

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ушаков Анатолий Васильевич



Плазмохимический синтез нанодисперсных и нанокomпозиционных
материалов в плазме дугового разряда низкого давления

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные
материалы

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Красноярск 2016 г.

Содержание

Введение	5
Глава 1. Аналитический обзор литературы.	15
1.1 Основные методы получения нанодисперсных материалов	15
1.1.1 Особенности химических методов получения наночастиц	15
1.1.2 Получение наночастиц в газовой фазе	21
1.1.3 Проблемы получения монофракционных наночастиц	29
1.1.4 Проблемы моделирования и стабильности наночастиц	32
1.1.5 Проблемы стабилизации и хранения наночастиц	38
1.1.6 Магнетизм наночастиц	39
1.2 Обзор современных представлений о процессах в вакуумной дуге	41
1.2.1 Изучение катодного падения потенциала	43
1.2.2 Процессы эмиссии электронов из катода	47
1.2.3 Ионизация в прикатодной области	51
1.2.4 Теоретические исследования катодного пятна вакуумной дуги	52
1.2.5 Анодное падение потенциала в дугах низкого давления	55
1.2.6 Эрозия электродов в вакууме	57
1.2.7 Механизмы ускорения ионов в плазме низкого давления	60
1.2.8 Эмиссия макрочастиц и их взаимодействие с плазмой	63
1.3 Факторы, определяющие ослабление эмиссии макрочастиц	66
1.3.1 Снижение интегральной температуры катода	66
1.3.2 Снижение плотности тока	67
1.3.3. Присутствие газа в разрядном промежутке	68
1.3.4 Управляемое движение катодного пятна	68
1.3.5 «Бескапельные» режимы дуги	70
1.4 Параметры подобия	71
Глава 2 Методики эксперимента	77
2.1 Методики исследований	77

2.2 Плазмохимический реактор для синтеза наноразмерных материалов	81
2.3 Технологическая оснастка для получения нанокomпозиционных материалов	88
Глава 3 Экспериментальное исследование влияния технологических параметров в плазмохимическом реакторе на синтез нанопорошков.	95
3.1 Исследование влияния давления в плазмохимическом реакторе на дисперсность нанопорошков.	96
3.2 Исследование влияния температуры катода на дисперсность нанопорошков.	133
Глава 4 Разработка математической модели влияния давления в плазмохимическом реакторе на процессы в дуговом разряде.	142
4.1 Система уравнений и параметры модели	149
4.2 Анализ полученных данных	157
4.3 Влияние дополнительного эмиссионного источника электронов	162
4.4 Учет влияние неоднородности поля	168
Глава 5 Получение нанодисперсных порошков оксидов и карбидов в плазме дугового разряда низкого давления.	171
5.1 Особенности синтеза и физико-химические свойства нанодисперсных порошков TiO_2 .	172
5.2 Получение нанодисперсных порошков ZrO_2 в плазме дугового разряда низкого давления.	182
5.3 Получение нанодисперсных порошков CuO и Cu_2O в плазме дугового разряда низкого давления и исследование их физико-химических свойств.	189
5.4 Получение нанодисперсных порошков TiC в различных углеродосодержащих средах.	202
Глава 6 Синтез нанокomпозиционных материалов на основе нанопорошков плазмохимического синтеза и гранулярных	211

высокотемпературных сверхпроводников.	
6.1 Оксид меди плазмохимического синтеза для допирования сверхпроводящих материалов	212
6.2 Особенности поведения электродуговых наночастиц CuO в магнитном поле	220
6.3 Увеличение пиннинга магнитного потока в $YBa_2Cu_3O_{7-y}/CuO$ гранулярных нанокompозитах.	230
6.4 Увеличение пиннинга магнитного потока в $YBa_2Cu_3O_{7-y}/$ нано- ZrO_2 гранулярных нанокompозитах.	241
Заключение	253
Список используемых источников	257
Приложения	285

Введение

Актуальность темы исследований

В настоящее время в науке и промышленности наблюдается повышенный интерес в изучении, разработке и применения наноразмерных материалов. Малые размеры частиц, высокая химическая активность и энергонасыщенность нанодисперсных материалов позволяют получать материалы с уникальными свойствами: многокомпонентная керамика, металлокерамика, а также катализаторы, сорбенты, пигменты, селективные газопоглотители, присадки к смазочным маслам, магнитные жидкости и магнитные носители записи информации, модификаторы порошков, абразивов, транспорт лекарственных форм и т. д. При изготовлении наноразмерных частиц выделяют требования, связанные с потребностями массового производства и применение наноразмерных сред. Основные требования заключаются в том, что метод должен позволять получать наноразмерные частицы в широком (от 1 до 100 нм) диапазоне размеров, в условиях, когда есть возможность мониторинга и управления параметрами процесса. В процессе производства необходимо защитить поверхность частиц покрытиями (оболочками), которые предотвращают самопроизвольное агломерирование и обеспечивают физико-химическую и электрическую изоляцию. Другая группа требований состоит в том, что метод должен быть высокопроизводительным, экономически эффективным, обеспечивая воспроизводимое получение порошков контролируемого состава и др. Несмотря на большое разнообразие способов получения нанодисперсных материалов, наиболее эффективным остается газофазный синтез, в частности метод испарения-конденсации, удовлетворяющий большинству требований. Основной причиной сдерживания широкого применения данного метода является низкая производительность из-за отсутствия эффективных недорогих

испарителей, многоступенчатость процесса из-за необходимости консервации и хранения полученных полуфабрикатов, сильная агломерация частиц, слабая управляемость процесса синтеза многофазных систем. Внедрение вакуумно-плазменных технологических процессов открывает принципиально новые возможности в технологии получения нанодисперсных материалов: высокую чистоту, необходимую для синтеза нанодисперсных материалов, широкие возможности для генерации активной плазмы, которой можно управлять с помощью электрических и магнитных полей с последующим получением нанодисперсных материалов методом конденсации из плазменной фазы. Кроме того, такие параметры, как высокие температура и степень ионизации плазмы, оказывают значительное влияние на дисперсность получаемых нанодисперсных материалов. Изменение энергии частиц в процессе конденсации позволяет получать различные структуры конкретного материала как аморфные, так и кристаллические, размер и форма кристаллов, также меняются с энергией. Смешивание нескольких активных плазм открывает возможность проведения плазмохимических реакций прямого синтеза сложных веществ, причем реакции происходят без выхода побочных продуктов. Однако остается большой ряд нерешенных проблем: широкое дисперсионное распределение наночастиц из-за присутствия в плазме крупных капель, отсутствие математических моделей процессов испарения и конденсации в плазме дугового разряда низкого давления, недостаточная изученность направленного плазмохимического синтеза в различных реакционных средах.

Следовательно, задача исследования процессов получения нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления и исследования их физико-химических и технологических свойств является актуальной.

Работа выполнялась в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014- 2020 годы» по теме «Разработка

технологии, конструкции и изготовление радиационно-стимулированного источника повышенного постоянного и импульсного напряжения на основе высокообогащенного изотопа никеля-63» (соглашение 14.577.21.0117), по теме «Прикладные научные исследования для разработки имитационно-натурных исследовательских комплексов мощных бортовых энергетических установок и систем аккумулирования энергии космических аппаратов» (соглашение 14.577.21.0082), проекта РФФИ № 15-08-02132 по теме «Исследование вакуумных плазмохимических процессов испарения и конденсации материала в пароплазменных потоках с последующим формированием наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами», проекта № 11.370.2014/К, выполняемого в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Физико-химические и технологические принципы синтеза наноквазикристаллических материалов на основе Al-Cu-Fe при плазменном распылении и создания на их основе новых композиционных материалов различного функционального назначения», проекта № 11.1287.2014/К, выполняемого в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Физико-химические и технологические принципы плазменного напыления аморфных и нанокристаллических ферритов и композиций на их основе», проекта РНФ № 16-19-10054 по теме «Исследование процессов вакуумно-плазменного формирования искусственных центров пиннинга в ВТСП керамике и создание на её основе активных элементов силовой электротехники нового поколения».

Цель работы. Разработка научных основ направленного плазмохимического синтеза нанодисперсных и наноконпозиционных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений в плазме дугового разряда низкого давления в различных реакционных средах и исследование их уникальных физико-химических и технологических свойств.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

1. Создание высокопроизводительного плазмохимического комплекса для синтеза нанодисперсных и нанокпозиционных материалов, обеспечивающего плазменно-дуговое испарение токопроводящих материалов, проведение управляемых плазмохимических реакций в контролируемой реакционной среде, плазменную обработку порошковых материалов и осаждения на их поверхности получаемых наночастиц.

2. Выявление влияния основных технологических параметров (давление и сорт газовой смеси, геометрические параметры плазмохимического реактора, магнитное поле, состояния и температуры катода и т.д.) на дисперсность, кристалличность, морфологию и фазовый состав получаемых наночастиц.

3. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса зарождения и роста наночастиц в паро-плазменной фазе прикатодной области вакуумной дуги и оценка вклада парового и кластерного механизма конденсации.

4. Экспериментальное обоснование выбора наиболее значимых технологических параметров и моделирование физических процессов прикатодной области, подтверждающей решающее влияние этих параметров на синтез нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления.

5. Получение нанодисперсных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений в различных реакционных средах, исследование их уникальных физико-химических и технологических свойств.

6. Создание нанокпозиционных материалов на основе получаемых наноматериалов плазмохимического синтеза.

Научная новизна.

1. Установлена корреляционная связь между зависимостями вычисленного из рентгенограмм среднего размера наночастиц и напряжения на разрядном промежутке дугового испарителя от давления газовой смеси на основе кислорода, азота, ацетилен и аргона в плазмохимическом реакторе. В диапазоне давлений 10-200 Па полученные зависимости аппроксимируются кривой Пашена.

2. Предложена математическая модель физических процессов в прикатодной области вакуумной дуги. Показано, что термические процессы поддерживаются искровыми разрядами в среде металлического пара материала катода с образованием лавинно-стримерного перехода и для разработки технологии достаточно учитывать только параметр подобия pd .

3. При помощи исследования удельной поверхности нанопорошков, микроскопического исследования распределения наночастиц по размерам и математического моделирования процессов теплообмена капли в прикатодной области вакуумной дуги установлен механизм смешанного коагуляционного и диффузионного формирования наночастиц из кластерной плазмы и пересыщенного пара.

4. Установлен механизм влияния теплового состояния катода на дисперсность получаемых наноматериалов. Уменьшение дисперсности наноматериалов связано с увеличением степени и неравномерности полей пересыщения пара в прикатодной области и уменьшением скорости движения образующихся капель.

5. Выявлена роль концентрации и сорта реакционного газа в газовой смеси на формирование кристаллических фаз нанодисперсных материалов плазмохимического синтеза. Снижение концентрации кислорода приводит к увеличению выхода низкотемпературных фаз β -TiO₂, m -ZrO₂ и Cu₂O. Применение углеводородов с высоким отношением C/H приводит к увеличению выхода насыщенных углеродом карбидных фаз и снижения содержания остаточного металла в получаемых нанодисперсных порошках.

6. Показано, что введение до 20 мас.% несверхпроводящих наноразмерных порошков CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления, в поликристаллические ВТСП YBa₂Cu₃O_{7-y} приводит к созданию композитов нового типа с наноразмерными дефектами в виде капель и усов. Изучение сверхпроводящих свойств полученных композитов выявило существенное

увеличение плотности критического тока и пик эффект в области сильных магнитных полей.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана математическая модель, предложена программа для ЭВМ и найдено численное решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для оценки взаимодействия крупных капель с нагретым буферным газом в прикатодной области дугового разряда низкого давления.

2. Предложена программа для ЭВМ, позволяющая оценить эффективность разрабатываемых плазменно-дуговых испарителей для синтеза нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов.

3. Разработана математическая модель, предложена программа для ЭВМ и найдено численное решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для изучения физических процессов прикатодной области вакуумной дуги.

4. Создан плазмохимический реактор низкого давления для синтеза нанодисперсных материалов металлов, сплавов и химических соединений.

5. Разработана конструкция модуля для получения нанокomпозиционных порошковых материалов.

6. Определены технологические параметры для синтеза нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов.

7. Предложены способ (патент №2468989) и устройство (патент № 2167743) для получения нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления, способ (патент № 2477763) и устройство (патенты № 2486990, №2556185) для получения нанокomпозиционных порошковых материалов.

8. Определены области применимости наноматериалов плазмохимического синтеза в области создания фотокаталитических материалов, нанокomпозиционных сверхпроводящих порошковых материалов.

Реализация результатов

1. Опытнo-промышленная установка, комплекс плазмохимического синтеза и анализа наноструктур (ГК № 16.518.11.7107) и технологии получения нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов реализованы в научно-исследовательской лаборатории кафедры ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии» при ФГАОУ ВО Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

2. Результаты работы были использованы для получения нанопорошков металлов и тугоплавких химических соединений при выполнении контракта с INTAS-AIRBUS Toulouse France, АО «Информационные спутниковые системы» г. Железногорск Красноярского края, министерством образования и науки Российской Федерации г. Москва.

3. Полученные нанокomпозиционные материалы были использованы при выполнении контракта с Институтом физики им. Л. В. Киренского СО РАН, ООО «Сибцветметремонт» г. Красноярск.

4. Полученные научные результаты были использованы при подготовке монографии, учебных пособий и учебно-методических материалов, в проведениях занятий по курсам лекций «Материалы авиационной и космической техники», «Получение и свойства порошков и волокон», «Обработка материалов концентрированными потоками энергии» в ФГАОУ ВО Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

Методология и методы исследования

Работа выполнена с применением современных методов теоретических, экспериментальных исследований процессов вакуумного плазмохимического синтеза, конструкторско-технологических разработок вакуумного плазменно-дугового оборудования, исследований физико-химических и технологических свойств получаемых нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов: компьютерное моделирование плазменно-дуговых испарителей, физических процессов прикатодной области вакуумной дуги, взаимодействия

микрокапельной фракции с нагретым буферным газом, зондовая диагностика дугового испарителя, методы математической статистической обработки результатов, физико-химические анализы (просвечивающая и растровая микроскопия, рентгенофазовый анализ, БЭТ по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, термодериватография, энергодисперсионная спектрометрия, ИК-спектрометрия).

Степень достоверности

Достоверность полученных научно-технических и технологических решений, выводов и модельных представлений доказана проведенным анализом существующих методов и подходов, обоснованностью поставленной задачи, применением известных и проверенных методов теоретических и экспериментальных исследований, согласованностью полученных экспериментальных и модельных представлений, а также многочисленными практическими применениями.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Для получения нанодисперсных тугоплавких химических соединений и нанокomпозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления разработан плазмохимический реактор с импульсным дуговым испарителем со следующими характеристиками: длительность импульсного разряда 250 мкс, ток до 2,3 кА, ток постоянного разряда от 20 до 500 А.

2. Дисперсность, кристалличность, морфология и фазовый состав получаемых наноматериалов зависит от следующих технологических параметров: увеличение давления смеси реакционного и буферного газов от 10 до 150 Па приводит к изменению среднего размера наночастиц TiO_2 от 27,8 до 9,4 нм.; увеличение температуры титанового катода от 300 до 1100 К приводит к изменению среднего размера наночастиц TiO_2 от 10 до 23 нм; изменение концентрации кислорода в газовой смеси от 40 до 10 объем.% приводит к увеличению производительности плазмохимического реактора с медным катодом с 21 до 35 г/час и содержания наночастиц Cu_2O от 12 до 98%.

3. Микрокапельная фракция, являющаяся основным продуктом эрозии в катодном пятне дугового разряда низкого давления, эффективно испаряется в прикатодной области благодаря теплообмену с окружающим нагретым газом, причем наиболее оптимальное давление находится в области 100 Па.

4. Дуговой разряд представляет собой серию искровых разрядов с образованием электронной лавины и стримерного канала. К дуговому разряду низкого давления применима теория подобия с параметром pd и для разработки технологии достаточно учитывать только давление газовой смеси. Особенность искровых разрядов в катодном пятне в отличие от искровых разрядов в газах, заключается в том, что процесс развивается в узкой прикатодной области в парах металла высокого давления. Однако ионизационные процессы также развиваются преимущественно благодаря ударной ионизации.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является обобщением исследований автора, выполненных в период с 1999 года в лаборатории ПНИЛ УДМ Красноярского государственного технического университета и в научно-исследовательской лаборатории кафедры ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии» при ФГАОУ ВО Сибирского федерального университета. Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований, анализ и интерпретацию полученных результатов. Автором выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях, симпозиумах, научных семинарах и совещаниях: Межрегиональной конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (5–7 октября 1999 г. Красноярск); Всероссийской научно-практической конференции «Достижения науки и

техники-развитию сибирских регионов» (24–26 марта 1999г., Красноярск); V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем» (9–13 октября 2000 г., Екатеринбург); Пятой Всероссийской конференции, проводимой в составе 1-го международного Аэрокосмического салона. (Красноярск: САА, 2001), VI Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем» (19–23 августа 2002 г., Томск); Научно-практическая конференция и выставка «ИННОВАЦИИ РАН - 2010» (Казань, 2010 г.), VIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Казахстан, Алматы, 2011 г.), VI Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием, (9–12 сентября 2012 года, Бийск), Решетневские чтения: материалы XVII Междунар. науч. конф., посвящ. памяти генер. конструктора ракет.-космич. систем акад. М.Ф. Решетнева (12-14 ноября 2013 г., Красноярск), Современные материалы, техника и технология: матер. 3 Междунар. науч.-практ. Конф. (27 декабря 2013 г.)/ редкол.: Горохов А.А.: Юго-Зап. Гос. Ун-т. В 3-х т. Т. 3. (Курск. 2013-2014 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 1 монография, 41 статья в периодических изданиях, рекомендованных ВАК, 6 патентов РФ и 3 свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения и приложения. Изложена на 288 страницах, содержит 67 рисунков, 20 таблиц, список литературы из 215 наименования.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Основные методы получения нанодисперсных материалов

1.1.1 Особенности химических методов получения наночастиц

Химические методы получения порошков обычно бывают многоступенчатые, что усложняет их классификацию [1]. Их классифицируют по среде, в которой происходит основной химический процесс (жидкость, газ, плазма). Выбор основного процесса, как правило, условен и определяется методом получения порошка. В жидкой среде осуществляется методами осаждения: синтез в гетерогенной фазе, золь-гель метод, гидротермальный метод. В паровой фазе - осаждение, взаимодействия твердых веществ с газом, процесс разложения солей, гидроксидов, металлоорганических соединений. Электрический разряд, ударно-волновые и механохимические методы происходят с участием плазмы. Такое деление условно, поскольку большинство процессов гетерофазны. Очень часто твердая фаза, жидкость, газ или плазмой взаимодействуют друг с другом в процессе синтеза, и поэтому говорить о том, что главный процесс происходит в среде, а не в твердой фазе можно только условно [2].

Высокая неравновесность процесса облегчает более равномерное распределение добавок в объеме наночастицы, так как они не успевают выделиться в виде отдельной фазы. Регулировка степени неравновесности позволяет управлять измерение распределения добавок по сечению наночастиц.

Для сохранения наноструктуры и дисперсности на поверхность наносится защитный слой из водорастворимого полимера, такого как поливинилпирролидон ПВП [3]. Он позволяет снижать химическую активность наночастиц, предохранять их от нежелательного влияния паров воды, снижать поверхностное натяжение.

Осаждение в органических средах в отсутствие воды препятствует процессам старения, росту частиц и агрегации, что является преимуществом для получения наночастиц. Слабая растворимость неорганических солей большинства в органических растворителях является положительным фактором. Вероятность агрегации наночастиц в данном случае дополнительно уменьшается, но производительность реактора понижается. Как и для водной среде, характерным является не только образование и рост новой фазы, но и диспергирование крупных частиц.

Гетерофазный синтез основан на замене катионов или анионов с жидкой на твердую фазу и обратно [3], создавая условия для сохранения ранней структуры. Для наночастиц, в результате все более и более активного взаимодействия с окружающей средой, облегчается прохождение топохимических реакций. Вероятность их роста и агрегации уменьшается при отсутствии водной среды и при низкой концентрации наночастиц. Применение защитного слоя из полимера, может быть полезно не только для сохранения размера и свойства наночастиц, а также для контроля скорости топохимической реакции между наночастицей и окружающей среды. Основным недостатком метода является очистка нанопорошка от продуктов реакции образования прочных агрегатов [2].

Золь-гель метод в настоящее время получил наибольшее применение для получения нанопорошков [4]. Изменение технологических параметров позволяет регулировать размер частиц, вплоть до наноразмеров. Недостатком метода является сложность получения больших изделий, сушка и обжиг приводит к усадке до 70% и возникновению механических напряжений вплоть до образования трещин. Гель весьма эффективно используют в качестве технологической связки при изготовлении керамики для облегчения формование и снижения температуры обжига [4].

Чтобы избежать изменение свойств частиц порошка во времени, используют специальные ПАВ, называемых химическими агентами, контролирующими сушку (ХАКС): формамид, глицерин и т.д. [5]. При этом

удается существенно снизить изменение изготовленных непосредственно из геля керамических заготовок при сушке.

В настоящее время золь-гель метод широко используют для получения наночастиц из керамических материалов [6]. Метод позволяет регулировать фазовый состав, размер частиц, их структуру на наноуровне.

Криохимический метод получения нанопорошков из водного раствора солей основан на быстрой заморозке золь или суспензий, при этом удается сохранить в максимальной степени соотношение компонентов, как в исходном растворе, золе или суспензии [7]. При помощи сублимации лед из полученных гранул удаляют. Основным преимуществом метода является низкая агрегация получаемых наночастиц из-за низкого поверхностное натяжение на границе лед-воздух [8].

К недостаткам можно отнести его высокую стоимость, плохую воспроизводимость результатов, и плохую управляемость технологических процессов на каждой стадии.

Электрохимические методы можно использовать для получения нанопорошков (электросинтез). Использование электрического тока позволяет осуществлять процессы, которые в обычных условиях не происходят или идут очень медленно. Меняя электрические параметры процесса, можно влиять на размеры получаемых частиц. При проведении процесса в водной среде получают порошки гидроксидов, а из них – оксидов металлов [9].

Жидкой средой может быть не только раствор в воде или органической жидкости, но и расплавы солей и металлов [6]. Процессы происходят при высоких температурах, что обеспечивает синтез высокотемпературных модификаций соединений. Чаще всего используют расплавы солей. Основным недостатком при этом является захват синтезируемым порошком компонентов растворителя и побочных соединений. Поэтому процесс проводят при относительно низкой степени неравновесности, чтобы частицы порошка успели удалить примеси при совершенствовании своей кристаллической структуры. Наиболее сложно подобрать инертный тигель, в котором осуществляют процесс. Избежать этой

проблемы можно при проведении синтеза в брикете, в котором небольшое количество жидкой фазы удерживается за счет поверхностного натяжения.

Электрохимическим синтезом из расплавов получены нанопорошки карбида вольфрама и боридов вольфрама и молибдена.

Трудность в том, что процесс происходит при достаточно высокой температуре, где диффузионные процессы приводят к достаточно высокой скорости роста частиц. Наночастицы могут захватывать атомы растворителя. Проблемы могут возникнуть при удалении соли. Наночастицы из-за своей высокой активности могут взаимодействовать с растворителем и терять свои свойства.

Отделение от жидкой фазы является наиболее ответственной стадией получения наночастиц с заданными свойствами. Силы Лапласа, появляющиеся на границе газ–жидкость резко увеличиваются, сжимая частицы. При наноразмерах эти силы достигают десятков мегапаскалей, что аналогично гидростатическому прессованию. Такие давления способствуют созданию гидротермальных условий в порах, которые усиливают растворимость частиц, упрочняют агрегаты за счет механизма растворение-конденсация. Частицы агрегируются и кристаллизуются [10].

Чтобы удалить жидкость используют различные методы: фильтрование, центрифугирование, электрофорез, сушку. Уменьшения вероятности образования прочных агрегатов добиваются замещением воды органическими растворителями, использованием ПАВ, криосушкой при сублимации растворителя, применением сверхкритических условий при сушке. Технология должна быть спроектирована так, чтобы исключить загрязнение окружающей среды растворителями, побочными продуктами и получаемыми высокодисперсными порошками [11].

Разложение солей, оснований, элементоорганических соединений широко применяют для получения керамических порошков. Этот процесс является одной из стадий других методов: осаждения, золь-гель метода, криохимического [11]. Его часто относят к газофазным процессам, поскольку побочные вещества, а

часто и продукты удаляются через газовую фазу. К этому методу можно отнести пиролиз капель водного или неводного раствора соответствующего соединения. Поток капель направляют в печь, где в сильно неравновесных условиях происходит сначала их сушка, а затем разложение. Органические растворители экономят энергию на их испарение, а при окислении дают дополнительное тепло, но создают экологические проблемы [11].

Энергию для разложения можно подводить различными способами. Чаще всего это тепловая энергия, но можно использовать и другие виды подвода энергии - высокочастотное излучение, лазерное излучение, ионизирующее излучение, поток плазмы, поток электронов, тепло, выделяющееся при трении, и др. Наложение внешнего управляющего сигнала в области неустойчивого состояния системы (ультразвуковое распыление) позволяет получать примерно одинаковые мелкие капли водных растворов солей, которые после разложения дают близкие по размерам сферические частицы. Использование волновых управляющих сигналов в области неустойчивого состояния представляется очень перспективным для управления структурой на различных технологических переделах [11].

