка является одним из ключевых технологических материалов 21 века [12]. В последние годы ZnO привлекает к себе большое внимание исследователей благодаря широкому спектру свойств, присущих этому соединению. ZnO обладает высокой оптической прозрачностью, проявляет пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства, является широкозонным полупроводником, показывает ферромагнитные свойства при комнатной температуре (КФМ), магнето- оптическим и химико-сенсорным эффектами [13]. В зависимости от типа допанта и его концентации, проводимость ZnO меняется от металлической до изолятора (n- и р –тип проводимости). По количеству синтезированных различными методами уникальных HC и свойств, присущих этим структурам, ZnO опережает все известные на данный момент материалы, даже известные своим разнообразием HC углерода (нанотрубки, нанофуллерены, графен и т. д.). Известны HC ZnO,

наностержни, такие как нанопровода, нанопояса, нанокольца, наноноспирали, нанопружины, наногребни, нанотетраподы и т. п., которые интенсивно исследуются с целью их дальнейшего применения в новейших электроники, оптоэлектроники, спинтроники, отраслях В сенсорных устройствах, преобразователях, кантилеверах сканирующих микроскопов, в медицине из-за хорошей биологической совместимости ZnO, в уничтожении раковых клеток [14].

Уникальное сочетание различных физических свойств ZnO определяется его кристаллической и поверхностной структурой [15].

Вюрцитоподобный оксид ZnO имеет гексагональную структуру (пространственная группа C6<u>mc</u> с параметрами решетки a=0,3249 и c=0,52049 нм [15]). Структура ZnO описывается рядом плоскостей составленных тетрагонально координированными ионами O^{2-} и Zn²⁺, расположенными друг над другом поочередно вдоль оси C. Тетрагональная координация в ZnO приводит к ассиметричной структуре и определяет пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства ZnO.

Диаграмма состояния системы Zn-O до сих полностью не построена [16], что создает определенные сложности для интерпретации механизмов испарения ZnO. В системе обнаружено два соединения- ZnO и ZnO₂ [17], последнее изучено не достаточно полно [18]. Область гомогенности соединения ZnO очень узкая. Установлена граница области гомогенности со стороны цинка (0,49999 мол. долей Zn), со стороны кислорода граница области гомогенности неопределенна. Растворимость Zn В ZnO пренебрежительна мала (7*10⁻⁹ ат. %). Температура плавления ZnO при атмосферном давлении равна 2242 (5) К [17], при давлении в 10-50 атмосфер температура плавления равна 2300 К [19].

В настоящее время интенсивно исследуются люминесцентные свойства ZnO с различными добавками (Cu,Zn, Ag, Al, Ga, S, N,) [20], в частности электролюминесцентные свойства [21,22]. Возможность создания электролюминесцентных панелей из недорого исходного материала,

(микронного порошка ZnO) и уникальные свойства НЧ и наноструктур, получаемых из ZnO, вызвали в буквальном смысле «шквал» работ в указанном направлении.

При этом, в отличие от требований к НП, предъявляемым в керамическом производстве, получение НП для люминесцентных исследований требует создания НЧ и наноструктур из ZnO в различных неравновесных состояниях, в частности в аморфном состоянии, с большой дефектностью структуры и высоким содержанием допантов в пересыщенных твердых растворах на основе ZnO [22], целью создания на их основе люминофоров с повышенной яркостью по сравнению с традиционными люминофорами с размером частиц от 20 мкм и более.

Современным направлением в микроэлектронике является создание устройств спинтроникиматериалов И для нового направления В электронике, основанного на управлении спином электронов [23,24]. Создание материалов для использования в спинтронике основано на изучении ферромагнетизма при комнатной температуре (КФМ) в оксидных материалах с допантами из магнитных 3d металлов, а также материалов, вообще не содержащих магнитные примеси. Исследования В ЭТОМ направлении относят к электронике будущего [25,26]. Оксид цинка является одним из наиболее перспективных материалов для применения его в спинтронике [27].

При получении материалов для спинтроники наиболее важными параметрами помимо размера НЧ являются величина намагниченности НЧ при комнатной температуре и температура Кюри, которые во многом зависят от метода, используемого для получения НЧ [28]. Использование методов получения НЧ, которые позволяют получать НЧ в сильном неравновесном состоянии и с большой дефектностью структуры, открывают широкие перспективы в создании материалов для спинтроники. Одним из таких методов, является разрабатываемый метод, основанный на испарении материалов с помощью импульсного электронного пучка (ИЭП).

В настоящее время в основном химические методы позволяют получать НЧ с наибольшей производительностью, но в большинстве методов, получаемые НЧ сильно агломерированы и при смене материалов возникает необходимость в выборе новой цепи химических реакций и реагентов. Отрицательным моментом является необходимость в удалении загрязнений из продуктов химических реакций, неизбежных при получении НП, что можно рассматривать как основной недостаток методов мокрой химии [29].

Газофазные методы получения НП основаны на испарении материала нужного состава с последующей конденсацией паров в инертном или реакционном газе.

Для испарения материалов широко используют электрический взрыв проводников (ЭВП) [30,31], лазерное излучение [32-34] и электронные пучки [35,36]. Первые два метода позволяют получать слабоагломерированные НЧ, чаще всего сферической формы, которые не содержат примесных продуктов. Последний метод позволяет получать НП существенно меньшего размера, с большей удельной поверхностью, и как правило, НП получаются сильно агломерированными.

Из анализа литературы следует, что ни в одной из работ, где бы испарение электронным пучком применялось при низком давлении [35,37,38], не были получены НЧ сферической формы с малой степенью агломерации. Сферические частицы оксида Al₂O₃ были получены только при испарении исходных материалов с помощью непрерывного электронного пучка в воздушной атмосфере при высоком (атмосферном) давлении [36,39]. Этот факт указывает на то, что образование слабо агломерированных НЧ оксидов возможно только при конденсации частиц при повышенном давлении буферного газа. что, В частности, подтверждается преимущественным образованием частиц сферической формы при лазерном испарении и в методе ЭВП, где конденсацию преимущественно проводят при атмосферном или более высоком давлениях.

С помощью ЭВП получают оксидные, нитридные и металлические НП [5, 40]. Необходимость использования испаряемого материала в виде проводящей электрический ток проволоки является главным недостатком метода ЭВП. Чистота полученных материалов зависит от концентрации паразитных примесей в испаряемой проволоке, но чем чище проволока, тем дороже получаемый НП.

Для получения НП с минимальной загрязненностью и с точки зрения универсальности используемого для мишеней сырья (крупные порошки и их смеси, металлы и сплавы, смеси металлов и неметаллов) наиболее универсальными методами являются испарение лазерным излучением и пучком электронов.

Достоинством лазерного излучения при испарении большинства материалов является малая глубина проникновения луча вглубь материала, что позволяет испарять мишени при относительно малых затратах энергии. Для испарения мишеней используют как непрерывные лазеры [41], так и импульсные лазеры с различной длительностью импульса [33,34,42]. Фемтосекундные лазеры [42] из-за малой средней мощности излучения имеют низкую производительность (мг/час) и могут применяться лишь для исследовательских целей.

Мощные CO₂ лазеры, работающие как в импульсном, так и непрерывном режиме позволяют, получать НП оксидов с производительностью до 230 г/час при мощности излучения около 4 кВт и плотности мощности на мишени $4*10^5$ Вт/см² [43]. Однако при непрерывном режиме лазерного излучения велики потери энергии на плавление и нагрев мишени. В работах [33,44] с использованием импульсного режима испарения лазерным пучком при средней мощности излучения в 500Вт скорость наработки НП ZrO₂ составила 7 г/час, что в 2 раза выше по сравнению с испарением в непрерывном режиме. В работе [45] при использовании мощного импульсно-периодического CO₂-лазера с высоким КПД (~8%) для получения НП тугоплавких оксидов (ZrO₂, YSZ и др.) показано, что при одинаковой средней

мощности излучения (≈500Вт) возможно снизить затраты электроэнергии до 0,9 (кВт · г)/час, что в два раза меньше, чем при использовании непрерывного CO₂-лазера, и в четыре раза меньше, чем в случае CO₂-лазера с модуляцией добротности резонатора [33,44].

Однако лазеры имеют низкую эффективность преобразования электрической энергии излучение и высокую, по сравнению с В ускорителями электронов (в 3-5 раз больше), стоимость установки при средней выходной мощности более 1кВт. Дополнительные потери энергии лазерного излучения, по сравнению с электронным пучком, возникают за счет более высоких сечений взаимодействия лазерного излучения с парами и плазмой, образуемыми при испарении мишени.

Появление электронных ускорителей с мощностью пучка до 400 кВт и высокой плотностью мощности в пучке до 5 МВт / см² [36] открыло возможность для их использования в получении НП.

Впервые оксидные НП SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, CaO, CeO₂, U₃O₈ были получены с помощью испарения непрерывным электронным пучком (энергией электронов 25-28 кэВ при плотности мощности пучка на поверхности мишени в диапазоне 10-20 кВт/см²) в [35] почти 40 лет назад. Осаждение частиц производили на водоохлаждаемый коллектор при давлении кислорода в испарительной камере 20-100 Па. Все НП имели средний размер частиц 4-20 нм,-удельную поверхность до 800 м²/г (для SiO₂) и состояли из агломератов произвольной формы с размером до нескольких микрон.

Похожие результаты были приведены в работах [37,38], где с помощью непрерывного электронного пучка были получены НЧ аморфных (Al_2O_3 , SiO_2) и кристаллических (Y_2O_3) фаз со средним размером частиц 4-6 нм при конденсации в инертной атмосфере и НЧ фазы γ - A_2O_3 со средним размером частиц 2,5 нм, при конденсации паров в атмосфере чистого кислорода на охлаждаемом жидким азотом кристаллизаторе. Полученные в этих работах НЧ, также состояли из агломератов произвольных размеров до нескольких

микрон.

Имеющиеся литературные данные по использованию лазеров [33,44] и ускорителей электронов с непрерывным излучением [37,38] для получения НП показывают, что в обоих случаях эффективность преобразования энергии излучения в теплоту, используемую для испарения мишени не превышает 10%.При этом основная часть потерь энергии связана с поглощением и рассеиванием излучения плазмой и парами испаряемого материала над поверхностью мишени.

Использование импульсного режима работы ускорителя электронов позволяет существенно снизить потери энергии, так как в паузе между импульсами пары выносятся из зоны облучения, что позволяет не нагревать их до плазменных температур. Величина энергии в импульсе должна быть достаточной только для нагрева и испарения облучаемого объема материала.

Время выделения этой энергии, определяемое длительностью импульса электронного пучка, должно быть меньше времени существенного расширения нагретых паров материала в окружающую мишень газовую среду. так как, только расширение паров в газ низкого давления позволяет получить высокие скорости расширения пара, обеспечивающие быстрый унос паров с поверхности мишени.

При расчетной производительности наработки НП до 50 г/час величина энергии в импульсе составляет около W~4-5 Дж. Задавая энергию электронов Е, можно определить возможные сочетания требуемых значений тока пучка электронов и длительности импульса для получения требуемой энергии в импульсе.

Использование импульсных ускорителей электронов позволяет относительно просто менять энергию, длительность и частоту повторения импульсов. Производительность наработки НП с помощью электронного пучка существенно зависит от физико-химических свойств материала испаряемой мишени (теплопроводности, тугоплавкости). Испарение тугоплавких оксидов с использованием непрерывного электронного пучка происходит с большими затратами энергии на непрерывный нагрев мишени. При использовании импульсного электронного пучка потери энергии на нагрев мишени могут быть существенно снижены по сравнению с непрерывным режимом испарения за счет оптимального сочетания подводимой энергии, длительности и формы импульса, частоты следования импульсов. Визуальное наблюдение за факелом испаряемого материала и возможность контроля температуры факела с помощью оптического пирометра, через смотровое окно в испарительной камеры, позволяют достаточно быстро оптимизировать параметры электронного пучка для эффективного испарения мишени.

Однако, электронные пучки требуют применения специальной защиты от рентгеновского облучения. К недостаткам можно отнести потери энергии электронным пучком на ионизацию и возбуждение атомов в окружающей мишень газовой среде в процессе транспортировки пучка на мишень.

Таким образом, из анализа литературы установлено, что для получения НП ни разу не использовался ИЭП, поэтому актуальность исследований по получению НП и наноструктур на основе ZnO и ZrO₂ с помощью ИЭП и исследование их свойств, не вызывает сомнений.

Цель и задачи исследования

<u>Цель работы</u> – исследование возможности применения импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов металлов и изучение их характеристик.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались основные задачи исследования:

- •создание опытной установки для получения нанопорошков оксидов металлов методом испарения ИЭП в газе низкого давления и осаждением на криогенный кристаллизатор.
- выбор конструкции системы перепада давления в камерах испарения мишени и формирования пучка, и устройства системы проводки электронного пучка до мишени;

- •изучение влияния состава и давления реакционных газов, плотности мощности ИЭП на мишени, состава мишеней, условий конденсации и кристаллизации на свойства получаемых HM;
- •исследование магнитных характеристик НП оксидов металлов, полученных разработанным методом.

Методы исследования, использованные в работе

При проведении исследований использовались статистические методы анализа и обработки экспериментальных данных; метод измерения тока пучка С использованием пояса Роговского; современные И взаимодополняющие методы анализа, включающие: сканирующую электронную микроскопию (COM) LEO-982, рентгеновский энергодисперсионный (РЭДА) RONTEC-M1, просвечивающую анализ (ПЭМ) и электронную микроскопию просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ВР ПЭМ) JEOL 2100, рентгенофазовый $(P\Phi A)$ и рентгеноструктурный анализ (PCA) 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.

Достоверность полученных результатов оценивалась путем сравнения экспериментальных данных, полученных разными методами с использованием аттестованных методик измерений.

Научная новизна и значимость полученных результатов

 Разработан способ получения нанопорошков оксидов металлов с помощью импульсного электронного пучка, с конденсацией паров материала в газе низкого давления и осаждением нанопорошков на криогенный кристаллизатор и создана лабораторная установка.

На способ и установку получен патент РФ, который получил диплом за третье место в номинации «Сто лучших изобретений России за 2008 год».

2. Впервые с помощью ИЭП получены НП тугоплавких оксидов (YSZ, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) со средним размером ОКР 1-3 нм, высокой удельной поверхностью в диапазоне 190-250м²/г и НП полупроводниковых оксидов ZnO и Zn-ZnO с удельной поверхностью до 70 м²/г и производительностью до 5 г/час.

3. Впервые с помощью импульсного пучка электронов получена рентгено-аморфная фаза с ближним порядком, характерным для моноклинной формы ZrO₂ со средним размером ОКР равным 1-2 нм.

4. Обнаружены и измерены ферромагнитные свойства при комнатной температуре в НП Zn-ZnO, Al₂O₃-Cu и YSZ, полученных с помощью ИЭП.

5. Показано, что при испарении литых металлических мишеней (на примере испарения Zn) в кислороде возможно получение НП оксидов металлов с производительностью до 60 г/ч.

6. Показано, что в зависимости от материала испаряемой мишени, плотности мощности ИЭП на поверхности мишени, давления и рода окружающего газа, возможен синтез НОМ различной морфологии и размера НЧ.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Разработаны и приняты в эксплуатацию две опытные установки (ОУ) НАНОБИМ-1 и НАНОБИМ-2 с использованием импульсных источников электронов (ИИЭ) с плазменным катодом (ПК), которые позволяют испарять в газе низкого давления материалы различной природы; одна из установок поставлена в Корейский исследовательский институт атомной энергии KAERI (г. Тэджон, Южная Корея).

2. Полученные НОМ дают возможность проводить исследования по

их применению в новейших научных разработках в электронной промышленности, оптоэлектронике, медицине и других отраслях промышленности.

 Проведенные исследования показали возможность синтеза НЧ с экстремально высокой УП при испарении ИЭП.

Основываясь на полученных результатах, можно сформулировать следующие положения, выносимые на защиту:

С помощью импульсного электронного пучка с энергией электронов до 50 кэВ, длительностью импульсов от 20 до 300 мкс и плотностью мощности не менее 1 МДж/см², возможно получение нанопорошков оксидов металлов в процессе испарения мишени и конденсации паров в газе низкого давления (до 50 Па) с осаждением нанопорошков на криогенный кристаллизатор.
 На процесс получения и свойства, получаемых нанопорошков оксидов металлов, влияют следующие факторы:

а) производительность метода при получении нанопорошков ZnO и Zn-ZnO зависит от химического состава и гранулометрического размера порошка испаряемой мишени, увеличивается при добавлении цинка в оксидную матрицу и максимальна при использовании металлической мишени.

б) получение нанопорошков практически чистого ZnO (99 масс.%) при испарении мишеней из ZnO происходит при давлении кислорода в диапазоне 45-50 Па, а при испарении литых мишеней из Zn при давлении кислорода в 32 Па, при этом удельная поверхность нанопорошка уменьшается, с увеличением давления кислорода.

д) существует оптимальная плотность мощности импульсного электронного пучка на поверхности мишени, при которой получаются порошки с максимальной удельной поверхностью, которая составляет: для ZnO (S_{yд}= 70 м² /г) - 1,8 MBt/см², для YSZ (S_{yд}= 270 м² /г) и Ce_{1-x} Gd_xO_{2-δ} (S_{yд}= 190 м² /г) - 2,3 MBt/см², для Al_2O_3 (S_{yg} = 338 м² /г) - 1,5 MBt/см².

3. Впервые получен двухфазный нанопорошок YSZ (ZrO₂-11 моль%Y₂ O₃) с высоким содержанием рентгено-аморфной фазы (93 масс.%) с ближним порядком характерным для моноклинной фазы ZrO₂.

4. При испарении нанопорошка чистого $Al_2 O_3$ и механических смесей нанопорошков $Al_2 O_3$ -Cu(Al) установлено образование θ -фазы $Al_2 O_3$ во всех полученных нанопорошках.

Структура работы

Диссертационная работа изложена на 161 странице машинописного текста, иллюстрируется 44 рисунками и 34 таблицами и состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, содержащего 111 наименований.

ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1. 1. Введение

Интерес к использованию наноструктурированных материалов и объектов постоянно растет в связи с широким использованием их в научных разработках и нанотехнологиях [1,2]. Одним из самых распространных нанообъектов являются наночастицы, которые находят самостоятельное применение в различных областях науки и производства [29], в связи со своими уникальными свойствами, которые проявляются при размерах менее 100 нм хотя бы в одном направлении [10]. Актуальным направлением использования наночастиц является технология изготовления керамики из нанопорошков [4]. Главным требованием, предъявляемым к нанопорошкам для высокоплотных керамик, является слабая агломерация наночастиц. [5].

С другой стороны, в целом ряде современных научных направлений, требование слабой агломерации нанопорошков не является обязательным. Например, в отдельных направлениях микроэлектроники (оптоэлектроника, спинтроника) используемым нанопорошкам предъявляются К противоположные требования. В оптоэлектронике при создании люминофоров необходимо получать частицы с высоким содержанием допантов (центров активации свечения) по сравнению с равновесным состоянием [47], в устройствах энергонезависимой памяти применяются наночастицы в аморфном состоянии [48], в элементах спинтроники необходимо использовать ферромагнитные материалы с высокой удельной намагниченностью, которая во многом зависит от концентрации дефектов в [49,28], требование нанопорошках В катализе слабой агломерации наночастиц вообще отступает на второй план. Основным требованием к материалу нанопорошка во всех случаях является требование высокой чистоты наноматериала [47].

Среди всех методов получения нанопорошков этим требованиям лучше всего отвечает газофазные методы, основанные на использовании процесса

«испарение-конденсация» [2], к которым, в частности, относится метод испарения в газе низкого давления с использованием импульсного электронного пучка, изучению которого посвящена данная работа.

Таким образом, в настоящее время есть необходимость развития нанопорошков обладающих метода синтеза вышеперечисленными свойствами с производительностью до нескольких граммов в час для их В лабораторных условиях В использования качестве допантов при изготовлении нанокерамики, устройств оптоэлектроники (порошковых люминофоров) и проведении научных исследований по изучению магнитных свойств порошковых материалов, перспективных для их использования в новейшем направлении микроэлектроники- спинтронике.

1. 2. Методы синтеза нанопорошков

Разнообразные методы получения НП подробно описаны в литературе [1,2,5,10,11,29] и их можно классифицировать на физические и химические методы по типу процесса. Такое разделение на физические и химические методы весьма условно. Химические реакции играют большую роль при испарении в среде реакционных газов, и в тоже время многие химические методы основаны на физических явлениях. При использовании физических методов, особенно конденсационных, управление размером, составом и ΗЧ формой проще, методы, правило, более но химические как производительны [1].

Основные методы, используемые для получения НП оксидов металлов приведены в таблице 1.1. После короткого рассмотрения достоинств и недостатков вышеуказанных методов получения НОМ, более детально рассмотрим газофазные методы (электрический взрыв проволочек, лазерное испарение и испарение электронным пучком), которые позволяют получать НП с требуемыми свойствами, наиболее важными из которых являются: высокая чистота, слабая агломерация, малый средний размер НЧ и узкое распределение частиц по размеру.

Метод	Вариант метода	Нанопорошки оксидов металлов			
Физические методы					
Испарение и	В вакууме или инертном газе	MgO, Al ₂ O ₃ ,Y ₂ O ₃ ,ZrO ₂ , ZnO			
конденсация	В реакционном газе	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZnO			
D i lagikaguan patulagikag	Измельчение	Al_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2			
разрушение	Электрический взрыв	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CuO, ZrO ₂			
разрушение	проволочек				
Химические методы					
	Плазмохимический	MgO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃			
Cuurraa	Лазерный	Al_2O_3 , ZnO, YSZ, CeO ₂ -Gd ₂ O ₃ , TiO ₂			
Синтез	Механосинтез	ZnO , $ZrO_2Al_2O_3$, ZnO , SnO_2 ,			
	Электрохимический	ZrO_2 , CeO_2 , ZnO			
Тарициализа	Конденсированные	7r0 $7r0$			
термическое	прекурсоры	$LiO_2, LiiO$			
разложение	Газообразные прекурсоры	ZrO _{2,}			

Таблица 1. 1- Основные методы получения НП оксидов металлов [1].

1. 2. 1. Плазмохимический метод

Большое распространение в производстве НП получил плазмохимический метод [46] в котором синтез НП нитридов, боридов, карбидов и оксидов проводится в низкотемпературной плазме (4000-8000К), что обеспечивает высокий уровень пересыщения пара, большие скорости реакций и конденсационных процессов.

Плазмохимический метод характеризуется высокой производительностью. Синтез оксидов в плазме электродугового разряда происходит путем испарения металла с последующим окислением паров в кислородсодержащей плазме. Главными недостатками метода являются широкое распределение частиц по размерам и наличие крупных частиц (до 1-5 мкм), а также высокое содержание посторонних примесей в порошках. [47].

1. 2. 2. Механосинтез

Механосинтез (МС) - типичный пример технологии типа «сверху-вниз» [48]. При механической обработке в шаровых мельницах, дезинтеграторах, аттриторах и других диспергирующих установках происходит 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. С помощью МС можно получать частицы размером до 10 нм и менее, как в кристаллическом, так и аморфном состояниях. МС разделяется на механический механическое При размол И сплавление. размоле осуществляется измельчение и аморфизация, таким образом, получают пересыщенные твердые растворы и интерметаллические соединения в состоянии. аморфном Механическое сплавление используется ДЛЯ одновременного процесса синтеза сплава ИЛИ интерметаллида И перевода его в аморфное Механическое одновременного состояние. измельчение является импульсным и локальным.

К достоинствам метода можно относительно высокую производительность, однако агрегация частиц и химические реакции часто осложняют процесс диспергирования и делают его прогноз неоднозначным.

Основным недостатком метода является неизбежное загрязнение порошков материалом шаров и футеровки..