Методы разложения – типичные топохимические реакции, когда исходное вещество и продукт – твердые вещества. Негативным фактором можно считать необходимость нагревания, усиливающего диффузионный массоперенос, приводящий к росту частиц. Необходимо выбирать вещества, разлагающиеся при низкой температуре и без большого экзотермического эффекта [12]. При получении порошков сложных соединений целесообразно использовать в качестве вещества-предшественника двойные соли, комплексные соединения, органические вещества или твердые растворы, в которых соотношение компонентов наиболее близко к синтезируемому соединению. Используя наноразмерные вещества-предшественники, разлагающиеся при невысоких температурах, можно надеяться на получение наночастиц. Однако для этого

необходимо иметь нанопорошок исходного вещества и сохранить его в процессе термообработки, а это достаточно сложная задача.

Протекание механохимических реакций становится возможным при высокоэнергетическом воздействии на материалы при измельчении, при этом разрываются химические связи, появляется возможность образования новых химических связей [13]. Механохимическое воздействие делает возможным осуществление полиморфных превращений, а также реакции разложения или синтеза.

Разрыв химических связей в результате химической реакции при механохимическом воздействии сопровождается не только разрушением твердого тела, но и триболоминиценцией, электрическими разрядами, всеми видами излучения (акустические, электромагнитные от радиоволн до рентгеновских), локальное повышение температуры и давления. Благодаря этому введено даже понятие «магма-плазма» для математического моделирования наблюдаемых процессов [14].

Из-за низкой теплопроводности твердых тел и коротком времени удара при сильном истирании выделяется высокая энергия, приводящая к тому, что какая-то часть вещества ионизируется, т.е. переходит в состояние плазмы. В настоящее время механохимические процессы в твердом теле объясняются фононной теорией воздействия на твердые тела. Повторяемое и высокочастотное воздействие на материал реализованное в высокоэнергонапряженных мельницах (вибрационные, планетарные, атриторах и др.), позволяет при помощи механохимического способ синтезировать вещества, которые в обычных условиях требуют высоких температур [14].

Образующаяся при взаимодействии рабочих органов с измельчаемым материалом плазма из-за локального разогрева до высоких температур, существенно ускоряет химические реакции, однако не является единственным и определяющим фактором в механохимических процессах. Механохимические реакции во многих случаях не зависят от температуры.

В настоящее время механохимические технологии позволяют получать нанопорошки со средним размером частиц от 5 до 200 нм и очень узким гранулометрическим составом из-за большого количества процессов эволюция системы [15].

К достоинствам механохимического синтеза нанопорошков можно отнести простоту в исполнении, к недостаткам – слишком большое время синтеза и загрязнение материалом мелющих тел и футеровки мельницы в процессе помола измельчаемого порошка.

1.1.2 Получение наночастиц в газовой фазе

Получение наночастиц в газовой фазе сопряжено с рядом проблем. Концентрация вещества в объеме газовой фазы значительно ниже, чем в жидкости. Это вызывает необходимость увеличения габаритов оборудования и снижает производительность агрегатов. Такой недостаток частично компенсируется более высокой скоростью процессов в газовой фазе. В газовой фазе можно проводить процессы испарения-конденсации, осаждения, в том числе на твердые частицы, химические реакции восстановления и окисления. Если процесс проводят при высокой степени неравновесности, то продукты быстро удаляют из реакционной зоны для предотвращения дальнейшего роста частиц и их объединения в прочные агрегаты. В отсутствие жидкости нет столь сильного поверхностного натяжения, приводящего к уплотнению агрегатов. В то же время быстрый нагрев получаемых конденсатов ускоряет диффузионные процессы, способствующие быстрому росту частиц и образованию между частицами твердотельных мостиков [16].

В газовой фазе, как и в жидкости, наночастицы можно получать уменьшением размеров более крупных частиц. Для этого продукты взаимодействия должны быть газообразными. Если они будут твердыми, то их придется удалять с поверхности наночастиц. Образование жидких продуктов фактически переводит процесс взаимодействия в жидкую среду, что было описано выше.

Испарение–конденсацию широко используют для получения нанопорошков. Конденсируя пары металлов, можно получать металлические наночастицы, которые с помощью топохимических реакций с соответствующими газовыми средами можно перевести в наночастицы желаемых соединений. Испаряют материал в инертной среде (вакуум, инертный газ), если осаждают исходное вещество, или в реакционной среде, когда получают новое соединение. В первом случае в зарубежной литературе процесс называют PVD (Physical Vapor Deposition), во втором – CVD (Chemical Vapor Deposition). Осаждение проводят при пониженном давлении, контролируемой температуре, на холодной поверхности реактора или вблизи нее [17]. Самым распространенным способом является осаждение порошка на охлаждаемый вращающийся цилиндр и последующее снятие с него лопаткой в подходящую емкость.

Энергию для испарения конденсированного вещества (жидкость, твердое тело) подводят различными способами – термическим нагревом, с помощью высокочастотного нагрева, лучом лазера, непосредственным пропусканием тока через электропроводящий материал и т.д. Большая степень неравновесности достигается за счет высокого пересыщения и быстрого охлаждения при столкновении с атомами инертного газа. Применяемые установки различаются по способам подвода испаряемого материала и энергии к нему, газовой средой, организацией процесса конденсации и отбора получаемого порошка. Так, охлаждение часто осуществляют за счет расширения газообразной смеси (адиабатическое расширение) и ее смешивания с предварительно охлажденным

инертным газом. Для этого пары перемещают в камеру с большим объемом и подачей холодного инертного газа или пропускают через сопло Лаваля.

Для получения требуемого химического соединения реакции осуществляют прямым взаимодействием испаряемого металла с реакционным газом непосредственно в газовой фазе. Менее 20 нм наночастицы обычно имеют сферическую форму, а более крупные могут иметь огранку [18].

Увеличение вероятности столкновения атомов конденсируемого вещества способствует росту частиц. Кроме того, чтобы столкнувшиеся частицы соединились, а не оттолкнулись одна от другой, их кинетическая энергия должна быть небольшой. Поэтому понижение этой энергии (понижение температуры, охлаждение) тоже способствует росту частиц. Атомы инертного газа, сталкиваясь с атомами конденсируемого вещества, отбирают у них часть энергии. В то же время они мешают столкновениям атомов конденсируемого вещества.

Уменьшение давления приводит к увеличению зоны конденсации. Условия для конденсации возникают как вблизи испарителя, так и на значительном удалении от него. Вблизи испарителя этому способствует высокая концентрация конденсируемых атомов. В то же время уменьшение концентрации инертного газа создает возможности для значительного перемещения от испарителя конденсируемых атомов, прежде чем они сконденсируются. Уменьшение давления приводит к тому, что внешняя зона конденсации может находиться за границей реакционной камеры. С увеличением давления внешняя граница может оказаться внутри камеры, что приводит к появлению значительного влияния конвективных потоков газа.

При увеличении давления до нескольких сотен Па размер частиц растет сначала быстро, а затем медленно, приближаясь при давлении более 2500 Па к пределу. Сначала повышение давления способствует отбору кинетической энергии от конденсируемых атомов и увеличивает скорость роста наночастиц. Постепенно начинает возрастать препятствующее столкновениям конденсируемых атомов действие инертных атомов. Этот процесс приводит к

замедлению роста наночастиц [19]. При 2500 Па наступает динамическое равновесие этих противоположно действующих факторов и рост частиц прекращается.

Таким образом, в зависимости от давления и распределения температуры конденсация может происходить в объеме или на стенках камеры. С увеличением давления внешняя граница может оказаться внутри камеры, что приводит к появлению значительного влияния конвективных потоков газа. Увеличение степени неравновесности процесса конденсации при увеличении температуры плавления испаряемых веществ приводит к уменьшению размеров наночастиц. Обычно частицы с размером менее 30 нм получают при давлении менее 150 Па. Более мелкие частицы (от 2 нм) получают при разделении кластеров по размерам в масс-спектрометре [20].

На скорость роста частиц также влияет и вид инертного газа. Чем тяжелее атомы газа в плазмохимическом реакторе, тем интенсивнее они снижают энергию конденсируемых атомов, что приводит к росту частиц. Так, применение аргона или ксенона вместо гелия увеличивает размер получаемых наночастиц в несколько раз. Таким образом, наночастицы различного размера можно получать, просто меняя давление газа и состав газовой среды.

Увеличение степени неравновесности процесса конденсации при увеличении температуры плавления испаряемых веществ приводит к уменьшению размеров наночастиц. Обычно частицы с размером менее 30 нм получают при давлении менее 150 Па.

Получаемые при испарении-конденсации наночастицы металлов имеют логарифмически нормальное распределение [22]:

Получению нанопорошков [22] в газовой фазе способствует относительно низкая величина поверхностного натяжения на границе твердое тело - газ, хотя высокая температура процесса ускоряет рост кристаллов и образование твердотельных мостиков в агрегатах. Проблема отделения наночастиц от газовой фазы заключается в том, что температура газа очень высокая, концентрация

частиц в газе мала, а частицы имеют наноразмеры. Для их улавливания применяют специальные фильтры, например, керамические, электрофильтры, центробежное осаждение в агрегатах типа циклонов, циклонов с жидкой пленкой, специальные газовые центрифуги.

Для получения керамических порошков используют процессы, в которых энергия передается исходным веществам через плазму или лазерный луч. Высокая температура плазмы ускоряет химические реакции. Реакции протекают за 10^{-3} – 10^{-6} с. В плазме происходят процессы, не идущие в обычных условиях. Процессы с участием плазмы имеют высокую степень неравновесности. Система использует для рассеивания энергии возникающие зародыши конденсированной (жидкой или твердой) фазы, их рост и объединение в агрегаты. Это заставляет быстро выводить частицы конденсированной фазы из реакционной зоны. Большая скорость реакции и внутренние флуктуации в системе затрудняют управление процессом [21].

Наиболее часто плазму создают с помощью электрической дуги, высокочастотного или сверхвысокочастотного электромагнитного поля в плазмохимических реакторах при помощи плазмотронов, в которых поток прекурсоров пролетает через высокотемпературную плазму. Горение электрической дуги сопровождается испарением электродов, материал которых может загрязнять получаемый порошок. Параметрами дуговой плазмы сложнее управлять, чем высокочастотной, но ее проще получить. Комбинация этих способов позволяет объединить их достоинства. Плазму можно создавать в газе, не принимающем участия в реакции (чаще всего инертном). Тогда он передает энергию исходным веществам. Плазмообразующим газом может быть и само исходное вещество. Исходные вещества, подаваемые в плазмотрон, могут быть газообразными, твердыми или жидкими [22].

Плазмохимическим методом получают наночастицы карбидов, нитридов, оксидов и других соединений. Так, при окислении в электродуговом плазмотроне паров алюминия получают наночастицы Al_2O_3 со средним размером частиц 10-30

нм. Через плазмотрон интенсивно продувают воздух, который является окислителем и, вынося частицы из зоны реакции, обеспечивает быстрое снижение температуры частиц. Окисление наночастиц алюминия приводит к образованию более крупных частиц, чем при использовании паров алюминия[23].

Проблемы получения нанопорошка плазмохимическим методом близки к рассмотренным выше в газофазном методе. После взаимодействия в плазме частицы оказываются в газовой фазе, и задача сводится к сохранению их наноразмера и выделению из газовой фазы. Как и при синтезе в газовой фазе, для синтеза наночастиц используется как рост частиц из кластеров, так и испарение более крупных частиц. При этом обеспечение малой объемной концентрации наночастиц в газовой фазе может позволить получать этим методом наночастицы. Достоинством метода является его высокая производительность, возможность получения химических соединений, а недостатком – загрязнение получаемого порошка материалом электродов и компонентами реакционной смеси, а также широкое распределение частиц по размерам.

Передавать энергию исходным веществам можно с помощью луча лазера [21]. Реактор имеет прозрачные для лазерных лучей окна, которые для предохранения от загрязнения реагентами или продуктами реакции омывают потоком инертного газа. В простейшем случае имеется два окна, через которые проходит луч одного лазера или двух, направленных навстречу. Поток реакционной смеси перпендикулярно пересекает лазерные лучи. В области их пересечения (реакционной зоне) может возникать низкотемпературная плазма.

Мощность излучения лазера и давление в реакторе влияет на размер частиц. Технологическими параметрами лазерного луча управлять существенно проще, что позволяет получать узкое распределение частиц по размерам. Дополнительные возможности открывает использование лазеров с перестраиваемой частотой монохроматического излучения. Их можно настраивать на собственную частоту колебаний химических связей реагирующих

веществ. Это позволит более тонко регулировать процесс химического взаимодействия [24].

Плазма, получаемая с использованием лазерного излучения, оказалась эффективной для образования молекулярных кластеров - новой структурной модификации вещества. Молекулярные кластеры занимают особое место среди наночастиц.

Причем обычный плазмохимический синтез приводил к получению не кластеров, а соответствующих карбидов. Основную роль играют кинетические, а не термодинамические факторы. Предполагают, что лазерное излучение способствует разложению карбидов, в то время как кластеры в таких условиях сохраняются. Повышение мощности лазерного излучения и концентрации углерода в плазме способствует образованию кластеров. При этом отмечено образование кластеров, состоящих из двух и более соединенных между собой додекаэдров.

Основной проблемой этих методов является непостоянство условий в различных областях реактора, прежде всего градиент температуры от внутренних областей реакционной зоны к ее периферии. Это приводит к различию свойств и размеров получаемых частиц. Частицы имеют широкое распределение по размерам, вплоть до нескольких микрометров. Для выравнивания свойств при получении обычных частиц используют диффузионные процессы при дополнительной термообработке порошка. В плазме и лазерном луче можно получать порошки оксидов, карбидов, нитридов и других веществ. При получении нанопорошков различие в условиях их синтеза изменяет размеры наночастиц. Дальнейшая термообработка нежелательна, поскольку она может привести к росту частиц и образованию прочных агрегатов [27].

С участием плазмы образуются порошки в электроэрозионных методах. Микродуги, возникающие между электродами, погруженными в жидкость, вызывают их эрозию. Ультрадисперсные порошки образуются в условиях взаимодействия вещества электродов с жидкостью. Порошок гидроксида

алюминия например, образуется при электроэрозии алюминиевых электродов в воде. Основной проблемой является сложность управления параметрами микродуг, приводящая к разбросу размеров и свойств частиц порошка [25].

В этом методе возможно получение наночастиц, но только вместе с частицами большего размера. Тогда придется решать задачу по отделению наночастиц от обычных, о чем будет сказано ниже.

Ударно-волновой (детонационный) синтез – это синтез в плазме, образующейся в процессе взрыва. При синтезе взрыв – сильно неравновесный процесс, как правило, осуществляют в закрытом сосуде – бомбе. При взрыве взрывчатого вещества за время $0,2 - 5 \cdot 10^{-6}$ с температура достигает 4000 °С, а давление в зависимости от типа устройства ударно-волнового нагружения повышается до 50 ГПа (для плоского), до 80 ГПа (для осесимметричного) и до 1000 ГПа (для сферического) [26]. При таких условиях вполне возможно прохождение процессов самоорганизации системы с образованием высокоупорядоченной диссипативной структуры. Особенно эффективен ударно-волновой синтез для получения порошков, состоящих из фаз высокого давления. Взрывая органические вещества с высоким содержанием углерода и низким содержанием кислорода, получают частицы алмаза размером $4 - 5$ нм. Добавляя во взрывчатые вещества различные металлы, методом ударно-волнового синтеза получали нанопорошки Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO , SiO_2 и др. [26]. Данным методом можно получать фазы высокого давления различных соединений.

Основная проблема - подбор условий, при которых самоорганизация системы приведет к образованию наночастиц близкого размера. Проведение ударно-волнового синтеза требует специальных помещений и оборудования, предназначенного для проведения взрывов, наличия взрывчатых веществ, а также особых мер безопасности [26].

При пропускании через электропроводящую проволоку диаметром до 1 мм ток плотностью 10^6 А/мм² за 10^{-7} с происходят взрыв и распыление проволоки с образованием наночастиц. Процесс можно рассматривать как вариант ударно-

волнового синтеза, причем джоулев нагрев а не взрывчатое вещество является источником энергии. Скорость нагревания металла достигает более 110 К/с, скорость разлета материала проволоочки – до $5 \cdot 10^3$ м/с, давление в зоне ударной волны несколько сотен МПа, температура получаемой плазмы 10^3 К.

В сильно неравновесных условиях при распылении проводников импульсами тока большой мощности в инертных или химически активных средах получают порошки металлов или их соединений. Так можно получать порошки металлов, а из них - оксидов, нитридов и др [27].

При выполнении условий, приведенных выше для плазмохимического метода, данный метод также перспективен для получения наночастиц.

Сильная неравновесность наночастиц делает перспективным синергетический подход [28]. Он позволяет использовать способы, разработанные для технологий материалов из достаточно крупных частиц, но с учетом фактора масштаба.

1.1.3 Проблемы получения монофракционных наночастиц

Для получения близких по размеру слабо агрегированных наночастиц необходимо использовать высокую степень неравновесности на стадии гомогенного зародышеобразования [29]. При этом процесс следует организовать так, чтобы объемная концентрация наночастиц в окружающей среде была небольшой. Это уменьшит вероятность агрегации наночастиц, хотя и понизит производительность процесса. Можно, видимо, использовать и концентрированные системы, но тогда необходимо применять вещества, образующие защитные слои на наночастицах и предохраняющие их от агрегации

и других видов нежелательного воздействия окружающей среды. Для создания защитных монослоев из полимеров или низкомолекулярных органических соединений особенно перспективно использование процессов самоорганизации на базе специфических физических (пленки Ленгмюра-Блоджетт) или химических (самоорганизованные монослои, в английской литературе self-assembled monolayers, SAM) взаимодействия. Сложность состоит в подборе таких веществ, которые при необходимости можно удалить, сохранив требуемые свойства и размеры наночастиц [29].

Наличие устойчивых размеров наночастиц приводит к тому, что благодаря самоорганизации они часто сами сначала получаются монофракционными. Основная проблема – сохранение наноразмеров и монофракционности. После появления зародышей степень неравновесности необходимо понизить, чтобы избежать роста частиц и появления прочных агрегатов. Этого добиваются, быстро выводя частицы из реакционной зоны, понижая температуру. Эффективным способом является организация такого взаимодействия с окружающей средой, которое позволит сохранить требуемые свойства наночастиц. Для этого замещают водную среду на неводную, используют ПАВ (особенно поливинилпирролидон), сверхкритические условия, сверхбыстрое замораживание и т.д. Очень перспективно создание защитных полимерных монослоев по методу Ленгмюра-Блоджетта [30].

Если на ансамбль достаточно крупных частиц, находящихся в близком к насыщению растворе, воздействовать пилообразным температурным режимом, то частицы, испытывая циклы растворения-кристаллизации, приобретают близкие размеры. Этот процесс перспективно использовать для воздействия на суспензию частиц микронных размеров. Можно обоснованно предположить, что, подобрав растворитель и условия его воздействия, такой способ окажется приемлемым для получения моодисперсных наночастиц [30].

Получаемые нанопорошки аккумулируют в себе высокую избыточную энергию на образование дефектов субструктуры, что предопределяет высокую

неравновесность последующих процессов: агрегации и спекания. Это создает дополнительные проблемы при работе с такими порошками, но одновременно открывает новые перспективы в создании новых материалов.

Из-за флуктуации условий процесса получения наночастиц они имеют разные размеры вплоть до обычных. Возникает задача разделения частиц по размерам, в первую очередь их отделение от обычных частиц. Это, видимо, можно сделать на ультрацентрифугах, гель-проникающих хроматографах, масс-спектрометрах или аналогичных им установках. Весьма перспективен поиск методов разделения, использующих основное свойство наночастиц – зависимость их свойств от размера. Если это магнитные свойства, то в магнитном поле, электрические – в электрическом и т.д. Примером сильной зависимости магнитных свойств материала от размера составляющих его частиц может служить суперпарамагнетизм, наблюдаемый для наночастиц металлов или сложных оксидов, являющихся в нормальном состоянии ферро- или ферримагнетиками.

В качестве внешнего управляющего сигнала для воздействия на систему, находящуюся в неустойчивом состоянии, перспективно использование периодических или волновых воздействий. Так, воздействие периодическими изменениями температуры в кристаллизаторе на растущие обычные кристаллы приводило к выравниванию их размеров и приобретению округлой формы. Высушивая почти одинаковые капли жидкости, создаваемые ультразвуковым диспергатором, можно получать сферические и близкие по размерам обычные частицы. Топохимические реакции позволяют переводить порошки одних веществ в другие с сохранением формы частиц и монофракционности порошка.

Несмотря на малую производительность многих процессов получения нанопорошков, это не имеет большого значения, поскольку их потребление тоже в большинстве случаев является небольшим, а достигаемый эффект весьма существенен.

1.1.4 Проблемы моделирования и стабильности наночастиц

Строение наночастиц объясняют несколькими моделями. Для металлических наночастиц предложена модель металлополиэдра, объясняющая строение гигантских кластеров Pt, Au и Pd. Для комплексных соединений предложена кластерная модель [3], в которой наночастицы состоят из небольших металлополиэдров, соединенных между собой мостиковыми лигандами. Для строения неметаллических неорганических наночастиц было предложено две модели: луковичная и сферической частицы с частично кристаллической структурой. «Луковичные наночастицы имеют почти сферическую форму со структурой в виде концентрических слоев атомов (до 10 слоев), как правило, рентгеноаморфные. При достаточно сильной текстуре начинает проявляться кристаллизация атомов внутри наночастицы. На рентгенограммах появляется сильно уширенный рефлекс, характерный для данного соединения.

Для наночастиц химических соединений, например нитридов металлов, характерной особенностью является то, что их поверхность в зависимости от стехиометрии будет обогащена одним из элементов (в нитридах - атомами азота или металла) [3]. В реальности практически для всех наночастиц соотношение входящих атомов далеко от стехиометрического состава, особенно это характерно для кристаллических граней, что существенно влияет на их физико-химические свойства. В процессе формирования поверхностного слоя наночастиц существенное влияние оказывает состав газа в котором происходит формирование слоя.

Предложено ввести две размерные границы для наночастицы. Верхняя граница, D^+ - размер частицы, выше которого ее свойства перестают зависеть от размера. Нижняя граница, D^- - размер частицы, ниже которого она утрачивает структурные мотивы, характерные для кристаллического строения частиц с

размером $D > D^+$. Нижнюю границу можно определить как размер частицы, у которой число атомов на поверхности равно количеству атомов в объеме. Она примерно локализована в области $7d < D^- < 10d$, где d – диаметр атома.

Для кристаллических частиц простых и сложных веществ приближенно нижнюю границу наночастиц можно оценить $D^- = 3a$, где a - параметр кристаллической ячейки.

Большая доля поверхностных атомов в наночастице и связанные с этим флуктуации положения поверхности приводят к тому, что наночастицы некоторых размеров оказываются более устойчивыми по сравнению с другими. Функция распределения частиц по размерам имеет четкие максимумы, соответствующие наиболее устойчивым наночастицам. Устойчивыми являются такие частицы, поверхность которых имеет целое число периодов равновесных флуктуации положения поверхности (РФПП) [31].

РФПП описывают с помощью представления границы раздела фаз в виде набора собственных частот колебаний поверхности в виде разложения в ряд Фурье, а саму поверхность описывают автокорреляционной функцией Пуассона. Для наночастиц $D^- < D < D^+$ устойчивыми являются частицы, непрерывная функция распределения которых имеет максимумы в точках, где замкнутая поверхность частиц содержит целое число длин волн флуктуации поверхности. Рост амплитуды РФПП вызывает увеличение химической реакционной способности наночастиц. Следствием математического вывода из данного формализма является дискретный характер функции распределения для наночастиц размером $D < D^-$, а положения максимумов соответствуют "магическим числам". В этом случае обеспечивается минимум энергии наночастицы. При каждом наборе окружающих условий, прежде всего температуры, с наибольшей вероятностью образуются частицы с размером, отвечающим максимуму функции распределения $f(D)$ [31].

При $D^- < D < D^+$ поверхность уже появляется, а на ней возникают РФПП. Наиболее устойчивыми являются частицы, на поверхности которых размещается

целое число длин периодов РФПП. Именно в этой области состояние поверхности оказывает определяющее влияние на свойства наночастицы.

При $D > D^+$ доля поверхностных атомов значительно меньше, чем находящихся в объеме частицы. Новая фаза зарождается как гомогенно, так и гетерогенно. Различие химических потенциалов вещества является причиной процесса как в исходной, так и в конечной, как правило, твердой фазе.

Вместо химических потенциалов часто используют разность между текущей концентрацией и концентрацией насыщения [32]. Для их понимания используют физику открытых систем, неравновесную термодинамику, термодинамику необратимых процессов, синергетику, которые в применении к физико-химическим системам фактически оказываются синонимами. Подход с этих позиций позволяет использовать аналогии из весьма различных наук, поскольку общие закономерности поведения открытых систем оказываются близкими. Для технологии керамических наноматериалов решающую роль играют необратимые и неравновесные процессы массо- и теплопереноса [33].

В реальных случаях (например, прекурсоры на различных периодах синтеза наночастиц или наноматериала) системы часто обладают мультистабильностью, т.е. параллельно сосуществующих нескольких стабильных состояний. При сильном различии состояний воспроизводимость результатов падает. Мультистабильность вносит вероятностную составляющую в эволюцию структуры наноматериала. В результате описать эволюцию структуры наноматериала можно только вероятностными законами. Несмотря на то, что нельзя точно воспроизвести результаты, корреляция параметров делает возможным создать достаточно хорошо воспроизводимые технологии.

В состоянии мультистабильности система имеет высокую чувствительность даже к малым возмущениям внешних и внутренних воздействий. Неустойчивость приводит к состоянию неравновесной фазовой бифуркацией, переход через которую может стереть память о предыдущем состоянии и существенно усложнить разработку технологии.