1. 2. 3. Осаждение из коллоидных растворов

Одним из наиболее изученных методов получения НП является осаждение из коллоидных растворов [48]. В данном методе приготавливают растворы соответствующих металлов, создают соответствующие термодинамические условия осаждения регулированием pH раствора и температуры, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное. В качестве осадителя используются обычно растворы оксалата аммония, аммиака, щавелевая кислота, а в качестве осаждаемых веществ растворимые нитраты. Коллоидные частицы ОМ получают гидролизом солей.

Основное достоинство метода осаждения из коллоидных растворов в

высокой селективности, метод позволяет получать стабилизированные нанокластеры (НКЛ) с очень узким распределением.

Главный недостаток метода- сильная коалесценция НЧ. Метод не является универсальным, т. к. при смене материала НП необходимо проводить индивидуальный подбор химической цепи реакций, условий синтеза.

1.2.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез(СВС)

В 1967 г. трое советских ученых: А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская и В.М. Шкиро — обнаружили особый тип горения твердых веществ. Он был назван «твердым пламенем», так как исходные реагенты и конечные продукты реакции, даже при очень высокой температуре этого процесса, находились в твердом состоянии [49]. В результате такого горения получено огромное количество (более тысячи) ценных веществ и материалов, которые имеют разные применения практически во всех отраслях промышленности. Открытый нашими учеными процесс назвали самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

СВС-химический процесс, протекающий С выделением тепла В автоволновом режиме типа горения и приводящий к образованию твердых продуктов, в процессе могут происходить окислительно-восстановительные реакции, термическое разложение сложных реагентов, синтез из простых веществ и др. Шихта для СВС состоит из горючего ,например металлов или их нестабильных соединений, а также окислителя и различных наполнителей и допантов, которые вводят для регулирования состава и структуры целевых Методом CBC получают бескислородные продуктов. тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды), интерметаллиды, халькогениды, сложные фосфиды, различные оксиды., гидриды, нестехиометрические фазы, однофазные твердые растворы бинарных соединений и даже органические соединения.

СВС-специфическая форма гетерогенного горения, требующая высокой удельной поверхности контакта реагентов. Порошки и газынаиболее распространенные типы реагентов.

Организация СВС заключается в создании порошковой смеси (шихты) и газовой среды и локальном инициировании процесса (зажигание). Затем происходит самопроизвольное распространение волны горения и остывание синтезир. продукта. Типичные значения параметров, характеризующих СВС: размер частиц реагентов -0,1-100 мкм, плотность шихты-от насыпной до 60% от плотности реагентов, давление окружающего газа 10^2 - 10^7 Па, температура инициирования 900-1500 К, длительность инициирования 0,5-3 с, скорость распространения волны 0,1-10 см/с, температура горения 1500-3500 К, скорость нагрева вещества в волне 10^3 - 10^6 К/с [50].



Рис.1.Этапы процесса СВС [50].

Важные достоинства CBC-использование химической энергии и отсутствие внешних источников тепла.

Долгое время считалось, что методом CBC невозможно получать наноразмерные продукты (нанопорошки, компактные материалы с нанорамерными зернами, материалы и изделия с наноразмерными порами).

Аргумент казался очевидным: CBC – это высокотемпературный синтез, а при высокой температуре происходит рекристаллизационный рост частиц и

зерен, который мешает сохранению нанокристаллического состояния. Но с развитием нанотехнологий, были найдены новые подходы.

Наиболее очевидным является, так называемый «газофазный CBC», известный давно, но не развившийся из-за того, что большинство интересных газофазных реакций слабо экзотермичны и в режиме CBC протекать не могут.

Химико-конденсационный образования CBCмеханизм наноматериалов реализуется не только при горении газовых смесей. Большой интерес вызывают процессы конденсационного горения конденсированных систем. Это процессы горения, например, смесей порошков, развивающих температуру, которая выше температуры кипения реагентов или ниже температуры кипения (диссоциации) продукта. При горении таких смесей образуется зона газофазных реакций, которая разделяет твердые исходные реагенты и конденсированные продукты реакции. Благодаря существованию этой зоны, можно получать продукт с мелкими кристаллами, а проводя такой процесс в пресс-формах (силовое СВС-компактирование), можно синтезировать компактные наноматериалы.

Начали развиваться и другие подходы – например, горение систем с наноразмерными реагентами, образующими наноразмерные порошки и пленки, или горение конденсированных систем с газификацией реагентов и основной реакцией СВС в газовой фазе, протекающей с конденсацией конечного твердого продукта. Также получают частицы наноразмерной величины, организуя механохимические СВС-процессы.

Известны [49] твердопламенные процессы, в которых реагенты не плавятся и не газифицируются. В таких процессах взаимодействие реагентов протекает в режиме реакционной диффузии. Структура продукта образуется одновременно с протеканием химической реакции в виде растущего слоя на частицах одного из реагентов. Размеры частиц базового реагента и образующегося продукта близки.

Очевидно, чтобы синтезировать нанопорошки в чисто

твердопламенных процессах СВС, нужно использовать наноразмерные реагенты. Такие процессы могут протекать, например, в системах *металл* (Nb, Ta) + *неметалл* (B, C). В таких системах СВС изучали, но не с позиций синтеза наночастиц продуктов горения. СВС в порошковых наносистемах не исследован.

Преимущества СВС при создании ценных материалов, основанных на использовании нового типа горения по сравнению с традиционными печными технологиями очевидны: сам процесс синтеза происходит за доли секунд (вместо часов), при этом технология существенно упрощается, и отпадает необходимость в сложном и дорогом оборудовании.

К недостаткам можно отнести необходимость при получении нанопорошков в твердопламенных процессах использовать наноразмерные реагенты и недостаточная изученность процессов СВС в наносистемах.

В настоящее время методом СВС получают углеродные нанотрубки [51], нанопорошки оксидов [52].

1. 3. Газофазный синтез (испарение-конденсация)

Большое число методов получения НП основано на использовании процесса испарения материала нужного химического состава и конденсации его паров в атмосфере буферного газа, приводящей к образованию НЧ. [11]. Газофазный синтез является наиболее универсальным методом получения НЧ, так как позволяет производить быструю замену материала испаряемой мишени и, в ряде случаев, буферного газа.

При конденсации паров различают гомогенное и гетерогенное образование зародышей (кластеров). При гомогенном процессе зародыш возникает флуктуационно и критический радиус образования зародыша $r_{\kappa p}$ определяется по формуле [1]

$$\mathbf{r}_{\mathrm{kp}} = 2 \,\,\Omega \sigma / \Delta \mu \tag{1.1}$$

где Ω-молекулярный объем, σ-поверхностная энергия, Δµ -изменение химического потенциала при образовании зародыша конденсацией из пара.

Гетерогенное зародышеобразование проводят при испарении в

нейтральных средах и при помощи введения в пространство испарения посторонних поверхностей. Потенциальный барьер образования зародыша при гетерогенном процессе существенно ниже, чем в гомогенном.

Существуют два необходимых и достаточных условия образования НП в конденсационном методе - большое пересышение 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 [40].

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

Установки, использующие принцип конденсации-испарения различаются способом ввода испаряемого материала, способом ввода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора.

Основные закономерности метода испарения и конденсации НЧ следующие [53]:

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

2. Увеличение 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 имеют 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 [54].

Методом испарения и конденсации получены аморфные и кристаллические оксидные НП со средним размером частиц от 5 до100 нм [11].

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

Таким образом, методы испарения-конденсации, позволяют получать частицы размером до нескольких нм, но длительность процессов получения и соответственно стоимость НП, довольно большие.

Среди методов, основанных на процессе испарения и конденсации, наиболее производительными являются методы электрического взрыва проводников (ЭВП), лазерного испарения и испарения электронным пучком.

Поэтому, рассмотрим эти методы более подробно.

1. 3. 1. Электрический взрыв проводников

Методом электрического взрыва проводников (ЭВП) получают НП при пропускании через проволоки диаметром 0,1-1мм мощного импульса тока длительностью 10⁻⁵-10⁻⁷ с и плотностью тока 10⁴-10⁶ А /мм². [55,30,31]. При взрывном испарении металла материал проволочки разрушается, в результате чего образуются частицы размером от 5 нм до 2 мм, часть материала проволоки может испариться, а другая часть разлетается в виде жидких капель. Из испарившейся фазы в процессе конденсации в потоке

быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малого размера, сферическую имеющие правильную форму. Размер частиц И производительность регулируются параметрами разрядного контура, атмосферы. диметром проволоки, лавлением окружающей Производительность для металлических порошков размером 50-100 нм до 50-200 г/ч при энергозатратах до 25-50 кВт ч/кг. Этим методом также получены НП оксидов алюминия, титана, циркония со средним размером частиц 20-30 нм (после седиментации) [40]. Метод применяется в промышленном масштабе в ряде стран.

Основным достоинством метода ЭВП можно считать высокие КПД(90 % от запасенной энергии в конденсаторной батарее), низкие энергозатраты (25 кВт*ч/кг), производительность (до 370 г/час для оксида алюминия) и возможность получать НП оксидов металлов, но и НП металлов, интерметаллидов и их смесей и из существующих видов проволоки. Метод экологически чист.

К недостаткам можно отнести необходимость использования в качестве исходного материала проводящую проволоку.

1. 3. 2. Метод лазерного испарения

Метод испарения лазерным излучением является более универсальным, по сравнению с методом ЭВП, т. к. позволяет испарять не только металлы, но и диэлектрики, и полупроводники сложного химического состава [45]. Для испарения мишеней используются, как непрерывные, так импульсные лазеры с длительностью импульса до 50 фемтосекунд [42]. Фемтосекундные лазеры позволяют создать на поверхности мишени высокую плотность мощности излучения порядка 10^{16} BT/cm², но производительность в получении НП ограничивает их применение в лабораторном масштабе.

При использовании наносекундных лазеров производительность наработки НП не превышает сотых долей грамма в час [45].

Использование мощных СО2-лазеров позволило повысить

производительность наработки НП до 230 г/час [43], что делает метод конкурентоспособным относительно метода ЭВП. При лазерном испарении используют, как непрерывные, так и импульсные СО₂-лазеры. Последние обладают большим КПД (8%) и дают преимущество в отношении производительности при работе в импульсно-периодическом режиме по сравнению с непрерывными лазерами с такой же средней мощностью излучения [45].

Производительность импульсного лазера, использованного в работе [45] при средней мощности излучения 500 Вт и пиковой мощности 8-9 кВт для НП YSZ и Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} составила 20-23 и 70 г/час, соответственно.

На примере испарения мишени из YSZ показано, что производительность наработки НП зависит в большей мере от теплофизических свойств мишени и увеличивается при повышении средней мощности излучения с увеличением тугоплавкости испаряемой мишени, что свидетельствует о больших потерях энергии на плавление и нагрев. Энергопотребление излучения составляет 8-30 кВт ч/ кг. Полученные с помощью CO₂-лазеров НП имели сферическую форму, размер частиц ~15 нм и узкое распределение по размерам.

Однако, низкий КПД (~6-8 %)преобразования электрической энергии в излучение, шумность, необходимость частой замены рабочей газовой смеси и ее деградация в лабораторном макете, приводящая к снижению мощности излучения в процессе работы и соответственно, к изменению стехиометрии образующихся НЧ, вызвало поиск новых путей для получения НЧ с помощью лазерного излучения.

Последние достижения в области применения лазерного излучения для получения НП показывают [55], что при использовании непрерывных волоконных иттербиевых лазеров марки ЛС и ЛК (лазеры имеют КПД 30%, бесшумны, малые габариты, не требуют расходных материалов) с длиной волны 1,07 мкм при одинаковой выходной мощности в 600 Вт производительность волоконного лазера на 30 % выше, чем у СО₂ лазера. Это

показывает, что волоконные лазеры более перспективны для получения НП, чем CO₂-лазеры. Удельные затраты энергии на единицу массы произведенного НП составляют 25 кВт*ч/кг, что соответствует лучшим мировым достижениям [43], а потребление электроэнергии от сети в 2-3 раза ниже. При двухсменной работе на волоконном лазере по предварительной оценке производительность может достигать 10 кг/месяц [55].

Таким образом, в плане производительности у метода лазерного испарения материалов пока нет существенных конкурентов, за исключением метода испарения с помощью мощного (100 кВт) электронного пучка [36,39].

помощью Однако, полученные с лазерного излучения НП в сферическую большинстве случаев имеют форму И малую степень агломерации, что хорошо соответствует требованиям к НП, используемым в производстве нанокерамики, но в ряде случаев, для получения необходимых свойств наноматериалов, к НП предъявляются противоположные требования (в частности, для материалов спинтроники и люминофоров требуются материалы с большой дефектностью структуры [56,57,22], чего невозможно достичь на порошках сферической формы). Испарение материалов при лазерном методе обычно проводят при повышенном давлении, что в первую очередь определяет сферическую форму и малую степень агломерации образующихся при конденсации НЧ, однако это ограничивает возможности лазера в получении НП различной морфологии с высокой дефектностью структуры и большой удельной поверхностью, т.к. установлено, что при снижении давления в испарительной камере до 100 Па [41] поток газа в 10 л/ час оказался недостаточным для обеспечения эффективного переноса частиц и их осаждения на фильтре, почти весь аэрозоль осаждался на стенках испарительной камеры.

Еще большим недостатком лазерного испарения является слабые возможности по испарению материалов с большой отражательной способностью (металлы и металлические сплавы).

1. 3. 3. Метод испарения электронным пучком

1. 3. 3. 1. Обоснование выбора метода испарения импульсным электронным пучком для получения нанопорошков оксидов металлов.

Получение слабо агрегированных НП, с характерным размером около 10 нм и узким распределением частиц по размерам (среднегеометрическое отклонение σ<1,5), по-прежнему остается актуальной задачей, особенно, если это связывается с приемлемой производительностью (≥ 5 г/час), высокой чистотой получаемого продукта и низким потреблением энергии. Желательно, чтобы метод обеспечивал возможность использования в качестве сырья достаточно дешевых материалов и широкий диапазон испаряемых веществ (проводящие и непроводящие, сплавы и металлы, механические смеси и т. д.).

Создание ускорителей электронов с мощностью пучка 1-400 кВт в непрерывном режиме с плотностью тока электронного пучка до 10 А/см² и высокой плотностью мощности до 10 МВт/см² [36] позволило использовать их для испарения различных материалов и получения из них нанодисперсных порошков.

При использовании ускорителей с высокой энергией электронов (>1МэВ) возможно испарение мишеней в газе высокого давления, что упрощает вопросы охлаждения паровой фазы и сбора образовавшегося порошка. В работе [36] при мощности пучка выводимого в атмосферу в 45 кВт, достигнута производительность наработки НП SiO₂ в 6 кг/час при энергозатратах 7,5. кВт ч/г. По этим показателям использованный 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 энергию в нагреваемом материале, темп нагрева испаряемого материала выше 1000 град/сек 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, не смотря на то, что конденсацию паров проводили при высоком давлении[39].

Электронно-лучевые установки с энергией электронов до 50кэВ относительно дешевы, однако в этом случае вывод пучка в атмосферу невозможен. Имеющиеся литературные данные по использованию таких установок с непрерывным излучением [35,37,38] для получения НП простых оксидов (γ -Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, ZrO₂) при низких давлениях газа показали, что во всех исследованиях получены НП оксидов с размером частиц менее 5 нм. Полученные в работе [35] частицы агломерированы слабо и затраты энергии составляют 200 кВт*ч/кг для Al₂O₃, в то время как в [37,38] получены порошки только в виде агломератов частиц, а затраты энергии возросли до 1000 кВт*ч/кг [37] и более 4000 кВт*ч/кг [38].

Скорость испарения мишеней с помощью непрерывного электронного пучка мощностью ~1кВт, приведенная в работе [35], в ряду оксидов ZrO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, CeO₂, SiO₂ составила 5,0 5,5. 4,6. 6, 15, 20, 53 г/час, соответственно, что позволяет оценить нижнюю границу производительности наработки НП для установок с использованием импульсного электронного пучка. В [35] было показано, что скорость испарения линейно возрастает от температуры на поверхности мишени; с увеличением плотности мощности электронного пучка скорость испарения увеличивается, а удельная поверхность НЧ уменьшается, средний размер

частиц возрастает.

Из анализа конструкций электронных установок, используемых для испарения материалов с помощью электронного пучка [35,37,38,48], следует, что самой сложной и не решенной до сих пор проблемой остается сбор НП в вакуумной испарительной камере. Требование высокой производительности сводится к неизбежному повышению плотности мощности электронного пучка на мишени, что в свою очередь приводит к увеличению температуры на поверхности мишени и увеличению температуры разлетающихся НЧ, что 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 более быстрого ΗЧ испарения с целью охлаждения ведет К неконтролируемым потерям энергии пучка при его транспортировке к мишени, к тому же существует определенный 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, кроме энергии электронов, длительность импульса 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-химических свойств самой мишени. Характерная глубина проникновения лазерного излучения в металлы составляет единицы нм (при длине волны 10,6 мкм глубина проникновения в Ад равна 12 нм [45]); для полупроводников и диэлектриков глубина проникновения индивидуальна для каждого вещества, но так как коэффициент отражения неметаллических материалов существенно ниже, чем у металлов, то глубина проникновения в них на несколько порядков выше (единицы мкм) [58]. Таким образом, лазерное излучение поглощается металлами в тонком поверхностном слое, а поглощение в неметаллических материалах носит объемный характер. С увеличением плотности мощности лазерного излучения увеличивается скорость испарения мишени, снижается доля энергии, расходующаяся на нагрев и плавление материала мишени, однако эффект оптического пробоя н позволяет увеличивать плотность мощности лазерного излучения ДО определенного предела, что является одним из существенных недостатков Механизм взаимодействия лазерного метода. электронного пучка с веществом существенно отличается от механизма взаимодействия лазерного излучения. Пороговая плотность мощности пучка электронов при которой развивается интенсивное испарение металла составляет 10⁵-10⁶ Bt / см² [59]. По достигаемой плотности мощности для энергий электронов в диапазоне 10-200 кэВ, радиусе пятна пучка 0,1-1мм электронный пучок уступает лазерному. Длина пробега δ_{m} электрона в веществе определяется как расстояние от поверхности вещества до точки, где электрон приобретает среднюю тепловую скорость свободных электронов вещества. Согласно [60],

$$\delta_{np} = 2.1 \times 10^{-15} \times U_{yck}^2 / \rho \tag{1.2}$$

где р-плотность испаряемого материала (кг*м⁻³); $U_{yc\kappa}$ - ускоряющее напряжение, δ_{np} -длина пробега (м). В работе [73] показано, что в диапазонах энергий электронов 0,5 -3000 кэВ δ_{np} ~ $U_{yc\kappa}^{3/2}$.

Из формулы 1.2 следует, что глубина проникновения электронов в испаряемый материал зависит от энергии бомбардирующих вещество электронов и его плотности. При ускоряющем напряжении в диапазоне 10-50 кэВ глубина проникновения электронов в вещество обычно составляет от единиц до нескольких десятков мкм [61]. Экспериментально установлено [62], что максимум энерговыделения электронного пучка находится на некоторой глубине и положение максимума зависит от радиуса электронного пучка, с увеличением радиуса пучка увеличивается глубина максимального рассеивания энергии электронов [59] 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 падения пучка на мишень происходит образование жидкой ванны из расплава и формирование в ней канала, вызванного следующими причинами: испарением материала, вытеснением жидкого материала давлением электронов пучка, вытеснением жидкого материала 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 [63]. Основным фактором образования канала в жидком материале является давление отдачи [63], 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.

работе [45] утверждается, что при электронном В испарении поглощение энергии веществом носит объемный характер, что обуславливает большие энергетические потери на плавление и теплопередачу. Оценка сделана на примере длины пробега электронов с высокой энергией 200кэВ и 1,5 МэВ в алюминии. Однако, как показывают расчеты потерь энергии пучка электронов с низкой энергией в диапазоне 10-100 кэВ [64] при испарении диэлектриков и металлов, энергия расходуемая на испарение составляет 51 и 38 %, соответственно; потери энергии из-за образования вторичных (25-28%), электронов примерно одинаковы радиационные потери несущественны. В работе [39] специально 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[65].

Измеренная в работе [65] электронная плотность при испарении мишени из ZnO составила 10¹⁶-10¹⁷ электронов на см³, что на два порядка меньше величины электронной плотности в плазме, полученной при импульсном лазерном испарении ZnO [66]. Поэтому ионизация при электронном соударении мала. Электронный луч 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 [65] показано, что при равных условиях (расстоянии «мишень-подложка», давлении в испарительной камере (1 Па), энергиях электронного и лазерного импульса в

~ 2,8 Дж/см²) из-за меньших потерь энергии электронным пучком на расширяющейся плазме по сравнению с лазерным излучением, с поверхности испаряемой мишени при электронном испарении удаляется большее количество материала, что в отразилось на скорости осаждаемых пленок (скорость осаждения для электронного пучка составила 1,1 Å/ импульс, а для лазерного излучения-0,05 Å/ импульс).

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) ≈ 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 газо-динамических 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 получить высокие скорости снижения концентрации паров, что способствует 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 целого ряда параметров, от которых зависит производительность и стоимость установки, что является непростой задачей.

1.3.3.2. Перспективы применения импульсного электронного пучка

Вышеприведенный анализ литературных на данных показывает применимость метода испарения-конденсации с использованием мощного непрерывного электронного пучка для получения НП. При мощности излучения 45 кВт были достигнуты следующие результаты: производительность получения НП SiO₂ - 6 кг/час при энергозатратах 7,5. кВт ч/г. Удельная поверхность НП SiO₂ составляла величину от 20 до 220 м²/г при среднем размере частиц от 120 до 20 нм, НЧ порошка образуют крупные конгломераты в десятки мкм, размер отдельных частиц в диапазоне-10-500 нм, порошок был рентгеноаморфным. Частицы НП Al₂O₃ были относительно слабо агломерированы, частицы сферической формы образовывались в результате конденсации при атмосферном давлении в воздухе [36].

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 1кВт производительность наработки порошка существенно ниже (5-50 г/час), энергозатраты имеют большой разброс значений в диапазоне от 200 до 4000 кВт/кг в зависимости от тугоплавкости испаряемого оксида, полученные НП во всех без исключения случаях сильно агломерированы [35, 37, 38]. Высокая степень агломерации порошков в первую очередь определяется 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 имеют очень малый средний размер частиц ~4 нм, поэтому избежать сильной агломерации при низких давлениях в испарительной камере вряд ли удастся без повышения давления в испарительной камере

На примере лазерного газофазного метода было показано. что переход от непрерывного к импульсному-периодическому режиму испарения НЧ с помощью мощного мощного СО₂ лазера, позволил получать НП с большей производительностью и меньшим размером НЧ [45]. 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 применение конденсации паров в газе низкого давления с осаждением НЧ на холодный (криогенный) кристаллизатор существенно увеличить удельную поверхность ΗП позволит С одновременным уменьшением среднего размера НЧ. Полученные таким способом ΗП должны обладать существенно отличающимися OT субмикронных порошков свойствами, неизбежно ЧТО отразится на характеристиках НП, в частности, на электролюминесцентных и магнитных свойствах НП.

Применение ИЭП предполагает относительно малое энергопотребление, более низкую цену оборудования и эксплуатационные расходы, что является определенным преимуществом метода относительно метода с использованием импульсного лазерного испарения. Метод является универсальным относительно материалов мишени, т. к. позволяет испарять практически любые материалы, включая органические. 1. 4. ВЫВОДЫ

1. Из рассмотрения современных методов получения НП можно заключить, что не существует универсального метода получения НП оксидов металлов. 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 получают с использованием высокотемпературных и энергозатратных методов испарения-конденсации (лазерное испарение, плазмохимический синтез). На настоящий момент метод испарения с помощью ИЭП не применялся для получения НП тугоплавких оксидов, поэтому апробация метода к испарению тугоплавких оксидов представляется актуальной.

3. НП на основе оксида ZnO получают 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 в основном используется для получения тонких пленок.

4. При получении НП оксидов металлов важную роль играет выбор прекурсоров, который задает температуру синтеза и тип проводимой химической реакции. В зависимости от окружающей атмосферы (вакуум, инертный, реакционный газа или их смеси) определяется механизм осаждения НП при использовании газо-фазных методов. Температура на поверхности мишени, температура подложки, на которую осаждается порошок, также существенно влияют на фазовый состав, размер и морфологию получаемых НП.

41

С учетом вышесказанного, в настоящей диссертационной работе выбраны следующие задачи исследования:

1. Разработать способ и установку для получения нанопорошков оксидов металлов с помощью испарения ИЭП с конденсацией паров в газе низкого давления и их охлаждением на кристаллизаторе. Оценить возможности применения метода для испарения ряда технологически важных оксидов, таких как ZnO, ZrO₂, Al₂O₃ и комплексные оксиды с РЗЭ на их основе и изучить их свойства, с целью возможности их дальнейшего применения.

2. Изучить влияние параметров электронного пучка (частоты следования импульсов, площади развертки пучка на мишени, ускоряющего напряжения, длительности импульса) на производительность метода и характеристики получаемых НП.

3. Исследовать влияние давления и рода инертного и реакционного газов на производительность метода и свойства получаемых НЧ.

4. Исследовать влияние химического состава мишени на механизм испарения-конденсации, характеристики НП и производительность метода.

5. Исследовать магнитные свойства полученных НП.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ КОНСТРУКЦИИ УСТАНОВОК НАНОБИМ-1 и НАНОБИМ-2

2.1.Обоснование выбора основных элементов установки для получения нанопорошков с помощью импульсного электронного пучка

В качестве примера для определения параметров электронного пучка рассмотрим возможность испарения медной мишени. Исходные данные приведены в Таблице 2.1.

Параметр	Величина	Примечание
Плотность меди ү, г/см ³ ;	8,9	
Пробег электронов, l _e , г/см ² ;	$1,54*10^{-2}$	при энергии электронов Е=80 кэВ
Экстраполированный пробег	1,379*10 ⁻²	Около 80 % энергии импульса
электронов, λ_e ,г/см ²		выделяется до достижения
		глубины 2/3 пробега;
Энергия сублимации меди w _s ,	47,8	
кДж/см ³ ;		
Площадь пучка электронов, S, см ²	0,05	Диаметр d≈2,5 мм
Температуропроводность, α _т , см ² /с	0,153	При высоких температурах

Таблица 2.1. Исходные данные к расчету:

Нагреваемый аксиально-симметричным электронным пучком объем мишени равен:

 $V = \lambda_e / \gamma * S = (1,54 * 10^{-2} / 8.9) * 0,05 = 8,65 * 10^{-5} \text{ cm}^3 (2.1)$

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

 $W \approx V^* w_s = 8,65^* 10^{-5} * 47,8^* 10^3 = 4,13$ Дж (2.2.)

При частоте подачи импульсов в секунду f=50 будем иметь следующее количество испаряенного материала G:

 $G=2/3*V*\gamma*f*t=2/3*8,65*10^{-5}*8.9*50*3600=91,3 \Gamma/4ac$ (2.3.)

Потребляемая мощность составит:

 $P=W*f/\eta_e=1032 BT$, (2.4.)

где η_e – эффективность использования электрической энергии, с учетом использования магнитного поля для транспортировки пучка (20%).

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

2.1.1 Критерии для выбора параметров источника электронов

При создании импульсного источника электронов 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 выше 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_u, т.к. указанные выше значения заданы не строго. Ограничениями на значения t_u будут следующие соображения:

 для верхнего значения – относительная простота формирования импульса ускоряющего напряжения – 50 нс;

 для среднего значения – 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 - до 10 мкс, но для этого необходимо выполнить дополнительный расчет потерь, возникающих из-за теплопереноса, и скорректировать W.

Длина теплопроводности составит:

 $(\alpha_{T*} t_u)^{0.5} = (0.152*10^{-7}) = 1.23*10^{-4} \text{ cm} (2.5.)$

Полученная величина заметно меньше значения λ_e , что позволяет не учитывать ее в приблизительных расчетах и затем учесть влияние теплопроводности незначительным увеличением энергии в пучке электронов.

Для полученных сочетаний (Ie и tu) найдено значение микропервеанса

 $(P_{M}=10^{-6}I_{e}/E^{3/2})$, являющегося мерой интенсивности потока, и значение напряженности поля пространственного заряда E_{r} на границе пучка электронов [67] (при диаметре пучка $d_{n}=2,5$ мм). Результаты расчета сведены в Таблицу 2.2.

Как видно из полученных значений, даже при наименьшем значении тока пучка величина E_r соизмерима с ускоряющим напряжением. Поэтому пучок будет существенно расширятся под воздействием пространственного заряда. Оптимальный угол наклона траектории крайнего электрона пучка α_{opt} (по которому производится расчет), при котором длина пролетного канала, «простреливаемого» пучком, будет наибольшей составляет [67]:

tg $\alpha_{opt} = -162 (P_M)^{0.5}$, (2.6.)

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

 $L_k = d_{\pi} / (2^* tg \alpha_{opt}), (2.7.)$

при этом диаметр пучка в плоскости катода d_к будет:

 $d_{\kappa} = d_{\pi} * 2.38 = 2.5 * 2.38 = 6$ MM. (2.8.)

Таким образом, максимальный диаметр излучающей области на катоде не должен превышать это значение, при формировании аксиальносимметричного пучка, что позволяет найти минимальную необходимую плотность тока эмиссии ј на катоде. Результаты расчета сведены в Таблицу 2.2.

t _u , HC	I _e , A	Р _м , мкА/В ^{3/2}	E _r , кВ	α_{opt} , град	L _k , мм	J, А/см ²
50	1125	49.7	965.5	-48.8	-2.6	39.8
100	563	24.9	482.7	-38.9	-3.7	19.9
300	188	8.3	160.9	-25.0	-6.4	6.6
500	113	5.0	96.5	-19.9	-8.3	4.0
1000	56	2.5	48.3	-14.3	-11.7	2.0
10 000	5.6	0.25	4.83	-4.61	-37.14	0.2

Таблица 2.2. Результаты расчетов

2.1.2. Магнитная фокусировка

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 индукции этого магнитного поля В₆ для аксиальносимметричного пучка в случае полностью экранированного катода (поток Бриллюэна) [67]:

 $B_6 = 6.9 \times 10^{-7} \times (I_e/(d_{II}/2)^2 \times E^{0.5})$ (2.9.)

Для вывода пучка в аноде придется выполнить отверстие, которое электростатическую создает отклоняющую линзу провисания из-за при прохождении которой электрического поля, 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.

Кроме того, 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:

 $B=4,14(U*P_{M})^{0.5}/R$ (2.10.)

Результаты расчетов сведены в Таблицу 2.3.

To A	B _δ , Γc	В, кГс			
Ie, A		R=5%	R=10%	R=15%	
1125	13253	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	

Таблица 2.3. Результаты расчетов

<u>Примечание:</u> значения в таблице рассчитаны при $d_{\pi} = 2,5$ мм, значение R приведены в процентах от d_{π} .

Как видно из данных Таблицы 2.3 значения магнитных полей потребуются достаточно большие. Одним из путей снижения является возможность использования геометрии сферического диода. Однако конструкция такого диода существенно сложнее.

Кроме того, расчеты показывают, что энергетически не выгодно сильно задавливать пульсации размера пучка R, необходимо ограничиться разумным их значением.

2.1.3. Создание магнитного поля

Для создания фокусирующего магнитного поля требуется энергия. Принципиально возможно три подхода к созданию магнитного поля:

- 1) использование постоянных магнитов;
- 2) использование постоянного электромагнита;

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

Первый путь целесообразно использовать в отработанной конструкции, поэтому рассмотрим остальные подходы.

Второй путь приводит к тому, что большую часть времени (в паузах между импульсами) магнитное поле использоваться не будет. Так как для

создания полей, требуемых для фокусировки, как правило, требуется больше энергии, чем содержится в пучке электронов, этот подход не эффективен.

Поэтому рассмотрим третий вариант. 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 таблице 2.4 приведены результаты расчетов величины индукции магнитного поля В, создаваемого однослойной катушкой на оси [68]:

 $B_1 = \mu_0 * N_1 * I (2.11.)$

и катушками Гельмгольца:

 $B_2=0,715*\mu_0*n*I/r$ (2.12.)

где I – ток, n- число витков, N₁- число витков на длину катушки, r - радиус катушки (принимаем в расчетах r=5 мм), µ₀-магнитная проницаемость.

Таким образом, 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.

n, витков; N ₁ -витков/см	1	5	30	10	30	100
I, A	Катушки	п Гельмгол	њца, В ₁ , Гс	Тонкий	й соленоид,	B ₂ , Γc
10	18	90	539	125.6	376.8	1256
50	90	449	2694	628	1884	6280
100	180	898	5388	1256	3768	12560
500	898	4490	26941	6280	18840	62800
1000	1796	8980	53882	12560	37680	125600

Таблица 2.4. Результаты расчетов катушек для создания магнитного поля

2.1.4. Катод

Исходя из приведенных данных (Таблица 2.2) требуемая плотность эмиссии электронов лежит 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). Реальными кандидатами на роль катода являются:

- 1) металлодиэлектрические катоды [69];
- 2) металлокерамические катоды [70];
- 3) ферродиэлектрические катоды [71];
- 4) диоды с полым катодом [72].

Рассмотрим 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. Кроме того, полый катод работает во временном

диапазоне, где пренебречь потерями тепла из-за теплопроводности мишени уже нельзя. Существенным достоинством полого катода является возможность работы при низком вакууме, что позволяет существенно упростить дифференциальную откачку.

2.1.5. Обоснование выбора энергии электронов

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

 глубину проникновения электронов в материал мишени, и, следовательно, облучаемый объем материала;

относительная простота получения заданной величины энергии электронов;

3) потери при проводке пучка электронов до мишени и другие.

Кратко суммируя возникающие факторы можно сказать следующее.

Во-первых, чем ниже энергия электронов в пучке, тем этот пучок проще сформировать и сфокусировать, 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.

Распределение поглощенной энергии в кислороде (P/Pmax) и доля энергии выделившейся с пройденном слое (W), рассчитанные по методике [73], приведены на Рис.2.1. На основе этой закономерности рассчитаны распределения поглощенной энергии в кислороде при 760 Тор при различной энергии электронов (Puc.2.2). На Рис. 2.3. приведена 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.2.1-2.3 информации можно сделать вывод о том, что при энергии электронов ниже 30 кэВ потери на поглощение в газе давлением 10-20 Тор (конструктивно оправданное значение) будут неоправданно велики.



Рис.2.1. Распределение поглощенной энергии в кислороде (P/Pmax) по глубине и доля энергии выделившейся с пройденном слое (W).



Рис.2.2. Распределение поглощенной энергии в кислороде при 760 Тор при различной энергии электронов по глубине.



Рис. 2.3. Зависимость доли энергии пучка электронов теряемой при транспортировке на 20 см от энергии электронов и давления.

2.1.6. Обоснование решения выбора источника электронов

К достоинствам плазменных источников электронов можно отнести высокую плотность эмиссионного тока, способность к импульсной эмиссии, более широкий диапазон давлений остаточного газа, некритичность к остаточной ваккумной среде и ряд других [74].

Преимущества плазменных катодов особенно проявляются в тех случаях, когда термокатод не обеспечивает требуемых параметров электронного пучка из-за ограничения эмиссионной способности, в частности, в импульсном режиме, или при работе в области более высоких давлений, а также в присутствии агрессивных сред.

Важная особенность плазменного катода состоит в отборе из плазмы практически всех электронов, генерируемых в разрядном промежутке, что обуславливает высокую эффективность эмиттеров электронов такого типа.

Применение ПК позволяет получать и использовать электронный пучок в единой камере, и таким образом избежать решения такой сложной технической проблемы, как вывод низкоэнергетичного пучка электронов.

В свою очередь, отказ от вывода пучка позволяет 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.

Кроме того, возможен переход к пучкам длительностью до 10-15 мкс и более, т.к. исчезает проблема перемыкания плазмой ускорительного промежутка. В свою очередь, это существенно уменьшает требуемое значение тока электронов (Таблица 2.2) и сводит значения магнитных полей к величинам, достижимых постоянными магнитами (Таблицы 2.3 и 2.4), что позволяет надеяться на существенное снижение удельных энергозатрат при получении порошков.

Очень существенно, что желательно использовать отработанный (промышленный или опытно-промышленный) и недорогой источник электронов для уменьшения сроков работы и снижения затрат.

2.1.7. Уточнение параметров экспериментальной установки

Энергия импульса электронного источника должна быть достаточной, чтобы обеспечивать испарение практически любых материалов.

Проведем примерный расчет энергии импульса, требуемой для испарения тугоплавких оксидов, исходя из следующих исходных данных:

1) энергия сублимации большинства оксидов находится в диапазоне 400-800 кДж/ моль [75].

2) характерное значение диаметра сварочного электронного пучка (характерное применение электронных пушек на основе полого катода) на мишени равен 1-1,5 мм [63].

Оценку пробега электронов в веществе мишени проведем на примере используемых в работе оксидов на основе ZrO_2 и CeO_2 . Пробег зависит от энергии электронов и вещества мишени и определяется из справочных данных для алюминия по графику рис. 42.2 в [58]. Находим, что для энергии 45 кэВ массовый пробег равен 3 мг/см². Для других веществ вводится поправочный множитель по формуле:

$$\frac{R_x}{R_{Al}} = \frac{Z/A_{Al}}{Z/A_x}$$
, (2.13.)

где Z/A – отношение заряда к массе. Массовый пробег R_x пересчитывается в линейный пробег δ_0 по формуле: $\delta_0 = R_x / \rho$, где ρ – плотность. Вычисленные пробеги приведены в табл. 2.5. Для керамики здесь и далее принимается относительная плотность прессовки, равная 0.8.

Таблица 2.5 Значения массового и линейного пробега электронов с энергией

	-			
Материал	Al	ZrO_2	CeO ₂	Нерж.сталь.
Z/A	0.4818	0.4545	0.4299	0.4659
$R_{\rm x}/R_{\rm Al}$	1	1.06	1.12	1.034
$R_{ m x}$, мг/см 2	3	3.18	3.36	3.1
<i>ρ</i> , г/см ³	2.7	4.54	5.84	8
δ_0 , мкм	11.1	7.0	5.8	3.9

45 кэВ

В предположении отсутствия тепловых потерь (тепловые потери зависят от тепло-физических характеристик конкретного испаряемого материала), с учетом глубины проникновения электронов в вещество и площади облучаемого пятна ($S = 0.018 \text{ см}^2$), рассчитан объем испаряемого вещества V_{исп} (табл.2.6) для различных материалов из таблицы 2.5.

С учетом данных по энергии сублимации и массе испаренного объема, получим минимальную величину энергии электронного пучка Е_{мин} (без учета тепловых потерь), требуемую для испарения вещества мишени на глубину проникновения электронного пучка.

Таким образом, энергия в импульсе почти на порядок величины превышает теоретическую оценку Е_{мин} без учета тепловых потерь. Исходя из данных таблицы 2.6., для установки НАНОБИМ-1 были выбраны следующие параметры импульсного пучка (Табл.2.7)

55	

Материал	Al	ZrO ₂	CeO ₂	Нерж.ст.
$V_{\mu c n}, c M^3 * 10^{-6}$	19,9	12,6	10	7
M _{исп} , Γ*10 ⁻⁶	53	57	58,4	6
Теплота сублимации, кДж/г	10,53	6.53	3.3	3.3
Е _{мин} , Дж	5,6*10 ⁻¹	$3.7*10^{-1}$	1,9*10 ⁻¹	$1,8*10^{-1}$

Таблица 2.6. Расчет энергии электронного пучка Емин

Таблица 2.7. Параметры электронного пучка на установке НАНОБИМ-1.

Параметры	Значение
энергия электронов	50 кэВ
ток пучка на мишени S _{пучка}	0,3 A
площадь облучаемого пятна	0,018 см ²
длительность импульса t _и	25-300 мкс
частота импульсов	500
энергия электронов в импульсе <i>W</i> ₁	4.5 Дж
плотность потока энергии w	250 Дж/см ²
плотность потока мощности Q	0,83 MBт/ см ²

Длительность импульса электронов t_и необходимо регулировать от 25 до 300 мкс. Нижняя граница t_и лимитируется условиями формирования разряда в полом катоде, верхняя граница t_и задает значение энергии импульса в 4,5 Дж, достаточной для испарения большинства оксидных материалов

Изменение частоты в пределах 1-500 позволяет выбрать оптимальную частоту, на которой импульсный источник электронов работает наиболее устойчиво и управлять производительностью наработки порошка, как за счет изменения частоты следования импульсов, так и за счет увеличения температуры на поверхности мишени в зоне нагрева, которая влияет на скорость испарения мишени. Временной интервал между импульсами быть больше HЧ, должен времени разлета образующихся при адиабатическом режиме испарения (время разлета НЧ зависит от физикохимических характеристик мишени) для снижения энергетических потерь на разогрев уносимых с мишени НЧ.

Указанные соображения были положены в основу создания установки для получения НП [76] на основе импульсной электронной пушки с

плазменным катодом [77], изготовленной ООО «ЭЛИОН» (г. Томск).

Остальные элементы установки должны отвечать следующим требованиям:

• Необходимо создание дифференциальной вакуумной системы откачки установки должна обеспечивать динамическое давление для источника электронов 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 .Площадь развертки задается геометрическими размерами держателя образца и расстоянием от среза магнитной линзы до держателя.

• Кристаллизатор должен размещаться в вакууме и одновременно вращаться для обеспечения равномерного охлаждения оседающего на кристаллизатор НП. Использование для охлаждения жидкого азота позволяет существенно увеличить скорость кристаллизации осаждаемых наночастиц, что, соответственно, вызывает уменьшение размера НЧ и увеличение удельной поверхности НП за счет подавления роста частиц в процессе кристаллизации.

• Сбор порошка должен осуществляться с поверхности кристаллизатора в процессе работы установки для создания одинаковых условий кристаллизации НЧ в течении всего цикла испарения.

• Время непрерывной работы установки должно быть достаточным для полного испарения материала мишени и получения партии порошка, достаточной для проведения комплексного анализа получаемого материала.

2.2.Общая схема и принцип работы установки НАНОБИМ-1

На основе вышеизложенных подходов была создана установка НАНОБИМ-1 для получения НОМ с помощью ИЭП с конденсацией паров материала в газе низкого давления и осаждением на криогенный кристаллизатор. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-1 представлена на Рис 2.4; характеристики установки приведены в таблице 2.8.

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 происходит испарение материала мишени, образующаяся паро-плазменная смесь охлаждается газом низкого давления в камере испарения, где происходит конденсация и образование НП. НП 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 1,2А. Источник ускоряющего напряжения позволяет регулировать ускоряющее напряжение в диапазоне от 5 до 50 кВ. Максимальный ток пучка составляет 0,5 А.



Рис. 2.4. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-1.

Таблица 2.8. Технические характеристики установки НАНОБИМ-1.

No	Характеристики	Значение
1	Потребляемая мощность, кВА, не более	5
2	Питающая сеть	380B (3ф), 50
		Гц
3	Длительность импульсов мкс	20-300
4	Частота подачи импульсов, Гц	до 500
5	Ускоряющее напряжение, кВ	до 50
6	Ток пучка на мишени, А	0,3
7	Диаметр пучка на мишени, мм	1.5
8	Пределы регулирования давления в камере	10^{-1} - 10^{5}
	испарения, Па	
9	Скорость натекания газа в камеру испарения, л/час	до 63
10	Вес установки, кг, не более	700
11	Площадь размещения установки, м*м	3*3

2.3. Принцип работы импульсного плазменного источника электронов

Основные технические характеристики источника электронов приведены в таблице 2.9.

Принцип действия электронного источника основан на эмиссии электронов из газоразрядной плазмы под действием электрического поля. Плазма образуется в специальной электродной системе - разрядной камере. Схематически электроды разрядной камеры показаны на рисунке 2.5.

Таблица 2.9. Технические характеристики импульсного источника электронов на установке НАНОБИМ-1

Предельный ток пучка, мА	500
Предельное ускоряющее напряжение, кВ	50
Расход рабочего газа (воздух), см ³ / атм «час	5-90
Расход рабочего газа (гелий), см ³ /атм «час	50
Диаметр сфокусированного на изделии пучка на	0,6
расстоянии 150 мм от среза фокусирующей линзы, около,	
ММ	
Угол отклонения пучка, град, не менее (без искажений)	15



Рис.2.5. Разрядная камера источника.

Разрядная камера содержит три электрода - анод и два катода. 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 размещён цилиндрический анод. Разрядная камера источника помещена в продольное магнитное поле. создаваемое кольцевым (самарий кобальтовым) 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.

На рис. 2.6. представлена вольтамперная характеристика отражательного разряда с полым катодом (зависимость тока разряда от напряжения разряда).



Рис.2.6. Вольтамперная характеристика отражательного разряда с полым катодом.

Характеристика имеет два участка - участок соответствующий так называемому отражательному разряду (линия 1) и 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 вольтамперной 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 величине разрядного тока плазма проникает в катодную полость и инициирует в ней эмиссионные процессы, при этом в полости устанавливается распределение потенциала, создающее условия для радиальных колебаний быстрых электронов, которые вызывают интенсивную ионизацию газа. Эмиссионная система электронного источника служит для извлечения электронов из газоразрядной плазмы и ускорения их до необходимой энергии и первичной фокусировки. Эмиссионная система 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 отверстие, предназначенное для выхода ускоренных источника есть дрейфа. Прошедшие электронов В пространство 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 развертке на изделии.

2.4. Вакуумная система и система проводки пучка электронов

Для нормальной работы выбранной электронной пушки 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

61

диаметром 2 мм, размещенными на расстоянии 200 мм друг от друга в камере дрейфа, где также расположены фокусирующие и отклоняющие катушки (рис.2.7.).



Рис. 2.7. Система проводки пучка до мишени

Система проводки пучка электронов от источника к мишени должна обеспечивать минимальные потери пучка на газодинамических окнах и одновременно обеспечивать требуемый перепад давления от испарительной источника электронов. Газодинамические камеры до окна должны минимизировать испаряемого унос материала вакуумную камеру В электронной пушки.

Конструкция ГДО, использованная в данной работе, приведена на рис.2.8. В соответствии с данными работы Орликова [78], нами были оптимизированы 4 основных параметра ГДО : расстояние между окнами (H), диаметр выводных отверстий (D1,D2), диаметр бокового отверстия в верхнем ГДО1 (D3) и срез острия нижнего ГДО2 (под углом 45 градусов). Потери тока пучка на ГДО установки НАНОБИМ-1 при этом не превышали 0,03 А (менее 10 % от тока пучка, подводимого к мишени).



Рис.2.8. Конструкция газодинамических окон установки НАНОБИМ-1.

Измерения давления газа во всех камерах установки в зависимости от давления в камере испарения, при различных скоростях натекания газа (аргона) в камеру испарения, показали (таблица 2.10), что выбранная конструкция обеспечивает получение требуемого перепада давления (до 10 Тор) 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.

Камера	Давление, Тор			Примечание
	Натекания Натекание, Нат		Натекание,	
	нет	5 л/час	60 л/час	
Испарения	0,72	1,5	4,1	Откачка 5 л/с,
Дрейфа	9*10 ⁻³	$1,8*10^{-2}$	$5*10^{-2}$	Откачка 50 л/с
Электронной	$2,7*10^{-4}$	$3,5*10^{-4}$	$1,3*10^{-4}$	Откачка 100
пушки				л/с,

Все камеры изготавливались из нержавеющей стали, при этом снаружи

покрывались листовым свинцом толщиной 5 мм для защиты от тормозного излучения. 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 (3мм). Площадь развертки пучка оценивалась по отпечатку пучка на коллекторе из нержавеющей стали.

2.5.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, имеющую свободное вращение (с фиксацией) в двух плоскостях. При юстировке и фокусировке пучка электронов мишень устанавливалась горизонтально. Для испарения мишень поворачивалась под углом 45⁰ 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.