Управлять эволюцией системы, даже если она находится в неустойчивом состоянии, и сделать ее предсказуемой можно с помощью внутренних и внешних управляющих сигналов. Внутренние управляющие сигналы это подготовка системы. Например, качество катода, чистота газа, степень откачки. К внешним управляющим воздействиям можно отнести ток разряда, давление в камере, степень охлаждения катода, магнитные и электрические поля, причем перспективно применение импульсного воздействия, при помощи которого удобно управлять неустойчивостью и неравновесностью системы [34].

Технологам давно известно [35], что существуют особые области, где комбинация управляющих воздействий на систему является наиболее важной и кардинально влияет на конечный результат. Такие неустойчивые состояния назовем главными, т.е. оказывающими определяющее влияние на последующую эволюцию структуры материала. В этом смысле задача технологов заключается в нахождении главных неустойчивых состояний и воздействии в этих состояниях на систему (получаемый наноматериал) с помощью внешних или внутренних управляющих сигналов таким образом, чтобы обеспечить эволюцию структуры и свойств наноматериала в желательном направлении.

Типичное неустойчивое состояние системы это термодинамические фазовые переходы в дуговом разряде (твердое тело, жидкость, плазма) и кристаллические фазовые переходы в наноматериалах [34]. Поскольку дуговые разряды характеризуются высокой степени неравновесности, то, благодаря явлениям самоорганизации и диссипации структуры, система может переходить из неустойчивого в новое, высоко упорядоченное устойчивое состояние. Этим, например, объясняется наблюдаемое в плазмохимических методах образование высоко агрегатированных наночастиц одинакового размера. Особенно следует обратить внимание на гетерогенное зародышеобразование на стенках и на твердых включениях плазмохимического реактора и по возможности исключить это явление. Например, необходимо тщательно очищать технологическую оснастку до начала синтеза наночастиц.

Сильно неравновесные условия возникновения наночастиц и их малый размер вносят свои особенности в процессы зародышеобразования [36]. Высокая неравновесность способствует захвату примесей из окружающей среды внутрь наночастицы. В то же время малый радиус приводит к очень большим силам поверхностного натяжения, сжимающим наночастицу. При этом давление, действующее на сферическую наночастицу можно оценить по уравнению Лапласа: $\Delta p = \pm 2\sigma/r$, где Δp - разность давлений внутри тела с изогнутой и плоской поверхностью, σ - поверхностное натяжение на границе наночастица - окружающая среда, r - радиус наночастицы.

Действие сил Лапласа равносильно гидростатическому обжатию наночастицы. В результате наночастица стремится понизить свою поверхностную энергию за счет перехода в более плотную модификацию (аккумуляция энергии). Например, металлические наночастицы переходят в гранцентрированную кубическую (ГЦК) или гексогональную плотноупакованную (ГПУ) упаковку, тогда как в обычном состоянии они имеют менее плотную объемноцентрированную кубическую (ОЦК).

В наночастицах могут образовываться структуры с осью 5-го порядка, не встречающиеся в массивных кристаллах [37]. Моделирование структуры показало, что для получения максимально высокой плотности они должны обладать высокой степенью тетраэдричности. В качестве структурных элементов рассматривали тетраэдр, октаэдр, куб, кубооктаэдр, пентагональную пирамиду, икосаэдр и др. Икосаэдр из 13 атомов, имеющий ось 5-го порядка, можно представить как фигуру, состоящую из 20 тетраэдров. Расчеты показали, что его энергия на 17% ниже, чем у ГЦК-структуры.

Силы Лапласа могут препятствовать попаданию внутрь наночастицы примесных атомов. Если захват атомов способствует понижению энергии системы (наночастицы), то он будет происходить. С уменьшением размеров наночастиц, особенно из тугоплавких веществ, наблюдается эффект понижения температуры их плавления. Последнее можно понять из того, что наночастицы

уже обладают значительно большей внутренней энергией по сравнению с монокристаллическими телами и им для плавления необходимо значительно меньше внешней энергии. Понижение температуры плавления при уменьшении размера описывается формулой Томпсона: $[T_m(r) - T_m] / T_m = - (v_l/r)(2\sigma/r)$, где $T_m(r)$ и T_m – соответственно температуры плавления частицы радиуса r , и плавления массивного тела, L - теплота плавления массивного твердого тела, v_l - объем 1 г вещества, σ - поверхностное натяжение на границе наночастица - окружающая среда, r - радиус наночастицы [37].

При конденсации зародышеобразование происходит на границе между плазмой, твердой фазой, жидкостью и газом и требует при гетерогенном росте меньше энергии, чем при гомогенном росте, поэтому после гомогенного роста наночастиц процесс переходит в гетерогенный. Из-за этого процесса рост наночастиц становится непредсказуемым. Однако одновременное существование нескольких фаз может выполнять направляющую роль эволюции системы и образования диссипативных структур.

Сильная неравновесность данного процесса синтеза наночастиц ведет к тому, что, несмотря на то, что частицы порошка имеют округлую форму, кристаллическая структура их сильно искажена особенно на поверхности, где она имеет фрактальную структуру, и именно такая диссипативная структура может обеспечить наиболее эффективное распределение энергии и вещества. Существенная часть энергии в частице аккумулируется в виде неравновесных дефектов структуры. Поэтому очень важно при получении наночастиц чтобы энергия аккумулировалась в виде повышения удельной поверхности сохранению структуры внутри частицы. В то же время аккумулированная энергия наночастиц будет определять поведение нанопорошка в целом, в частности стремлением снизить эту энергию посредством физико-химическим взаимодействия с окружающим газом, с соседними наночастицами [37].

1.1.5 Проблемы стабилизации и хранения наночастиц

Основной причиной агрегации наночастиц и изменение их кристаллической структуры является взаимодействие с окружающей средой. Основными причинами удержания частиц в агрегате: силы Ван-дер Ваальса, электростатические силы, органические и неорганические вещества т.д. Поскольку агрегация это такой процесс самоорганизации системы, при котором снижается свободная энергия ее структуры и отдельных частиц, наиболее эффективно рассеивается энергия и вещество, то все эти процессы существенно влияют на структуру и свойства получаемых изделий. Для того чтобы получить качественные изделия из нанопорошков агрегаты необходимо разрушить (механический помол, ультразвук) [38].

Поскольку для наночастиц не существует инертной среды, то основной целью является избежание существенного изменения химического состава и размера наночастицы. Поэтому процессы диссипации и стабилизации нанопорошка проводят в среде инертного газа, несмотря на удорожание производства, что позволяет снизить нежелательные химические реакции. Поэтому основной целью является организовать взаимодействия с окружающей средой так, чтобы уменьшить нежелательные явления. К примеру, чтобы избежать объединения наночастиц в прочные агрегаты можно образовать вокруг наночастиц гидратные оболочки при помощи взаимодействия наночастиц гидроксидов с водой получить стабильные гидрозолы. Из-за неизбежности образования агрегатов необходимо научиться управлять процессом агломерации, например, ослабить агломераты с целью возможности последующего разрушения. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) взаимодействуют с наночастицами, понижая их поверхностную энергию, изменяют свойства поверхности твердой

наночастицы, предохраняет наночастицу от нежелательных реакций, замедляют дальнейший рост частиц. Они бывают как органические, так и неорганические. Взаимодействия с ПАВ понижают степень неравновесности процессов с окружающей средой.

Однако чрезмерно высокая химическая активность наночастиц к окружающей среде предполагает дальнейшие поиски методов сохранения их структуры и наноразмеров. Вокруг частицы можно создать защитный полимерный слой, компенсирующий химическую активность наночастиц взаимодействия с окружающей средой. Поскольку наночастицы близки по химическим свойствам к молекулам, то можно схематически записать реакцию стабилизации ионизированных наночастиц электронами и молекулами лигандов: $nM^+ + ne^- + mL > M_nL_m$, где M - наночастица, e^- - электрон, L - лиганд.

Полученные покрытые наночастицы могут объединяться в агрегаты. Важно, чтобы защитный слой был впоследствии удален (например, во время спекания нанокерамики), а затем позволит наночастицам сохранить необходимый размер и свойства. Агломерацию наночастиц можно снизить путем уменьшения концентрации наночастиц, исходных веществ, окружающей среды, но при этом снижается производительность процесса.

1.1.6 Магнетизм наночастиц

Для наносистем характерен целый ряд уникальных магнитных явлений: гигантское магнитосопротивление (ГМС) открытое А. Фертом и П. Грюнбергом, аномальный магнитокалорический эффект и др. Для наночастиц такие свойства магнитных материалов, как коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, не

хуже, а зачастую существенно превосходят аналогичные свойства объемных материалов. Характерные размеры наночастиц, при которых особо заметны специфические магнитные свойства, от 2 до 20 нм. Эти размеры по порядку величины совпадают с наименьшими оценочными значениями магнитного домена для основного ряда магнитных материалов. Для большинства ферромагнитных частиц при приближении размера частицы к однодоменному состоянию основным способом перемагничивания является когерентное вращение магнитных моментов всех атомов. Однако этому явлению может помешать кристаллографическая анизотропия, магнитная анизотропия или формы наночастиц.

При уменьшении размера частицы до определенного критического значения поле вне изделия из наночастиц станет меньше поля междоменных границ, этот процесс станет энергетически невыгодным и наночастицы превратятся в однодоменные [39]. Однодоменность влечет за собой резкое увеличение коэрцитивной силы до максимально возможного. В [40] была определена граница перехода из объемного состояния вещества изделия к наноструктуре. Для этого необходимо, чтобы отношение числа атомов поверхности к числу атомов в объеме кристаллита стремилось к 0,5.

Для наноструктур характерно еще одно существенное отличие магнитных свойств от объемных материалов, обнаруженное экспериментально. Это суперпарамагнетизм, когда в ферромагнетике замыкание магнитных потоков становится энергетически невыгодным. При приближении размера частиц к однодоменному состоянию взаимодействие с внешним магнитным полем сводится к когерентному вращению магнитных моментов отдельных атомов и таким образом перемагничивается весь материал, в отличие от ферромагнетиков с многодоменной структурой, где смещается граничный слой между доменами [41]. Набор таких слабо взаимодействующих между собой однодоменных наночастиц с парамагнитными свойствами будет проявлять свойства аномально большого

магнитного момента или суперпарамагнетизм. Экспериментально он проявляется в насыщении кривой намагниченности в малых магнитных полях $\approx 0,1$ Т.

Суперпарамагнетизма проявляется в следующих экспериментально регистрируемых признаках: изотермическое намагничивание, температура «блокировки», при ZFC и FC измерениях температурная зависимость кривой статической восприимчивости от магнитной предыстории [41].

Когда магнитные незаряженные наночастицы находятся в агломерате, то взаимодействие между ними осуществляется диполь-дипольным способом, сила взаимодействия которого обратно пропорциональна $\frac{M}{r^3}$, где M – магнитный момент частицы, r – расстояние между частицами. При компактировании появляется сложное взаимодействие между наночастицами и при понижении температуры система магнитных наночастиц проявляется в целом ряде явлений [42].

В [42] показано, что при нерегулярном расположении магнитных наночастиц в пространстве при некоторой температуре межчастичные взаимодействия переводят систему в состояние «спинового стекла». Задача определения механизма перехода в насыщение невзаимодействующих частиц, «спиновых стекол» и т.д. достаточно сложная, так как кривые температурных зависимостей магнитного момента (ZFC-FC) внешне похожи [43].

1.2 Обзор современных представлений о процессах в вакуумной дуге

Еще до разработки вакуумных насосов понятие вакуумной дуги было впервые введено Майкельсоном и Миликеном в 1900 году. В 1904 году лордом Кельвином было дано первое разумное объяснение этому сложному явлению. С

физической точки зрения, однако, дугу более точно характеризуют другие ее свойства [44]:

1) относительно низкое напряжение горения разряда, приближающееся в коротких дугах к величине ионизационного потенциала атомов металла катода или среды;

2) чрезвычайно большая плотность тока у поверхности катода, достигающая 10^6 А/см² и более;

3) высокие концентрации частиц в катодной области разряда.

Первая из указанных особенностей навела Штарка на мысль дать определение дуги как разряда, в котором ионизация газа осуществляется исключительно электронами [44]. Из этого определения вытекало непосредственно, что известная часть электронов, принимающих участие в разряде, должна эмитироваться катодом. Таким образом, исключительное значение для понимания механизма дуги приобретали процессы, происходящие у катода. Все последующее изучение дуги подтвердило, что основной аппарат этого разряда, обеспечивающий регенерацию зарядов, сосредоточен в тонком слое газа у поверхности катода.

Для понимания механизма дуги оказывается существенным неоднородное распределение электрического поля между электродами. Вследствие образования положительного объемного заряда у катода возникает так называемая «область катодного падения», принимающая на себя значительную часть общего перепада напряжения между электродами. При этом, как и в тлеющем разряде, максимальная напряженность поля, намного превышающая средние значения, оказывается непосредственно у поверхности катода. Однако катодное падение в дуговом разряде примерно на порядок ниже, чем в тлеющем и приближается к ионизационному потенциалу газов или паров металла, в атмосфере которых поддерживается разряд.

Резкое уменьшение величины катодного падения напряжения при переходе от тлеющего разряда к дуговому должно означать, что механизм регенерации

зарядов при этом переходе становится более эффективным. Об этом свидетельствуют и поразительно высокие плотности тока у катода дуги. Последнее обстоятельство дополнительно указывает на то, что вблизи поверхности катода должна существовать область с чрезвычайно высокой концентрацией атомов. В разряде низкого давления, а тем более в вакуумной дуге, единственным источником необходимой высокой концентрации частиц в катодной области разряда может служить испарение катода и выделение поглощенных им газов.

1.2.1 Изучение катодного падения потенциала

Характерная особенность всех типов самостоятельных дуговых разрядов состоит в том, что у катода имеется приэлектродный скачок потенциала (порядка 10 В), роль которого сводится к обеспечению переноса тока на границе «катод – плазма». Формирование скачка потенциала происходит вследствие объемного заряда ионов, генерируемых в области катодного падения [45].

Область катодного падения потенциала обычно разбивают на три зоны: бесстолкновительную зону I протяженностью порядка длины свободного пробега иона λ_i ; зону II протяженностью порядка длины свободного пробега электрона λ_e , в которой движение электронов является бесстолкновительным, а ионы движутся со столкновениями; зону ионизации III, в которой происходят столкновения частиц всех типов, протекают процессы ионизации и приблизительно соблюдается условие квазинейтральности. В бесстолкновительной зоне I, в которой происходит амбиполярное движение электронов, эмиттированных с

катода, и ионов, образованных в зоне ионизации III, осуществляется прикатодный скачок потенциала U_k . Если в столбе разряда справедливо соотношение

$$j = \frac{j_i}{j} \approx \frac{1}{1 + \left(\frac{M_i}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}},$$

где m_i и m_e – масса соответственно иона и электрона, ток практически целиком переносится электронами, то в бесстолкновительной зоне I это соотношение нарушается вследствие увеличения доли ионного тока. В этих условиях среднее значение напряженности электрического поля у катода E_k определяется уравнением Маккоуна, представляющим собой первый интеграл уравнения Пуассона для бесстолкновительной зоны:

$$E_k^2 = 7,6 \cdot 10^5 U^{\frac{1}{2}} \left[j_i \left(\frac{M_i}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}} - j_e \right] \quad (1.1)$$

Поскольку, как будет показано ниже, доля ионного тока для катодов всех типов является существенной (соизмеримой с долей электронного тока), во всех практических случаях (для самостоятельных дуговых разрядов) вторым членом уравнения (1.1) можно пренебречь и величину E_k найти из следующего уравнения, записанного в практических единицах

$$E_k = 5700 A^{1/4} U_k^{1/4} j_k^{1/4} \quad (1.2),$$

где A – атомный вес среды, U_k – потенциал В, j_i – плотность тока А/см².

Таким образом, формирование пространственного заряда у катода целиком обусловлено пространственным зарядом ионного пучка. Следует также отметить, что, согласно уравнению (1.2), колебания величины U_k не оказывают существенного влияния на величину E_k .

Толщина бесстолкновительной зоны пространственного заряда d_k находится из уравнения Ленгмюра, представляющего собой второй интеграл уравнения Пуассона для бесстолкновительной зоны [45]:

$$d_k \approx \frac{2,33 \cdot 10^{-4} U_k^{3/4}}{A^{1/4} j_i^{1/2}}$$

При использовании уравнения Маккоуна (1.1) в конкретных случаях необходимо помнить, что оно справедливо при соблюдении условия $d_k < \min\{\lambda_i, \lambda_e\}$. Более точное выражение для величины E_k получено с учетом обратного диффузионного потока электронов в зону I из зоны ионизации. Учет обратного потока электронов в некоторых случаях, например в случае термокатода, может быть существенным и приводит к получению значительно меньших и более близких к реальным значениям величины U_k в бесстолкновительной зоне. Относительная роль ионов и электронов в переносе тока на катоде может быть выяснена при рассмотрении баланса энергии на поверхности катода и в области катодного потенциала. В катодном пятне уравнение энергетического баланса запишем в виде

$$j_i (U_k + U_i) = j\varphi_{эф} + q_k. \quad (1.3)$$

В левой части уравнения (1.3) записана энергия бомбардировки ионами катода при единичном коэффициенте аккомодации. В правой части член уравнения $j\varphi_{эф}$ описывает охлаждение катода при эмиссии электронов. Второй член правой части уравнения энергия q_k , которая выделяется на самом катоде. В нее входит энергия q_T , связанная с теплопроводностью в катод, энергии q_L , описывающая электромагнитное излучение поверхностью катода, и энергия $q_{исп}$, потеря энергии, связанная с испарением материала катода, выделение тепла $q_{дж}$, связанное с прохождением электрического тока. Таким образом,

$$q_k = q_T + q_L + q_{исп} - q_{дж}. \quad (1.4)$$

В уравнении (1.4) все параметры сильно зависят от материала катода, остаточных газов, шероховатости катода и т.д. Наиболее существенные потери энергии, как показывают эксперименты, (причем на любых типах катодов) в большинстве случаев осуществляются за счет теплопроводности в материал катода. Из уравнения (1.3) следует соотношение для доли ионного тока на катоде:

$$f = \frac{j_i}{j} = \frac{\varphi_{эф} + \frac{q_k}{j}}{U_k + U_i} \quad (1.5)$$

Вторая оценка величины f может быть получена из уравнения баланса энергии для прикатодной области:

$$jU_k = j_i(U_k + U_i) + q_{\text{пл}}, \quad (1.6)$$

где jU_k – энергия, выделяемая в прикатодной области; $j_i(U_k + U_i)$ – энергия, передаваемая катоду; $q_{\text{пл}}$ – потери энергии из прикатодной области (в боковые стороны и в столб разряда).

Основной вклад в величину $q_{\text{пл}}$ вносят тепловая энергия электронов, уходящих в столб разряда, и энергия излучения возбужденных атомов из зоны ионизации. Для холодных катодов существенная энергия (кинетическая и потенциальная) уносится в виде катодных микроструй. Из уравнения (1.5) следует, что

$$f = \frac{U_k - \frac{q_{\text{пл}}}{j}}{U_k + U_i} \quad (1.7)$$

Уравнения (1.5) и (1.7) для величины f получены безотносительно к рассмотрению каких-либо механизмов эмиссии и ионизации и, таким образом, остаются верными для разрядов всех типов. Вводя обозначения

$$U^*_k = \frac{q_k}{j} \quad (1.8)$$

$$U^*_{\text{пл}} = \frac{q_{\text{пл}}}{j} \quad (1.9)$$

где U^*_k и $U^*_{\text{пл}}$ – эффективные вольт-эквиваленты потерь энергии соответственно в катод и из прикатодной области, из уравнений (1.8) и (1.9) получим следующие соотношения:

$$U_k = \varphi_{\text{эф}} + U^*_k + U^*_{\text{пл}} \quad (1.10)$$

$$f = \frac{\varphi_{\text{эф}} + U^*_k}{U_k + U_i} \quad (1.11)$$

$$f = \frac{\varphi_k + U^*_{\text{пл}}}{U_k + U_i} \quad (1.12)$$

Из выражений (1.11) и (1.12) следует, что с ростом потерь энергии в катод растет катодное падение потенциала и доля ионного тока на катоде. Таким образом, в разрядах с холодным катодом, в которых потери в катод выше, следует ожидать больших значений этих величин, чем в разрядах с горячим катодом, что и подтверждается на практике.

Максимально возможная доля ионного тока на катоде может быть получена из соотношения (1.11):

$$f = \frac{U_k^*}{U_k + U_i} \quad (1.13)$$

Поскольку на катодах всех типов величина U_k , согласно экспериментальным данным, не может превышать одного-двух потенциалов ионизации, доля ионного тока на катоде незначительна. Анализ баланса энергии показывает, что электронный компонент тока на катоде любого типа составляет значительную часть полного тока и, таким образом, для каждого конкретного типа катода существует механизм эмиссии электронов, обеспечивающий поддержание необходимой плотности электронного тока.

1.2.2 Процессы эмиссии электронов из катода

В общем случае плотность эмиссионного тока при воздействии поля E_k и температуры T_k (T - F -эмиссия) определяется уравнением [46]

$$j_e = e \int_0^{\infty} D(\varepsilon, E_k) N_e(\varepsilon, T_k, \varphi_k) d\varepsilon \quad (1.14)$$

где $N_e(\varepsilon, T_k, \varphi_k)$ – поток электронов из металла на единицу площади потенциального барьера; $D(\varepsilon, T_k)$ – коэффициент прозрачности барьера [47, 48]. Записанный интеграл из-за больших математических трудностей до сих пор не

получен в аналитической форме для достаточно широкого диапазона параметров T_k и E_k . Аналитические выражения интеграла для определенных диапазонов параметров T_k и E_k получены Т. Мэрфи и Д. Гудом, Т. Гасом, Б. Малным и С. Эккером. В широком диапазоне параметров T_k , E_k , φ_k значения плотности тока T - F -эмиссии получены численными методами. Впервые приближенный метод для анализа возможностей механизма T - F -эмиссии в переносе тока на катоде был предложен Ли и впоследствии повторен целым рядом авторов как для T - F -эмиссии, так и для ее частных случаев, рассматриваемых ниже. Этот метод состоит в анализе следующей системы уравнений:

$$j_e = e \int_0^{\infty} D(\varepsilon, E_k) N_e(\varepsilon, T_k, \varphi_k) d\varepsilon \quad (1.15)$$

$$E_k = 5700 \cdot A^{\frac{1}{4}} U_k^{\frac{1}{4}} j_k^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

$$j = j_e + j_i, \quad f = \frac{j_i}{j} \quad (1.17)$$

В системе уравнений (1.15)-(1.17) шесть неизвестных: j , j_e , j_i , f , E_k , T_k (возможные колебания величин φ_k и U_k относительно их обычных значений слабо влияют на качественные результаты расчетов). Таким образом, из системы уравнений (1.15)-(1.18) можно получить графические зависимости любых двух неизвестных величин (одна в функции другой), причем какую-либо третью неизвестную величину принимают в качестве параметра. В качестве таких зависимостей обычно рассматривают

$$j = \varphi(T_k, f); \quad j_e = \varphi(T_k, f); \quad j = \varphi(E_k, f); \quad j_e = \varphi(E_k, f); \quad j = \varphi(E_k, T_k); \quad j_e = \varphi(E_k, T_k).$$

При $T_k = 0$ К интеграл уравнения (1.15) представляет собой закон чистой автоэлектронной эмиссии (F -эмиссии) Фаулера – Нордгейма и может быть получен в аналитической форме [48]:

$$j_e = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{E_k^2}{\varphi_k} \exp \left[-6,85 \cdot 10^7 \frac{\varphi_k^{\frac{3}{2}}}{E_k} U(y) \right] \quad (1.18)$$

Функция Нордгейма $U(y)$, учитывает силу зеркального отображения электрона при эмиссии. Получено аппроксимированное аналитическое выражение для $U(y)$ [48]:

$$U(y) = 0,965 \cdot 1,05 \cdot 10^{-7} E_k / \phi_k^2. \quad (1.19)$$

Совместное графическое рассмотрение системы уравнений (1.15)–(1.19), в которой вместо общего уравнения T – F -эмиссии используется уравнение автоэмиссии, показывает, что при разумных долях ионного тока механизм F -эмиссии хорошо описывает явления на катоде лишь при плотностях тока $j_k > 10^7$ А/см². Однако этот механизм нельзя не учитывать при рассмотрении процессов, например, на жидких (ртутных) катодах или катодах из легкоплавких металлов, которые имеют низкие температуры плавления и кипения и, следовательно, не могут быть нагреты до температур, при которых становятся существенными процессы термоэлектронного выхода.

Другой частный случай общего уравнения эмиссии (1.18) при сравнительно небольших значениях E_k – это уравнение термоэлектронной эмиссии (T -эмиссии) Ричардсона – Шоттки [49, 50]:

$$j_e = AT_k^2 \exp\left(-\frac{e\phi_k - e\sqrt{eE_k}}{kT_k}\right) \quad (1.20)$$

В практических единицах уравнение (1.20) имеет вид

$$j_e = AT_k^2 \exp\left(-\frac{11600\phi_k - 4,4\sqrt{E_k}}{kT_k}\right) \quad (1.21)$$

где A – постоянная Ричардсона – Дэшмана (для большинства металлов составляет 30–120 А/см²).