В первом варианте конструкции установки НАНОБИМ-1 мишень размещалась в цилиндрической трубе с внутренним диаметром диаметром 120 мм (рис.2.9.), поэтому из-за малого расстояния между мишенью и поверхностью трубы, на которую происходило осаждение наночастиц, происходило спекание нанопорошка и образование покрытия.



Рис.2.9. Первый вариант конструкции испарительной камеры (1) с мишенью (2) внутри цилиндрической трубы из нержавеющей стали (3)

Пример покрытий, образовавшихся при испарении оксидной и металлической мишени, приведен на рис.2.10.



Рис.2.10. А- Покрытие из дендритов оксидов CeO₂-Gd₂O₃ ; Б-покрытие из нержавеющей стали, образованное сферическими частицами размером порядка 20 нм.

В модернизированной конструкции (рис.2.11) расстояние между мишенью и подложкой было существенно увеличено и введено вращение и охлаждение кристализатора.





1-мишень, 2-кристаллизатор, 3-узел вращения кристаллизатора, 4-воронка для жидкого азота, 5-скребок из медной фольги, 6-бункер сбора порошка, Dзазор между мишенью и кристаллизатором (4,7-21,4 см).

Была использована система сбора порошка на основе вращающегося полого медного диска диаметром 200мм, который установлен под углом 45⁰ к оси пучка, т.е. параллельно облучаемой мишени, на расстоянии до 214 мм от мишени. Диск охлаждался изнутри жидким азотом с расходом азота около 1 кг/час. Диск вращался электромотором с редуктором со скоростью 30 об/мин. 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.2.13.).



Рис.2.13. Сбор нанапорошка Ce_{1-х} Gd_x O_{2-δ} с криогенного кристаллизатора

2.6. Диагностическое оборудование установки НАНОБИМ-1

Полный ток пучка электронов и ток пучка, попавший на мишень (см. рис. 2.14.), измеряли трансформаторами тока (пояс Роговского), 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. Ток фокусирующих и отклоняющих катушек контролировался с помощью амперметров на местном пульте управления и регулировался переменными резисторами на выносном пульте управления.

Диаметр сфокусированного пучка электронов на поверхности металлического коллектора из нержавеющей стали и площадь развертки пучка определяли визуально по отпечатку на коллекторе.



Рис. 2.14. Осциллограммы (показаны стрелками): 1- ток разряда (4,56 A), 2ток через ИВН (1А), 3 – ток потерь через диафрагму (0,07А), 3 - ток через мишень (0,4А).

2.7.Общая схема и принцип работы установки НАНОБИМ-2

Опыт эксплуатации установки «НАНОБИМ-1» показал, что электронная пушка [79] формирует недостаточную амплитуду тока, поэтому набирать требуемую энергию приходилось за счет увеличения длительности импульса до 300 мкс.

Из-за близкого расположения электродов в пушке при длительной эксплуатации довольно таки часто происходило короткое замыкание испаряемыми материалами, требовало проведения электродов что мероприятий по ее очистке. В системе вращения кристаллизатора при непрерывном охлаждении жидким азотом из-за сильного трения происходил быстрый износ тефлоновых муфт, что приводило к снижению вакуума в системе и увеличению количества электрических пробоев в пушке. 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 (зав. лаб., д.т.н. Гаврилов Н.В) была создана новая электронная пушка с плазменным эмиттером, произведено изменение геометрии испарительной камеры, увеличена площадь кристаллизатора и введено вращение держателя мишени. Модернизированная установка получила название НАНОБИМ-2.

Принципиальная схема установки НАНОБИМ-2 представлена на рис .2.15. Дифференциальная система установки НАНОБИМ-2 отличается от системы откачки установки НАНОБИМ-1 тем, что диаметр отверстий в обоих ГДО увеличен до 3.2 мм, что облегчает проведение электронного пучка по фокусирующему тракту при настройке и уменьшает его потери. 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 помощью 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

69

углом 45[°] к пучку в направлении кристаллизатора для увеличения сбора порошка. Конструкция подставки позволяла вращать мишень со скорость 8,7 об./мин, для более равномерного ее испарения, а также удалять ее от среза отклоняющей катушки в пределах от 80 до 170мм. Основные технические характеристики установки «НАНОБИМ-2» приведены в таблице 2.11.



Рис.2.15. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-2.

N⁰	Характеристики	Значение
1	Потребляемая мощность, кВА, не более	5
2	Питающая сеть	380В (3ф), 50 Гц
3	Длительность импульсов мкс	50-100
4	Частота подачи импульсов, Гц	до 500
5	Ускоряющее напряжение, кВ	до 40
6	Ток пучка на мишени, А	0,6
7	Диаметр пучка на мишени, мм	1.5
8	Пределы регулирования давления в камере испарения, Па	10 ⁻¹ -10 ⁵
9	Скорость натекания газа в камеру испарения, л/час	до 63
10	Вес установки, кг, не более	700
11	Площадь размещения установки, м*м	3*3

Таблица 2.11. Технические характеристики установки «НАНОБИМ-2».

2.8. Принцип работы импульсного плазменного источника электронов на установке НАНОБИМ -2

Электронная пушка с плазменным эмиттером используемая в установке НАНОБИМ -2, генерирует импульсный электронный пучок с частотой повторения 1-500 Гц и длительностью импульсов тока 100 мкс. В пушке используется тлеющий разряд, инициируемый в цилиндрическом полом катоде 1 (рис. 2.16) с внутренним диаметром 15 мм и высотой 20 мм. С внешней стороны полого катода устанавливается кольцевой магнит 2, создающий поле с напряжённостью 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 был установлен анод 4. В отличие от [79], 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 [80].

Электронный источник представляет собой устройство, в котором в

газовом разряде низкого давления генерируется плотная плазма из которой электрическим полем извлекаются и ускоряются электроны, пучок которых в области дрейфа фокусируется магнитным полем.



Рис. 2.16. Газоразрядная система электронного источника. *1* – полый катод, *2* – магнит, *3* – поджигающий электрод, *4* – анод, *5* – ускоряющий электрод.

При подаче напряжения между электродами разрядной камеры (рис.2.17) с помощью блока питания разряда инициируется тлеющий разряд с полым катодом в магнитном поле. Основным механизмом поддержания эмиссии катода таком разряде является эмиссия под действием В бомбардировки слое поверхности ионами, ускоренными катода В положительного пространственного заряда. Ускоренные в слое электроны ионизируют газ, образуя 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 электронный пучок с дискретно регулируемой частотой повторения. Величина тока пучка регулируется 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 4, в котором имеется канал для напуска газа в разрядную камеру. Торцевой электрод имеет потенциал катода. За торцевым электродом устанавливается Такая конфигурация электродной системы позволяет сократить анод. 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, создаваемым кольцевым Sm-Co магнитом 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 промежутка длины увеличивает вероятность его электрического пробоя. При подаче напряжения высокого OT высоковольтного источника питания между анодом ускоряющим И электродом электроны с границы плазмы поступают в ускоряющий промежуток, где происходит первичное формирование пучка.



Рис.2.17. Схема электродной системы плазменного источника электронов.

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 приведены в таблице 2.12.

Таблица 2.12. Технические характеристики источника электронов установки НАНОБИМ-2

Предельный ток пучка, А	1,2
Предельное ускоряющее напряжение, кВ	40
Расход рабочего газа (воздух), см ³ *атм /ч	100
Диаметр сфокусированного пучка на расстоянии 30 см от	1
ускоряющего не более, мм	
Длительность импульса разряда, мкс	100
Частота импульсов, Гц	50

2.9. Система сбора порошка и конструкция кристаллизатора

Модернизированная система сбора порошка (рис 2.18) выполнена на основе полого цилиндра из меди (нержавеющей стали), 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. Цилиндр (кристаллизатор) охлаждается изнутри жидким азотом с расходом около 5 кг/час. 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.

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, 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. 2.13. приведена зависимость площади развертки пучка на неподвижной мишени от режимов развертки пучка (режим определялся по положению ручки регулятора развертки в долях от максимального значения положения регулятора) в блоке фокусировки и отклонения.

Таблица 2.13. Площадь пучка на коллекторе в зависимости от режимов развертки пучка.

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



Рис.2.18. Фотография кристаллизатора из меди. Справа и внизу-очищенная с помощью медной фольги поверхность кристаллизатора, слева-неочищенная

от порошка поверхность, на дне кристаллизатора – полоска из НП ZnO.

2.10 Сопоставление эффективности испарения импульсным электронным пучком с импульсным лазерным испарением

На установках НАНОБИМ -1 и НАНОБИМ-2, в процессе их отладки, были проведены первичные эксперименты по испарению мишеней из механической смеси оксидов CeO₂-Gd₂O₃, которые можно сопоставить с результатами испарения аналогичной мишени с помощью импульсного лазерного испарения [34].

N/ I			1
у становка	НАНОБИМ-1	НАНОБИМ-2	СО ₂ лазер[34]
энергия электронов и лазерного	4,05	1,84	1,9
излучения в импульсе W ₁ , Дж			
длительность импульса	300	100	170
энергия электронов	45	40	
частота импульсов, Гц	100	100	
площадь облучаемого пятна S, cm^2	0,018	0,018	0,016
плотность потока энергии <i>w</i> , Дж/см ²	230	102,2	1200
плотность потока мощности Q , Bт/см ²	0,76	1,02	7
количество вещества, испаренное за	$1,7*10^{-5}$	$2,8*10^{-5}$	$1,4*10^{-5}$
один импульс <i>m</i> ₁ , г			
удельный расход энергии на	240	65,72	136
испарение, кДж/г			

Таблица 2.14. Сопоставление параметров электронных установок с лазером

Из сопоставления (Табл.2.14) можно сделать вывод, что энергии импульсов электронного пучка установки НАНОБИМ-2 и лазера отличаются незначительно (энергия электронного импульса приблизительно на 3 % меньше), а энергия импульса установки НАНОБИМ-1 почти в 2 раза больше энергии импульса лазера.

Однако, для электронного пучка энергия импульса распределяется на площадь, на порядок большую, чем у лазерного луча (при этом плотность потока энергии для лазера на порядок выше) и несмотря на почти вдвое большую длительность электронного импульса, удельные параметры электронного пучка для установки НАНОБИМ-1 ниже, чем лазерного, что и обуславливает почти вдвое более высокий расход энергии на испарение единицы массы.

Но при этом количество испаренного материала за импульс у электронного пучка установки НАНОБИМ-1 больше, чем у лазера, однако к.п.д. сбора наночастиц при электронном испарении существенно ниже, чем при лазерном испарении.

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:

$$\Omega_1 = \int_0^{\varphi_1} 2\pi \sin \varphi \, d\varphi = 2\pi \, 1 - \cos \varphi_1 = 2\pi \cdot 0.1056, \qquad (2.14.)$$

где φ_1 – угол между осью и образующей конуса с вершиной в пятне мишени, опирающегося на диск подложки; $tg \varphi_1 = 100/200 = 0.5$. Т.е. при равномерном испарении к.п.д. сбора составляет $\approx 10\%$. На самом деле продукты должны разлетаться преимущественно в направлении нормали к поверхности мишени. Если подложка находится также в направлении этой нормали, то к.п.д. сбора должен быть выше 10%. Фактически к.п.д. сбора составлял 7% при использованной геометрии на установке НАНОБИМ-1, а

к.п.д. сбора на установке НАНОБИМ-2 достигал 20-30 % за счет увеличения телесного угла и площади сбора.

Низкий к.п.д. сбора при электронном испарении связан с большими потерями массы нанопорошка за счет его уноса в отверстия ГДО и в форвакуумный насос, используемый для откачки испарительной камеры, а также с неопределенным процентным соотношением количества материала мишени идущего на образование нанопорошка и осколков мишени, которые образуются в результате ее разрушения из-за более глубокого проникновения электронного пучка по сравнению с лазерным лучом.

Возможные пути увеличения эффективности сбора наночастиц:

- минимизация длины транспортировки электронного пучка от среза фокусирующей магнитной линзы до мишени, с целью уменьшения потерь пучка на рассеяние на остаточных газах;
- подвод электронного пучка к мишени под углом 45 градусов, 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 кристализатора;
- введение в вакуум привода вращения мишени, аналогичного приводу, используемому в лазерной установке [34], для более равномерного испарения мишени и получения одинаковых условий испарения в 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 и даже превосходят ее по количеству вещества

испаренного за один импульс и удельному расходу энергии на испарение, однако, низкий к.п.д. сбора, связанный с вышеперечисленными 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 испарением можно будет только после создания эффективной системы сбора наночастиц. Работа в указанном направлении продолжается.

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 т.п.

2.11. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. На основе импульсного источника электронов с плазменным катодом были разработаны способ и две установки для получения НОМ 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 [81].

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 т.п.).

3. На разработанной в ИЭФ УрО РАН установке НАНОБИМ-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 электронов с плазменным катодом и новой системы сбора НП помимо оценки эксплуатационных характеристик самой установки также были отработаны режимы синтеза НП из ряда промышленно важных оксидов металлов (перечень – главы 3-4).

Вышесказанное позволяет сделать вывод о способности установок подобного типа для получения НП, уникальных по своим свойствам НМ. Возможности установки при небольшой доработке позволяют использовать ее в тонкопленочной технологии. Установка НАНОБИМ-1 (рис.2.19) была поставлена и запушена в эксплуатацию в ядерном центре КАЕРИ (г. Тэджон, Южная Корея)



Рис.2.19. Общий вид установки «НАНОБИМ-1»

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ Zn-ZnO И ZnO И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК.

3.1. Технология эксперимента и средства исследования нанопорошков

При исследовании для изготовления мишеней были использованы материалы:

- НП Zn-ZnO(нано) с удельной поверхностью около 10 м²/г, полученный методом ЭВП [82]; состав порошка: цинк (18 масс.%) с ОКР ≈ 200нм., и параметрами решетки: *a* = 2,664Å и *c* =4,946Å. ZnO (82 масс.%) с ОКР ≈90 нм., и параметрами решетки: *a* = 3,249Å и *c* =5,205Å;
- порошок ZnO(хч) (ГОСТ 10262-73), который содержит одну фазу ZnO с ОКР ≈ 200 нм., и параметрами решетки: *a* = 3,251Å и *c* =5,209Å;
- 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(хч) 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.

Мишени изготавливали с помощью ручного пресса. Диаметр мишеней-40 \div 60 мм, высота- 10 \div 20 мм, диаметр литых мишеней- 40 мм, высота \approx 10мм. Для уменьшения потерь тепла литые мишени укладывались 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. Испарение мишеней проводилось при следующих параметрах установки (таблица 3.1).

Напуск газов в камеру испарения выполнялся через ротаметр РМК-А-1 (ГОСТ 13045, ТУ 4213-48318935-99т). Контроль давления в камере испарения осуществлялся с помощью манометрического преобразователя ПМТ-6-3 вакуумметра марки 13 ВТЗ-003. Сбор НП с поверхности цилиндрического кристаллизатора из нержавеющей стали марки 12X18H10T проводился с помощью листа писчей бумаги, медной фольги или лезвия бритвы, в зависимости от степени адгезии порошка к кристаллизатору.

Контроль полученных материалов (здесь и далее) проводили с использованием следующего оборудования:

- измерение УП НП проводили методом БЕТ на анализаторе TriStar 3000 V6.03;
- химический состав и РФА НП выполняли по стандартным методикам на дифрактометре D8 Discover;
- МА проводили на электронных микроскопах JEOL 2100 и растровом электронном микроскопе LEO 98 с катодом на полевой эмиссии, с приставкой EDX RONTEC-M1 с Si детектором.

3.2. Испарение мишеней из Zn-ZnO(нано) в атмосфере аргона

Исследование испарения мишеней в атмосфере инертного газа (аргона) было предпринято с целью 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 испарения сопровождался интенсивным разложением мишени при температуре поверхности мишени выше 1400 ⁰ C по реакциям [12,75]:

ZnO (TB) = Zn (Γ a3) +0,5 O₂ (Γ a3) (3.1)

Часть материала мишени испаряется по возможным реакциям: (3.2) и (3.3)

ZnO (TB) = ZnO (Γa3) (3.2) ZnO (Γa3) =Zn (Γa3) +0,5O₂ (Γa3) (3.3) Zn (TB) = Zn (πap) (3.4)

По справочным данным [75] состав парогазовой фазы над ZnO (тв) при 1267 ⁰ 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 в себе продукты разложения и парогазовой фазы, образующейся над мишенью. Учет диссоциации парциального давления для наноразмерного Zn (по реакции (3.4)), входящего в состав мишени Zn-ZnO (нано), является сложной задачей и во многом затруднен из-за разного содержания Zn в исходных мишенях, полученных методом ЭВП. Состав и размер образующихся НЧ в конечном продукте зависит от целого ряда факторов (состава мишени, температуры мишени при испарении, температуры кристаллизатора, парциального давления компонентов мишени). Поэтому, управляемый синтез НП возможен только при проведении систематических исследований по влиянию каждого из вышеуказанных 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. 3.1. приведены результаты экспериментов по испарению мишеней Zn-ZnO(нано) в зависимости от давления аргона в камере испарения установки «НАНОБИМ- 2» [83,84].

Из данных табл.3.1 следует, что величина УП не превышает $38,57 \text{ m}^2/\text{г}$ при производительности около 2,5 г/ч, а зависимость УП (S_{yд}) от давления носит нелинейный характер с выраженным максимумом в районе P_{Ar} =35Па. С увеличением P_{Ar} уменьшается выход НП, т.е. отношение массы собранного на криогенном кристаллизаторе НП к массе испаренной мишени (КПД= M_{cfop}/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/час при давлении аргона в 20 Па.

Таблица 3.1. Результаты испарения мишеней из Zn-ZnO(нано) в аргоне.

N⁰	$\mathcal{N}_{\underline{o}}$	Р _{Ar} , Па	S _{уд} ,	М _{исп} ,	М _{сбор} ,г/ч	КПД, %	S _{pa3B} ,	Частота,	
			M^2/Γ	г/ч			см ²	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 (хч), ускоряющее напряжение 30 кВ, диаметр отверстия в									
анод	це-1,5 мм	[.							

Во всех экспериментах по краям мишеней наблюдали появление пористых сфероидных образований полученных, предположительно, в результате разложения ZnO, совмещенного с параллельным процессом испарения наноразмерного Zn и диффузии Zn из объема мишени к поверхности мишени из-за высокой температуры самой мишени нагреваемой в процессе испарения (рис 3.1).

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, которое происходит только на кромке цилиндрической поверхности, где, по-видимому, сопротивление среды материала таблетки минимальное и локальные разрывы оболочки таблетки 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.

Уменьшение температуры поверхности мишени в зоне испарения посредством уменьшения плотности мощности пучка электронов (увеличения площади развертки пучка по мишени и снижения частоты импульсов (Табл.3.1, №4), приводит к увеличению УП НП, что однозначно

указывает на влияние плотности мощности пучка электронов на размер получаемых НЧ. Однако, снижение плотности мощности пучка электронов на поверхности мишени приводит к существенному уменьшению количества испаряемого материала мишени и соответственно, к уменьшению сбора порошка.



Рис.3.1. Внешний вид мишени из порошка Zn- ZnO (нано) при испарении в атмосфере аргона. Кружочками показаны пористые сфероидные образования на кромке мишени.

3.3 Испарение мишеней разного состава в атмосфере кислорода

3.3.1.Испарение мишеней из микронного порошка ZnO (хч) в кислороде

С целью получения стехиометрического НП ZnO с помощью окисления паров восстановленного Zn, образующегося в результате разложения оксида ZnO(хч) при повышенной температуре, были проведены опыты по испарению микронного порошка ZnO(хч) в окислительной атмосфере технического кислорода.

Механизм процесса 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 (419⁰C), паровая фаза над мишенью приблизительно на 99 масс.% состоит из продуктов разложения ZnO, причем основная доля пара (≈80-81масс %) состоит из газообразного Zn [75]. Поэтому, вначале на кристаллизатор оседают HЧ Zn, которые частично окислены в процессе транспортировки к напускаемым кристаллизатору кислородом, В камеру испарения И кислородом, образующимся в результате разложения ZnO, в результате чего на поверхности осажденных НЧ Zn образуется тонкая оболочка из оксида ZnO. Рост и морфология, образовавшихся при осаждении структур Zn-ZnO, в основном определяется 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 =907⁰C [75]) 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 течении 1-2 минут (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 цинком поверхности мишени 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 начинает изменяться в сторону увеличения 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 концентрации результате изменения цинка В поверхностном слое мишени(происходит обеднение поверхности мишени цинком зоне В испарения).

В результате многочисленных экспериментов нами установлено, что после 20-30 минут с начала испарения, интенсивность испарения 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 конечном итоге приводит к изменению состава покрытия, образуемого НЧ и постоянном его изменении в зависимости от длительности процесса осаждения. В работе [12] показано, что константа равновесия К_р для реакций (3.1)-(3.2) определяется выражением:

 $K_p = (P_{Zn(ra3)} * P^{1/2}_{O2}) / P^{3/2}_{K,UCH}$ (3.5)

где, P_{Zn} и P_{O2} -парциальные давления Zn и O₂,соответственно и очень незначительное изменение соотношения давления паров Zn и давления в камере испарения P_{к.исп.} в опытах по термическому испарению ZnO (Zn) приводит к значительному изменению морфологии получаемых наноструктур.

Из внешнего вида мишеней из ZnO (хч) испаренных в атмосфере кислорода при разных давлениях (рис.3.2), следует, что из-за высокой температуры, на поверхности мишени при малом давлении кислорода (рис.3.2,а) 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 обогащеных кислородом (цвет пероксида ZnO₂-бело-желтый).

Белый цвет кратера и черный цвет боковой поверхности мишени (рис.3.2.,б), испаренной при давлении кислорода 50 Па, указывают на снижение температуры и отсутствие 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 в 20 паскалей. Меньшая степень окисления паров цинка внутри парофазного облака над мишенью из-за более низкой температуры облучения, поверхности мишени В зоне приводит к осаждению недоокисленных наночастиц Zn на боковую поверхность мишени и поверхность мишени вне зоны испарения, что подтверждается черным цветом осажденного нанопорошка.

В табл. 3.2. приведены результаты экспериментов по испарению мишеней из промышленного микронного порошка ZnO (хч) в зависимости от давления кислорода в камере испарения установки «Нанобим -2».



Рис.3.2. а) мишень из ZnO (хч) после испарения в кислороде при давлении 20 Па; б) мишень из ZnO (хч) после испарения в кислороде при давлении 50 Па

Из данных табл.3.2 следует, 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 $P_{O2} = 20$ Па, покрытия на кристаллизаторе не образуется, а при $P_{O2} = 16$ и 28 Па происходило образование «слабого» покрытия на кристаллизаторе, что привело к уменьшению УП. При увеличении давления до $P_{O2} = 34$ Па выход НП существенно уменьшается и также образует покрытие. Дальнейшее увеличение давления до 50 Па приводит к снижению выхода НП при росте УП до 19,33 м²/г.

Таким образом, увеличение 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.

3.0	30	р п	C		3.6		C	тт
JN⊇	JN⊇	P_{O2} , Ha	S _{уд} ,	М _{исп} ,Г/Ч	M	КПД,	S	Частота,
			M^2/Γ		сбора,	%	разв,	Гц
					Г/Ч		CM ²	
1	79 nnc	16	5,37	11,2	1,05	9,4	1,5	100
2	77 nnc	20	29,17	Мишень разрушилась.	1,6	-	1,5	100
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

Таблица 3.2. Результаты испарения мишеней из ZnO(хч) в кислороде.

*-диаметр отверстия в аноде 1,6 мм;

**-без охлаждения, со снятым кристаллизатором.

Снижение частоты (уменьшение плотности мощности пучка электронов на поверхности мишени) до 50 Гц еще сильнее снижает выход НП, но УП остается на том же уровне (Обр. №9, S $_{yд}$ =17,88 м²/г). 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.

90

Возможное присутствие железа (точно не установлено) в составе осажденного НП зависит от частоты работы установки и изменяется от 2,33 масс.% (Табл.3. 2, №6) до следов (Табл.3. 2, №9), при уменьшении частоты в два раза, что явно указывает на диффузию элементов материала кристаллизатора в осажденный НП из-за высокой температуры осаждаемых НЧ, которая увеличивается с увеличением частоты импульсов.

Цвет НП, с увеличением давления кислорода, меняется с черно-серого до белого, что указывает на присутствие цинка в порошках, испаренных при давлении меньше 50 Па.

Из микроскопического анализа (рис.3.3,образец № 6 из табл.3.2) следует, что полученные при давлении кислорода 50 Па НП ZnO состоят из больших, сросшихся поликристаллических HC с размером кристаллов до 150 нм с явной фасеточной огранкой, 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 HП ZnO представляет собой «обломки» покрытия, с ярко выраженной столбчатой структурой кристаллитов.

Таким образом, при испарении микронных порошков ZnO(хч) в атмосфере кислорода удается получить агломерированные HII 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).



Рис.3.3. СЭМ- изображение образца №6 (табл.3.3.).

Заметим, что при осаждении НЧ ZnO на медный кристаллизатор (без охлаждения азотом) диффузия была еще выше (по данным РФА, полученный НП содержал до 15 масс. % 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 элементов кристаллизатора в осаждаемый порошок, для чего необходимо снижать температуру испаряемых НЧ, что возможно сделать 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 листовым материалом из цинка.

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 ⁰C), карбонат цинка по реакции ZnCO3= ZnO +CO2 (температура разложения ZnCO3 равна 284 ⁰C) или сульфат цинка по реакции $1/2(ZnO*2ZnSO_4)_{(тв)}=3/2$ ZnO_(тв)+SO_{3(газ)} (реакция разложения ZnSO₄ идет при

температуре не ниже 527-927 0 С).

При использовании указанных материалов скорость испарения будет существенно выше и величина УП НП должна увеличиться за счет снижения температуры реакции образования НЧ ZnO [12].

Можно использовать карботермический процесс испарения смеси порошков ZnO и углерода, т.к. введение углерода снижает температуру разложения ZnO. Указанный способ использовался для получения HC ZnO типа нанодискет с осаждением на алюминиевые подложки при температурах 400-600 0 C [12,15], 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 удалении самой мишени на больше расстояние (в рассмотренных опытах центр мишени был удален на 80 мм от среза магнитной линзы).

3.3.2.Испарение мишеней из порошка Zn-ZnO (нано) в кислороде

Испарение мишеней из НП Zn-ZnO(нано), проводилось с целью изучения влияния давления кислорода на УП осаждаемого НП с учетом того, что в составе мишени заведомо присутствует Zn в наносостоянии, поэтому испарение НП Zn-ZnO (нано) при одинаковых условиях эксперимента должно происходить при более низкой температуре, чем испарение микронных порошков ZnO(хч), что должно отразиться на производительности в сторону ее увеличения.

Процесс испарения мишени из НП Zn-ZnO(нано) происходит с одновременным протеканием двух процессов: разложением оксида ZnO и испарением наноразмерного цинка Zn. Поэтому в отличие от испарения мишеней из ZnO (хч), 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. В процессе испарения происходит изменение химического состава поверхности испаряемой мишени в зоне облучения и изменение химического состава мишени в приповерхностном слое мишени. В результате состав испаряемой мишени будет непрерывно изменяться в сторону обогащения ее оксидом ZnO, так как в области сканирования электронного пучка на поверхности мишени и приповерхностном слое, будет происходить снижение концентрации цинка, из-за более высокого парциального давления цинка, чем у ZnO.

Однако, при высоком давлении кислорода (50 Па) избыточный Zn испаряющийся с открытой поверхности мишени успевает окислиться сильнее, т.к. процесс испарения мишени из нанопорошка идет при более низкой температуре, чем испарение мишени из микронного порошка и вся поверхность мишени становится белой, что подтверждает внешний вид мишени на рис.3.4. Кратер мишени испаренной в кислороде имеет зеленый цвет, что подтверждает диффузионный механизм миграции избыточного цинка из объема мишени к ее поверхности.

Из данных табл.3.3 следует, что при пониженном давлении кислорода 16-18 Па (образцы №1-2) при хорошем КПД образуются НП со средней УП около 16 м²/г, при этом сбор порошка около 4-5 г/час. 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 Па 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 два раза уменьшается масса испаренного материала мишени и соответственно уменьшается КПД. При дальнейшем увеличении давления кислорода до 35 Па масса испаренного материала уменьшается на порядок, КПД снижается в 31,83 м²/г. 5 раз, удельная поверхность материала возрастает до образующийся 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 (образцы № 7-8). Цвет порошков меняется на черно-коричневый.

Уменьшение температуры на испаряемой мишени за счет снижения ускоряющего напряжения до 30 кВ позволило получить НП Zn- ZnO с максимальной УП до 36 м²/г (образец № 9, табл.3.3.), 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.



Рис.3.4. Внешний вид мишени Zn-ZnO (нано) (образец № 2,табл.3.3.) после испарения в кислороде при давлении 50 Па.

По данным РФА, образец НП ZnO №8 (таблица 3.3), полученный испарением из мишени ZnO (нано) при давлении кислорода в 50 Па, содержит примесь цинка (\approx 1,01 масс.%). НП содержит две кристаллические фазы ZnO с гексагональной симметрией, группа симметрии P6-3mc. Параметры фаз приведены в таблице 3.4. В порошке также присутствует небольшое количество неизвестной аморфной фазы-диффузионный максимум в углу $2\Theta=18^{0}$, содержание фазы не превышает 1 % от объема.

N⁰	N⁰	Р ₀₂ , Па	S уд,	М исп, Г/ч	М	КПД,	S	Частота,
			M^2/Γ		сбора,	%	разв	Гц
					г /ч		cm^2	
1	87 nnc	16	15,85		4,2		1,5	100
2	73 nnc	18	17,7		4,2	25,9	1,5	100
4	86nnc	20	4,72	11,1	1,2	10,1	1,5	100
5	65 nnc	25	6,72	8,6	1,5	17,4	1,5	100
6	89nnc	35	31,87	1,8	0,1	5,5	1,5	100
7	71 nnc	50	16,33	18,0	5,0	27,8	1,5	100
8	57 nnc	50	16,0		4,0		1,5	100
9	58	50	36,0	2,1	0,3	14,3	1,5	100
	nnc**							

Таблица 3.3. Результаты испарения мишеней из Zn-ZnO(нано) в кислороде.

**_ускоряющее напряжение 30 кВ

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.

Таблица 3.4.Данные РФА образца №8 (табл.3.3.).

Номер		Zn	0		ZnO			
образца	a,	с,	ОКР,	Bec,	a,	с,	ОКР,	Bec,
	А	А	HM	%	А	А	HM	%
8	3,252	5,219	24±2	49	3,254	5,215,	9±1	50
	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$			$\pm 0,003$	$\pm 0,004$		

3.3.3 Испарение мишеней из смесей порошков на основе ZnO

Испарение механических смесей из порошков ZnO mix (ZnO(xч) + ZnO (нано)) различного состава проведено с целью изучения каталитического влияния давления паров избыточного Zn в составе HII Zn-ZnO (нано) на производительность метода. Установлено (табл. 3.5), что при одинаковом давлении кислорода, ZnO mix с большим содержанием HII (1:1) начинает образовывать покрытие при конденсации на кристаллизаторе. При этом масса испаренного материала мишени увеличивается с увеличением

процентного содержания порошка Zn- ZnO (нано), а с увеличением давления кислорода сбор порошка с кристаллизатора также уменьшается и усиливается склонность к образованию покрытия.

Из внешнего вида мишеней на рис. 3.5 (образование на поверхности мишеней черного покрытия) следует, что с увеличением в составе мишеней содержания порошка Zn-ZnO (нано), увеличивается содержание Zn в парах испаряемого материала мишени и, соответственно, увеличивается содержание Zn в осажденном НП.



Рис.3.5. Фотографии мишеней ZnO mix различного состава. Отношение ZnO(хч) : ZnO (нано) - а) 9:1; б) 7:3; с) 1:1.

Необходимо отметить, что края кратеров, образующегося при испарении мишеней из порошков ZnO mix, сильно отличаются от краев кратеров, образующегося при испарении мишеней из Zn- ZnO (нано). Края кратеров в мишенях ZnO mix неровные, имеют дендритное строение (Рис.3.5), а в мишенях из порошка Zn-ZnO (нано) кратеры имеют, круглую форму с гладкими краями (Рис.3.6), независимо от давления кислорода в камере испарения, т.е. наличие дендритов в кратерах ZnOmix явно указывает на фазовые превращения в самой мишени, протекающие одновременно с процессом испарения 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 именно с процессом фазообразования 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), что указывает на то, что в процессе испарения мишеней ZnO mix образующиеся на поверхностях мишеней расплавы имеют разную температуру испарения и при высоком содержании ZnO(хч) в составе мишени температура испарения расплава на поверхности мишени 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 величина УП НП сопоставима с УП порошка испаренного из чистого оксида ZnO(xч) (таблица 3.2, №2) при одинаковом режиме испарения и давлении кислорода.

С увеличением содержания НП 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 процесс окисления 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 НП.

Состав	N⁰	P ₀₂ ,	S _{уд} ,	М _{исп} ,	М _{сбор} ,	КПД,	S _{разв} ,	Частота,
мишени,		Па	M^2/Γ	г/ч	г/ч	%	CM ^{2⁻}	Гц
ZnO(хч)/Zn-								
ZnO(нано)								
9:1	70	20	23,31	2,5	0,36	14,4	1,5	100
	mix							
7:3	67	35	9,62	2,5	0,4	16,0	1,5	100
	mix							
1:1	80	20	17.49	7,1	0,6	8,5	1,5	100
	mix							

Таблица 3.5. Результаты испарения мишеней из ZnO mix в кислороде.

Увеличение скорости испарения [75] с увеличением 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 увеличения скорости испарения чистого оксида ZnO в присутствии паров Zn в 10⁸ раз [75].

Повышение давления кислорода до 35 Па 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 ZnOmix в атмосфере кислорода при заданной геометрии в камере испарения (расстояние мишенькристаллизатор) происходит с участием двух параллельных конкурирующих процессов. Вначале, происходит процесс разложения оксидов ZnO (микро и нано размера) под воздействием высокой температуры на поверхности мишени, с одновременным протеканием процесса фазообразования, как на поверхности, так и в глубине мишени, который 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 увеличением частиц давления кислорода, температура летящих еще сильнее увеличивается, что сказывается на уменьшении величины УП осажденных ΗЧ из-за образованию покрытия поверхности склонности К на кристаллизатора. Полученные нами данные подтверждают каталитический механизм влияния паров Zn нa скорость испарения микронной И наноразмерной оксидной фаз ZnO, входящих в состав мишеней из механических смесей порошков ZnO(хч) и Zn-ZnO(нано).



Рис.3.6. Форма кратера в мишени из Zn-ZnO (нано), образовавшегося при испарении в атмосфере кислорода.

В вышеуказанных 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.

3.3.4.Испарение литых мишеней из Zn

С целью снижения температуры образующихся при испарении мишени НЧ, повышения производительности, упрощения процесса испарения до единственной возможной химической реакции (2Zn(тв)+O₂(газ)=2 ZnO(тв)), были выполнены эксперименты по испарению литого Zn в атмосфере кислорода (Таблица 3.6).Температура плавления и температура кипения для Zn равны 692,73 и 1180 К, соответственно.

Из таблицы 3.6 следует, что испарение Zn идет очень эффективно, при этом количество испаренного материала напрямую 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.

r								1
№	N⁰	Р ₀₂ , Па	S _{уд} ,	М исп,Г/ч	Μ	КПД,	S	Частота,
			M^2/Γ		сбора,	%	разв,	Гц
					Г/Ч		cm ²	
1	83 nnc	22	24,48	31.5	1,95	6,2	1,5	50
2	60 nnc	32	35	11,5	0,51	0,4	1,5	50
3	82 nnc	35	нет	2,5	0,15	6,2	1,5	50
4	83 nnc*		70,72				1,5	50
5	83		31,26				1,5	50
	nnc**							
6	100 nnc	32	19,0	41,2	1,4	3,4	2,0	50

Таблица 3.6. Результаты испарения литых мишеней из Zn

*-образец собран с внешней стенки кристаллизатора, где на процесс кристаллизации влияют конвективные потоки напускаемого газа **-образец собран с «горячей» стенки камеры испарения

При хорошей термоизоляции мишени скорость испарения мишени 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 образец №6 (табл. 3.6) 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.3.8. Значения ОКР усреднены по всем рефлексам, различие в ширинах рефлексов очень значительное, что указывает на то, что форма частиц (OKP) далека от сферической и имеет четкую огранку, связанную с кристаллографическими направлениями.

Таблица 3.7.Распределение элементов в образце №6 (табл. 3.6.) по данным РЭДА.

Элемент	Macc.%	Атомные %
0	19.82	50.24
Zn	80.18	49.76
Всего:	100.00	

Таблица 3.8. Результаты РФА образца №6 (табл. 3.6.).

Номер		Z	n		ZnO			
образца	a,	с,	ОКР,	Bec, %	a,	с,	ОКР,	Bec,
	А	А	HM		А	А	Нм	%
6	2,666	4,966	> 200	2±0,5	3,249	5,214,	15±1	98
	±0,001	±0,002			$\pm 0,001$	$\pm 0,002$		

Данные МА подтверждают результаты РФА. На рис. 3.7 представлено изображение образца №6 (таблицы 3.6) из которого следует, что полученный порошок сильно агрегирован, а сами агрегаты состоят из кристаллитов с размером порядка 150 нм, которые в свою очередь образованы из НЧ с размером не менее 15 нм.



Рис.3.7. СЭМ - изображение образца №6 (таблица 3.6).

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 «НАНОБИМ-2» является конструкция самой установки, которая не позволяет испарять мишень из расплава Zn установленную под углом 45^{0} 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 градусов относительно поверхности мишени (либо использование поворота электронного пучка внутри камеры испарения [85]), указанным способом возможно получение НП ZnO с производительностью порядка 50 -60 г/ч.

3.4 Испарение мишеней из Zn-ZnO (нано) в вакууме

С целью получения НП Zn-ZnO из НП, полученных методом ЭВП (удельная поверхность (10-15 м²/г),содержание цинка (10-20%)), мы провели испарение мишеней Zn-ZnO (нано) в вакууме [83,84]. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.9.

№	N⁰	Р _{воздуха} ,	S _{уд} ,	М исп, Г/ч	М	КПД,	S	Частота,
		Па	M^2/Γ		сбора,	%	разв,	Гц
					г/ч		см ²	
1	1nnh	3,8	56,67	5,7			4,0	50
2	2nnh	3,8		8,1	3,2	39,5	4,0	100
3	92nnc	3,8	35,75	16,0	4,0	25,0	1,5	50
4	101 nnc	3,8	36,33	11,8	3,0	25,4	2,0	50

Таблица 3.9. Результаты испарения мишеней ZnO (нано) в вакууме.

В результате экспериментов установлено, что испарение мишеней из Zn-ZnO (нано) характеризуется большим количеством испаряемого г/ч), 40%) материала (до 16 высоким КПД (до И хорошей воспроизводимостью.

Образцы № 1,2 (табл.3.9) испаряли на неохлаждаемый кристаллизатор из меди при максимальной развертке пучка (4 см²), а образцы №3,4- на охлаждаемую стенку кристаллизатора из нержавеющей стали при величине развертки (1,5 -2) см². Разная величина УД образцов №№ 1,2- 3,4 указывает, что плотность мощности электронного пучка на поверхности испаряемой мишени оказывает большее влияние на величину УП, чем перепад температур мишень- стенка кристаллизатора, т.к. образцы №№3,4 испарялись при более высокой температуре на поверхности мишени.

По данным РФА установлено, что образцы №1,2 (табл. 3.9) содержат три кристаллические фазы: фазу Zn и две фазы ZnO, незначительно отличающиеся размерами ОКР и процентным содержанием фаз.

Образец №2 (табл.3.9) испарялся на частоте 100 Гц, поэтому размер ОКР Zn и мелкой фазы ZnO немного меньше, чем у образца №1, что естественно объясняется более высокой температурой поверхности мишени у образца №2. Из данных РФА следует, что во всех изученных образцах (Табл. 3.10), нет посторонних примесей, которые могли бы возникнуть из-за диффузии материала кристаллизатора в осажденный НП, что говорит о низкой температуре осаждаемых НЧ, которая определяется низкой температурой испарения НП Zn-ZnO (ЭВП) по сравнению с температурой испарения ZnO.

Zn				ZnO				ZnO-2			
l,A	,A	JKP, IM	Macc., %	l,A	,,A	JKP, IM	Macc., %	l,A	,,A	JKP, IM	Macc., %
	0			9	5		~ ~	co	5	Ш	Z 0`
2,664	4,946	≈200	18	3,2 49	5,205	≈90	82				
2,676	4,932	≈39	39	3,2 52	5,208	>200	5	3,2 25	5,186	3	56
2,676	4.927	≈10	34	3,2	5,208	>200	9	3,2	5,189	≈3	57
	¥ et 2,664 2,676 2,676	¥ ¥ ×	Vest Vest Zn 2,664 4,946 ≈200 2,676 4,932 ≈39 2,676 4.927 ≈10	V_{e} Zn V_{e} V_{s} A_{s} A_{s} $2,664$ $4,946$ ≈ 200 18 $2,676$ 4.927 ≈ 10 34	V_{e} V_{s} V_{s} V_{s} V_{e} V_{s} V_{e} 2,6644,946 ≈ 200 183,22,6764,932 ≈ 39 393,22,6764.927 ≈ 10 343,22,67650 ≈ 10 343,2	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	V_{e} Zn ZnO V_{e} V_{s} A_{s} V_{e} V_{s} V_{s} V_{s} V_{s} $2,664$ $4,946$ ≈ 200 18 $3,2$ $5,205$ ≈ 90 $2,676$ $4,932$ ≈ 39 39 $3,2$ $5,208$ >200 $2,676$ 4.927 ≈ 10 34 $3,2$ $5,208$ >200	Zn ZnO V_{e} Y_{s} \hat{O}_{s} \hat{V}_{e} \hat{V}_{e} \hat{V}_{s} \hat{V}_{e} \hat{V}_{s} \hat{O}_{s} \hat{V}_{s} \hat{V}_{s} \hat{O}_{s} \hat{V}_{s} V	ZnZnOVerS \hat{A} \hat{S} <td>$Zn$$ZnO$$ZnO$$V_{e}$$V_{s}$$O_{s}$$V_{e}$$V_{s}$<td>ZnZnOZnO-2VerterSignatureSignatureVerterZnOZnO-2VerterSignatureSignatureVerterVisualSignatureVerterVisual2,6644,946$\approx 200$183,2 495,205$\approx 90$82VerterVerter2,6764,932$\approx 39$393,2 525,208$>200$53,2 255,18632,6764.927$\approx 10$343,2 505,208$>200$93,2 225,189≈ 3</td></td>	Zn ZnO ZnO V_{e} V_{s} O_{s} V_{e} V_{s} <td>ZnZnOZnO-2VerterSignatureSignatureVerterZnOZnO-2VerterSignatureSignatureVerterVisualSignatureVerterVisual2,6644,946$\approx 200$183,2 495,205$\approx 90$82VerterVerter2,6764,932$\approx 39$393,2 525,208$>200$53,2 255,18632,6764.927$\approx 10$343,2 505,208$>200$93,2 225,189≈ 3</td>	ZnZnOZnO-2VerterSignatureSignatureVerterZnOZnO-2VerterSignatureSignatureVerterVisualSignatureVerterVisual2,6644,946 ≈ 200 183,2 495,205 ≈ 90 82VerterVerter2,6764,932 ≈ 39 393,2 525,208 >200 53,2 255,18632,6764.927 ≈ 10 343,2 505,208 >200 93,2 225,189 ≈ 3

Таблица 3.10-Данные РФА образца №1,2 из таблицы 3.9.

Из данных микроскопического анализа (рис.3.8) образца №1(табл.3.10) 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 нм до 300нм и более. Крупные НС ZnO и Zn (Рис.3.8.а, б) состоят из кристаллитов с совершенной огранкой. Морфологический ряд ZnO (НС ZnO серого цвета) включает в себя гексагональные нанодиски, наноремни, столбчатые структуры и структуры неправильной формы из ZnO, Zn и Zn-



Рис.3.8.а) нанодиски, наностержни, столбчатые структуры и структуры неправильной формы из ZnO и Zn; б) наноремень из ZnO, нанодиски гексагональной формы из ZnO и Zn, структуры неправильной формы из ZnO и Zn-ZnO.

НС Zn (черного цвета) гексагональной формы и столбчатые структуры размером о 40 - 100 нм и более, также присутствуют в НП. НС серо-черного цвета различных форм представляют собой недоокисленный оксид ZnO с различным содержанием Zn.

Отдельные частицы (рис.3.8,в) представляют из себя ядро-оболочечные структуры Zn-ZnO. Таким образом, можно заключить, что крупные HC Zn и ZnO, образующиеся при испарении мишеней из HП 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 агломерированный НП в состав которого входят ядро-оболочечные структуры малого размера (см.рис.3.8,г,д). ВР-ПЭМ изображение [83,84] мелкой нанофазы ZnO подтверждает наличие кристаллической структуры у частиц, образующих эту фазу.



Рис.3.8. в) ВР ПЭМ –изображение ядро-оболочечной структуры Zn-ZnO.

Таким образом, можно сделать вывод, что при испарении НП Zn-ZnO(нано) содержащих в своем составе около 18 вес.% Zn, приводит к увеличению процентного содержания Zn в испаренном НП до 34-39 вес %, 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.



Рис3.8.г, д.) ВР ПЭМ- изображение мелкой нанофазы ZnO при различном увеличении.

Получение НП чистого ZnO методом испарения электронным пучком в вакууме невозможно, без введения в камеру испарения окислительной среды (кислорода).

Необходимо отметить, что в работе [15] карботермическим синтезом целенаправленно получали гексагональные HC ZnO (текстурированные Zn-ZnO нанодискеты) (рис.3.9) очень похожие на гексагональные HC, полученные нами (рис.3.8).

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.

Важно, что авторы работы[15] специально отметили, что процесс получения текстурированных нанодискет и ядро- оболочечных Zn-ZnO HЧ отличается высокой воспроизводимостью и высоким выходом HП. Высокий выход порошка (4 г/ч) и хорошая воспроизводимость наблюдалась и в нашем случае.



Рис.3.9.(a,b)- ПЭМ снимок двух перекрывающихся гексагональных нанодискет и соответствующая и соответствующая дифракционная картина монокристалла [0001] дискеты; (c,d) –нанопровода выросшие на поверхности и боковых гранях ZnO дискеты [15].

Учитывая, что в карботермическом процессе испаряется смесь порошков ZnO и графита при температуре 1100^оC, давлении 20 мБар (2020 Па) в аргоновой атмосфере, без напуска реакционного газа (кислорода), а температура подложки изменялась в интервале 400-600^оC, следовательно, можно утверждать, что размер полученных нами нанодискет напрямую зависит от температуры кристаллизатора и от температуры испарения наночастиц с поверхности мишени.
3.5. Испарение мишеней из Zn- ZnO (нано) и ZnO (хч) в воздухе

С целью изучения влияния окислительной атмосферы на конечный продукт, был проведен ряд опытов по испарению порошков ZnO(нано) и Zn(хч) в воздушной атмосфере. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.11.

Образцы №№1,2 (табл.3.11) испаряли в одинаковом режиме, но условия конденсации были разные. Порошок из образца №1, осажденный на неохлаждаемый медный кристаллизатор при $P_{B03} = 20$ 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=10нм), ZnO-4% (OKP>200 нм), ZnO-70% (OKP=3 нм), Cu 11 % (OKP=32 нм)). После извлечения медного кристаллизатора образец № 2 был испарен прямо на стенки камеры испарения из нержавеющей стали при более высоком $P_{B03} = 45$ Па. Полученный порошок имел черный цвет, S _{уд}=40.06 м²/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.

Таблица 3.11. Результаты испарения мишеней ZnO(нано) и ZnO (хч) в воздухе.