Из соотношения (1.11) следует, что минимально возможная доля ионного тока на термокатоде

$$f_{min} = \frac{\varphi_{эф}}{U_i + U_k} \quad (1.22)$$

$$\varphi_{эф} = \varphi_k - 3,8 \cdot 10^{-4} E_k^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

и реализуется на катодах с минимальной величиной энергетических потерь (как было показано выше, такой режим является оптимальным для термокатода). Максимально возможная доля ионного тока следует из соотношения (1.22). Значение катодного падения потенциала на термокатоде, измеренное в различных экспериментах, обычно лежит в диапазоне $\varphi_k < U_k < U_i$, причем большие значения U_k наблюдаются при низких давлениях рабочей среды у катода (значение U_k при $P \sim 10\text{--}100$ мм рт. ст. обычно лежит несколько ниже потенциала ионизации рабочей среды разряда). Так, например, для катода из чистого вольфрама, работающего в среде аргона, при $U_k \sim U_i$ получим $f_{\min} \sim 0,14$; $f_{\max} \sim 0,5$. Наиболее важный вопрос в теории катодных процессов – это вопрос об охлаждающем действии вследствие эмиссии электронов. Так, в случае чистой F -эмиссии ($T_k = 0$ К) электроны эмиттируются с уровней ниже уровня Ферми, поэтому при эмиссии происходит нагрев катода (эффект Ноттингама). Физическая причина этого состоит в том, что существует разница между средней кинетической энергией электронов, эмиттируемых поверхностью, и средней энергией электронов, поступающих к поверхности из глубины металла-эмиттера. Разность этих двух значений передается кристаллической решетке металла (или отнимается от нее) и вызывает соответственно ее нагревание или охлаждение. С ростом температуры эмиттера меняется форма функции распределения электронов в эмиттере и при определенном значении $T = T^*$ (температура инверсии, значение которой зависит от E_k и φ_k) она становится симметричной относительно положения уровня Ферми. В этом случае тепловой эффект при эмиссии равен нулю. При $T > T^*$ происходит охлаждение эмиттера-катода. Величина эффективной работы выхода в случае T - F -эмиссии в широком диапазоне параметров T_k и F_k была найдена численными методами. В случае эмиссии по закону Ричардсона – Шоттки величина $\Phi_{\text{эф}}$ определяется выражением (1.23).

Эмиссия электронов из катода может происходить вследствие γ -эффектов под воздействием ионов или метастабильных атомов (потенциальная эмиссия), а также фотоэффекта. Однако такого рода процессы, по-видимому, не играют

определяющей роли в эмиссии дуговых катодов из-за низкого выхода электронов в этих процессах.

1.2.3 Ионизация в прикатодной области

Эмиттированные катодом электроны набирают энергию в области катодного падения потенциала (в зонах I и II) и осуществляют ионизацию нейтралов в зоне III. Образующиеся при этом ионы ускоряются в направлении катода и, в свою очередь, способствуют необходимой эмиссии электронов, нагревая катод до определенной температуры и создавая требуемое электрическое поле на его поверхности. Таким образом, процессы эмиссии и ионизации являются самосогласованными.

В настоящее время при рассмотрении процессов на катодах всех типов обычно используют механизм T -ионизации [51]. В этом случае считают, что монохроматический пучок электронов, ускоренных в зоне катодного падения, быстро термолизуется в самом начале зоны ионизации. Время термолизации электронов между собой на несколько порядков меньше времени установления равновесия между электронами и тяжелыми частицами. Поэтому, термолизуясь в начале зоны ионизации, электроны приобретают температуру порядка U_k , и в этом случае ионизация рабочего вещества эффективно осуществляется высокоэнергетичными электронами. На аномально быстрое рассеяние и максвеллизацию электронов, ускоренных в прикатодном скачке потенциала, указывал еще Ленгмюр. Он отмечал, что основная роль катодного падения потенциала состоит в обеспечении генерации ионов, необходимых для того, чтобы поддерживать пространственный заряд в прикатодной области. При этом

электронам нет необходимости быть ускоренными до энергий, требуемых для ионизации при пролете области катодного падения. Энергия, подводимая благодаря катодному падению потенциала, служит для того, чтобы поддерживать температуру плазмы на уровне, требуемом для достаточной T -ионизации, обеспечивающей необходимый ионный компонент в прикатодной области.

1.2.4 Теоретические исследования катодного пятна вакуумной дуги

Модель катодного пятна на холодном катоде в рамках T - F -эмиссии впервые была предложена Б. Ли и Д. Гринвудом [52]. В настоящее время одна из наиболее совершенных моделей стационарного термоавтоэлектронного пятна вакуумной дуги в рамках j - T - диаграмм существования развита Т. Эккером [53], в которой сформулированы законы сохранения заряда, нейтральных частиц и энергии для катодного пятна. Упомянутые законы наносились графически в j - T - диаграмме с учетом физически обоснованных возможных областей изменения параметров. В результате этого была получена достаточно узкая область параметров, определяющая область существования термоавтоэлектронного пятна на катоде вакуумной дуги. Основные уравнения, выражающие закон сохранения заряда:

$$j_k = j_e(E_k, T_k) + j_i \quad (1.24)$$

$$j_e = e \int_0^{\infty} D(\varepsilon, E_k) N_e(\varepsilon, T_k, \varphi_k) d\varepsilon \quad (1.25)$$

причем

$$E_k^2 = 7,6 \cdot 10^5 U_k^{\frac{1}{2}} \left[j_i \left(\frac{M_i}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} - j_e \right] \quad (1.26)$$

Очевидно, что в уравнении (1.26) возможные колебания величины U_k лишь в незначительной степени сказываются на величине E_k . Границы изменения доли ионного тока на катоде задаются неравенством

$$\left[1 + \left(\frac{M_i}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1} \leq \frac{j_i}{j_k} \leq \frac{U_k}{U_k + U_i} \quad (1.27)$$

Совместно с уравнениями (1.24)–(1.26) неравенство (1.27) определяет две характеристики в j - T - диаграмме, ограничивающие область существования закона сохранения заряда. В случае если все нейтральные частицы, испаряющиеся с поверхности катода, полностью ионизируются в прикатодной области и снова попадают на катод в виде ионов, получаем

$$j_i \leq \frac{e}{4} \frac{P(T_k)}{\left(\frac{M_i k T_k}{3}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.28)$$

В случае если ни одна из испарившихся с катода частиц не ионизируется в катодной области, получаем

$$\frac{I}{\pi j_i} \geq \frac{k T_k}{\sigma_{ea} P(T_k)} \quad (1.29)$$

где σ_{ea} – сечение взаимодействия электрон – атом. Неравенства (1.28) и (1.29) совместно с уравнениями (1.24)–(1.26) определяют еще две характеристики $j(T)$, ограничивающие область существования закона сохранения частиц в j - T - диаграмме.

В рамках уравнения баланса энергии оказывается достаточным построить лишь одну характеристику $j(T)$, дающую верхнее ограничение для T_k [53]:

$$j_k \left\{ (U_k + U_i) \frac{j_i(j_k T_k)}{j_k} - \left[\varphi_k - \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} I^{\frac{1}{2}} j_k^{\frac{1}{2}} \rho(T_k) \right] \right\} = \\ = \frac{\varepsilon}{4} \frac{P(T_k)}{\left(\frac{M_i k T_k}{3}\right)^{\frac{1}{2}}} + T_k \chi(T_k) \left(\frac{j_k \pi}{I}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.30)$$

где функцию $j_i(j_k, T_k)$ можно вычислить из уравнений (1.24)–(1.26). Левая часть уравнения (1.30) описывает энергию, проводимую к катоду в результате ионной бомбардировки и джоулева нагрева, за вычетом энергии охлаждения при эмиссии электронов, а правая часть включает потери энергии в результате испарения и теплопроводности. Таким образом, уравнение (1.30) дает еще одну характеристику $j(T)$, окончательно определяющую область существования катодного пятна.

Вопросам теоретического исследования катодного пятна вакуумной дуги посвящена также серия работ К. Бейлиса, Н. Любимова и Л. Раховского. Предлагается физическая модель катодного пятна, которая, помимо уже приводимых уравнений учитывает элементарные процессы в области катодного падения потенциала в диффузионном приближении.

Приводится решение полной системы уравнений, дающее основные параметры катодного пятна вакуумной дуги на медных электродах. Эмиссия электронов из медного катода вакуумной дуги определяется в основном термоэлектронным механизмом с учетом эффекта Шоттки, а плотность тока j_k в пятне изменяется в пределах 10^4 – 10^5 А/см².

Следует отметить, что существующие теории катодного пятна вакуумной дуги пока не объясняют таких важных эффектов, присущих катодному пятну, как обратное движение его в поперечном магнитном поле и выбросы высокоскоростных сильноионизованных струй.

Природу образования катодных струй с аномально высокими скоростями ионов обычно объясняют гипотезой, предполагающей существование в катодной области горба потенциала, максимум которого значительно превосходит разность потенциалов между электродами. В области падающей ветви горба потенциала происходит ускорение ионов от катода к аноду посредством амбиполярного увлечения их электронами.

1.2.5 Анодное падение потенциала в дугах низкого давления

Ток на аноде переносится целиком электронами, и поэтому основная роль области анодного падения потенциала состоит в обеспечении необходимого электронного тока из плазмы на анод. Еще Т. Ленгмюр и Д. Мотт-Смит предложили теорию, по которой знак анодного падения и его величина определяются соотношением между плотностью хаотического электронного тока из прианодной плазмы, величиной поверхности анода и силой разрядного тока. При

$$I < \frac{1}{4} en_e V_e S_a \quad (1.31)$$

диффузионный ток электронов из плазмы на анод превышает ток разряда и для отбрасывания части электронов назад в плазму образуется отрицательное анодное падение, величина которого может быть оценена из соотношения, представляющего собой по существу вольт-амперную характеристику отрицательного зонда при замедляющем поле:

$$U_a = \frac{kT_k}{e} \ln \frac{j_e}{j_a} \quad (1.32)$$

Из соотношения (1.32) следует, что чем выше T_k и j_e/j_a , тем больше отрицательное анодное падение. В этом случае отрицательно заряженный анод окружен слоем из положительно заряженных ионов. Очевидно, что формированию отрицательного анодного падения и реализации при этом диффузного горения разряда на аноде способствует увеличение площади анода, температуры прианодной плазмы и концентрации частиц у анода.

Если

$$I > \frac{1}{4} en_e V_e S_a \quad (1.33)$$

подведение необходимого тока к аноду требует затраты дополнительной энергии на генерацию недостающего количества электронов. В этом случае образуется положительное анодное падение. Его образованию способствует уменьшение величин S_a , T_e , n . Как показывают экспериментальные данные, при положительном анодном падении по мере разогрева анода разряд может перейти в режим с анодным пятном, сопровождающийся интенсивным испарением материала анода. Таким образом, этот процесс сопровождается генерацией среды у анода и, следовательно, приводит к уменьшению положительного анодного падения. В общем случае концентрация рабочей среды у анода определяется концентрацией положительных ионов, которые вследствие меньшей подвижности и меньших тепловых скоростей, чем у электронов, образуют скелет плазмы, удерживая около себя электростатическими силами равную концентрацию электронов. Концентрация ионов устанавливается в результате динамического равновесия между генерацией ионов и их удалением посредством диффузии к электродам и стенкам. Таким образом, те процессы в прианодной области, которые увеличивают генерацию положительных ионов и замедляют их удаление, ведут к увеличению концентрации заряженных частиц и, следовательно, к уменьшению положительного анодного падения и образованию отрицательного. В прианодной области концентрация заряженных частиц поддерживается благодаря знака и значения анодного падения, регулируя тем самым разрядный ток. Уравнение баланса энергии на аноде имеет вид [53

$$I \left(U_a + \varphi_a + \frac{2kT_k}{e} \right) + Q_k + Q_l \approx Q_T + Q_{\text{изл}} + Q_{\text{исп}} \quad (1.34)$$

В левую часть уравнения входят: энергия U_a , приносимая на анод электронами, конвективный Q_k и лучистый Q_l потоки из плазмы, а в правую – потери энергии с анода вследствие теплопроводности Q_T , излучения $Q_{\text{изл}}$ и испарения материала $Q_{\text{исп}}$. В случае отрицательного анодного падения в уравнение (1.34) подставляется $U_a = 0$, так как при максвелловском распределении электронов по энергиям среднее значение энергии электронов не изменяется, зато уменьшается число электронов. В вакуумных дугах, где

концентрация плазмы у анода обычно мала, членами Q_k и Q_l в уравнении (1.34) можно пренебречь. Таким образом, в этом случае основная часть энергии переносится на анод электронами. В правой части уравнения (1.34) при принудительно охлаждаемых анодах определяющим является член $Q_{\text{т}}$, а при радиационно-охлаждаемых – член $Q_{\text{изл}}$. В случае неэродирующего анода $Q_{\text{исп}} = 0$.

В экспериментальных исследованиях часто используют уравнение эффективного вольт-эквивалента энергии U_a , выделяемой на аноде:

$$U_a^* = U_a + \varphi_a + \frac{2kT_k}{e} + \frac{Q_k + Q_l}{I} \quad (1.35)$$

или

$$U_a^* \approx U_a + \varphi_a + \frac{2kT_k}{e} \quad (1.36)$$

Выражение (1.36) при экспериментальном измерении энергии, выделяемой на аноде, и температуры плазмы у анода позволяет оценить величину положительного анодного падения потенциала U_a .

В настоящее время практически не существует законченной теории анодного падения потенциала в дугах низкого давления.

1.2.6 Эрозия электродов в вакууме

В предыдущей главе была описана попытка создать стройную теорию приэлектродных процессов с целью рассчитать все физические и технологические параметры синтеза покрытий и наноматериалов при помощи дуговых разрядов низкого давления. Однако даже при существенных допущениях современное состояние большинства теорий не позволяет этого сделать. Поэтому в частности расчет эрозии катода и, следовательно, производительность метода

рассчитывается очень приближенно. Например на термокатоде при очень низкой скорости испарения и пренебрежении этим процессом в некоторых формулах описывающих катодные процессы, скорость эрозии $m_э$ можно приблизительно рассчитать по формуле Т. Ленгмюра. Так для вольфрамового катода испарение в вакуум можно оценить

$$\ln m_э = 7,5 - 40,5 \cdot 10^3 T^{-1}, \quad (1.36)$$

где $m_э$ – скорость эрозии, г/см²с; T^{-1} – температура катода, К.

Для холодных катодов скорость эрозии катода $m_э$, можно достаточно точно оценить из теории Эккера.

В табл. 1.2 приводятся средние теоретические значения j_k и T_k , полученные по теории Эккера для катодного пятна с током $I = 100$ А на различных металлах, и соответствующие рассчитанные значения удельной эрозии катода μT в сравнении с экспериментальными данными. Скорость испарения в вакууме находим из уравнения [54]

$$N = \frac{1}{4} n V_T, \quad (1.37)$$

где

$$n = \frac{P}{kT} \quad (1.38)$$

$$V_T = \left(\frac{3kT}{M_i} \right)^{1/2} \quad (1.39)$$

Давление паров P может быть приблизительно выражено по формуле [54]

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B + C \lg T + DT \quad (1.40)$$

где, A, B, C, D – постоянные для различных материалов. Тогда удельную эрозию μ можно определить из соотношения:

$$\mu = \frac{6,3 \cdot 10^{-2}}{j} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)^{1/2} P \quad (1.50)$$

где P – давление паров, мм рт. ст.; j – плотность тока, А/см²; μ_i – удельная эрозия катода, г/Кл.

Характеристики удельной эрозии катода для некоторых материалов –
теоретические и экспериментальные

Материал катода	Плотность тока на катоде $j_k, \text{A/cm}^2$	Температура каодного пятна, T, K	Давление паров в пятне ат.	Теоретическое значение удельной эрозии катода $\mu_r \cdot 10^{-4} \text{ г/Кл}$	Экспериментальное значение удельной эрозии катода, $\mu_{\text{Э}} \cdot 10^{-4} \text{ г/Кл}$	$\frac{\mu_r}{\mu_{\text{Э}}}$
Cd	$4,2 \cdot 10^6$	2300	435	11	6,55	1,7
Zn	$3,5 \cdot 10^6$	2530	343	7,9	2,15	3,7
Ag	$1,2 \cdot 10^6$	3750	57	3,8	1,5	2,5
Cu	10^6	4030	35	2,1	1,15	1,8
Cr	$3,2 \cdot 10^6$	4270	120	2,0	0,4	5
Ni	$2,4 \cdot 10^6$	4500	117	2,6	1	2,6
Fe	$3,2 \cdot 10^5$	4270	14,5	2,4	0,73	3,3
Mo	10^8	8000	15,5	0,01	0,47	$2,1 \cdot 10^{-2}$
W	10^8	8500	18	0,01	0,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$

Следует отметить, что, поскольку не учитывается поток реиспаренных атомов, возвращающихся на катод в виде ионов, уравнение (1.40) отличается от формулы Ленгмюра для испарения в вакууме и ее использование должно давать завышенные расчетные значения удельной эрозии по сравнению с экспериментальными. В табл. 1.2 даны теоретические и экспериментальные характеристики удельной эрозии катода для некоторых материалов.

Весьма специфичен характер эрозии электродов в случае воздействия на поверхность электрода мощных ($\sim 10^5$ – 10^7 Вт/см²) и достаточно длительных ($\sim 10^4$ – 10^3 с) источников энергии в сильноточных (до сотен килоампер) импульсных разрядах на электродах с небольшой поверхностью. В этих случаях

определяющим в протекании процессов эрозии будет действие не отдельных пятен, а интегрального источника энергии на поверхности электрода. В результате таких процессов по истечении некоторого времени действия мощного импульсного источника нагрева осуществляется переход к квазистационарной стадии процесса эрозии, т. е. когда вся энергия, выделяемая на электроде, расходуется на процесс эрозии.

1.2.7 Механизмы ускорения ионов в плазме низкого давления

Элементарные механизмы ускорения плазмы были сформулированы в работах [54]. В простейшем случае полной ионизации плазма состоит из двух компонентов – электронов и ионов. Движение каждого компонента существенно отличается друг от друга. Так, электроны, даже при комнатной температуре ($T \sim 0,03$ эВ) имеют скорость более 10^5 м/с, поэтому проблема их ускорения не возникает. В то же время ионы, обладающие значительно большей массой, имеют низкие скорости. Следовательно, ускорение плазмы сводится к ускорению ионов при сохранении квазинейтральности.

Для выявления возможных механизмов ускорения ионного компонента плазмы запишем уравнение движения отдельного иона

$$M_i \frac{d\bar{V}_i}{dt} = e\bar{E} + \bar{F}_{ii} + \bar{F}_{ei} + e\bar{V}_i \times \bar{B} \quad (1.51)$$

где \bar{F}_{ii} и \bar{F}_{ei} – соответственно силы трения, действующие на ион со стороны других ионов и электронов. Из уравнения (1.51) следует, что изменить модуль скорости иона могут лишь первые три силы в правой части уравнения, так как сила Лоренца $e\bar{V}_i \times \bar{B}$ может изменить лишь направление вектора скорости. С учетом условия квазинейтральности $n_i = n_e = n$ и выражений

$$\bar{F}_{ei} = \frac{m_e(\bar{V}_e - \bar{V}_i)}{\tau_{ei}} \quad (1.52)$$

$$\bar{j} = ne(\bar{V}_e - \bar{V}_i) \quad (1.53)$$

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n_e \tau_{ei}}{m_e}, \quad (1.54)$$

где τ_{ei} – время между столкновением электрона с ионом, σ_0 – изотропная проводимость плазмы, уравнение (1.51) может быть записано в гидродинамической форме:

$$M_i \frac{d\bar{V}_i}{dt} = e\bar{E} + \left(-\frac{\nabla P_i}{n} + \bar{F}_{вязи} \right) - \frac{e\bar{j}}{\sigma_0} + e\bar{V}_i \times \bar{B} \quad (1.55)$$

Из уравнений (1.51) –(1.54) следует, что сила \bar{F}_{ii} эквивалентна действию градиента ионного давления и силе вязкости, а сила \bar{F}_{ei} – омическому трению.

Таким образом, ионы могут быть ускорены:

1) электрическим полем – силой $e\bar{E}$;

2) силой трения со стороны электронов (электронный ветер) $\bar{F}_{ei} = -\frac{e\bar{j}}{\sigma_0}$

3) силой трения со стороны других ионов (газокинетический разгон):

$$\bar{F}_{ii} = -\frac{\nabla P_i}{n} + \bar{F}_{вязи}$$

Условия реализации этих способов ускорения ионов, очевидно, определяются динамикой электронного компонента плазмы, воспринимающего энергию электромагнитного поля и передающего ее ионам. По аналогии с уравнением (1.55) запишем уравнения движения элементарного электрона:

$$m_e \frac{d\bar{V}_e}{dt} = -e\bar{E} + \bar{F}_{ee} - \bar{F}_{ei} + e\bar{V}_e \times \bar{B} \quad (1.56)$$

$$m_e \frac{d\bar{V}_e}{dt} = \left(-\frac{\nabla P_e}{n} + \bar{F}_{вязи} \right) + \frac{e\bar{j}}{\sigma_0} - e\bar{V}_e \times \bar{B} \quad (1.57)$$

Таким образом, сила $e\bar{E} + \frac{e\bar{j}}{\sigma_0}$, определяющая ускорение ионов электромагнитным полем, входит как в уравнение движения ионов (1.55), так и в уравнение движения для электронов (1.57). Пренебрегая инерционным членом для электронов и силами вязкости, из уравнения (1.57) получим

$$e \left(\bar{E} - \frac{e\bar{J}}{\sigma_0} \right) \approx e\bar{V}_e \times \bar{B} - \frac{\nabla P_e}{n} \quad (1.58)$$

Согласно уравнению (1.58), существуют два способа создания ускоряющей силы для ионов:

1. Лоренцев способ:

$$e \left(\bar{E} - \frac{e\bar{J}}{\sigma_0} \right) \approx -e\bar{V}_e \times \bar{B} \quad (1.59)$$

т. е. для ускорения ионов необходимо магнитное поле. В случае плотной плазмы $\left(\frac{|\bar{E}|}{|e\bar{J}|} \right) \rightarrow 0$ и действие силы Ампера проявляется в существовании «электронного ветра»

$$\left(\frac{\bar{J}}{\sigma_0} \right) \approx \bar{V}_e \times \bar{B} \quad (1.60)$$

В случае более разреженной плазмы $\left(\frac{|\bar{J}|}{|\sigma_0|} \right) \rightarrow 0$ и имеем

$$(\bar{E}) \approx -e\bar{V}_e \times \bar{B} \quad (1.61)$$

т. е. электрическое поле и сила, ускоряющая ионы, могут существовать при наличии замагниченности и дрейфа электронов.

2. Больцмановский способ:

$$e \left(\bar{E} - \frac{e\bar{J}}{\sigma_0} \right) \approx -\frac{\nabla P_e}{n} \quad (1.62)$$

Реализация этого способа возможна при большом «отрыве» температуры электронов от температуры ионов (неизотермическое ускорение плазмы).

Сложив уравнения (1.55) и (1.57) без учета сил вязкости, получим обычное уравнение движения элементарного объема плазмы, раскрывающее связь рассмотренной микроскопической трактовки ускорения и макроскопической трактовки

$$\rho \frac{d\bar{V}}{dt} = -\nabla P + \bar{j} \times \bar{B} \quad (1.63)$$

Из уравнения (1.63) видно, что ускорение лоренцовым способом входит в член $\bar{j} \times \bar{B}$ (сила Ампера), а ускорение больцмановским способом – в член ∇P .

В соответствии с рассмотренными механизмами ускорения плазмы различают [55, 56]:

1) электротермические ускорители, в которых ускорение осуществляется под действием градиента газокINETического давления;

2) электромагнитные ускорители, в которых ускорение осуществляется под действием силы Ампера.

1.2.8 Эмиссия макрочастиц и их взаимодействие с плазмой

Исследованию механизмов эмиссии макрочастиц (МЧ), их движению и взаимодействию с плазмой разряда и с поверхностью конденсации посвящено большое количество работ, результаты которых систематизированы в ряде обзорных статей и монографий [57.–62]. В сущности, все исследования катодного пятна в той или иной мере затрагивают проблему МЧ, поскольку процессы в пятне связаны с их эмиссией.

С точностью до ошибки измерений можно считать экспериментально установленным, что:

- эмиссия потоков вещества эродирующего катода вакуумной дуги обусловлена процессами в КП; эти потоки состоят из двух основных компонент – ионов и нейтралов в виде МЧ (потоки нейтральных атомов пренебрежимо малы);

- в подавляющем большинстве случаев МЧ представляют собой капли расплавленного материала катода с размером от единиц нанометров до десятков микрометров;

- распределение МЧ по размерам – это экспоненциально падающая функция (количество МЧ уменьшается с увеличением их размеров);

- основную массу материала, покидающего катод в виде нейтральной фракции, составляют МЧ среднего размера (примерно от 1 до 20 мкм);
- для различных материалов капельная фракция эрозии тем больше, чем ниже температура плавления материала;
- основная часть МЧ разлетается из КП под острым углом по отношению к эродирующей поверхности катода. Максимум углового распределения плотности потока крупных частиц находится в области нескольких градусов, а с уменьшением размеров МЧ этот максимум смещается в сторону больших углов (примерно до 30–45°);
- с повышением интегральной температуры катода капельная фракция его эрозии увеличивается;
- количество капель уменьшается с повышением скорости перемещения КП по поверхности катода;
- убыль массы катода за счёт капельной фазы эрозии уменьшается при наличии в разрядном пространстве реактивного газа, способного образовывать на поверхности катода плёнки соединений с эродирующим металлом.

По сложившимся представлениям [63, 64] эмиссия капель происходит при формировании на поверхности катода эрозионных кратеров. Известные модели КП (стационарная и квазистационарная, взрывная) предполагают образование в центре пятна участка расплавленного металла. Малые размеры пятна, в котором сосредоточен весь разрядный ток, обуславливают разбрызгивание жидкого металла под воздействием высокоплотного потока ионов, поступающих на поверхность расплава из области катодного падения потенциала дуги. По оценкам Боксмана и Голдсмита давление, которое оказывает ионный поток на расплав, составляет $1,7(10^6-10^8)$ Па. Такое представление о процессе эмиссии МЧ вполне согласуется с приведенными выше особенностями капельной эрозии.

Следует отметить, однако, что в случае катодов из тугоплавких металлов и графита, эмиссия МЧ может происходить в соответствии с другой моделью, которую предложили Н. Раховский и др. [65, 66]. В экспериментах с вольфрамом

они установили, что значительная часть МЧ покидает катод не в виде капель, а в виде твёрдых фрагментов. На поверхности частиц нет следов оплавления, но отчётливо видны кристаллические сколы. По мнению авторов, в условиях их экспериментов разрушение катода с эмиссией твёрдых МЧ может происходить вследствие термоупругих напряжений, возникающих в области КП, которые в десятки раз превышают предел прочности материала электрода.

В межэлектродном пространстве нормальная составляющая скорости МЧ за счёт момента, передаваемого им ионами, движущимися по направлению к аноду, может заметно увеличиться. Этим, в частности, можно объяснить то, что с уменьшением размеров частиц угол наклона их вектора скорости к поверхности катода увеличивается. При взаимодействии МЧ с плазмой происходит их подогрев вследствие ионной бомбардировки. В результате происходит рост интенсивности их испарения. Капли в случае медного катода теряют до 30 % своей массы. А. Андерс [67], анализируя энергетический баланс МЧ с учётом нагрева бомбардировкой ионами и электронами, а также охлаждения в результате теплового излучения и испарения, приходит к выводу о невозможности полного испарения МЧ в обычных технологических условиях без постороннего источника нагрева.

Макрочастица, как и всякое другое изолированное тело, погружённое в плазму, вследствие более высокой подвижности электронов по сравнению с ионами приобретает отрицательный плавающий потенциал. Для частиц с радиусом порядка 10 мкм этот потенциал составляет около -12 В [68], что позволяет заметно снизить количество МЧ, поступающих на подложку, путём подачи на неё отрицательного напряжения смещения, достаточного для погашения направленной скорости значительной части МЧ (особенно мелких), движущихся в сторону подложки. При заданном потенциале подложки вероятность отражения МЧ от неё определяется размерами (массой), скоростью и углом падения частицы по отношению к поверхности подложки [69, 70].

С учётом приведенных здесь особенностей эмиссии МЧ и их взаимодействия с плазмой в межэлектродном пространстве к настоящему времени разработан ряд способов и устройств, позволяющих заметно снизить интенсивность потоков МЧ в эрозионной плазме дугового разряда низкого давления в технологических бесфильтровых системах осаждения покрытий. Ряд таких способов и устройств рассмотрен в следующих разделах. Причём в качестве бесфильтровых систем здесь имеются в виду такие системы, в которых объект плазменного воздействия (подложка) находится в зоне прямой видимости с рабочей поверхности катода, эмитирующей МЧ. Иначе говоря, между подложкой и катодом отсутствуют какие-либо элементы системы, которые могли бы служить механическим препятствием для МЧ, движущихся в сторону подложки.

1.3 Факторы, определяющие ослабление эмиссии макрочастиц

1.3.1 Снижение интегральной температуры катода

Количество расплава в катодном пятне и, следовательно, интенсивность каплеобразования определяются теплоотводом из активной зоны пятна в окружающий массив катодного материала и температурой этого массива. Экспериментально установлено [70], что унос массы катодного материала в капельной фазе увеличивается в несколько раз при повышении температуры от ~ 370 К примерно до 770–920 К. В этой связи при необходимости иметь потоки эрозионной плазмы с пониженным содержанием МЧ в конструкции плазменного источника должно быть предусмотрено эффективное принудительное охлаждение катода (как правило, проточной водой). Прежде всего, это касается источников, работающих в режиме дуги постоянного тока. Оптимальные условия охлаждения

катода достигаются при прямом контакте хладагента (воды) с телом катода. Любые прокладки между охлаждающей водой и катодом ведут к заметному ухудшению теплоотвода, повышению интегральной температуры и, следовательно, к увеличению интенсивности эмиссии МЧ.

1.3.2 Снижение плотности тока

Током дуги определяется мощность, рассеиваемая в зоне, примыкающей к КП, и, следовательно, температура в этой зоне и интенсивность эмиссии МЧ. С одной стороны, снижая ток, можно таким образом уменьшить поступление МЧ в плазменный поток, генерируемый КП. Но, с другой стороны, от тока зависит производительность процесса осаждения покрытия. Поэтому снижать температурный эффект разрядного тока с целью ослабления процесса генерации МЧ целесообразнее не в результате его (тока) уменьшения, а путём равномерного распределения его воздействия на всю рабочую поверхность катода. При этом фактором, влияющим на эмиссию МЧ, становится не величина разрядного тока, а его плотность, распределённая по всей рабочей поверхности катода и усреднённая по времени.

1.3.3 Присутствие газа в разрядном промежутке

Содержание МЧ в плазме и, соответственно, в конденсате уменьшается в присутствии активного газа в системе. В частности, установлено, что при

повышении давления азота от 10^{-3} до 1 Па в системе с титановым катодом концентрация капель в конденсате снижалась с 29,6 до 14,5 %. Потому что в присутствии азота на поверхности катода образуется плёнка нитрида титана. А поскольку температура плавления этого соединения (3223 К) существенно выше температуры плавления титана (1933 К), то эрозия катода в капельной фазе при наличии на нём слоя нитрида существенно уменьшается. Аналогичное явление наблюдается и при напуске в систему ацетилена, а также смесей аргона с азотом или углеродосодержащим газом.

1.3.4. Управляемое движение катодного пятна

При достаточно быстром перемещении КП лишь кратковременно находится в данной точке своей траектории на поверхности катода. В результате локальная температура в пятне не успевает достичь уровня, характерного для стационарного режима. Поэтому количество расплава в активной зоне КП при его движении уменьшается и, следовательно, снижается количество материала, выбрасываемого пятном в виде капель.

В отсутствие магнитного поля КП совершает хаотические перемещения, которые являются результатом чередующихся спонтанных погасаний и зажигания по соседству с зоной предшествующего горения. В присутствии магнитного поля, параллельного поверхности катода, КП перемещается в направлении $I \times B$. Такое перемещение области существования КП (в дальнейшем – перемещение КП или движение КП) принято называть обратным или ретроградным, подчёркивая тем самым, что его направление противоположно

тому, которое предписывается правилом Ампера для проводника с током в магнитном поле.

Скорость ретроградного движения КП увеличивается с ростом $I \times B$ и при некотором значении этого произведения достигает предельной величины, различной для разных материалов: от нескольких мм/с для графита до нескольких десятков м/с для некоторых металлов.

Если магнитное поле направлено наклонно к поверхности катода, то траектория КП, совершающего ретроградное перемещение под действием тангенциальной компоненты поля, отклоняется в сторону острого угла, под которым вектор магнитного поля пересекает поверхность катода в соответствии с так называемым «правилом острого угла».

Следует, однако, отметить, что правило это не универсально: на поведении КП сказывается также кривизна магнитного поля и геометрия разрядного промежутка, действие которых может приводить к результату, противоположному тому, который предусматривается правилом. Так, в неоднородном магнитном поле КП смещается преимущественно в сторону увеличения тангенциальной составляющей поля [71] даже в тех случаях, когда это не совпадает с направлением острого угла.

1.3.5 «Бескапельные» режимы дуги

А. Боксман и Д. Голдсмит ссылаются на ряд работ по исследованию возможности осуществления таких режимов дуги, при которых генерируются бескапельные атомарно-ионные потоки [72]. Один из способов получения таких потоков основан на распылении мишени из рабочего металла

высокоэнергетичными ионами того же металла, генерируемыми дугой с катодным пятном. Подложка при этом размещается в потоке распыляемых частиц материала мишени и «отгораживается» от катода, эмитирующего плазму с МЧ.

Другой способ состоит в том, что один из электродов дуги термически изолируют. В этом случае температура этого электрода может достигать уровня, при котором происходит интенсивное его испарение со сравнительно большой поверхности без образования капель. Если теплоизолированным является анод, то подложку размещают на пути прямых потоков с анода, но так, чтобы она, как и в первом случае, была отгорожена от катода. Следует отметить, что как первый, так и второй способы можно отнести к бесфильтровым лишь с определённой долей условности, так как в обоих случаях подложка находится вне зоны видимости со стороны катода, хотя между источником конденсируемых потоков частиц и подложкой никаких преград нет.

Если теплоизолированным электродом является катод, то для некоторых катодных материалов (особенно сублимирующих) возможен переход дуги с катодным пятном к дуге с распределённой зоной привязки разряда к катоду без образования микропятен, эмитирующих МЧ.

Во всех трёх случаях генерируемые пароплазменные потоки отличаются низкой степенью ионизации при низкой энергии частиц. Это при формировании покрытий на подложках с низким уровнем допустимых тепловых нагрузок может рассматриваться как преимущество.

1.4 Параметры подобия

При проведении исследований электрических разрядов в газах нужно знать сорт газа, его давление p и температуру T , расстояние (длину промежутка) между катодом и анодом d , радиус электродов R , начальное напряжение между

электродами U и т.д. В процессе исследований измеряют напряжение U и ток разряда I , плотность тока j , напряженность электрического поля при разряде E , временные характеристики t и т.д. Кроме того, нужно указать распределение всех этих величин в каждой точке разрядного пространства [73]. Если изменить одну из характеристик, то для полной информации о разряде необходимо знать, как при этом меняются другие характеристики. Ввиду сложности функциональных связей между различными параметрами для описания разряда потребуется огромное множество зависимостей. Поэтому подобный подход к исследованию разряда является практически неприемлемым.

Существенное упрощение можно получить, сгруппировав величины, характеризующие разряд, в виде определенных комбинаций, которые описывают то или иное свойство разряда в широком диапазоне условий. На важность такой группировки указывали еще Пашен и Таунсенд, которые отметили, что произведение напряженности электрического поля E на длину свободного пробега электрона λ выражает величину энергии, полученную электроном на длине свободного пробега, а произведение давления p на длину зазора d пропорционально числу молекул между электродами. Следовательно, если $E\lambda$ или E/p и pd поддерживать постоянными, то фиксируется размножение электронов в зазоре. Эти и другие группы параметров необходимы, чтобы изучать поведение так называемых подобных разрядов [74].

Одно из условий, которому должны удовлетворять подобные разряды, состоит в том, чтобы все линейные размеры соотносились между собой как $1/a$, где a — постоянная величина. Это означает, что длина d_1 одного разрядного промежутка связана с длиной d_2 другого соотношением $d_1 = ad_2$, радиусы электродов соотносятся как $R_1 = aR_2$ и т.д. При указанных условиях имеем геометрически подобные разряды. Полностью подобными разрядами называются такие, для которых помимо геометрического подобия соблюдаются также равенства приложенных к промежутку потенциалов $U_1 = U_2$, токов разряда $i_1 = i_2$, а также температур $T_1 = T_2$. Изучение поведения геометрически подобных

разрядов и исследование условий, в которых выполняется полное подобие, имеет значение при создании макетов крупномасштабных установок либо для предсказания разрядных явлений при очень малых размерах, когда непосредственные измерения затруднены. С другой стороны, исходя из законов подобия, можно делать выводы относительно наличия тех или иных элементарных процессов в разряде.

Основываясь на определении подобных разрядов, легко связать их параметры через константу a . Для наиболее часто употребляемых параметров выполняются соотношения, приведенные в табл. 1.3.

Приведенные соотношения позволяют составить комбинации, остающиеся инвариантными по отношению к принятым законам преобразования. Это означает, что данные комбинации имеют в подобных промежутках одну и ту же величину, а по отношению к другим разрядам являются некоторыми универсальными параметрами, облегчающими описание разрядов. К таким комбинациям относятся Rp , Ep , pd , α/p , pt , j/p^2 , f/p , H/p и др. Ток, напряжение и температура газа являются самостоятельными параметрами подобия. Записанные параметры подобия широко используются для характеристики разрядов, а в ряде случаев между ними существуют однозначные зависимости, которые называются законами подобия.

Таблица 1.3.

Площадь поверхности электродов (сечение разряда и т. д.)	$S_1 = a^2 S_2$
Объем	$V_1 = a^3 V_2$
Давление газа	$p_1 = p_2/a$
Напряженность электрического поля	$E_1 = E_2/a$
Поверхностная плотность носителей заряда	$\sigma_1 = \sigma_2/a$
Концентрация носителей заряда в объеме	$n_1 = n_2/a^2$
Скорость носителей заряда	$v_1 = v_2$

Подвижность	$\mu_1 = a \mu_2$
Плотность тока разряда	$j_1 = j_2 / a$
Коэффициент ударной ионизации	$\alpha_1 = \alpha_2 / a^2$
Интервал времени	$dt_1 = a dt_2$
Частота столкновений	$\nu_1 = \nu_2 / a$
Средний свободный пробег любой частицы	$\lambda_{01} = \lambda_{02} / a$
Магнитное поле внешнее или поле токов	$H_1 = H_2 / a$
Частота	$f_1 = f_2 / a$
Длина волны	$\lambda_1 = a \lambda_2$

Законы подобия для разрядов при постоянном и непрерывном сверхвысокочастотном (СВЧ) разрядах изучены достаточно хорошо [75]. Ситуация с дуговыми разрядами низкого давления намного хуже в связи с многообразием типов этих разрядов. Особенно много проблем возникает с разрядами в реакционных газах, когда справедливость законов подобия, как и вообще справедливость классической таунсендовской теории, ставится под сомнение. Поэтому в мы кратко остановимся на истоках законов подобия, разработанных для стационарных разрядов.

Законы подобия соблюдаются не всегда, а только в тех случаях, когда в разряде имеется определенный набор элементарных процессов, которые называются разрешенными. Процессы, при которых нарушаются законы подобия, называют запрещенными. Невыполнение законов подобия само по себе говорит о том, что в разряде важную роль играют какие-то запрещенные процессы.

В полностью подобных разрядах скорость образования заряженных частиц в объеме промежутка dn/dt выражается через постоянную a следующим образом:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_1 = a^3 \left(\frac{dn}{dt}\right)_2 \quad (1.64)$$

Следовательно, для того чтобы объемный элементарный процесс был разрешенным, необходимо выполнение соотношения (1.64). Покажем на

следующих ниже примерах, для каких процессов это соотношение выполняется, а для каких не выполняется, т.е. приведем примеры разрешенных и запрещенных процессов.

Ионизация при однократных столкновениях. При одинаковых энергиях электронов скорость ионизации dn/dt пропорциональна концентрации электронов n и концентрации нейтральных частиц n_0 :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_1 = cn_1n_{01} = c \frac{n_2}{a^2} \frac{n_{02}}{a} = a^3 \left(\frac{dn}{dt}\right)_2 \quad (1.65)$$

Следовательно, рассматриваемый процесс является разрешенным.

Прилипание и отрыв электронов. Скорость прилипания, так же как и скорость ионизации при однократных столкновениях, пропорциональна концентрации электроотрицательных частиц и концентрации электронов.

Следовательно, процесс прилипания является разрешенным. Если отрыв происходит при соударении отрицательного иона с молекулой, то и этот процесс является разрешенным.

Дрейф и диффузия. Скорость образования или потерь заряженных частиц в данной точке за счет дрейфового движения определяется через поток как $dn/dt = d(nv)/dx$, где v — скорость дрейфа. Отсюда получаем $(dn/dt)_j = a^{-3}(dn/dt)_2$, т.е. дрейф электронов разрешен. Из уравнения диффузии $dn/dt = -D(d^2n/dx^2) \sim \lambda v_1(d^2n/dx^2)$, где D — коэффициент диффузии, пропорциональный длине свободного пробега λ и хаотической скорости электронов v_1 , также легко получить, что процесс диффузии является разрешенным.

Вторичные процессы на электродах. Кроме процессов в объеме промежутка при протекании разрядного тока важное значение имеют вторичные процессы на электродах. Исходя из вторичных процессов плотность тока электронов в результате должны соотноситься как $1/a^2$. Поэтому к числу разрешенных вторичных процессов относятся вторичная электронная эмиссия за счет бомбардировки ионами и атомами, а также фотоэмиссия с катода.

Перезарядка. При перезарядке быстрые ионы, сталкиваясь с нейтральными молекулами, обмениваются зарядами, не отдавая при этом своей кинетической

энергии. Такое столкновение приводит к появлению медленного иона и быстрой нейтральной молекулы. Скорость образования таких молекул пропорциональна концентрации ионов и молекул газа, т.е. n_+n_- , и, следовательно, преобразуется с помощью коэффициента $1/a^3$. Таким образом, этот процесс является разрешенным.

Рекомбинация. Рекомбинация между положительными и отрицательными частицами подчиняется закону

$$\frac{dn}{dt} = \beta n_+ n_- \quad (1.66)$$

где β - коэффициент рекомбинации. При больших давлениях газа $\beta \sim 1/p$, поэтому этот коэффициент преобразуется с помощью множителя a , в то время как каждый из сомножителей n_+ и n_- - с помощью коэффициента $1/a^2$, следовательно, dn/dt преобразуется с коэффициентом $1/a^3$, и процесс является разрешенным. При низком давлении газа рекомбинация является запрещенным процессом, так как $\beta \sim p^{1/2}$ или $\beta = \text{const}$.

Эффект Пеннинга. Если возбужденная молекула одного газа сталкивается с нейтральной молекулой другого и ионизует ее, то такой процесс является разрешенным. Этот процесс, который может происходить, если потенциал возбуждения одного газа превышает потенциал ионизации другого, представляет собой один из типов ступенчатой ионизации. Разрешенным процессом является также вторичная эмиссия с электродов под действием ионов, электронов, нерезонансных фотонов, метастабильных атомов, а также быстрых нейтральных частиц.

К запрещенным процессам относятся все типы ступенчатых ионизаций, соударения второго рода, кроме эффекта Пеннинга, фотоионизация газа, перезарядка типа быстрый нейтрал - ион, все виды рекомбинаций, термическая ионизация газа, фотоэффект, создаваемый диффундирующими резонансными фотонами, термо- и автоэлектронная эмиссии, а также десорбция заряженных или нейтральных частиц.

Необходимо весьма осторожно пользоваться законами подобия. При удовлетворении этих законов можно считать, что все запрещенные процессы исключены. Однако нельзя предполагать, что запрещенные процессы обязательно присутствуют, если эти законы не выполняются. Иногда в случае, когда разряд вначале подчиняется законам подобия, а затем отклоняется от них при изменении какого-либо параметра, например тока, трудно понять, чем это обусловлено - появлением запрещенных процессов или изменением температуры газа.

Необходимо сказать о понятиях разряд и пробой. В литературе эти слова иногда считают синонимами, хотя это не так. Разряд включает в себя три стадии — пробой, искру и дугу.

Глава 2 Методики эксперимента

2.1 Методики исследований

Морфология полученных наноматериалов изучалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F и просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Исследования проведены в лаборатории электронной микроскопии Центра коллективного пользования Сибирского федерального университета.

Образец для электронно-микроскопических исследований приготовлен следующим образом – порошок поместили в изопропиловый спирт, 2 мин. диспергировали в ультразвуковой ванне, затем каплю раствора капнули на углеродную пленку-подложку, находящуюся на электронно-микроскопической поддерживающей сеточке. Толщина углеродной пленки-подложки составляет 10–15 нм.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении.

Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов $30\text{--}120^\circ$ по 2Θ шагом $0,04^\circ$. Микроструктурные характеристики и параметры элементарной ячейки определялись с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда [76]. Использовался комплекс программ, основанный на модифицированной и исправленной версии программы для уточнения структур по методу Ритвельда DBWS-9006PC [77]. При моделировании профиля рентгенограммы использовалась функция TCH-pseudo-Voigt [78], которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Приборная часть уширения пиков

учитывалась только для Гауссовой компоненты функции TCH-pseudo-Voigt в виде:

$$H_G = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W)^{1/2} \quad (2.1)$$

где H_G – ширина Гауссовой компоненты, θ – угол дифракции, а U , V и W – варьируемые параметры. Для определения приборного уширения параметры U , V и W были уточнены по рентгенограмме крупнокристаллического образца корунда. Уширение пиков за счет размера кристаллитов и микронапряжений учитывалось для Лоренцевой компоненты функции TCH-pseudo-Voigt в виде:

$$H_L = Y/\cos \theta + X \operatorname{tg} \theta \quad (2.2)$$

где H_L – ширина Лоренцевой компоненты, а Y и X – варьируемые параметры, определяющие уширение за счет размера кристаллитов и микронапряжений соответственно.

К числу физических методов исследования, на основе которых можно получить сведения о распределениях $G(A)$ и $G_v(A)$ таких порошков, относятся электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ, основанный на вычислении коэффициентов Фурье профиля дифракционной линии и последующем двойном численном дифференцировании. Трудоемкость указанных методов и неоднозначность данных по распределению частиц при их сопоставлении обуславливают актуальность разработки новых методик рентгеновского анализа наноматериалов. Методика основана на предположении о сферической форме частиц и незначительном влиянии микроискажений на уширении рентгеновских дифракционных линий в наноматериалах [79].

Объемное распределение сферических частиц, отождествляемых с областями когерентного рассеяния рентгеновских лучей [80], можно представить, согласно [81], в виде

$$G_v(A) = -\frac{1}{3} A^3 \frac{d}{dA} \left[\frac{\frac{d^2 V(A)}{dA^2}}{A} \right] \quad (2.3)$$

где A — диаметр частиц; $V(A)$ — трансформанта Фурье рентгеновского профиля интенсивности $f(S)$, обусловленного малым размером частиц, причем $\int_0^\infty G(A)dA = f(0) - V(0) = 1$. Профиль $f(S)$ связан с $V(A)$ соотношением [82]

$$V(A) = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} f(S) \cos(2\pi AS) dS \quad (2.4)$$

где β — интегральная ширина профиля $f(S) = \frac{\cos \theta_0}{\lambda} (2\theta - 2\theta_0)$, θ_0 — угол Вульфа-Брегга, соответствующий максимуму профиля $f(S)$. Объемное к числовое распределения связаны между собой зависимостью $G_V(A) = A^3 G(A)/A^3$

Непосредственное использование формулы (2.4) в методе Фурье-анализа, оперирующим $V(A)$ в дискретном виде, затруднительно в связи с неустойчивостью операции численного дифференцирования. Лишь при помощи специальных численных методов — кубических сплайнов можно получить надежное решение. Это затруднение в отношении полидисперсных УДП с одномодальными законами распределений можно обойти путем описания профиля $f(S)$ функцией Фойгта $\Phi(S)$. В нормированном виде ее можно представить как свертку распределений Коши $K(S)$ и Гаусса $\Gamma(S)$:

$$\Phi(S) = \frac{\beta}{\beta_K \beta_\Gamma} [K(S)\Gamma(S)] \quad (2.5)$$

где β , β_K , β_Γ — интегральные значения ширины профилей $\Phi(S)$, $K(S)$, $\Gamma(S)$. С точностью до 1 % связь между указанными величинами описывается соотношением [83]

$$\beta = \frac{2}{3}\beta_K + \left(\frac{1}{9}\beta_K^2 + \beta_\Gamma^2\right)^{1/2} \quad (2.6)$$

С учетом выражений (2.3)-(2.7) объемное распределение окончательно можно представить как

$$G_V(A) = \frac{2}{3A} [4y^3 + 2y^2 - \pi A^2 \beta_\Gamma^2 (1 + 6y)] e^{(-2y + \pi A^2 \beta_\Gamma^2)} \quad (2.7)$$

где $y = A\beta_K + \pi A^2 \beta_\Gamma^2$. Из полученного распределения следует, что его ширина (размах) определяется вкладами β_K и β_Γ в общее уширение β . В частности, большему вкладу β_K соответствует больший размах распределения. В предельном

случае при $\beta_{\Gamma} = 0$, что соответствует вырождению профиля Фойгта в профиль Коши, действительно распределение

$$G_V(A) = \frac{4}{3} A \beta^2 (1 + 2A\beta) e^{(-2A\beta)}, \quad (2.8)$$

описывающее наибольшую степень полидисперсности частиц.

Необходимые для практического построения распределения (6) составляющие физического уширения β_K и β_{Γ} можно рассчитать на основе экспериментальных данных об уширении профилей от исследуемых образцов B и эталонов b , описываемых функцией Фойгта:

$$\beta_K = B_K - b_K, \beta_{\Gamma}^2 = \beta_K^2 = B_K^2 - b_K^2, \beta_{\Gamma}^2 = B_{\Gamma}^2 - b_{\Gamma}^2 \quad (2.9)$$

Величины B_K и B_{Γ} определяются путем измерений интегральной ширины B и ширины на полувысоте $B_{0,5}$ профиля от исследуемого образца. Для этой цели следует использовать уравнения Лангфорда, обеспечивающие точность определения до 1 %:

$$\frac{B_K}{B} = 2,0207 - 0,4807 \left(\frac{B_{0,5}}{B} \right) - 1,7756 \left(\frac{B_{0,5}}{B} \right)^2 \quad (2.10)$$

$$\frac{B_{\Gamma}}{B} = 0,6420 + 1,4887 \left(\frac{B_{0,5}}{B} - \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} - 2,20439 \left(\frac{B_{0,5}}{B} \right) + 1,8706 \left(\frac{B_{0,5}}{B} \right)^2 \quad (2.11)$$

Аналогично определяются величины b_K и b_{Γ} . Полное физическое уширение β при известных β_K и β_{Γ} можно рассчитать с помощью соотношения (2.11), что дает возможность определить средний объемный диаметр $A = 4.(3\beta)$. Распределение $G(A)$ после расчета функции $G_V(A)$ находится с учетом зависимости (2.8).

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре [84] со следующими характеристиками:

Установка предназначена для прецизионных измерений магнитных ($M(T)$, $M(H)$), и магнитотранспортных характеристик ($R(T)$, $R(H)$ ВАХ) различных материалов с использованием автоматизированного измерительного комплекса.