№	N⁰	Состав	Р _{воздуха} ,	S _{уд} ,	М	М	КПД,	S	Частота,
		мишени	Па	M^2/Γ	исп,Г/Ч	сбора,	%	разв,	Гц
						г /ч		cm^2	
1	3 nnh	ZnO(хч)	20		3,4			4,0	50
2	34	ZnO(хч)	45	40,06	2,3	0,2	8,7	4,0	50
	nnh								
3	72nnc	Zn-	20	22,52	18,4	4,2	22,8	1,5	100
		ZnO(нано)							

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 HC из Zn, на 10 % увеличивается содержание мелкой нанофазы ZnO. С увеличением давления кислорода и снижением температуры мишени (плотности мощности), за счет увеличения развертки пучка, на порядок снижает производительность.

При испарении мишени Zn- ZnO (нано) при $P_{B03} = 20$ Па (образец №3, табл.3.11) 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), такого же порядка, 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 (см. образец №3 из табл. 3.9)).

На рис.3.10 представлена мишень из НП Zn-ZnO (нано) после ее 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 подтверждает диффузионный механизм миграции Zn к поверхности мишени.

В одинаковых условиях испарения при давлении окружающих газов (воздух, кислород) в 20 Па количество испаряемого материала уменьшается с увеличением концентрации кислорода (кривая 1, рис.3.11). Симбатно кривой 1 ведет себя и кривая 2, отвечающая зависимости УП.

В тех же условиях испарения при давлении реакционных газов (воздух, кислород) в 45-50 Па с увеличением концентрации кислорода в камере испарения также происходит снижение УП осажденных НП и массы испаряемого материала.



Рис.3.10. Внешний вид мишени из Zn-ZnO (нано) испаренной в воздушной атмосфере.



Рис.3.11. 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.

В качестве примера на рис. 3.12 приведены результаты испарения мишени из ZnO(хч).



Рис.3.12.Зависимости массы испаренного материала из мишени ZnO (хч) и УП НП Zn-ZnO от концентрации кислорода в камере испарения при давлении газов 45-50 Па.

3.6. Испарение смесей из микронных порошков (ZnO (хч) + Zn) в аргоне и вакууме

Учитывая, что испарение мишеней из Zn-ZnO (нано) не оправдано изза высокой стоимости материала мишени, а испарение мишеней из недорого материала-ZnO(хч) характеризуется низкой производительностью; с целью изучения каталитического влияния паров металлического Zn, введенного в состав мишени из ZnO(хч), на производительность, были проведены исследования по испарению механических смесей из порошков ZnO(хч) и микронного металлического порошка Zn марки ПЦВД (ТУ 1721-002-12288779-2006), производимого предприятием НПП ВМП, г. Екатеринбург. Результаты испарения смесей из микронных порошков Zn и ZnO(хч) разного состава в вакууме и аргоне приведены в таблице 3.12.

Из данных таблицы 3.12 можно сделать следующие выводы:

1. С изменением концентрации Zn в составе мишени от 5 до 20 масс.% увеличиваются скорость испарения (КПД) и усиливается адгезия осаждаемого НП к кристаллизатору в условиях вакуума. При концентрации Zn > 5 масс.% увеличение производительности лимитируется сильной

адгезией осаждаемых НЧ 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 [75]. Оптимальным является испарение мишеней с содержанием Zn ≤1 масс.% при величине скорости испарения в вакууме ~ 14-15 г/ч.

2. При испарении в атмосфере аргона (давление 20 Па) на расстоянии от среза магнитной линзы L⁺=8см, адгезия НП к кристаллизатору уменьшается. Если увеличить площадь развертки до 3см², то можно получить НП с большей УП, при хорошей производительности за счет снижения плотности мощности пучка электронов на мишени.

3.С удалением мишени на расстояние L⁺=17 см и испарении в вакууме с разверткой S_{разв}=3 см² получен НП с S_{уд} =40,32 м²/ г. Выход НП снизился почти в 3 раза по сравнению с испарением мишени на дистанции L⁺=8 см. Уменьшение площади развертки пучка до S_{разв}=2 см² приводит к увеличению адгезии НП к кристаллизатору, поворот мишени на 45 градусов- к снижению количества испаряемого материала в 4,5 раза и уменьшению S_{уд} =32,69 м²/ г.

4. При испарении в одинаковых условиях в атмосфере аргона (давление аргона 20 Па, $S_{pa3b}=1,5$ см², частота-100 Гц) и L⁺=17 см выход порошка снижается почти в 4 раза, адгезия НП к кристаллизатору снижается,

 S_{yg} =38, 34 м²/г. С увеличением давления аргона до 30 Па, выход НП уменьшается на порядок, при сохранении величины УП на уровне S_{yg} =37,22 м²/г.

5. Увеличение $L^+= 3 \text{ см}^2$ при давлении аргона в 20 Па приводит к снижению выхода НП в 10 раз, однако УП достигает максимума в 37-38 м²/г.

Таблица 3.12. Результаты испарения смесей из Zn и ZnO(хч) в вакууме и аргоне.

Состав	\mathbb{N}_{2}	L^+	P ₀₂ ,	P _{Ar} ,	S _{уд} , м ² /г	Мис	М _{сбор} ,г/ч	КПД,	S _{разв} ,	Частота,
мишени,	образца	,	Па	Па		п,	_	%	cm ²	Гц
ZnO(хч)/Z		СМ				г/ч				
n										

80:20***	110nnnc	8	3,8		Покрытие	7,06	2,0	28,3	1,5	50
95:5***	111 nnc	8	3,8		Покрытие	6,04	1,7	28,1	1,5	50
99:1***	105	8		20	10,54слабое	11,5	3,6	31,3	1,5	100
	nnc				покрытие					
99:1	120 nnc	8		30	Покрытия не	1,6	0,4	25,0	1,5	50
					образуется					
99:1**	102	17	3,8		40,32	4,7	1,0	21,3	3,0	100
	nnh									
99:1**	107	17	3,8		21,66	4,4	0,8	18,2	2,0	100
	nnh									
99:1*	103	17		20	38,34	3,0	1,1	36,7	1,5	100
	nnh									
99:1*	104	17		30	37,22	0,9	0,3	33,3	1,5	100
	nnh									
99:1*	106	17		20	37,77	1,2	0,45	37,5	3,0	100
	nnh									
99:1*	112	17	3,8		32,69	1,7	0,6	35,3	3,0	100
	nnh									

L⁺-расстояние от мишени до среза магнитной линзы

*-мишень под углом 45 градусов, без вращения, без охлаждения азотом **-мишень установлена горизонтально, без вращения, без охлаждения азотом ***-с вращением мишени, под углом 45 градусов, с охлаждением азотом



Рис.3.13 Зависимость количества испаряемого в вакууме материала мишеней из механических смесей (ZnO(xч)+Zn) от содержания порошка Zn.

Таким образом, можно сделать вывод, что определяющим фактором, влияющим на величину УП осажденного НП, является снижение плотности мощности пучка электронов на поверхности на испаряемой мишени, которая зависит от площади развертки пучка по мишени. За счет удаления мишени на предельное расстояние (определяется конструкцией установки) можно

114

получать НП с максимальной площадью поверхности при малом выходе.

Оптимальным можно считать режим испарения при давлении аргона в 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.

3.7. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

Результаты экспериментов по испарению мишеней различного рода в вакууме, инертном и реакционном газах при различных давлениях, позволяют сделать следующие выводы:

1. При испарении мишеней из НП Zn- ZnO(нано) в вакууме удалось получить НП Zn-ZnO с $S_{yg} = 56,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Высокая скорость испарения мишеней из НП Zn-ZnO (нано) определяется низкой температурой сублимации НЧ Zn-ZnO и высокой концентрации Zn в исходной мишени. Введение реакционных газов (воздух, кислород) приводит к снижению S_{yg} до 15-20 м²/г и уменьшению количества испаряемого материала мишени за счет потерь энергии пучком при его транспортировке до мишени.

2. При испарении мишеней из разнородных материалов в одинаковых режиме испарения и давлении в камере испарения, 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 испарительной камере.

3. Присутствие Zn в составе испаряемой мишени по-разному сказывается на скорости испарения (КПД) 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 масс.% 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 масс..%) нанометрового размера определяет более высокие скорость испарения и производительность (КПД) за счет уменьшения температуры испарения мишени и создания дополнительных паров Zn, которые оказывают каталитическое влияние на процесс испарения;

 Разбавление мишеней из микронного порошка ZnO(хч) НП Zn- ZnO(нано) приводит к снижению скорости испарения по сравнению со скоростью испарения испарении чистого оксида ZnO(хч), так как при испарении таких мишеней на первую роль 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 процесс испарения 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 достигала 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 HC ZnO и Zn-ZnO с различным содержанием Zn в осажденных HC. 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 НС Zn-ZnO с наибольшей удельной поверхностью (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 (хч) и Zn-ZnO (нано) в воздушной атмосфере получены трехфазные агломерированные НП Zn-ZnO, переменного состава, с УП порядка 20-40 м²/г, которая увеличивается с увеличением 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 цвета.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ YSZ, Ce_{1-x} Gd_xO_{2-δ}, Al₂O₃-Cu(Al) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

4.1.Получение нанопорошков YSZ в вакууме

С целью получения НП YSZ были проведены исследования по испарению мишени, спрессованной из микронного порошка YSZ производства Сибирского химического комбината, TУ. По данным РФА микронный порошок YSZ представляет собой однофазный твердый раствор Y₂O₃ в кубической модификации ZrO₂ (содержание Y₂O₃ \approx 10 мол.% по данным из периода кристаллической решетки). Период решетки a=5,143 Å, размер OKP > 200нм.

Испарение мишени проводилось в вакууме при остаточном давлении воздуха 4 Па на установке НАНОБИМ-2 при следующих параметрах эксперимента (табл.4.1.).

Ускоряющее напряжение	40 кВ
Ток пучка-	0,46 A.
Длительность импульса	100 мкс
Частота импульсов	200 Гц
Площадь пучка на мишени	$\approx 1 \text{ mm}^2$.
Плотность энергии пучка на импульс	0,56 Дж/мм ² .
Расстояние от неподвижной мишени	80 мм
до среза магнитной линзы	
Площадь развертки пучка на мишени	1 cm ²
Охлаждение кристаллизатора	Жидкий азот

Таблица 4.1. Параметры эксперимента при испарении порошков YSZ.

НП YSZ, полученный с помощью испарения ИЭП, оказался двухфазным. Первая фаза – твердый раствор Y₂O₃ в кубической модификации ZrO₂. Период решетки **a** = 5,148 Å, размер OKP = 130 нм. Концентрация Y₂O₃ \approx 11 моль % (оценено по установленной ранее концентрационной зависимости периода). Увеличение концентрации Y₂O₃ показывает, что эта фаза не осколки мишени, а продукт синтеза.

Вторая фаза (≈ 93 масс.%.) – рентгено-аморфная и имеет ближний порядок характерный для моноклинной формы ZrO₂. Средний размер OKP = 1 ÷ 2 нм.

Полученный результат нетривиален. Выполненные ранее исследования по синтезу НП ZrO₂ лазерным испарением [33,44] показывают, что с уменьшением размеров частиц стабилизируются наиболее метастабильные при комнатной температуре фазы- тетрагональная и кубическая. В данном же эксперименте, самая мелкодисперсная фаза – моноклинная, то есть наиболее устойчивая. Но это было бы так, если бы синтезировался чистый ZrO₂. В нашем случае [33] синтезировался стабилизированный иттрием ZrO₂. Стабильной для него фазой является кубическая модификация. Самой же метастабильной будет моноклинная – естественно она и формируется в самых мелких частицах.

НП YSZ имеет высокую УП и представляет собой агрегаты размером от 5 до 600 нм, причем агрегаты состоят из частиц, имеющих достаточно узкое распределение по размерам в районе нескольких нм (рис.4.1.). УП получаемых НП YSZ достигает 250 м²/г.



Рис. 4.1. ПЭМ – изображение НП YSZ (≈11 моль.% Y₂O₃).

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

4.2.Получение нанопорошков CeO₂-Gd₂O₃ в вакууме

Испарение механической смеси из порошков оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 было проведено с целью получения НП пересыщенного твердого раствора Gd_2O_3 в кубическом церии с целью его дальнейшего применения в устройствах твердооксидных топливных элементов. Диаграмма состояния системы CeO_2 - Gd_2O_3 полностью не построена [85,86], поэтому нам остается только провести сравнение характеристик НП, полученных испарением электронным пучком, с характеристиками порошков CeO_2 - Gd_2O_3 , полученных другими методами, например, лазерным испарением [34,44].

При испарении механической смеси оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 и их осаждении на криогенный кристаллизатор, на процессы конденсации и кристаллизации накладывается параллельный процесс фазообразования 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, приведенным выше. РФА показал, что материал исходной мишени двухфазный. Это механическая смесь двух оксидов CeO₂ и Gd₂O₃:

- СеО₂ кубическая решетка типа флюорита с периодом а = 5,413 Å, размер ОКР = 84 нм., содержание ≈ 81% вес.
- Gd₂O₃ кубическая решетка типа Mn₂O₃, с периодом а = 10,89 Å, размер OKP = 124 нм., содержание ≈ 18% вес. 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- δ}).имеет сложный вид и не допускает однозначной интерпретации. Наиболее близкой оказалась модель двух фаз – обе фазы являются твердыми растворами Gd₂O₃ в кубической решетке CeO₂. Фазы отличаются размерами ОКР и химическим составом (различное содержание гадолиния).



Рис. 4.2. ПЭМ – изображение НП $Ce_{1-x}\,Gd_xO_{2-\delta}$



Рис.4.3. Дифрактограмма НП $Ce_{1-x} Gd_x O_{2-\delta}$.

На рис.4.3 приведены результаты уточнения параметров дифракционной картины методом полнопрофильного анализа и определены следующие характеристики структур:

- мелкокристаллическая фаза: средний размер ОКР ≈ 3,5нм, период кристаллической решётки а = (5,43±0,01)Å, содержание ≈ 97масс.%;
- «крупнокристаллическая» фаза: средний размер ОКР ≈ 40нм., период кристаллической решётки а = (5,420±0,003)Å, содержание ≈ масс.3%.

Скорость испарения материала мишени в вышеуказанном режиме равна ≈ 8 г/час, эффективность сбора НП ≈ 18 % от общего количества испаренного материала.

Полученные НП Ce_{1-x} Gd_xO_{2- δ} агломерированы в комплексы размером от 20 до 600 нм, подобно YSZ (рис.4.2); УП НП около 190 м²/г.

4.3.Получение нанопорошков Al₂O₃ и Al₂O₃-Cu(Al) в вакууме

Получение нанопорошков (НП) Al₂O₃ методом испарения ИЭП интересно с позиции их дальнейшего применения в оптоэлекронике [88], в качестве ферромагнитного материала в устройствах спинтроники[89], в детекторах ионизирующих излучений [90].

Известно лишь несколько работ [35-38], где с помощью испарения непрерывным электронным пучком получали ультрадисперсные НП различных метастабильных фаз оксида Al₂O₃.

Нами была исследована возможность получения с помощью испарения ИЭП в вакууме НП на основе Al₂O₃, допированных алюминием и медью и изучение их основных характеристик [111]. НП получены на установке НАНОБИМ-2.

Мишени изготавливали из порошков: А-IAM (α - Al₂O₃) производства фирмы Inframat Advanced Materials (США)) с удельной поверхностью (S_{BET})=8,8 м²/г и НП алюминия и меди, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП)[91], которые использовались в качестве допантов. Допанты вносили в мишень в количестве 1-5 масс.%, производили механическое перемешивание компонентов и из полученной смеси прессовали круглые мишени диаметром 60мм и высотой 10-15 мм. Осаждение НП производили на неохлаждаемые стеклянные подложки площадью до 625 см², размещенные вокруг мишени.

РФА установлено (табл.4.2), что все НП содержат по три кристаллических фазы: α -Al₂O₃ (корунд), γ -Al₂O₃ (кубическая) и θ -Al₂O₃ (моноклинная) фазы. В НП, допированных Си, обнаружена кристаллическая закись меди.

Таблица	4.2Относительное	содержание	кристаллических	фаз и	средние
значения	областей когерентно	ого рассеяния	(OKP)		
0.5					G O

Образец	а-Аl₂О₃ (корунд)		γ-Al ₂ O ₃	3	θ-Al ₂ O	Cu ₂ O	
			(кубическ	ая)	(моноклинная)		
	Содержание,	ОКР,	Содержание,	ОКР,	Содержание,	ОКР,	
	масс.%	HM	масс.%	НМ	масс.%	НМ	
Al_2O_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 -	28(3)	75(3)	45(3)	32(2)	27(3)	≈20	
1,72							
мас.%Си							
Al ₂ O ₃ -	60	45	23	28	15	≈25	2
11,19							
мас.%Си							
Al ₂ O ₃ -	55	43	26	28	16	≈25	3
17,22							
мас.%Си							

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 масс.% Си

приблизительно поровну. На дифрактограмме НП чистого Al₂O₃ обнаружены слабые, дополнительные линии в области углов (25 – 30) градусов по 20. Их идентифицировать не удалось.

В таблице 4.3 приведены значения периодов кристаллических решёток выявленных фаз. Наличие концентрационной зависимости их величины от содержания меди показывает, что в НП образуются твёрдые растворы замещения (ионные радиусы алюминия $AI^{3+} = 0,59$ Å, $Cu^{2+} = 0,72$ Å). При этом наиболее сильные изменения наблюдается для низкотемпературной метастабильной гамма фазы. По абсолютной величине периоды решётки гамма фазы значительно меньше их известных по литературе значений (так же приведены в таблице), наименьшие соответствуют не допированному 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 Al₂O₃ не происходит при использовании лазерного испарения и ЭВП [91,92].

Образец	бразец α -Al ₂ O ₃		γ-Al ₂ O ₃	θ- Al₂O₃			
	a, E	c , E	a, E	a, E	b , E	c, E	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	00-023-1009			
PDF-2			-0741				
(№ карточки)							

Таблица 4.3. Периоды решеток фаз в НП Al₂O₃-Al(Cu)

Результаты химического анализа НП приведены в таблице 4.4.

Из табл.4.4 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.4.4).



Рис.4.4.Содержание меди в НП Al₂O₃-Си в зависимости от содержания допанта в мишени.

Основная доля меди концентрируется в аморфной составляющей и твердых растворах на основе кристаллических фаз Al₂O₃, т.к. содержание закиси меди в НП не значительное(не более 3 масс.%), а следов чистой меди РФА не обнаружено. При малой концентрации меди в мишени (1масс. %) в полученном НП содержание меди по данным химического анализа составляет 1,7 масс.%, это косвенно подтверждает и цвет порошка. Отметим, что цвет порошков с увеличением концентрации меди меди меди меняется в последовательности («морская волна»-салатный-темно-зеленый), это косвенно подтверждает результаты химического анализа.

Результаты измерения удельной поверхности НП приведены в таблице 4.5. С увеличением концентрации меди в НП Al₂O₃-Си величина поверхности уменьшается. Наибольшая УП получена для слабо допированного НП Al₂O₃-1,7 масс.%Си.

Общее в морфологии образцов Al₂O₃-Al(Cu): 1) крупные бесформенные и сферические частицы размером до 10 микрон, 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.4.5,а) и каждая из них представляет собой агломераты из частиц размером около 5 нм (рис.4.5,б); 4) кристаллиты, покрытые аморфным слоем толщиной от 2 до 10 нм (рис.4.6). 5) картины с атомным разрешением удалось получить только у образцов Al_2O_3 -Cu, а у образцов Al_2O_3 -Al; не получилось, из-за наличия на поверхности аморфного слоя.



Рис. 4.5. а)-цепочки аморфных частиц (НП Al2O3-1,7 масс.%Cu) б)увеличенное изображение выделенного фрагмента на рис.4.5,а-агломераты частиц размером около 5 нм с очень узким распределением частиц по размеру.



Рис.4.6. Нанокристаллическая частица в аморфной оболочке (НП Al2O3-1,7 масс.%Cu).

Таблица 4.4. Элементный состав мишеней и НП Al₂O₃-Al(Cu), установленный методом ICP

Состав	Определяемый элемент в НП (масс.%).								
мишени	Cu	Fe	Cr	Ni	Si				
A12O3	< 02	0 0607±0 01	0.0030 ± 0.01	<0.00±1	0 3857±0 1				
чистый	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	0,0007=0,01	0,0000-0,01	0,00=1	$0,5057\pm0,1$				
Al2O3 + 1	0 0086+0 0008	0 0387+0 004	0.0005 ± 0.0001	0.0005+0.0001	0.46+0.1				
масс.% Al	0,0000±0,0000	0,0307±0,004	0,0003±0,0001	0,0003±0,0001	0,40±0,1				
Al2O3 +1	1 72+0 2	0 1225±0 02	0 0018+0 0003	<0.0001	0 5080±0 1				
масс.% Си	1,72±0,5	0,1333±0,03	0,0018±0,0003	<0,0001	0,3080±0,1				
Al2O3+3	11 10+1 1	0.0500±0.005	0.0000+0.0001	0.0000+0.0001	0 10+0 02				
масс.%Си	11,19±1,1	0,0309±0,003	0,0009±0,0001	0,0009±0,0001	$0,10\pm0,03$				
Al2O3+5	17 22+1 7	0.0628+0.006	0.0015+0.0002	0.0008+0.0001	0.21+0.02				
масс.%Си	17,22±1,7	0,0028±0,000	$0,0013\pm0,0002$	0,0008±0,0001	$0,31\pm0,03$				

Таблица 4.5. Удельная поверхность HП Al_2O_3 и Al_2O_3 -Al(Cu)

Состав НП	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Al	Al ₂ O ₃ -1,7	Al ₂ O ₃ -11,2	Al ₂ O ₃ -
			%Cu	%Cu	17,2Cu
${ m S}_{ m yg}$, ${ m m}^2/{ m r}$	269,69	197,80	338,25	80,71	68,71

4.4.Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnO, ZnO-Zn, YSZ и Al₂O₃-Cu(Al)

Среди физических свойств НЧ особое место занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между (объемным) материалом HM. Известно [28]. массивным И что намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия НЧ могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в Нееля $(T_{\rm C})$ (T_N) , температурах Кюри ИЛИ 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 следующие: 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 [28].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 [28].

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 в полупроводнике [93]. Введение спина в полупроводник позволило создать новый класс материалов, так называемые материалы для спинтроники. [94]. Существование РМП было предсказано теоретически на примере р-типа ZnO, допированного Mn [95]. Однако происхождение ферромагнетизма в системе ZnO-Mn до сих пор до конца не объяснено [96].

Обнаружение и исследование ферромагнетизма в полупроводниках, допированных не магнитными примесями, а также исследование

собственного ферромагнетизма (так называемого d⁰-ферромагнетизма [97]) активно проводятся в последние годы с использованием различных оксидов и ПП соединений. В работе [98] наблюдали ферромагнетизм при комнатной температуре (КФМ) в немагнитных тонких пленках HfO_2 , TiO_2 и In_2O_3 . КФМ с температурой Кюри выше 400 предсказан теоретически и подтвержден в экспериментах с ZnO-C пленками, полученными лазерной абляцией [99].

Собственный КФМ у недопированного оксида ZnO изучен в ряде работ [100-104]. В работе [100] с помощью метода электрон-позитронной аннигиляции показано, что дефекты HK ZnO напрямую связаны с собственным КФМ; при комнатной температуре HK ZnO показывают парамагнитное поведение, но после введения кислородных дефектов образцы показывают КФМ; величина удельной намагниченности для HЧ размером 10-15 нм, отожженных при 550 С, составила 1,3*10⁻³ Гс*см³/г.