Для регистрации намагниченности применялся метод дифференциальной холловской магнитометрии, который заключается в использовании двух

полупроводниковых преобразователей Холла (ПХ), включенных встречно относительно холловских потенциальных выводов. Первый ПХ находился вдали от образца и измерял внешнее магнитное поле H , а второй располагался на поверхности образца и измерял магнитную индукцию. В результате аппаратного вычитания холловского потенциала первого ПХ из значения потенциала второго ПХ, возникал суммарный сигнал, соответствующий намагниченности $M(H)$. По формуле Бина $J_c(H) = 30 \Delta M(H) / d$, учитывающей размагничивающий фактор и зависимость критического тока от магнитного поля, где ΔM – ширина петли гистерезиса намагниченности, d – средний размер кристаллитов. Использовалось значение $d \sim 6$ мкм по результатам электронной микроскопии. Расчет силы пиннинга проводился с помощью уравнения [85]. $F_p(B) = J_c(B)B$

Удельная поверхность измерялась методом БЭТ.

Теплофизические свойства НП исследовались на дериватографе Q-1500Д. Масса навески составила 100 мг.

Анализ элементного состава проводился при помощи рентгеновского энергодисперсионного спектрометра ARL Quant'X.

Анализы ИК- спектров были проведены в ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700», с разрешением до $0,09 \text{ см}^{-1}$ в спектральном диапазоне $25000 - 20 \text{ см}^{-1}$. Образцы в виде гранул были получены с использованием 100 мг сухого КВг и 2 мг нанопорошка.

2.2 Плазмохимический реактор для синтеза наноразмерных материалов

При синтезе НП длительность импульса дугового разряда должна с одной стороны, быть меньше времени образования на мишени сплошной жидкой ванны,

а с другой стороны, обеспечивать введение энергии достаточной для испарения материала (в том числе тугоплавкого) и создания достаточно низкой плотности паров для исключения объединения получаемых частиц. При использовании импульсных дуговых разрядов, энергии ионов, в которых обычно не более 10 эВ, а характерное значение тока в импульсе не превышает 3 кА, указанные условия по энергии пучка ионов достигаются, если длительность пучка ограничена пределами от 20 до 300 мкс. При этом плотность тока на катоде должна бы не менее 10^8 А/см² для испарения большей части материала в режиме абляции. При этом полностью исключить создание жидкой ванны на мишени а, следовательно, и выброса капель из мишени, невозможно исходя из физики поглощения энергии электронного пучка материалом, носящего нелинейный характер.

Расширение в газ низкого давления позволяет получить высокие скорости расширения, обеспечивающие быстрое снижение концентрации паров и получение частиц малых размеров. При этом наличие газа позволяет осуществлять достаточно быстрое охлаждение - закалку частиц порошка за счет, не только радиационного как в вакууме, но и молекулярного механизма теплообмена. Нижнее значение давления газа может быть оценено исходя из критерия существенности доли потерь тепла частицами наноразмеров за счет молекулярного теплообмена и увеличения. Оценки показывают, что это давление должно быть не менее 10 Па. Верхнее значение давления газа может быть оценено исходя из критерия устойчивости импульсного дугового разряда и возможности магнитной стабилизации его на поверхности катода. Оценки показывают, что это давление не должно быть более 180 Па.

С учётом выше сказанного был создан плазмохимический реактор для синтеза наноматериалов, с использованием дугового испарителя.

Плазмохимический реактор состоит (рисунок 2.1) из вакуумной камеры 1, в которой на боковой стенке установлен специально разработанный импульсный дуговой испаритель металла 2.

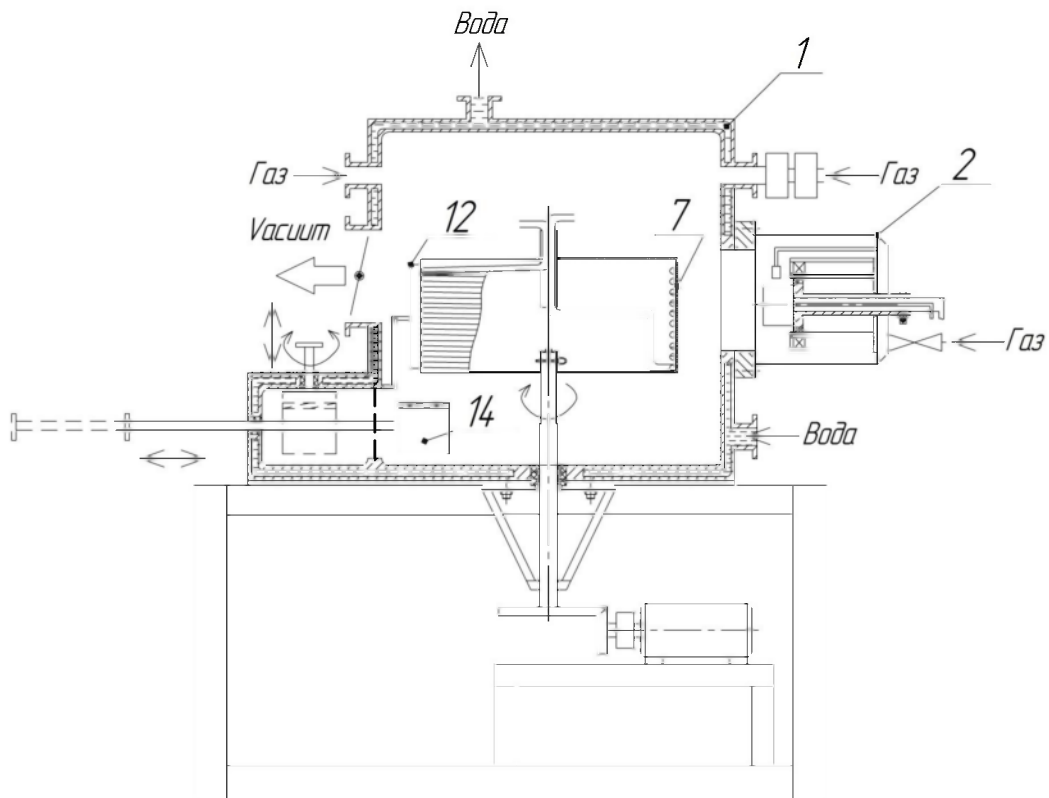


Рисунок 2.1 – Плазмохимический реактор для получения нанопорошков в плазме дугового разряда низкого давления

Дуговой испаритель 2 (рисунок 2.2)

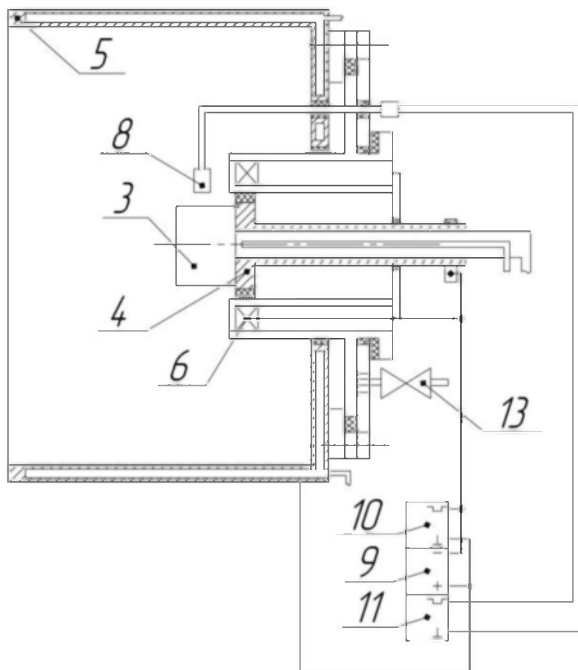


Рисунок 2.2 – Дуговой испаритель с водоохлаждаемым катодом.

состоит из цилиндрического охлаждаемого расходуемого катода 3 с пристыкованным к нему тоководом 4 для подачи электропитания и охлаждающей жидкости, коаксиального охлаждаемого анода 5, прикрепленного к катоду 3 с помощью фторопластового изолятора, системы подмагничивания 6, установленной внутри анода 5, анода 7, совмещенного с цилиндрической охлаждаемой поверхностью конденсации, установленной с возможностью вращения, поджигающего электрода 8.

Электропитание дежурной дуги осуществляется при помощи системы питания 9, «минус» питания которой подключен через систему подмагничивания 6 к токоподводу 4, а «плюс» питания – к коаксиальному аноду 5. Электропитание импульсной сильноточной дуги осуществляется при помощи системы питания 10, «общий» провод которой подключен к аноду 7, а отрицательные импульсы подаются через систему подмагничивания 6 на токоподвод 4. Электропитание поджигающего электрода 8 осуществляется при помощи системы питания 11, подключенной к токоподводу поджигающего электрода. У поверхности конденсации установлен механизм съема 12 образующегося порошка. Для сбора порошка в нижней части вакуумной камеры установлен бункер 14. В верхней части вакуумной камеры 1 установлена система подачи реакционного газа 13.

Плазмохимический реактор работает следующим образом. После достижения в вакуумной камере 1 давления $1,33 \times 10^{-3}$ Па при помощи системы подачи реакционного газа 13 устанавливается давление 70 Па. Включаются системы питания 9, 10 и 11. На поджигающий электрод 8 при помощи системы питания 11 подается высоковольтный импульс с амплитудой 25 кВ. В результате пробоя пространство между катодом 3 и анодом 5 оказывается ионизованным, что облегчает зажигание дежурной дуги. Дежурный дуговой разряд между катодом 3 и анодом 5 с током 20 А поддерживается при помощи системы питания 9. Величина тока выбрана минимально необходимой для поддержания устойчивого дугового разряда. В результате загорания дежурной дуги пространство между катодом 3 и анодом 7 оказывается ионизованным, что облегчает зажигание

импульсной сильнотоочной дуги. Импульсный дуговой разряд с частотой 100 Гц, длительностью импульса 250 мкс и амплитудой тока в импульсе 2,3 кА поддерживается при помощи системы питания 10. Система подмагничивания 6 включена в токовую цепь катода 3 и служит для стабилизации работы дугового испарителя. В процессе испарения материала катода в дуговом разряде паровой поток поступает на вращающуюся охлаждаемую поверхность конденсации 7, осаждается на ней и в виде порошка снимается устройством 12. Полученный порошок собирается в бункере 14. Плазмохимический реактор позволяет получать порошки, как чистых металлов, так и химические соединения металла с кислородом, азотом, углеродом и кремнием для чего предусмотрена система 13 подачи реакционного газа.

Блок питания дугового испарителя аналогичен блоку питания, описанному в [86] и более подробно представлен на рисунке 2.3. Блок питания состоит из инверторного сварочного выпрямителя, блока импульсного токов, блока питания поджигающего электрода и блока питания соленоида. Инверторный сварочный выпрямитель состоит из импульсного генератора, трансформатора, выпрямителя и катушки индуктивности. Блок питания постоянного тока позволяет плавно регулировать ток дугового разряда от 20 до 500 А. Блок питания импульсного тока состоит из автотрансформатора А1, диода D1, четырех конденсаторов С1–С4, емкостью по 100 мкф, подключенных параллельно через катушки индуктивности L1–L4, тиристора Т1, устройства синхронизации и запуска тиристора. Блок питания импульсного дугового разряда позволяет формировать импульсы тока амплитудой от 500 А до 3 кА и длительностью 300 мкс. Блок питания поджигающего электрода состоит из трансформатора гальванической развязки Tr1, диода D2, конденсатора С5, катушки индуктивности L6, тиристора Т2, устройства синхронизации и запуска тиристора, повышающего трансформатора Tr2. Блок питания поджигающего электрода формирует высоковольтные импульсы напряжения амплитудой до 10 кВ и длительностью до 50 мкс. Блок питания соленоида состоит из автотрансформатора А2,

понижающего трансформатора Тр3, диода D3. Блок питания соленоида позволяет плавно регулировать ток соленоида от 0 до 100 А.

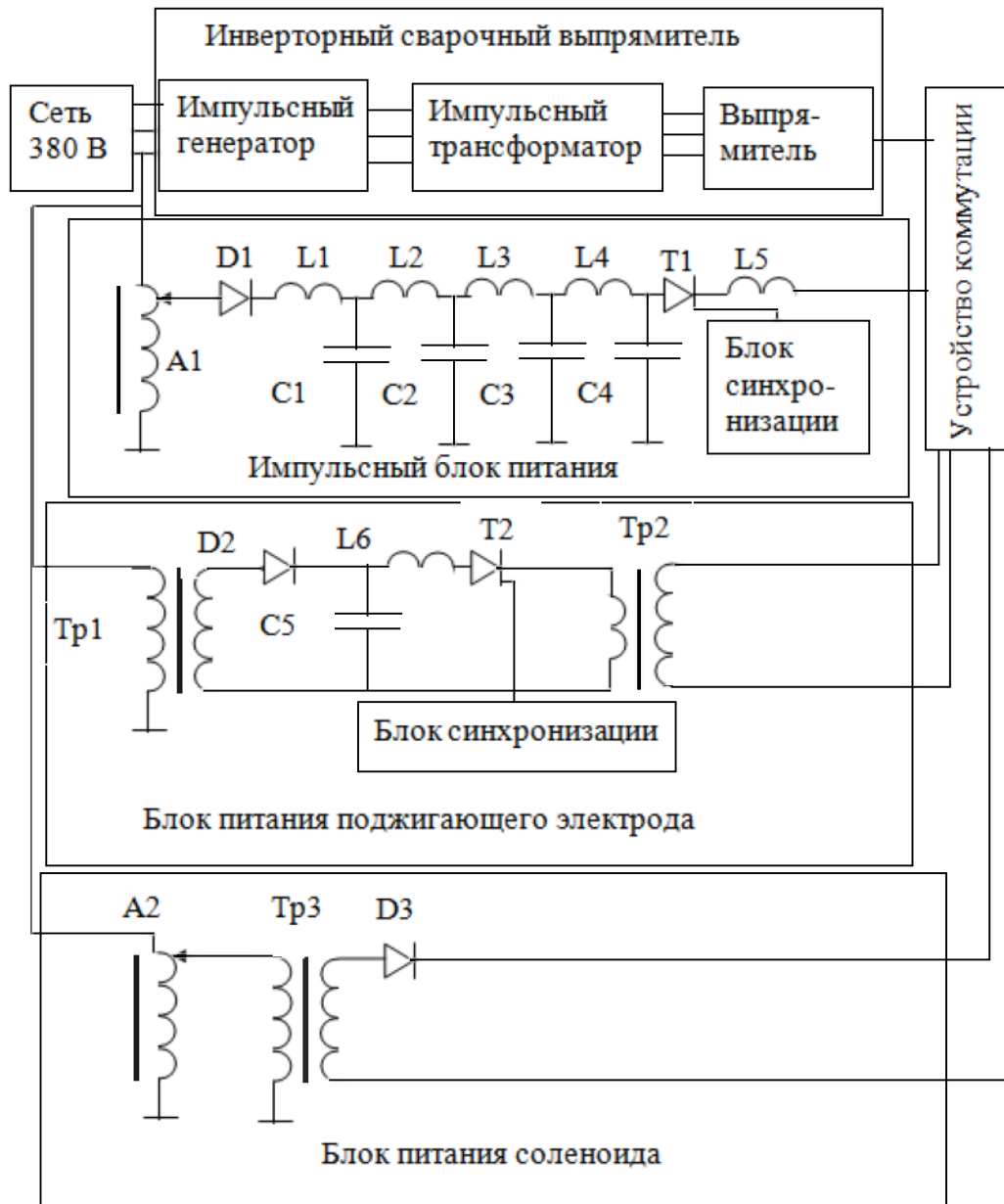


Рисунок 2.3 – Источник питания плазмохимического реактора

В таблице 2.1 приведены основные характеристики плазмохимического реактора.

Таблица 2.1

Основные характеристики плазмохимического реактора

Наименование основных параметров и характеристик	Норма параметров и характеристик
1. Количество испарителей, шт.	1
2. Предельно допустимая температура катода, К	1100
3. Предельная допустимая температура устройства конденсации и съема порошка, К	300
4. Предельно допустимое количество примесей материала катода, %	0,01
5. Номинальный ток высоковольтного источника питания дугового испарителя, кА	2,3
6. Диапазон плавного регулирования величины напряжения высоковольтного источника питания дугового испарителя, кВ	1,5-3
7. Ток стационарного разряда, А	20-500
8. Частота импульсного дугового разряда, Гц	100
9. Длительность импульса, мкс	250
10. Амплитуда поджигающего высоковольтного импульса, кВ	25
11. Рабочее давление в камере, Па	10-200
12. Количество устройств для подачи газа	2
13. Рабочий ток устройства подмагничивания, А	0-100
14. Время пассивации полученного нанопорошка, сут.	1
15. Потребляемая мощность, кВт	20

Блок питания работает следующим образом. Включается блок питания соленоида, постоянного и импульсного тока и устанавливается требуемая напряженность магнитного поля на поверхности катода, требуемый ток дугового

разряда. Включается блок питания поджигающего электрода и возбуждается дуговой разряд. Для исследования влияния температуры катода на свойства получаемого порошка, дуговой разряд возбуждается на теплоизолированном катоде.

2.3 Технологическая оснастка для получения нанокпозиционных материалов

В последнее все больший интерес представляют материалы на основе материалов с небольшими добавками нанопорошков называемые нанокпозиционными материалами (НКМ) [87]. Под этим термином подразумевают гетерофазные системы, состоящие из двух или более компонентов, один компонент из которых является матрицей, а другой определенным образом распределен в этой матрице, причем отделен от нее границей раздела. Поэтому каждый компонент в нанокпозиционном материале сохраняет индивидуальные свойства и отличается от обычного раствора. При этом каждый компонент композита занимает свой объем и находится в виде отдельной фазы, но при этом свойства всего композита существенно изменяются.

Во многих случаях НКМ создают с целью расширения свойств доступных материалов: повышение прочности, модуля (жесткости), теплостойкости, ударной прочности, химической стойкости, улучшения стабильности изделий, перерабатываемости и т. д.

Одной из основных проблем, с которыми приходится сталкиваться разработчикам НКМ, является способ введения нанопорошков в основную

матрицу. Как и в случае с синтезом нанопорошков способы введения нанопорошков делятся на химические и физические методы.

Одним из наиболее перспективных и современных методов создания НКМ является воздействие плазмы низкого давления, которое позволяет одновременно вводить нанопорошок в матрицу и изменять свойства поверхностей этих материалов в широких пределах. Причем в процессе вакуумно-плазменной модификации изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала, причем только очень тонкий (1-1000 нм) приповерхностный слой, физико-химические, механические и электрофизические свойства модифицируемого материала при этом не изменяются. Кроме того, в отличие от химической модификации отпадает необходимость использования агрессивных реагентов, таких как щелочноземельные металлы и их соединения, гидроксиды, кислоты и т. п.

Модификация поверхности порошковых материалов приводит к существенной очистке поверхности от различного рода загрязнений и улучшению гидрофильных свойств поверхности обрабатываемых материалов, что приводит к высоким адгезионным свойствам поверхности модифицированных материалов. Соединения различной химической природы и состава, образующиеся в результате плазмохимического синтеза и оседающие на поверхности образуют тонкие пленки нанометрового размера, изменяют поверхностные свойства исходных материалов в широких пределах. В зависимости от температуры плазмы, состава газовой среды, структуры и физико-химических свойств обрабатываемого материала, возможно протекание целого ряда процессов в поверхностном слое: травление поверхности при высоких температурах плазмы (более 600 эВ), приводящее к разрушению поверхности и уносу продуктов деструкции; имплантацию ионов плазмы в поверхность при очень высоких температурах плазмы (более 3 кэВ), приводящую к аморфизации поверхности и образованию целого ряда дефектов и соединений в тонком приповерхностном

слое; образование целого ряда химических соединений в приповерхностном слое благодаря плазменно-стимулированной диффузии.

Технология введения нанодисперсных модификаторов с порошковые материалы существенным образом зависит от структуры модификатора, а также от природы и состояния самого материала. Нанодисперсные наполнители, как правило, вводят в порошок путем смешения в смесителях различного типа. К сожалению, практически невозможно ввести равномерно наполнитель в матрицу в «сухом» виде, особенно, когда количество нанодисперсного наполнителя менее 2-3% [88]. Физика процесса «сухого» смешивания включает многочисленные противодействующие составляющие, которые не могут привести к хорошему распределению малых частиц в матрице. При смешивании порошков и нанодисперсного наполнителя возникает проблема их агрегации (коагуляции, слипания, комкования). Агрегация происходит из-за большого коэффициента трения, а также повышения адгезионной способности нанопорошков, что при чрезвычайно малой массе и большой поверхности нанодисперсных частиц приводит к затруднению смешивания их относительно друг друга. Скольжение частиц переходит в качение, они коагулируют друг с другом, образуют шарики, диаметр которых может достигать до нескольких миллиметров и более. Особенно интенсивно этот процесс развивается в устройствах перемешивания, где частицы порошка перемещаются вдоль поверхностей содержащего их сосуда: различного типа вибрирующих чаш с наклонными стенками, вращающихся барабанов, бункеров или поддонов, по которым должен сыпаться порошок. Не являются исключением и чисто вибрационные смесители, создающие псевдокипящий слой порошка. Частицы порошка в этих устройствах под воздействием различных случайных факторов - соударений между собой, неровностей дна и стенок сосуда и т.д. приобретают ускорение не только в вертикальном направлении, но и во всех других, и их перемещение происходит по «Броуновскому» типу - во всех направлениях, приводит к их агрегации. Такого типа перемешивающие

устройства «сухого» смешивания не подходят для получения качественной смеси композита.

В связи с этим зачастую приходится применять «мокрый» процесс смешивания. После введения частиц в порошок путем получения взвесей или растворения в органических растворителях с последующим их удалением методом выпарки, удается получить достаточно равномерное распределение мелких частиц в матрице. Но при этом снижается поверхностная энергия частиц, что является одним из самых главных факторов активации поверхности частиц. Эффективность влияния наночастиц на характеристики композита после этого несколько уменьшается.

Для получения равномерного распределения нанодисперсного наполнителя в порошке было разработано устройство (рисунки 2.4, 2.5), позволяющее синтезировать нанодисперсные частицы и одновременно модифицировать порошковый материал за один технологический процесс.

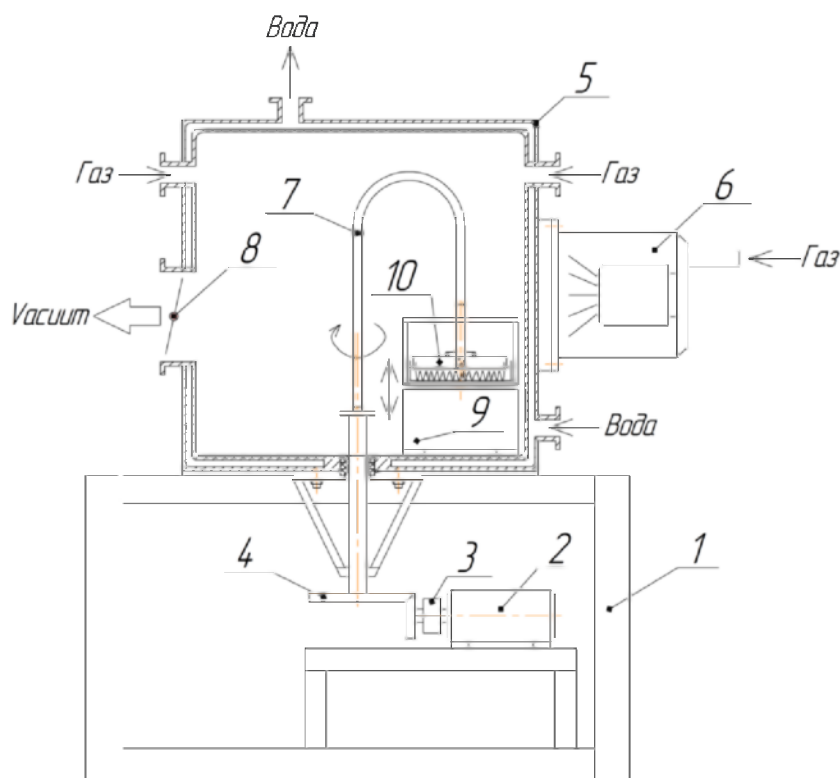


Рисунок 2.4. Модернизированная установка для модифицирования порошковых материалов.

Устройство смонтировано на базе плазмохимического реактора и состоит из вакуумной камеры 5, установленной на основании 1 и снабженной системой откачки 8, обеспечивающей создание в камере необходимого рабочего давления. Регулирование давления выполняется с помощью автоматического регулятора напуска рабочего газа (гелий, азот или кислород, а также смесь газов). В зависимости от поставленной задачи в качестве нанодисперсного наполнителя можно использовать частицы чистых металлов или их оксиды и нитриды. На боковой стенке вакуумной камеры установлен импульсный дуговой испаритель металла 6. Импульсный дуговой испаритель [89] состоит из цилиндрического охлаждаемого расходуемого катода с пристыкованным к нему токоподводом для подачи электропитания и охлаждающей жидкости, коаксиального охлаждаемого анода, прикрепленного к катоду с помощью фторопластового изолятора, системы подмагничивания, установленной внутри анода, фланца, прикрепленного к стенке камеры и к аноду при помощи фторопластовых изоляторов, анода, совмещенного с цилиндрической охлаждаемой поверхностью конденсации, установленной с возможностью вращения вокруг катода, поджигающего электрода, с пристыкованным к нему токоподводом.

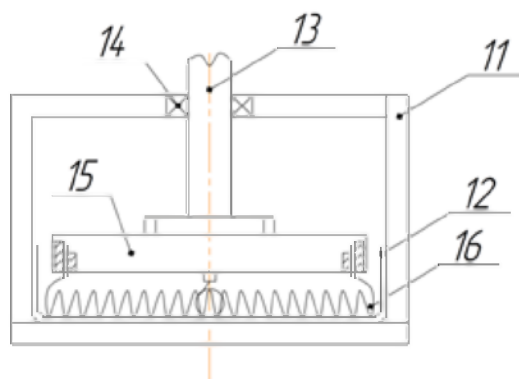


Рисунок 2.5 Устройство для смешивания порошковых материалов и нанодисперсных частиц.

Электропитание дежурной дуги осуществляется при помощи системы питания, «минус» питания которой подключен через систему подмагничивания к токоподводу, а «плюс» питания - к коаксиальному аноду. Электропитание импульсной сильноточной дуги осуществляется при помощи системы питания, «общий» провод которой подключен к аноду, а отрицательные импульсы подаются через систему подмагничивания на токоподвод.

Под испарителем установлен вибрационный стенд 9, обеспечивающий амплитуду колебаний 0,24...4 мм и частоту 12...25 Гц. На вибрационный стенд устанавливается емкость для смешивания (модифицирования) 10, выполненная в виде чаши с плоским дном и вертикальными стенками, в которой размещается порошковый материал. Кронштейн 11 (рисунок 2.5) неподвижно закреплен с емкостью для смешиваемого материала. В центре кронштейна установлен подшипник 14, в который вставлен вал 13, передающий крутящий момент на рамку 15 через гибкий привод 7 от механизма вращения. Механизм вращения имеет электромеханический привод, состоящий из электродвигателя постоянного тока 2 и редуктора 4, соединенных муфтой 3. Электродвигатель позволяет изменять число оборотов и направление вращения.

Для эффективного смешивания на рамке 15 закреплены две пружины 16 под углом 90° друг к другу, навитые в противоположных направлениях и погруженные в порошок параллельно дну емкости. Рамка может быть установлена на валу с возможностью перемещения по вертикали. Пружины 16 изготовлены из тонкой нержавеющей немагнитной проволоки марки 12Х18Н10Т с пружинными свойствами диаметром от 0,5 до 1,2 мм, диаметр витков пружин от 5 до 15 мм (в зависимости от количества смешиваемого материала). Пружины устанавливаются относительно емкости так, чтобы они при вибрации емкости вдоль вертикальной оси периодически, с частотой вибрации, касались дна емкости.

Устройство работает следующим образом: поток частиц-модификаторов от импульсного дугового испарителя 6 поступает к модифицируемому материалу в емкости 10. За счет вибрации емкости порошок перемешивается. Частота

вибраций может быть от 12 до 25 Гц, амплитуда от 0,2 до 4 мм (в зависимости от объема модифицируемого материала). Плоское дно и вертикальные стенки емкости сводят к минимуму «катящиеся» перемещение частиц модифицируемого материала. Вращательное движение рамки 15 вокруг ее вертикальной оси приводит к перемешиванию модифицируемого материала. При этом весь находящийся в емкости модифицируемый материал, подвергаемый динамическому воздействию вибрации, периодически проходит через проволочные витки пружин, при столкновении с которыми разрушаются образовавшиеся в промежутках между этими столкновениями агломераты частиц порошка. Скорость вращения чаши может быть порядка до 60 об/мин, при этом можно менять направление вращения рамки с пружинами. Разрушение агломератов происходит также за счет вертикальных перемещений пружин относительно емкости при ее вибрации. Кроме того, вращение рамки с пружинами приводит к дополнительному перемешиванию порошкового материала, как в вертикальном направлении, так и в горизонтальном, перемещая порошок за счет винтовой формы витков пружин либо от периферии к центру, либо в противоположных направлениях, в зависимости от направления навивки каждой пружины. При этом за счет противоположных направлений навивки горизонтальные перемещения порошка взаимно компенсируются. Изменение направления вращения рамки с пружинами в процессе модификации нанодисперсными частицами порошкового материала повышает эффективность разрушения агломератов модифицируемого порошка.

Разработанное устройство позволяет модифицировать нанодисперсными частицами порошковые (а также другие, как металлические, так и неметаллические) материалы с размерами частиц от сотен микрон до 50 нм.

В данной главе использованы материалы опубликованных статей автора с соавторами (работы по теме диссертации)

Глава 3 Экспериментальное исследование влияния технологических параметров в плазмохимическом реакторе на синтез нанопорошков.

Введение

Одним из основных направлений исследований при разработке метода синтеза наночастиц является исследование зависимости среднего размера и морфологии наночастиц от технологических параметров. Необходимо определить и оптимизировать физические переменные, которые определяют зарождение и рост частиц в паровой фазе, чтобы понять процесс синтеза. Эти переменные могут быть связаны с экспериментально контролируруемыми параметрами, такими как температура испарения, общее давление в рабочей камере, тип газа, конвекции, скорости потока и геометрии камеры, производительность процесса [90]. Согласно проведённым предварительно исследованиям свойства порошков, образующихся в плазме дугового разряда низкого давления, зависят в основном от величины давления газовой смеси в плазмохимическом реакторе. Дисперсность получаемых порошков зависит в основном от двух процессов: испарения и ионизации жидкого металла на поверхности катода и конденсации из плазменно-паровой фазы. При достаточно высоком вакууме $\sim 10^{-1}$ Па порошок состоит из двух типов частиц: сферических частиц размером от 0,5 мкм до 3 мкм, на которых высажен высокодисперсный конденсат, и сферических частиц размером от 0,5 мкм до 10 мкм, представляющих собой агломераты более мелких частиц порядка 0,1 мкм. Доля нанодисперсных порошков при этом составляет незначительное количество. Полученные экспериментальные результаты с достаточной очевидностью указывают на качественное отличие порошков, полученных при разных давлениях газовой смеси. Состав генерируемой плазмы в рабочей камере неоднороден. В частности, при испарении с поверхности титанового катода образуется плазменное состояние, содержащее одно-, двух- и

трехкратно заряженные частицы. Помимо заряженных частиц в плазме может присутствовать капельная составляющая, осколки материала катода. Многокомпонентность плазмы создает условия для образования неравновесного конденсата по составу и структуре.

Для зависимости среднечислового диаметра частиц d_{cp} от давления p предложены эмпирические формулы [91]: $d_{cp} = 0,3 \cdot 10^{-6} p^{-3}$, м, при $p < 10$ Па; $d_{cp} = 0,5 \cdot 10^{-6} p^{-0,5}$, м, при $p > 10$ Па. При изменении величины давления в плазмохимическом реакторе вид функции распределения не изменяется, что говорит о преимущественно термическом характере синтеза электродуговых порошков – образование частиц за счет конденсации из паровой фазы.

В данной главе проводилось систематическое экспериментальное исследование процессов синтеза наночастиц в газо-плазменной фазе с целью выявления влияния технологических параметров на дисперсность, кристалличность и морфологию наночастиц, а также наиболее полное изучение явления вакуумной дуги и механизм зарождения и роста кластеров в прикатодной области.

3.2 Исследование влияния давления в плазмохимическом реакторе на дисперсность нанопорошков.

Методики эксперимента

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении.

Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 30–120° по 2Θ шагом 0,06°. Количественный структурно-фазовый анализ дифрактограмм проведен с помощью программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4. Для идентификации рентгеновских спектров использованы базы данных PDF4+. Измерения падения напряжения на разрядном промежутке производились стрелочным прибором.

Экспериментальная установка и ее технологические параметры подробно обсуждаются во второй главе. В качестве катодов были использованы прутки из титанового сплава ВТ1-00, циркониевого сплава Э-100 и медного сплава М1 с диаметром 80 мм и длиной 100 мм, которые были установлены на охлаждаемый водой медный токоввод. Для изучения влияния температуры катод был теплоизолирован. Температура катода измерялась при помощи термопары. Синтез наночастиц изучался при трех температурах катода 300 К, 800 К и 1100 К. Вспомогательный электрод был использован для запуска вспомогательной дуги, что позволило стабилизировать плазменную струю. Камера реактора была 60 см, в диаметре и 60 см в высоту, и была покрыта на обоих концах с двойными стенками фланцев из нержавеющей стали. Камера имеет два порта, один для просмотра столба дуги при испарении металла, а другой для спектроскопического измерения оптического излучение (OES). В качестве плазмообразующего газа использовался аргон, который подавался через испаритель, и создавал в камере базовое давление. Для исследования влияния давления синтез наночастиц проводился при базовом давлении 10, 50, 80, 140 и 200 Па. В качестве реакционного газа использовались кислород, азот, метан. Синтез наночастиц исследовался при скорости потока для кислорода 10 объемн.%, для остальных газов 30 объемн.% от подачи плазмообразующего газа. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Мощность испарителя 10 кВт, постоянный ток дугового разряда в 100 А. Реактор предварительно вакуумируют до базового давления 10^{-3} Па. Продукты реакции собирали в течение 10 минут на полусферическом

коллекторе из нержавеющей стали с водяным охлаждением, расположенный на расстоянии 12 см от катода. Таблица 3.1 описывает рабочие параметры реактора в процессе синтеза.

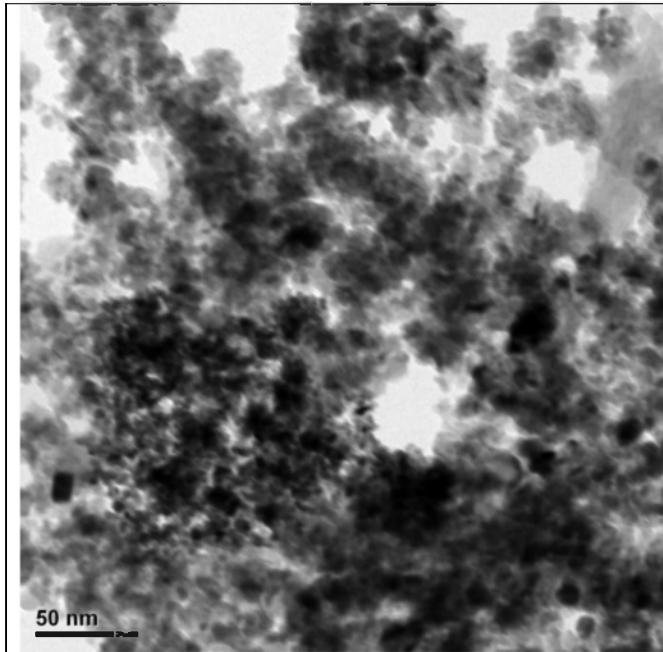
Таблица 3.1.

Рабочие характеристики вакуумного плазмохимического реактора для синтеза TiO_2 .

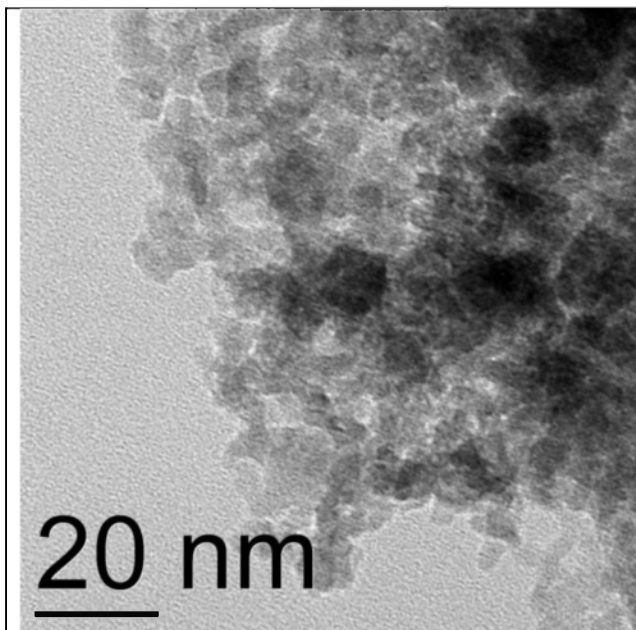
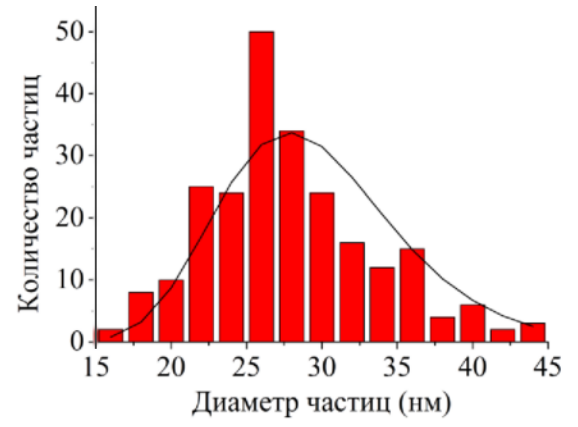
Параметры	Режимы
Остаточное давление в камере	10^{-3} Па
Ток дугового разряда	100 А
Напряжение	70 В
Мощность	10 кВт
Подача охлаждающей воды через:	
а) катод	1 л/мин
б) подложку	1 л/мин
в) стенки камеры	2 л/мин
Подача плазмообразующего газа	10, 50, 80, 140, 200 Па
Подача азота, метана	30 объемн. %
Подача кислорода	10 объемн. %

Результаты и обсуждение.

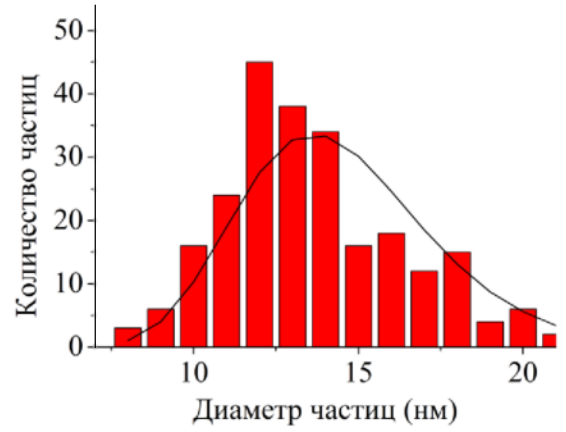
На рисунках 3.1 приведены снимки высокоразрешающей просвечивающей микроскопии, диаграммы распределения частиц и функции плотности распределения по размерам наночастиц оксида титана, полученных при различных давлениях газовой смеси и температуре катода 300 К.



a)



b)



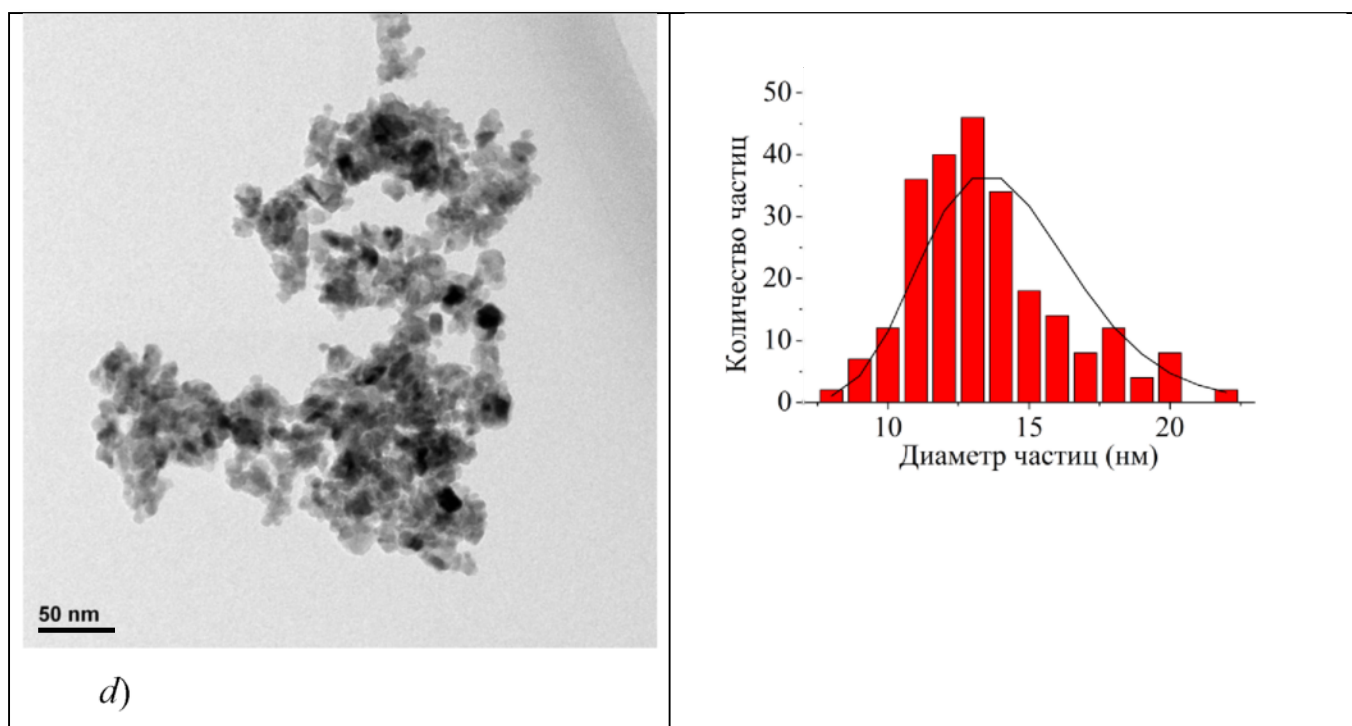
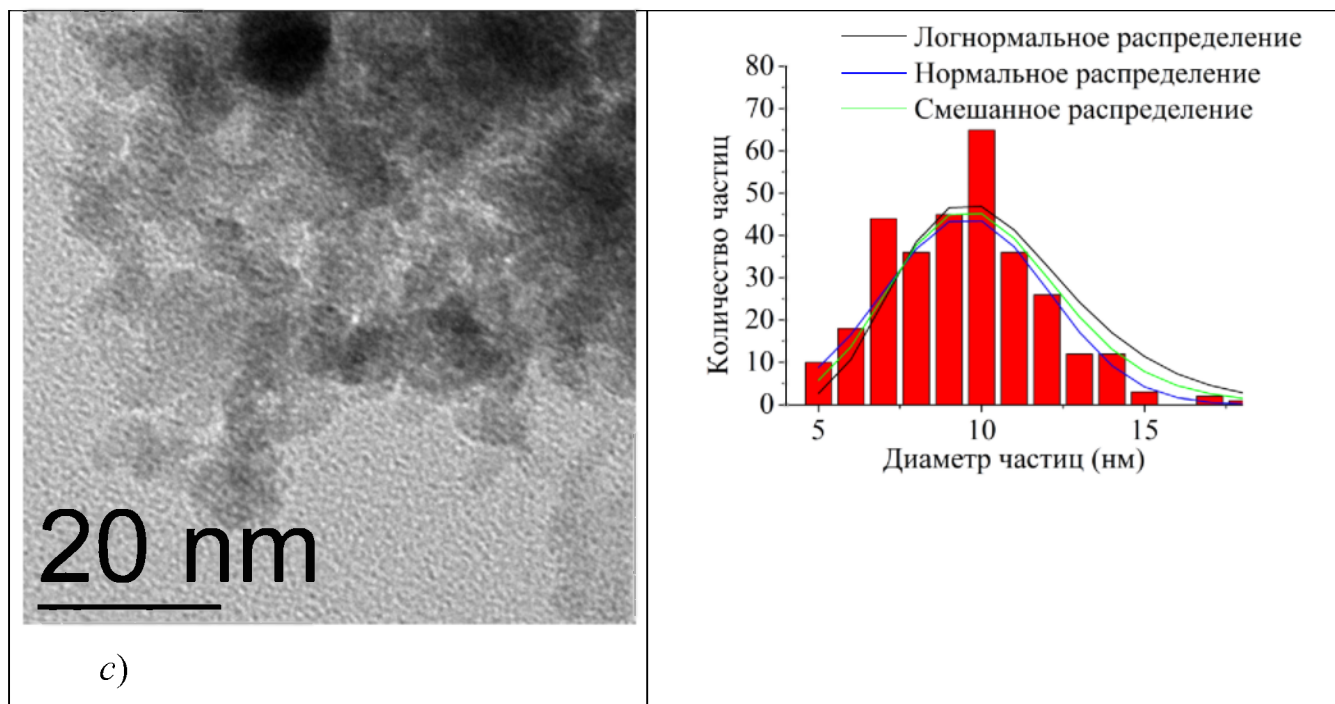


Рисунок 3.1 ТЕМ фотографии, гистограммы и функции плотности вероятности нанодисперсных порошков TiO_2 , полученные при давлении газовой смеси 10 объемн.% O_2 +90%Ar а) 10 Па б) 50 Па в) 80 Па д) 150 Па. Температура катода 300 К.

Как следует из полученных результатов, порошок TiO_2 представляет собой сильно агломерированные частицы сферической формы. Размеры частиц варьируются в диапазоне от 5 до 50 нм. Самые крупные частицы образуются при давлении газовой смеси 10 Па. Во всем диапазоне давлений для частиц характерно смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределение частиц по размерам. В большей степени логнормальное распределение характерно для частиц, полученных при давлении 10 Па, напротив, в большей степени нормальное распределение характерно для частиц, полученных при 80 Па. Это говорит о двух конкурирующих механизмах конденсации частиц из пароплазменной фазы: кластерной и паровой. Приведена смешанная функция плотности распределения, представляющая собой сумму функций плотности логнормального и нормального распределения с подгоночными параметрами. Как видно из рисунка данная функция лучше описывает распределение частиц по размерам. Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам.

Давление газовой смеси, Па	Диапазон частиц, нм	Средний размер частиц, нм	Среднемассовый размер, нм	Среднеквадратичное отклонение	Количество исследованных частиц
10	15-45	27,8	29	1,3	233
50	8-22	13,6	14,2	1,2	237
80	5-19	9,4	10,2	1,18	242
150	8-22	15,5	16	1,3	244

Для нанопорошков характерна высокая поверхностная энергия, которая компенсируется значительным агрегированием порошков, что вызывает существенное уменьшение удельной поверхности. Как известно [92], функция распределения частиц по размерам напрямую связана с процессом формирования наночастиц. Для разных методов получения нанопорошков функция распределения может существенно отличаться. Выделяется три основных механизма образования наночастиц: бездиффузионный, диффузионный и коагуляционный. Первый протекает в основном на границе раздела фаз, а скорость реакции определяется такими механизмами, как гетерогенная химическая реакция, адсорбция, реиспарение и т.д. Размеры наночастиц для этого процесса определяются временем пребывания в зоне синтеза.

Для второго механизма характерен массоперенос атомов различных видов на большие расстояния, и рост наночастиц возможен только при этом процессе. Изменение размеров наночастиц пропорционально скорости диффузии атомов различных видов к поверхности растущих наночастиц. При наличии конвекции скорость наночастиц может быть пропорциональна и скорости конвекции. Размеры наночастиц для этого процесса определяются корнем квадратным времени пребывания в зоне синтеза.

Третий механизм определяется в основном столкновением кластеров и наночастиц различных размеров с последующим слипанием, быстрой рекристаллизацией, коалесценцией. Этот процесс обычно моделируют в виде слияния жидких капель по механизму вязкого течения (жидкоподобная коалесценция). Скорость синтеза наночастиц по такому механизму очень велика и направлена на уменьшение поверхностной энергии. Предполагается, температура плавления наночастиц существенно ниже крупных частиц и на поверхности всегда присутствует жидкоподобная или аморфная пленка.

Поскольку в процессе синтеза наночастиц в плазмохимическом реакторе всегда идут химические процессы, то функция распределения наночастиц по размерам осложняется еще и продуктами этих реакций. При этом усложняется и

морфология частиц, образуются частицы различного химического состава, взаимная диффузия наночастиц в конденсированной фазе, а при достаточно высокой температуре идут несколько процессов одновременно при образовании сильной связи между наночастицами. За короткий промежуток времени коалесценция приводит к образованию сложных частиц неправильной формы, но в более равновесной конфигурации. На наночастицы в процессе синтеза действуют силы поверхностного натяжения, которые ускоряют диффузионные процессы на поверхности. В частности, если наночастицы имеют сильно шероховатую поверхность или неправильную форму, то под действием этих сил частицы стягиваются и скругляются (автокоалесценция). Процесс синтеза с участием коагуляции кластеров и наночастиц происходит в случае низкой температуры процесса или высокого градиента температуры. Видоизменение наночастиц в этом случае не происходит, что является существенным отличием от коалесценции. Таким образом, функция распределения частиц по размерам определяется различными механизмами формирования наночастиц. Так, например, при преобладании послойного роста наночастиц за счет адсорбции атомов и диффузионных процессов при атомном массопереносе на поверхности раздела фаз, опытные данные описываются нормальным распределением[93]:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.1)$$

При этом коагуляционный рост подавлен. При этом нужно иметь в виду, что в реальных условиях такая аппроксимация является сильно приближенной и не может быть чисто гауссовым. Несмотря на это для симметричных гистограмм часто используется нормальное распределение.

Если синтез наночастиц идет по третьему механизму и на всех стадиях роста преобладает процесс коагуляции, то на экспериментальные данные будут иметь длинный «хвост» и достаточное количество частиц больших размеров. Гистограммы аппроксимируются логарифмически – нормальным законом:

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.2)$$

где σ - ее среднее квадратическое отклонение, μ - математическое ожидание случайной величины.

Для практического применения можно использовать комбинацию нормального и логнормального распределения, поскольку при конденсации из плазменно-паровой фазы сначала кластеры растут по первым двум механизмам за счет послойного роста атомов, а затем путем кластерной коагуляции. Как правило, если среднее значение размера частиц меньше 10 нм, то для таких нанопорошков характерно нормальное распределение. Для более крупных частиц происходит все большее отклонение экспериментальных данных от нормального распределения в сторону логарифмически-нормального распределения. Для крупных частиц порядка 30 нм преимущественным является коагуляционный механизм роста наночастиц. Таким образом, можно сделать вывод, что для наночастиц плазмохимического синтеза наиболее вероятным является смешанное распределение частиц по размерам.