В [101] наблюдали КФМ в НЧ немагнитных оксидов CeO₂, Al₂O₃,ZnO, In₂O₃ и SnO₂ и происхождение ферромагнетизма связали с наличием вакансий кислорода на поверхности этих немагнитных НЧ. Авторы [101] утверждают, что КФМ является универсальной характеристикой наночастиц 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 [102] КФМ наблюдали в тонких пленках ZnO, полученных лазерной абляцией. Намагниченность в очень тонких пленках (10-50 нм) много выше, чем в толстых пленках (375 нм). Объемная намагниченность при 300 К составила 210 и 3 еmu/ cm³ (36,8 и 0,53 Гс*см³/г), соответственно, что указывает на то, что дефекты локализованы в основном на поверхности и (или) по границе между пленкой и субстратом.

Тонкие пленки недопированного ZnO, полученные лазерной абляцией в атмосфере N_2 при температуре подложки 570 и 655 ⁰C [103], показали ясный ферромагнитный сигнал при комнатной температуре в пленке, полученной при 570⁰ С. Объемная намагниченность в указанных пленках порядка 1,3 и 0.3 emu/cm³ (0,23 и 0,053 Гс*см³/г). Происхождение КФМ в пленках ZnO авторы связывают с дефектами в ZnO за счет вакансий Zn. Интересные результаты получены авторами [104] при исследовании КФМ в нанопроводах ZnO микронной длины с диаметром 50 нм. Нанопровода Zn-ZnO (и тонкие пленки), были приготовлены методом электро-осаждения нанопроводов Zn на темплаты из анодированного оксида алюминия с их дальнейшим окислением при температуре 25-500[°] С и разном времени отжига в интервале 5-40 часов. КФМ наблюдался в пленках ZnO отожженных в течении 10 часов при температуре 350°C, намагниченность насыщения составила 1,3 Гс*см³/г, температура Кюри была 400К. Нанопровода из Zn были диамагнитными и после их полного окисления в полученные течении 40 часов, нанопровода ZnO не показывали ферромагнитного поведения. КΦМ В не полностью окисленных нанопроводах Zn/ZnO, объяснили образованием Zn кластеров, внедренных в матрицу из ZnO.

В работе [104], методом импульсного лазерного осаждения, были получены слоевые нанокомпозиты Zn/ZnO (пленка Zn, тощиной 5 нм на поверхности ZnO толщиной 100 нм). Свежеприготовленные слоистые композиты Zn/ZnO, осажденные при температуре выше 400⁰C показывали явное ферромагнитное поведение. По данным ПЭМ-микроскопии в слоистых композитах присутствовали кластеры Zn, подобные кластерам Zn в недоокисленных нанопроводах Zn/ZnO, полученных элекро-осаждением. После 10 часов отжига при 400⁰C КФМ в композитах Zn/ZnO исчезал. Авторы [104], связали механизм КФМ в вышеуказанных структурах, полученных двумя разными методами, с внедрением нанокластеров Zn в матрицу ZnO через взаимодействие нанокластеров Zn между собой или взаимодействие Zn кластеров с ZnO матрицей или за счет поверхностного эффекта взаимодействия Zn кластеров и ZnO матрицы.

Таким образом, изучение магнитных свойств у НП, полученных импульсным электронным пучком, 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) [106]. С целью установления магнитных характеристик, было проведено предварительное исследование магнитных свойств НП на основе ZnO и YSZ. Измерение магнитных свойств НП было выполнено с.н.с. ИФМ УрО РАН к.ф.м.н. Уйминым М.А.

Цель экспериментов - обнаружение ферромагнитных свойств в НП ZnO и Zn-ZnO, YSZ, недопированных магнитными d-металлами, т.е. обнаружение собственного ферромагнетизма у вышеуказанных материалов. НП ZnO и Zn-ZnO, испаренные электронным пучком, получали из одного и того же материала мишени-ZnO (хч).

Материал мишени из ZnO(хч) предварительно проверяли на весах Фарадея. Результаты показали наличие слабого ферромагнитного отклика (1,5*10⁻³ Гс*см³/г) у мишени из ZnO(хч), вызванного примесями. С целью исключения загрязнения материала НП Zn-ZnO магнитными примесями, было проведено осаждение НП Zn-ZnO на медную подложку.НП ZnO был получен испарением мишени из ZnO (хч) в атмосфере кислорода при давлении 50 Па; осаждение НП производилось на криогенную стенку кристаллизатора из нержавеющей стали.

НП YSZ получали испарением мишени из микронного порошка YSZ (8 масс.% Y₂O₃) с осаждением НП на криогенную стенку кристаллизатора в вакууме. (п.4.1.,стр.103.)

На рис.4.7-4.10. представлены результаты магнитных измерений, проведенных при комнатной температуре, с помощью весов Фарадея для НП Zn-ZnO, ZnO и YSZ.

В таблице 4.2. приведены результаты измерения удельной намагниченности НП ZnO и Zn-ZnO , полученных с помощью ИЭП, с результатами магнитных измерений в НП, тонких пленках и нанопроводах на основе ZnO, полученных разными методами [100-105].

Необходимо отметить, что в недавних работах A. Sundaresan [101,107], одного из ведущих исследователей магнетизма в немагнитных материалах, утверждается, что ферромагнетизм- универсальная черта наноразмерного состояния вещества, за которой стоят дефекты кристаллической решетки.

В обзоре [101] 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 вышеуказанных материалов очень мала ($\approx 10^{-2}$ - 10^{-3} Гс*см³/г) в сравнении с намагниченностью НП ZnO и Zn-ZnO, полученных нами с помощью ИЭП [106], и намагниченностью тонких пленких ZnO и нанопроводов Zn-ZnO, полученных лазерной абляцией в [102-104].

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 [101]. Тем не менее, полученные нами результаты подтверждают основную мысль авторов работы [101] о том, что за ферромагнетизм веществ в наноразмерном состоянии отвечают дефекты кристаллической структуры.



Рис.4.7.Удельная намагниченность мишени ZnO(хч) и образца Zn-ZnO осажденного на медную подложку в аргоне с помощью ИЭП.

Нам не известно литературных данных по ферромагнетизму при комнатной температуре в НП YSZ и наши данные могут быть использованы для подтверждения теоретических исследований [108] о возможности КФМ в моноклинной фазе ZrO₂.

В результате исследований магнитных свойств наших НП ZnO и Zn-ZnO установлено следующее:

- •В НП ZnO удельная намагниченность при комнатной температуре достигает 2-2, 3 Гс*см³/г.
- •В НП Zn-ZnO-установлено наличие слабого КФМ.

133



Рис.4.8. Удельная намагниченность образцов Zn-ZnO осажденных с помощью ИЭП на разные подложки в аргоне (№120) и в вакууме (№102).



Рис.4.9.Удельная намагниченность НП ZnO осажденного с помощью ИЭП на криогенный кристаллизатор из нержавеющей стали при давлении кислорода 50 Па.

134



Рис.4.10.Удельная намагниченность НП YSZ полученных с помощью ИЭП с осаждением на криогенный кристаллизатор из нержавеющей стали в вакууме.YSZ-I-2 – время осаждения 60 минут, YSZ-I-1-время осаждения 48 минут(циклами по 12 минут с охлаждением установки в течении 30 минут между циклами испарения).

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 нержавеющую сталь, удельная намагниченность составляет (2,2-2,8)*10⁻² Гс*см³/г.

Таким образом, полученные с помощью ИЭП НП YSZ можно однозначно отнести в классу РМП. Детальное изучение КФМ в НП YSZ требует более глубоких экспериментальных исследований.

Таблица 4.6.Удельная намагниченность НП Zn-ZnO и ZnO, полученных ИЭП [106] в сравнении с удельной намагниченностью НП, тонких пленок ZnO и нанопроводов Zn-ZnO, полученных разными методами.

		1
Метод получения	Состояние и	Удельная
	состав образца	намагниченность
		σ (Гс*см ³ /г)
Химический синтез из водных	Нанопорошок	$1,3*10^{-3}$
растворов [101]	ZnO	
Твердотельный синтез [100]	Наночастицы	$5*10^{-4}$
	ZnO	
Импульсная	Тонкие пленки	36,8-5,3*10 ⁻¹
лазерная абляция [102]	ZnO	
Импульсная	Тонкие пленки	$2,3*10^{-1}-5,3*10^{-2}$
лазерная абляция [103]	ZnO	
Электроосаждение на темплат с	Нанопровода	0,0-8,0*10 ⁻¹
последующим окислением [104]	Zn-ZnO	
	(11масс.% Zn)	
Испарение ИЭП на подложку из	HΠ ZnO	2,3
нержавеющей стали в кислороде [106]		
Испарение ИЭП на подложку из	НП Zn-ZnO (40	$2,8*10^{-2}$
нержавеющей стали в вакууме [106]	масс.% Zn)	
Испарение ИЭП на стальную подложку	HΠ Zn-ZnO	$2,7*10^{-2}$
в аргоне [106]		
Испарение ИЭП на медную подложку в	НП Zn-ZnO (40	1,6*10 ⁻²
вакууме [106]	масс.% Zn)	

Измерения намагниченности также проведены для всех НП Al₂O₃-Al(Cu), полученных испарением ИЭП.

НП Al₂O₃ и Al₂O₃-Al оказались крайне неоднородны в магнитном отношении, следует существенного различия ЧТО ИЗ В величинах намагниченности при измерении различных частей порошков. Сильная 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 $Al_2O_3-1,7$ %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 НЧ Al₂O₃ [107], полученных термическим нагревом гидроксида алюминия. Вероятнее всего это связано с наличием магнитных ионов Cu²⁺, а также с большей дефектностью НП, образующихся в результате испарения ИЭП. При использовании химического метода [107] дефектность структуры существенно ниже. При увеличении концентрации Cu в составе НП удельная намагниченность возрастает (рис.2).

Не исключается и влияние фазового состава порошков Al₂O₃-(Cu) на их ферромагнитные свойства, т.к. порошки состоят из смеси твердых растворов Al₂O₃ и аморфной кристаллических фаз составляющей, В которой присутствует медь в наибольшем количестве. Отсутствие воспроизводимости намагниченности у НП чистого Al_2O_3 и Al_2O_3 -Al, при сопоставимом количестве примесей железа с образцами, допированными медью, 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 [107].



Рис.4.11.Удельная намагниченность НП Al₂O₃-Cu.

4.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

Получен двухфазный рентгеноаморфный порошок YSZ с ближним порядком, отвечающим моноклинной форме ZrO₂. Средний размер OKP в аморфной фазе =1-2 нм. Состав аморфной фазы не установлен. Содержание кубической фазы с OKP =130 нм незначительное (\approx 7 масс.%). Кубическая фаза - твердый раствор Y₂O₃ в ZrO₂ с содержанием Y₂O₃ \approx 11 моль %.

В отличие от НП YSZ ,полученных лазерным испарением, и состоящих в основном из тетрагональной и кубической фаз ZrO₂ [33], НП полученный с помощью ИЭП в основном состоит из рентгеноаморфной фазы с ближним порядком, отвечающим моноклинной форме ZrO₂. Вероятнее всего, образование рентгеноаморфной фазы можно связать с закалкой НЧ YSZ при их кристаллизации на холодном кристаллизаторе.

Величина УП, полученного ΗП YSZ порядка 250 HM. Микроскопический анализ подтверждает образование сильно агломерированных порошков, состоящих из агрегатов размером 5-600 нм, при этом агрегаты состоят из частиц, имеющих достаточно узкое распределение по размерам в районе 1-2 нм.

НП, полученные испарением механической смеси оксидов CeO_2 - Gd_2O_3 , также оказались двухфазными и, вероятнее всего, состоят из двух фаз твердого раствора Gd_2O_3 в кубической решетке CeO_2 , которые отличаются размерами ОКР и химическим составом (различное содержание гадолиния).

Химический состав указанных фаз не установлен. Величина УП НП около 190 м²/г, что сопоставимо с величиной УП НП $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, полученных лазерным испарением [34,44]. Микроскопический анализ подтверждает образование сильно агломерированных НП, состоящих из агрегатов размером 5-600 нм, образованных мелкими НЧ со средним размером OKP = 3 нм. Сильная дефектность структуры порошков $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ подтверждается данными микроскопического анализа.

Таким образом, в цирконий-иттриевой и церий-гадолиниевой системах синтезируются двухфазные материалы вне зависимости от того, была ли

исходная мишень однофазным твердым раствором или механической смесью двух компонентов. НП сильно агломерированы, имеют высокие УП и дефектность структуры. Формирование в процессе синтеза двух фаз, отличающихся размером ОКР и химическим составом, указывает на сложный механизм образования НЧ, как в процессе самого испарения электронным пучком, так и в процессе кристаллизации НЧ на криогенной подложке. Механизм образования НЧ до конца не выяснен и требует дальнейших экспериментальных исследований.

В результате проведенных магнитных исследований установлено наличие ферромагнетизма при комнатной температуре в НП на основе ZnO, Al₂O₃-Cu и YSZ. КФМ в НП YSZ установлен впервые. Относительно большая величина удельной намагниченности исследованных НП по сравнению с намагниченностью НП и НМ полученных другими методами, однозначно указывает на существенное влияние дефектов, образующихся в НП при испарении ИЭП, на их магнитные свойства. Имеющиеся у нас данные по намагниченности при комнатной температуре у ряда других НП (НП углерода, ZnS, ZnS-Al[109,110]) однозначно показывают, что с использованием ИЭП можно получать ферромагнитные материалы, не содержащие магнитных элементов, с целью изучения их магнитных свойств и возможного применения в устройствах спинтроники.

С помощью испарения ИЭП получены многофазные агломерированные НП Al₂O₃-Al(Cu) с высокой удельной поверхностью до 338 м²/г. Удалось провести допирование НП медью с большим процентным содержание допанта (до 17 масс.%), что в несколько раз превышает его содержание в испаряемой мишени. Наноразмерное состояние НП отразилось на их характеристиках: порошки показывают ферромагнитное поведение при комнатной температуре, что открывает возможности для их использования в устройствах спинтроники. Установлено образование θ -фазы Al₂O₃ во всех НП на основе Al₂O₃, полученных с помощью ИЭП, чего не наблюдалось при использовании других методов, основанных на процессе «испарениеконденсация», в частности, методов импульсного лазарного испарения и ЭВП (за исключением метода плазмо-химического синтеза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснованность и достоверность результатов работы подтверждается систематическим характером исследований, использованием независимых экспериментальных методик, сопоставлением и приемлемым совпадением результатов экспериментов с результатами, полученными другими учеными при проведении аналогичных работ, реализацией научных положений при практическом создании опытных установок для получения нанопорошков оксидов металлов с помощью импульсного электронного пучка. Выводы, представленные в работе, соответствуют существующим механизмам испарения оксидных материалов с помощью электронного пучка.

Реализация результатов работы

В результате выполненной работы 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; определены и изучены основные технические параметры самой конструкции установки, а также установлены основные экспериментальные параметры необходимые для успешного абляции оксидных материалов в различных средах. Установка «НАНОБИМ-1» поставлена по контракту в ядерный центр КАЕРИ (Южная Корея).

Преимущества и недостатки способа импульсного электронного испарения и его перспективы

Основные преимущества разработанного способа импульсного электронного испарения:

- возможность 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 паскалей)
- возможность получать нанопорошки ультра малого размера с

экстремально высокой удельной поверхностью за счет конденсации в газе низкого давления и неравновесной кристаллизации наночастиц на криогенном кристаллизаторе

- возможность управления основными параметрами установки (ускоряющее напряжение, длительность импульса, частота следования импульса, развертка пучка по поверхности мишени) позволяет подбирать условия испарения относительно просто при смене материала испаряемой мишени;
- в вакуумных условиях испарения обеспечивается достаточная химическая чистота получаемого продукта;
- осаждение нанопорошков на различные подложки позволяет проводить различные эксперименты по изучению тонких физических свойств порошков, в частности, их магнитных свойств;
- количество собранного нанопорошка (единицы граммов) позволяет проводить полное комплексное исследование основных характеристик порошков;
- при необходимости способ может быть использован для получения тонких пленок и покрытий;
- по количеству испаряемого материала за один импульс метод не уступает наиболее близкому методу импульсного лазерного испарения;
- метод позволяет проводить успешное допирование оксидных порошков различными допантами с концентрацией допанта существенно выше равновесной;
- применение метода импульсного электронного испарения показало энергопотребление эффективного относительно малое счет 3a преобразования энергии (электричество В электричество) при испарении (КПД 30%), более электронном >низкую цену оборудования эксплуатационные И 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
- необходимость поддерживать операционное давление для источника электронов с использованием газо-динамических окон
- отсутствие возможности получать слабоагломерированные нанопорошки вследствие неэффективности испарения при повышении давления газа в испарительной камере выше 50 Па Перспективы развития метода состоят в следующем:
 - при оптимизации режима развертки пучка на мишени по аналогии с разверткой луча, используемой при лазерном испарении, возможно существенное повышение производительности и сбора нанопорошка за счет полной переработки испаряемой мишени;
 - при расположении электронной пушки под углом 45 градусов относительно поверхности мишени (либо использовании электронного пучка внутри камеры поворота испарения), указанным способом возможно существенное увеличение сбора ΗП ΗП ZnO (например, возможно получение С производительностью порядка 50 -60 г/ч);
 - увеличение габаритов испарительной камеры также должно существенно повлиять на сбор нанопорошка и уменьшить степень адгезии наночастиц к стенкам камеры;
 - использование проточной воды в качестве охладителя вместо жидкого азота позволит снизить текущие затраты
 - во всех опытах по получению нанопорошков ни разу не использовался режим работы установки на максимальной мощности из-за сильной адгезии нанопорошков к стенкам

испарительной камеры, следовательно, при изменении габаритов испарительной камеры в режиме максимальной мощности производительность должна вырасти как минимум в 2. 5 раза.

 создание эффективной системы сбора наночастиц (работы в данном направлении ведутся) с использованием 4-π геометрии должно привести к повышению производительности метода, сопоставимой с производительностью лазерного метода.

Апробация результатов работы и публикации.

Материалы работы докладывались на научных семинарах в Институте электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург; Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск; а также на международных и национальных симпозиумах: объединенном конференциях И на симпозиуме по нанокомпозитам и нанопорным материалам (6-th Joint Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials), 23 – 25 февраля 2005, г. Джеджу "Физико-технические проблемы получения (Jeju), на конференции И использования пучков заряженных частиц, нейтронов, плазмы И излучения", г.Томск, электромагнитного 26-27 ноября 2007,на Π международном конгрессе ПО радиационной физике, сильноточной электронике и модификации материалов г. Томске, 10-15 сентября 2006, на 9 международной конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками (9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (9th CMM)") в Томске, 21-26 сентября 2008г., Всероссийской конференции «ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2008», 21-24 октября 2008, на третьей Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2009, 20-24 апреля 2009г., Екатеринбург), на 9 международном симпозиуме по плазмохимии, Германия (19th International Symposium on Plasma Chemistry Bochum, Germany, July 26th - 31st, 2009),
На разработки по теме диссертации получен 1 патент РФ, материалы работы изложены в 14 публикациях.

Вклад автора

B работе, представленной на защиту, автором внесен вклад, обусловленный участием постановке исследования, В задач планированием экспериментов, разработкой отдельных узлов конструкции, элементов, анализом результатов так И новых экспериментов.

Установка «НАНОБИМ-1» была поставлена по контракту в ядерный центр КАЕРИ (Южная Корея). На установку получен патент РФ. В номинации «100 лучших изобретений России» за способ получения нанопорошков и устройство для его реализации присуждено 3 место.

На разработанных установках были проведены эксперименты по испарению мишеней из технологически важных оксидов на основе ZnO, YSZ и комплексных оксидов РЗЭ в вакууме, инертном и реакционном газах при различных давлениях.

В заключение автор считает своим долгом выразить искреннюю Ю.А. признательность члену-корреспонденту РАН Котову И Д.Т.Н. Соковнину С.Ю. за инициирование данной работы, постоянное научное руководство, полезные обсуждения и советы, без которых ее выполнение было бы невозможно. Кроме того, автор признателен н.с. М.Е. Балезину М.Е. за консультации и постоянную техническую поддержку, к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаеву и м.н.с. Тимошенковой О.Р. за проведение микроскопических исследований; м.н.с. Деминой Т.М. и вед.инж. Тельновой В.М. за проведение физико-химических анализов, к.ф.м.н. Медведеву А.И. за помощь в проведении рентгено-фазового и структурного анализов, с.н.с. Саматову, Бекетову И.В., M.H.M Багазееву A.B. за предоставленные К.Т.Н. электровзрывные и лазерные нанопорошки и полезные технические советы, главному специалисту Азаркевичу Е.О. за помощь в проведении тепловых расчетов испарения с помощью импульсного электронного пучка.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам ТУСУРа (г.Томск) д.т.н. Ремпе Н.Г, к.т.н. Осипову И.В., м.н.с. Ерошкину М.А., сотрудникам лаборатории пучков частиц ИЭФ УрО РАН, д.т.н. Гаврилову Н.В., к.т.н. Каменецких А.С. за постоянную помощь, обучение и консультации при освоении разработанных ими плазменных источников электронов, а также автор выражает особую благодарность разработчику высоковольтных источников Белькову С.М. за оперативную и надежную работу при проведении пусконаладочных работ на установках.

Хочется отдельно поблагодарить сотрудника ИФМ УрО РАН, к.ф.-м.н., Уймина M.A. исследования за проведенные магнитных свойств нанопорошков, которые выполнены им исключительно из альтруистических побуждений. Выражаю признательность всем работникам экспериментальных мастерских (руководитель Кролик Ю.М.) за хорошую работу и творческую помощь в решении отдельных технических проблем, а также всем сотрудникам ИЭФ УрО РАН, которые в той или иной степени помогали автору в работе над созданием установок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

 Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Rhee C.К.// Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов .Российские нанотехнологии, т.2, №9-10, с.96-101., (2007).

 Ильвес В.Г., Котов Ю.А.,Соковнин С.Ю. Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов //Изв.вузов.Физика.-№10/3,с.285-290., (2007)

3) Ильвес В.Г., Каменецких А.С., Котов Ю.А., Медведев А.И., Соковнин С.Ю. // Получение нанопорошков оксидов металлов испарением импульсным пучком электронов" / Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2009,№3,с.50-54.

4) Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. Исследование магнитных свойств нанопорошков оксидов, полученных испарением импульсным пучком электронов //ПЖТФ, 2009, том 35, выпуск 22, с.1-7.

5) II`ves V.G., S.Yu. Sokovnin, Yu.A. Kotov. Characteristics of ZnO and ZnS Nanopowders Production by a Pulsed Electron Beam Evaporation Електротехника и Електроника т.44, № 5-6,2009. pp. 30-33

6) Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Rhee C. K. // Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации /

Патент РФ №2353573 класс В82В 3/00, опубликовано 27.04.2009, Бюл. №12.

7) Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. // Получение нанопорошков ZnS-Al(Cu) и их люминесцентные характеристики / Межвуз. сб. науч. тр. "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Екатеринбург: УГТУ, в.26, 2010 (в печати)

8) Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. // Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnS полученных с помощью импульсного электронного пучка / Межвуз. сб. науч. тр. "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Екатеринбург: УГТУ, в.26, 2010 (в печати)

9) В.В. Базарный, Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. / Исследование биологического действия нанопорошков ZnO, полученных испарением импульсным пучком электронов / Тезисы Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2009, 20-24 апреля 2009г., Екатеринбург) – с. 872-873

10) Ильвес В.Г., Каменецких А.С., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю. // Модернизация установки для получения нанопорошков оксидов металлов с использованием импульсного электронного // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008. Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. ISBN 5–7691–1998–5. С.158.

11) Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Тимошенкова О. Р. Получение нанопорошков ZnO и Zn-ZnO методом испарения импульсным электронным пучком с конденсацией в газе низкого давления.// Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008. Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. ISBN 5–7691–1998–5. С.157.

12) Il'ves V.G., Kamenetskikh A.S., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu., Medvedev A.I. // 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. 734pp. ISBN 978-5-94458-090-0, pp. 680-683.

13) 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 / in 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. 734pp. ISBN 978-5-94458-090-0, pp. 645-648.

14) Ilves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. Modernization of the Installation for Production of Nanopowders of Metal Oxides using pulsed electron beam// in
15th International Symposium on High-Current Electronics: Proceedings. Tomsk:
Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. 545pp. ISBN 978-5-94458-089-4, pp. 512-514.

15) Il`ves V.G., Kamenetkikh A.S., Kotov Yu.A., Medvedev A.I.,
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.// in
15th International Symposium on High-Current Electronics: Proceedings. Tomsk:
Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. 545pp. ISBN 978-5-94458-089-4. pp.
312-314.

16) Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Spirina A.V., Uimin M.A. Production of Al_2O_3 -Al(Cu) nanopowders by pulsed electron beam evaporation and their basic characteristics // in 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. ISBN 978-5-94458-112-9. P. 700-704.

ЛИТЕРАТУРА

- Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы /Андриевский Р.А., Рагуля А.В.: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2005.-192 с.
- 2 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии./ Гусев А.И.-М.:ФИЗМАТЛИТ,2007.-416 с.
- Летров Ю.И. Физика малых частиц./ Петров Ю.И. -М.: Наука, 1982.-360
 с.
- 4 Иванов В.В.Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнито-импульсного прессования композитных нанопрошков./ Иванов В.В., Кайгародов А.С.,Хрустов В.Р., Паранин С.Н.,Спирин А.В. //Российские нанотехнологии.-2006.-Т.1,№1-2.-с.201-207.
- 5 Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. Гусев А.И. // Успехи физических наук.-1998.-

T.168.-№1,c.55-83.

- 6 HTTP:// popnano.ru ./Аналитика Нанопорошки: описание мирового рынка / 28.07.2008 .
- 7 Твердооксидные топливные элементы: Сборник науч.-тех. статей.-Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИИТФ,2003.-376 с.:ил.
- 8 Горелов В.П.Керамика с субмикронной структурой из оксида церия, допированного гадолинием, для электрохимических применений./ Горелов В.П., Заяц С.В., Иванов В.В., Ивин С.Ю., Котов Ю.А., Медведев А.И., Москаленко Н.И., Мурзакаев А.М., Саматов О.М., Хрустов В.Р.//Физика и химия стекла.-2005.-т.31,№4.-с.635-642.
- 9 Гегузин Я.Е. Физика спекания.М./ Гегузин Я.Е., 1984.с.311.
- 10 Андриевский Р.А. Прочность наноструктур./ Андриевский Р.А., Глейзер А.М.//УФН, т.179,№4, 2009, с.337-358.
- 11 Лякишев Н.П. Получение и физико-механические свойства объемных нано-кристаллических материалов/ Лякишев Н.П., Алымов М.И. -М.:ЭЛИЗ,2007, 148с.
- Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: grouth, properties and application./
 Wang Z.L.//J.Pys.Condens.Matter.-2004.-v.16.-p.829-858.
- Schmidt-Mende L. ZnO -nanostructures, defects and divices./ Schmidt-Mende L., MacManus-Dricoll. J. //Materialstoday.-2007.-v.10,№5-p.40-48.
- Hanley C.Preferential killing of cancer cells and activated human T cells using ZnO nanoparticles ./Hanley C., Layne J., Punnoose A., Reddy K. M., Coombs I., Coombs A., Feris K., Wingett D.// Nanotechnology .2008,v.19, 295103, (10pp.).
- 15 Gao. P. A thesis for the degree doctor of Philosophy in Materials Sciense and Engineering./ Gao. P.-Georgia Institute and Technology, December .-2005.
- Massalski.T.B. Binary alloy. phase diagrams./ Massalski, T.B.; Okamoto, H.;
 Subramanian, P.R.; Kasprzak, L.-2nd ed., ASM International, 2001.- p.2938–2940.
- 17 Эллиот Р.П.Структуры двойныхсплавов./ Эллиот Р.П.-

М.:Металлургия, 1970, т.1.-454 с.; т.2.-472 с.

- 18 Самсонов Г.А. Физико-химические свойства окислов:Справочник. / Самсонов Г.А., Буланкова Т.Г., Бурыкина А.Л.-М.:Наука,1969.-455с.
- Zinc oxide (ZnO) Debye temperature, heat capacity, density, melting point, vapor pressure, hardness. Madelung, O., Rössler,U.,Schulz, M. (ed.).
 SpringerMaterials The Landolt-Börnstein Database (http://www.springermaterials.com). DOI: 10.1007/10681719_312
- Morkoc H. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology./ Morkoc H., Ozgur U.// WILEY-VCH .-2009.- p. 277.
- 21 MatsushimaY.Photoluminescence and electroluminescence of ZnO:Zn layers prepared by a chemical vapor deposition method with ethanol addition Materials./ Matsushima Y., Matsumoto M., Maeda K., Suzuk T./Science and Engineering: B.- 2007.-V.145, №1-3.- p.1-5.
- 22 Gruzintsev A.N. Annealing Effect on the Luminescent Properties and Native Defects of ZnO./ Gruzintsev A.N., Yakimov E.E..//Inorganic Materials.-2005.-v.41.,№7.- p.725-729.
- 23 Иванов В.А.Спинтроника и спинтронные материалы./ Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинников В.Т. // Изв. АН.,Сер. хим.-2004.-№ 11.- с. 2255–2303.
- 24 Иванов В.А. Магнитные полупроводники как материалы спинтроники и природа их ферромагнетизма // Современные проблемы общей и неорганической химии ./Иванов В.А. // Под ред. Кузнецова Н.Т., М.: Наука, 2004.-с. 150–160.
- 25 Ивановский.А.Л.Магнитные эффекты в немагнитных spмarepиaлax,индуцированные sp-примесями и дефектами./
 Ивановский.А.Л.//УФН.-2008.-т.177, № 10.-с.1083-1105.
- George J-M. Spintronic with semiconductors /George J-M., Elsen M., Garcia
 V., Jaffres H.//C.R.Physique.-2005.-v.6.-p.966-976.
- Ozgur U.A comprehensive review of ZnO materials and devices./ Ozgur U.,Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshnikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho

S.J., Morkoc H.//J.Appl. Phys.-2005.-v.98, 041301,(pp.103.)

- 28 Губин С.П.Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства ./Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.//Успехи химии .-2005.-,т.74, №6.-с.539-574.
- 29 СуздалевИ.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов./ СуздалевИ.П.-М.: КомКнига,2006.с.592.
- 30 Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders./Kotov Yu.A. // J.of Nanoparticles Research.-2003.-v.5.-p.539-550.
- 31 Котов Ю.А.Электрический взрыв проволки- метод получения слабоагрегированных нанопорошков./ Котов Ю.А..// Российские нанотехнологии.- 2009.-т.4,№1-2.-стр.30-39.
- 32 Сысоев В.К.Лазерный синтез порошков диоксида кремния./ Сысоев В.К., Русанов С.Я. //Нанотехника.-2007.-т.11.-с.71-76.
- 33 Котов Ю.А.Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO₂ лазером./Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Платонов В.В., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И.//ЖТФ.-2002.-т.72,вып.11.-с.76-82.
- 34 Котов Ю.А. Характеристики нанопорошков, получаемых при испарении CeO₂/Gd₂O₃ мишеней излучением импульсно-периодического CO₂ лазера ./Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М., Иванов М.Г., Платонов В.В., Мурзакаев А.М., Азаркевич Е.О., Медведев А.И., Штольц А.К., Тимошенкова О.Р.// ЖТФ.-2004.-т.74, вып.3.-с.72-77.
- 35 Ramsay J.D.F. Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation./ Ramsay J.D.F., Avery R.G.// J. Mater.Sci.-1974.-Part 1, v.9.p.1689-169; Part 2, v.9.-p.1689-1695.
- 36 Бардаханов С.П..Применение мощных ускорителей типа ЭЛВ для получения нанопорошков./Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксано

H.К. в, Лаврухин А.В.,. Салимов Р.А, Фадеев С.Н., Черепков В.В., Вейс M.E.//Problems of Atomic Science and Technology.-2008.-№5.-Series:Nuclear Physics Investigation(50).-p.165-168.

- 37 Gunther B.Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation./Gunther B., Kummpmann. A.// J. Nanostructured Materials.-1992.-vol.1.- p.27-30.
- 38 Estman. J.A. Synthesis of nanophase material by electron beam evaporation./ Estman J.A., Tompson L.J., Marshall D.J.//J. Nanostructured Materials.-1993.- vol.2.-p.377-382.
- 39 Бадаханов С.П.Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении./ Бадаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К.,.Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В.//Доклады Академии Наук.-2006.-т.409,№3.-с.320-323.
- 40 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии./Гусев А.И. -М.: Физматлит,2005.-416 с.
- 41 В.Н.Получение Сытников наноматериалов путем испарения керамических мишеней излучением непрерывного СО₂ –лазера мощности./ В.Н.,Сытников Вл.Н.Дубов умеренной Сытников Д.А.,Зайковский В.И., Иванова А.С., Стояновский В.О., Пармон В.Н.//Прикладная механика и теоретическая физика.-2007.-т.48,№2.c.172-184.
- 42 Заболотнов С.В. Формирование наночастиц на поверхности кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов./ Заболотнов С.В., Ежов А.А., Головань Л.А., Ластовкина М.А.,Панов В.И., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. //Физика и техника полупроводников .-2007.-т.41,вып.8.-стр.1017-1020.
- 43 Popp U.Properties of nanocrystalline ceramic powders prepared by laser evaporation and recondensation./Popp U., Herbig R., Michel G., Muller G., Oestreich Ch. //J. of Eurupean Ceramic Society.-1998.-v.18.-p.1153-1160.

- Kotov Yu.A.Properties of YSZ and CeGdO nanopowders prepared by target evaporasion with a pulse-repetitive CO₂-laser./Kotov Yu.A., Osipov V.V., Ivanov M.G., Samatov O.M., Platonov V.V., Lisenkov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I., Shtolz A.K., Timoshenkova O.R.//Rev.Adv.Mater.Sci.-2003.-v.5.- p.171-177.
- 45 Платонов В.В. Исследование процессов получения наночастиц при помощи излучения импульсно-периодического CO₂ лазера./Платонов В.В.// Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук, Екатеринбург.-2008.-с.113.
- Каламазов Р.У. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена
 ./Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А..-М.: Металлургия, 1988.192 с.
- 47 Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов./Алымов М.И. -М: Наука, 2007.-169 с.
- 48 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства./Гусев А.И.- Екатеринбург,1998.-199 с.
- 49 Концепция развития метода СВС как области развития научнотехнического прогресса. Черноголовка, «Территория»ю-2003.-с.368.
- 50 Столин А.М.Введение в СВС.Лекции.[Интернет ресурс]
- 51 Алексеев Н.И. Получение углеродных нанотрубок в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза./ Алексеев Н.И., Изотова С.Г., Осипов Ю.Г., Половцев С.В., Семенов К.Н., Сироткин А.К., Чарыков Н.А., Керножицкая С.А.// ЖТФ.-2006.т.76,вып.2.-стр.84-89.
- 52 Феннель П. С. Образование наночастиц MgO, BaO и Al2O3 в пламени предварительно перемешанной смеси. Связь со структурой пламени / Феннель П. С., Денис Дж. С., Хейхерст. А. Н. // Физика горения и взрыва. Новосибирск : Изд-во СО РАН -2006.-т.42,№6. - с.25-33.
- 53 Ген.М.Я. Дисперсные конденсаты металлического пара./Ген.М.Я.,

Петров Ю.И. // Успехи химии.-1969.-т.38, №12.-с.2249-2278.

- 54 Буллах Б.М. Механизм роста кристаллов сульфида кадмия из газовой фазы./Буллах Б.М., Шефталь Н.Н. // Рост кристаллов.-1974.-т.10.-с.115-134.
- Kotov. Yu. Fiber Yb laser application for nano powder reception./ Kotov
 Yu., Samatov O., Ivanov M., Medvedev A., Murzakaev A., Suchov A.,
 Malysh. M. //Beam technologies & laser applications. Abstracts of the VI international conference. Russia. Saint Petersburg, September 23 25.-2009.-p. 50-51
- 56 Dutta S. Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO./Dutta S., Chattopadhyay S., Sarkar A., Chakrabarti M., Sanyal D., Jana D.//Progress in Material Science.-2009.-v.54.-p.89-136.
- 57 Hong N.H. Role of defects in tuning ferromagnetism in diluted magnetic oxide thin films./Hong N.H., Sakai J., Huong N.T., Poirot N., Ruyter A. //Phys.Rev.B.- 2005.-v.72.- 045336(p.5.).
- 58 Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
- 59 Назаренко О.К. Электронно-лучевая сварка./Назаренко О.К., Кайдалов А.А., Ковбасенко С.Н. и др.; Под ред. Б.Е.Патона .-Киев: Наук. Думка, 1987.-256 с.
- 60 Schonland B.F.J. The passage of cathode rays through matter./ Schonland B.F.J. // Proc.Roy.Soc. London A.-1925.-108,№245.-p.187.
- 61 Аксенов А.И. Процессы лазерной и электронно-ионной технологии:Учебное пособие./ Аксенов А.И.,Носков Д.А. -Томск:Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,2007.-110 с.
- Kobetich E.J. Energy deposition be electron beams and γ-rays ./Kobetich
 E.J., Katz R. // Phys.Rev.-1968.-170,№2.-p.391-396.
- 63 Назаренко О.К. Электронно-лучевая сварка. Под ред Б.Е. Патона.-Киев:Наук.думка,1987.-256 с.

- Muller G. Deposition by means of pulsed electron beam ablation./ Muller G.
 , Schultheiss C// Beams 94 : Proc.of the 10th Internat.Conf.on High-Power
 Particle Beams, San Diego, Calif., June 20-24, 1994. Springfield, Va. : NTIS, 1995 S.833-36.
- 65 Tricot S. Dynamics of a pulsed-electron beam induced plasma: application to the growth of zinc oxide thin films./Tricot S., Boulmer-Leborgne C., Nistor M., Millon E., Perriere J.// J.Phys.D:Appl.Phys.-2008.-v.41.-175205(10p).
- 66 Namba.S. Spectroscopic study of ablation and recombination processes in a laser-produced ZnO plasma./ Namba.S., Nozu R., Takiyama K.,Oda T.// J.Appl.Phys.-2006.-v.99.- 073302 (9 p.).
- 67 Алямовский И.В. Электронные пучки и электронные пушки./ Алямовский И.В.//М.-Сов. Радио.-1966.-354с.
- 68 Кнопфель Г.Сверхсильные импульсные магнитные поля./ Кнопфель Г.// М.: Мир.- 1972.- 392с
- 69 Бугаев С.П. Взрывная эмиссия электронов из металлодиэлектрического катода./ Бугаев С.П., Илюшкин В.А., Литвинов Е.А., Шпак В.Г. .//ЖТФ, т.XLIII .-1973.- вып..10, с. 2138-2142.
- 70 Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Балезин М.Е. "Металлокерамический катод ", Патент РФ № 2158982.Б.И., 2000.-№31.-с.31.
- 71 Месяц Г.А. //Письма ЖТФ, том 20, вып. 1, 1994, с.17-20.
- 72 Девятков В.Н. Электронный газонаполненный диод на основе тлеющего разряда./ Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Щанин П.М.// ЖТФ – 2001.- т. 71, вып. 5.- с.20-24.
- 73 Козлов Ю.Д.Расчет и конструирование радиационно- химических установок с ускорителями электронов./ Козлов Ю.Д., Никулин К.И., Титков Ю.С.// М.: Атомиздат.- 1976.- 184 с.

- 74 Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения./Окс Е.М.//Томск, Изд-во НТЛ.-2005.-216.с.
- 75 Казенас Е.К. Термодинамика испарения оксидов./ Казенас Е.К., Цветков Ю.В.-М.:Изд-во ЛКИ,2008.-с.480
- 76 Соковнин С.Ю. Проект установки для получения нанопорошков./ Соковнин С.Ю., Котов Ю.А., Алябьев Д.И., Rhee C. K. /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.Current Status of the Plasma Emission Electronics: I. Basic Physical./Gushenets V.I.,Oks E.M., Yushkov G.Yu,Rempe N.G.// Processes.Laser and Particle Beams.-2003.-v.21,№ 2.-p.123-138.
- 78 Орликов Л.Н. Геометрическое и параметрическое управление газовым потоком вгазодинамическом окне /.Орликов Л.Н., Орликов Н.Л.-ПТЭ.-2002.-№6.-с.60-66.
- 79 Ильвес В.Г. Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов./Ильвес В.Г., Котов Ю.А.,Соковнин С.Ю., Rhee C.K.//.Российские нанотехнологии.-2007.-т.2, №9-10.- с.96-101.
- Il'ves V.G. Modernization of the Installation for Production of Nanopowders of Metal Oxides using pulsed electron beam./Ильвес В.Г., Котов Ю.А.,Соковнин С.Ю., Rhee C.K.// in 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008, 734pp. ISBN 978-5-94458-090-0, pp. 680-683.
- Котов Ю.А. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации./ Котов Ю.А.,. Соковнин С.Ю, Ильвес В.Г., Rhee C. К. // Патент РФ №2353573,класс В82В 3/00, опубликовано 27.04.2009, Бюл. №12.

- 82 Котов Ю.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников ./Котов Ю.А, Яворский Н.А. // Физика и химия обработ. материалов.-1978.-№4.-с.24-30.
- 83 Il'ves V.G. // Production of nanopowders of ZnO and Zn-ZnO using evaporation by a pulsed electron beam and condensation in a low-pressure gas Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. / in 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. 734pp. ISBN 978-5-94458-090-0, pp. 645-648.
- 84 II`ves V.G.Production of nanopowders of ZnO and Zn-ZnO using evaporation by a pulsed electron beam and condensation in a low-pressure gas. II`ves V.G., A.S. Kamenetkikh, Yu.A. Kotov, A.I. Medvedev
 S.Yu. Sokovnin .// in 15th International Symposium on High-Current
 Electronics: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. 545pp. ISBN 978-5-94458-089-4. pp. 312-314.
- 85 Завьялов М.А. Универсальная электронно-лучевая пушка мощностью
 50-100 кВт./ Завьялов М.А., Иванова Т.С.,Переводчиков
 В.И.,Тарасенков В.А., Чупров В.Н.//Приборы и техника эксперимента.1980.-№2.-с.223.
- Grover V., Tyagi A. K. Phase relations, lattice thermal expansion in CeO₂–
 Gd₂O₃ system, and stabilization of cubic gadolinia//Materials Research
 Bulletin, Volume 39, № 6, (2004), pp. 859-866.
- Grover V., Tyagi A.K. Phase relation studies in the CeO₂–Gd₂O₃–ZrO₂
 system//Journal of Solid State Chemistry, Volume 177, № 11, (2004), pp. 4197-4204.
- 88 Горбунов С.В.Электронные возбуждения и дефекты в наноструктурном Al2O3./Горбунов С.В., Запецин А.Ф., Пустоваров В.А., Чолах С.О., Яковлев В.Ю // Физика твердого тела.- т.47.- вып.4.-2005- с.708-712.

- Qiu Z. Study of electronic structure in Co/Al₂O₃/Co heterojunctions from first principles./ Qiu Z., Shang J., Bi X., Gong S., Xu H.
 //Acta Materialia, Vol. 52, №3, 2004, pp. 533-537.
- 90 Кортов В.С.Особенности люминесцентных свойств наноструктурноного оксида алюминия./ Кортов В.С., Ермаков А.Е., Зацепин А.Ф., Уймин М.А., Никифоров С.В., Мысик А.А., Гавико В.С. // Физика твердого тела,т.50,вып.5,2008, с.916-920.
- 91 Котов Ю.А.Электрический взрыв проволоки- метод получения слабоагрегированных нанопорошков./ Котов Ю.А..// Российские нанотехнологии.- 2009.-т.4,№1-2.-стр.30-39.
- 92 Yatsui K.Synthesis of ultrafine γ-Al₂O₃ powders by pulsed laser ablation./
 Yatsui K., Yukawa T., Grigoriu C., Hirai M., Jiang W..// J. of
 Nanoparticles Research 2.- 2000.-p.75-83.
- 93 ChambersS.A Ferromagnetism in oxide semiconductors./Chambers S.A., Droubay T.C., Wang C.M., Rosso K.M., Heald S.M., SchwartzD.A., KittilstvedK.R. Gamelin D.R. //Materials Today .- 2006.-V. 9, № 11.-p. 28-35.
- 94 Иванов В.А. Магнитные полупроводники как материалы спинтроники и природа их ферромагнетизма // Современные проблемы общей и неорганической химии ./Иванов В.А. // Под ред. Кузнецова Н.Т., М.: Наука, 2004.-с. 150–160.
- 95 Dietl T. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors./ Dietl T., Ohno H., Matsukura F.,Cibert J., Ferrand D.// Science.- 2000.-v.287.- p.1019-1022.
- 96 Ozgur U.A comprehensive review of ZnO materials and devices./ Ozgur U.,

Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshnikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoc H.//J.Appl. Phys.-2005.-v.98, 041301,(pp.103.)

- 97 Coey J. M. D. d⁰ Ferromagnetism./ Coey J. M. D. //Solid State Sci.- 2005.-v.
 7.-p.660-667.
- 98 Venkatesan M.Unexpected magnetism in a dielectric oxide./Venkatesan M., Fitzgerald C.B., Coye J.M.D. //Nature.- 2004.-v.430.-p.630.
- 99 Pan H. Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO./Pan H., Yi J. B., Shen L., Wu R. Q., Yang J. H., Lin J. Y., Feng Y. P., Ding J., Van L. H., Yin J. H.//Phys.Rev.Lett.- 2007.-,v.99.- 127201(p.4.).
- 100 Sanyal D. The origin of ferromagnetism and defect-magnetization correlation in nanocrystalline ZnO./Sanyal D., Chakrabarti M., Roy T.K., Chakrabarti A.//Physics Letters A .-2007.-v.371.- p.482-485.
- 101 Sandaresan A. Ferromagnetism as a universal of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides ./Sandaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U, Rao C.N.R.//Physical Review B.- 2006.-v.74.-161306(p.4.).
- 102 Hong N.H.Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films./ Hong N.H.,Sakai J., Brize V. //J.Phys.:Condens.Matter .-2007.-v.19.-036219.(p.6.).
- 103 Xu Q. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects./ Xu Q., Schmidt H., Zhou S., Potzger K., Helm M., Hochmuth H., Lorenz M., Setzer A., Esquinazi P.,Meinecke, Grundmann M. // Appl. Phys. Lett.-2008.-v.92.-082508 (p.3).
- 104 Yi.J.B. Ferromagnetizm in ZnO Nanowires Derived from Electro-deposition on AAO Template and Subsequent Oxidation./Yi.J.B., Pan H., Lin J.Y., Ding J., Feng Y.P., Thongmee S., Liu T., Gong H., Wang L.// Adv.Mater.-2008.- v.20.- p.1170-1174.
- 106 Соковнин С.Ю. Исследование магнитных свойств нанопорошков оксидов, полученных испарением импульсным пучком электронов./Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. //ПЖТФ.- 2009.- т. 35, вып.22.- с.1-7.

- 107 Sandaresan A Rao C.N.R.Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles./Sandaresan A, Rao C.N.R.//Nano Today .-2009.-№ 4.- p.96-106.
- 108 Archer T.Magnetic properties of ZrO₂-diluted magnetic semiconductors./Archer T., Pemmaraju C. D., Sanvito S.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials.-2007.-v. 316.-p.188–190.
- 109 Ильвес В.Γ. Получение нанопорошков ZnS-Al(Cu)И ИХ характеристики./ Ильвес В.Г., Соковнин люминесцентные сб. "Проблемы С.Ю.//Межвуз. науч. спектроскопии тр. И спектрометрии", Екатеринбург: УГТУ, в.26, 2010.-с.230-236.
- 110 Ильвес В.Г.Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnS полученных с помощью импульсного электронного пучка./ Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. // Межвуз. сб. науч. тр. "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Екатеринбург: УГТУ, в.26, 2010.с.237-242.
- 111 Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Spirina A.V., Uimin M.A. Production of Al₂O₃-Al(Cu) nanopowders by pulsed electron beam evaporation and their basic characteristics // in 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. ISBN 978-5-94458-112-9. P. 700-704.