На рисунках 3.2-3.4 приведены рентгенограммы нанопорошков химических соединений титана с азотом кислородом и углеродом, полученных при различных давлениях газовой смеси.

Рисунок 3.2 показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц нитрида титана, синтезированных при давлении газовой смеси 30 % N_2 +70% Ar 10, 50, 80, 140 и 200 Па, температуре катода 300°C для значений 2Θ в интервале от 30° до 70°. На всех дифрактограммах ясно видны рефлексы, соответствующие гранецентрированной решетке типа NaCl, пространственная группа $Pm\bar{3}m$ (данные PDF4+), и рефлекс при значении 2Θ 48,671°, соответствующий, по-видимому, плоскости (018) тетрагональной решетке Ti_3N_2 . Анализ интенсивности линий показывает наличие текстуры у порошков, связанную, очевидно, с методом конденсации на охлаждаемую подложку, при котором осаждаемые наночастицы агломерируются в направлении электрического поля

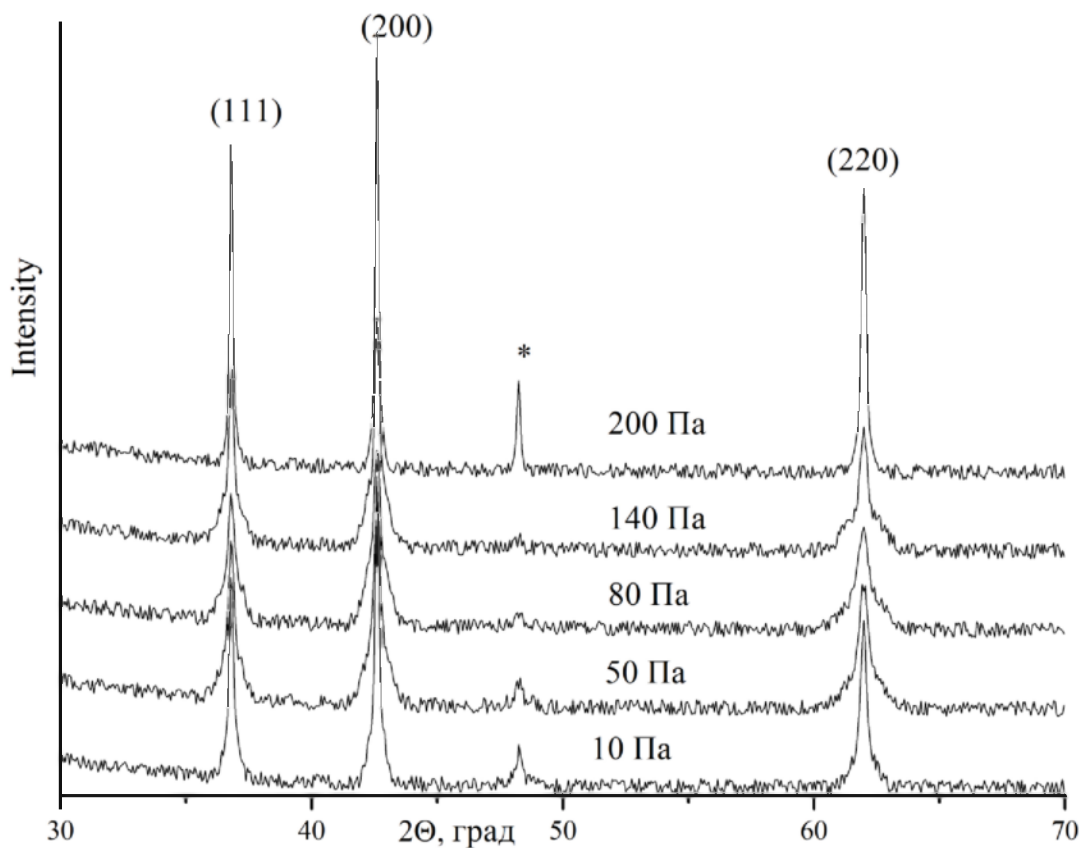


Рисунок 3.2 Рентгенограммы нанопорошков нитрида титана полученных при различных давлениях газовой смеси 30 объемн.%N+70%Ar.

При увеличении давления газовой смеси кристалличность наночастиц уменьшается, о чем свидетельствует сложная структура пиков на дифрактограмме, при этом уменьшается параметр решетки от $4,230 \text{ \AA}$ до $4,218 \text{ \AA}$, который существенно меньше крупнокристаллических образцов. Увеличение доли рентгеноаморфной фазы при увеличении давления газовой смеси связано с особенностью плазмохимического синтеза, при котором насыщение азотом получаемых наночастиц происходит в термодинамически неравновесных условиях, с нарушением стехиометрии, больших остаточных напряжениях и дефектностью кристаллической структуры.

Рисунок 3.3 показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц оксида титана, синтезированных при различных давлений газовой смеси 10 объемн.%O₂+90%Ar для значений 2θ в интервале от 23° до 40° .

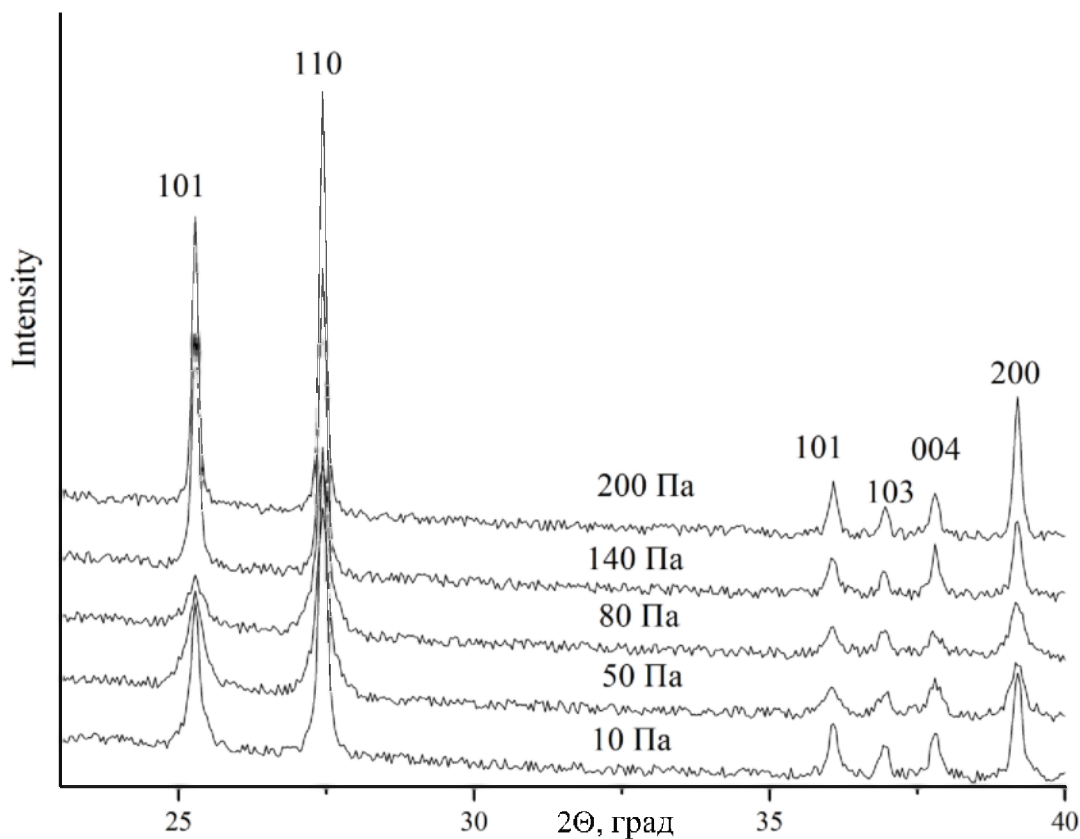


Рисунок 3.3 Рентгенограммы нанопорошков оксида титана полученных при различных давлениях газовой смеси 10 объемн.%O₂+90%Ar.

На всех дифрактограммах ясно видны рефлексы, соответствующие тетрагональной решетке рутильной фазы TiO₂ ($2\Theta = 27,349, 35,983, 39,112$, hkl : (110), (101), (200)), пространственная группа $R4/mnm$ (данные PDF4+), и рефлексы, соответствующие тетрагональной решетке анатазной фазы TiO₂ ($2\Theta = 25,182, 36,815, 37,700$, hkl : (101), (103), (004)), пространственная группа $I4/amd$ (данные PDF4+).

При увеличении давления газовой смеси кристалличность наночастиц уменьшается, о чем свидетельствует сложная структура пиков на дифрактограмме, при этом увеличивается параметр решетки как для рутильной ($a = 4,601-4,623 \text{ \AA}$, $c = 2,978-2,993 \text{ \AA}$), так и для анатазной фазы TiO₂ ($a = 3,815-3,832 \text{ \AA}$, $c = 9,514-9,520 \text{ \AA}$), который существенно больше крупнокристаллических образцов.

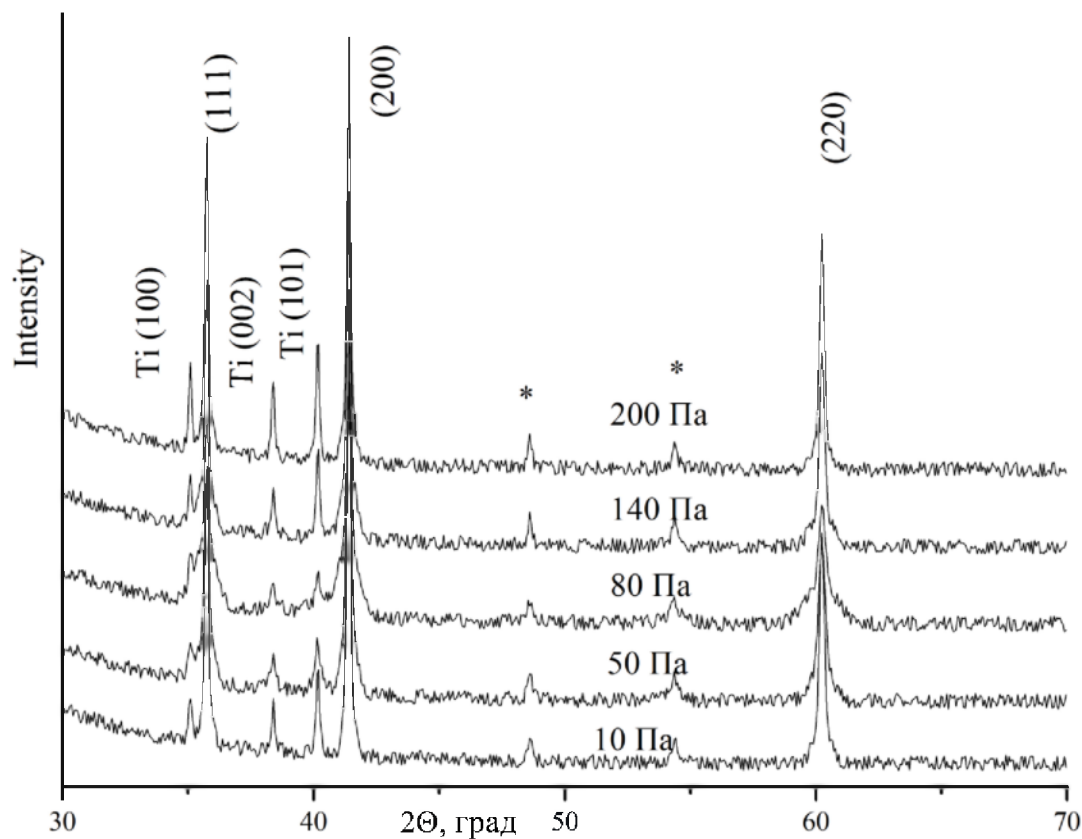


Рисунок 3.4 Рентгенограммы нанопорошков карбида титана полученных при различных давлениях газовой смеси 30 объемн.%CH₄+70%Ar.

Анализ интенсивности линий, как и в случае синтеза наночастиц нитрида титана, показывает наличие текстуры у порошков, связанную, очевидно, с методом конденсации на охлаждаемую подложку, при котором осаждаемые наночастицы агломерируются в направлении электрического поля. Соотношение максимальных интенсивностей пиков анатазной и рутильной фаз оксида титана составила 0,75.

Рисунок 3.4 показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц карбида титана, синтезированных при давлении газовой смеси 30 объемн.%CH₄+70%Ar 10, 50, 80, 140 и 200 Па, температуре катода 300°C для значений 2θ в интервале от 30° до 70°. На всех дифрактограммах ясно видны рефлекссы TiC, соответствующие гранецентрированной решетке типа NaCl, пространственная группа Pm3m (данные PDF4+), и рефлекссы при значении 2θ 40,102°, 38,312°,

35,004° соответствующие α -Ti. Присутствуют также два рефлекса при 2Θ 54,358, 48,621, которые не удалось идентифицировать. Наличие наночастиц титана можно объяснить восстанавливающим действием водородной плазмы. Анализ интенсивности линий не показал наличие текстуры у порошков. При увеличении давления параметр решетки изменялся от 4,312 Å до 4,320 Å, который существенно меньше крупнокристаллических образцов. Доминирующей фазой в полученных нанопорошках, вычисленной по интенсивности максимальных пиков титана и карбида титана, является карбид титана с содержанием ~88%.

На рисунке 3.5 представлены результаты исследования рентгенограмм при помощи программы PowderCell 2.4.

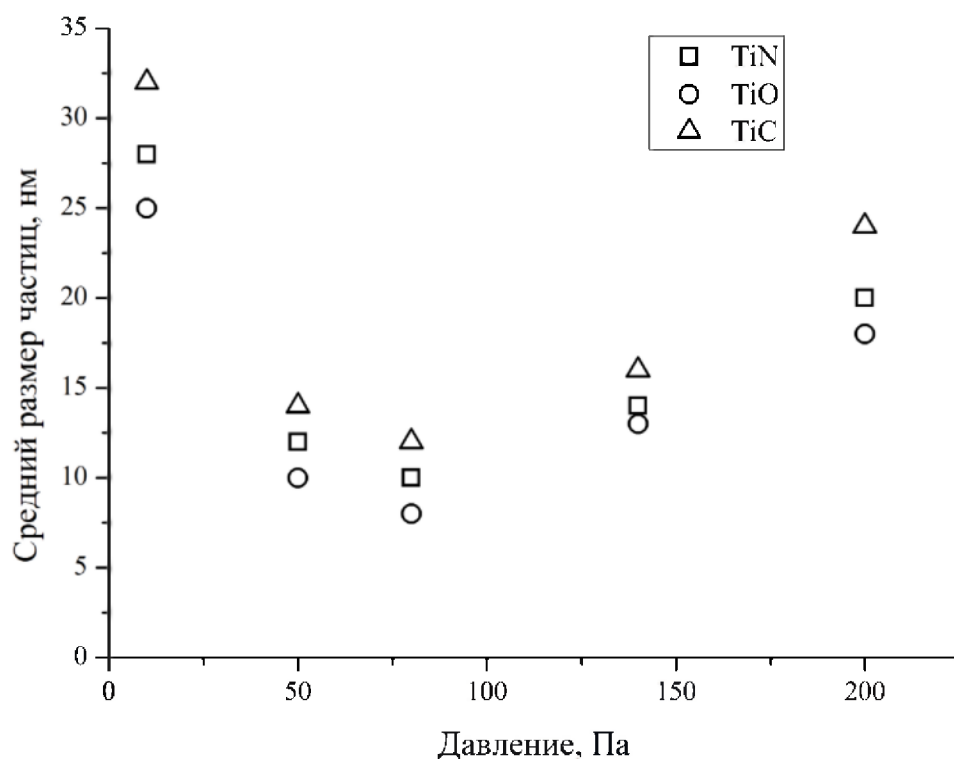


Рисунок 3.5 Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера частиц от давления газовых смесей.

Показана зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) от давления различных газовых смесей. Необходимо отметить, что были

проведены исследования влияния давления на средний размер порошков в более широком диапазоне и на данном графике представлены только наиболее показательные результаты. Так, например, при давлении газовой смеси 1 Па и ниже получаемые порошки имеют весьма большой разброс по размерам от 50 нм до 10 мкм. Для получения порошков в диапазоне давлений выше 200 Па для поддержания устойчивого горения дугового разряда приходится повышать напряжение, что приводит к переходу от диффузного плазменного столба к классическому «арочному» столбу, появляются привязки катодных пятен, их группировки, что приводит к разбрызгиванию катода в виде крупных капель.

Поведение кривых зависимости среднего значения размера нанопорошков, полученного из обработки рентгеноструктурных исследований, от давления газовой смеси для всех химических соединений аналогичны, что говорит о едином механизме синтеза наночастиц в дуговом разряде низкого давления для охлаждаемого катода.

На рисунке 3.6 приведены зависимости напряжения на разрядном промежутке U от давления газовой смеси P в камере плазмохимического реактора.

Как видно из рисунка поведение всех кривых одинаково: постепенное снижение напряжения до точки перегиба и затем рост вплоть до максимального значения давления газовой смеси. Поведение кривых функции напряжения на разрядном промежутке по виду напоминают зависимости среднего значения размера порошков. Необходимо отметить, что измерение напряжения на разрядном промежутке в диапазоне давлений газовой смеси от 10^{-3} Па до 50 Па показало несущественное влияние давления на плазменные процессы и процессы токопереноса. Однако при давлении газовой смеси свыше 50 Па и вплоть до 200 Па наблюдается практически полное совпадение поведения кривых $U(p)$ с предсказанием теории подобия.

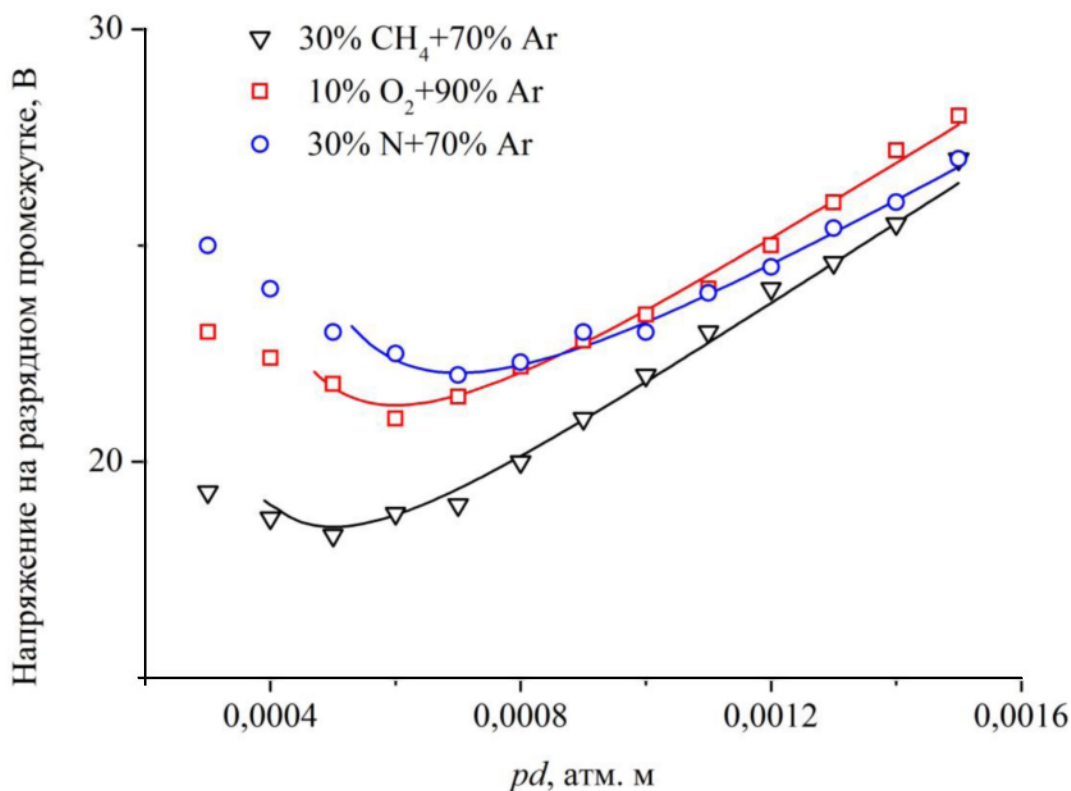


Рисунок 3.6 Зависимость напряжения на разрядном промежутке дугового плазмогенератора с титановым катодом от давления газовой смеси на основе аргона в плазмохимическом реакторе.

Аппроксимирующая кривая дается известным выражением [94]

$$U(pd) = \frac{Bpd}{\ln[Apd / \ln(1 + 1/\gamma)]}, \quad (3.3)$$

где A и B константы, зависящие от сорта газа, и подбираются для наилучшего совпадения с результатами эксперимента, γ – второй таундсендовский коэффициент, зависящий от материала катода и в общем случае, от pd . Однако γ дважды входит под знак логарифма и при изменении в интересующих нас пределах несущественно влияет на функцию $U(pd)$. Функция $U(pd)$ имеет минимум в точке $(pd)_{min} = \frac{\exp(1)}{A} \ln(1 + \frac{1}{\gamma})$.

Выражение (2.8) можно переписать в более простом виде

$$U(pd) = \frac{Bpd}{\ln(pd) + C}, \quad (3.4)$$

где $C = \ln A - \ln(\ln(1 + 1/\gamma))$.

В таблице 2.3 приведены значения минимумов и коэффициентов для титанового катода и различных газовых смесей.

Таблица 3.3

Значения минимумов напряжения на разрядном промежутке $U(pd)$ и коэффициентов B и C для различных газовых смесей.

Газовые смеси	$U(pd)_{min}$ В	B $B(\text{атм.м})^{-1}$	C
10 % O ₂ +90% Ar	21,3	$7,1 \cdot 10^5$	11,414
30 % N ₂ +70% Ar	21	$6 \cdot 10^5$	11,26
30 % CH ₄ +70% Ar	19,2	$8 \cdot 10^5$	11,597

Падение напряжения на разрядном промежутке складывается из катодного, анодного падения и падения напряжения на положительном столбе дуги [95]. Изменение каждой составляющей с ростом P может иметь различный характер и, следовательно, по-разному влиять на характер кривых U . Рост U при P больше 10 Па обусловлен процессами в столбе дуги, приводящими к уменьшению проводимости плазмы [95, 96]:

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{m v_{eff}} \quad (3.5)$$

где n_e , m – концентрация и масса электрона соответственно; v_{eff} эффективная частота столкновения электронов с нейтралами, ионами и электронами.

Увеличение U при этом связано в основном с увеличением частоты столкновений электронов с нейтралами при росте давления газа в объеме. В системе металл-реакционный газ резкое уменьшение U может быть связано также с повышением средней кратности заряда ионов, генерируемых в условиях образования химических соединений на поверхности катода катодным пятном

дуги. Поскольку эффективное сечение, α , следовательно, и частота столкновений электронов с ионами пропорциональны Z^2 , это может привести к росту падения напряжения на разряде. Для систем металл-газ, в которых образования химических соединений на поверхности катода и связанного с этим явлением уменьшения скорости эрозии катодного материала не происходит, скачка напряжения на разряде не наблюдается.

Отклонение левой ветви кривой $U(pd)$ от классической кривой Пашена объясняется большим количеством факторов. В нашем случае все измерения проводились стрелочным прибором, усредняющим колебания напряжения на разрядном промежутке, которое в процессе горения дугового разряда изменяется в широких пределах. Измерения при помощи высокоскоростного осциллографа с разрешением не хуже 10^{-9} с показали, что при давлении газовой смеси менее 10 Па амплитуда шумовых колебаний напряжения меняется от 1 до 150 В [97]. Средняя продолжительность импульса составляет 30 нс.

На фоне постоянного напряжения всегда присутствует шумовой спектр. Исследование шумовых спектров показало, что для каждого катода присутствуют характерные частоты, например, для титана они составляют 65 и 87 МГц [98]. Многие исследователи зафиксировали шумовые колебания частотой свыше 10 ГГц. Данный факт свидетельствует о неустойчивости и цикличности существования катодного пятна и всех сопутствующих в нем процессов.

Повышение амплитуды импульсной составляющей напряжения на разрядном промежутке свидетельствует о начале процессов дугового пробоя. Таким образом, амплитудное значение импульсов напряжения укладывается на левую ветвь кривой Пашена и это означает, что из множества технологических параметров, определяющих синтез нанодисперсных порошков, достаточно исследовать только один – давление газовой смеси в плазмохимическом реакторе. Можно также предположить, что непрерывный дуговой разряд состоит из серии искровых пробоев разрядного промежутка в прикатодной области с характерным размером 10^{-4} м заполненным металлическим паром высокого давления

длительностью 1-30 нс. Поэтому, при моделировании физических процессов в прикатодной области можно использовать хорошо известные методы лавинно-стримерных механизмов искровых разрядов [99].

Отличие от газового пробоя состоит в том, что основное падение напряжение сосредоточено в основном в области катодного пятна и пробой осуществляется в предварительно ионизованном металлическом паре. Высокая скорость разлета струй металлического пара (10^4 м с⁻¹) существенно ухудшает условия пробоя, что является основной причиной большой амплитуды импульсной составляющей разрядного напряжения. Газ в плазмохимическом реакторе играет роль буфера, затрудняющего выход металлического пара, ионов и электронов из зоны катодного пятна. Поэтому колебания напряжения при давлении выше 10 Па резко уменьшаются до 1 В. Данный факт подтверждается экспериментами, проведенными в [100, 101], где показано, что повышение давления приводит к существенному уменьшению скоростей электронов и пароплазменных струй. В [102] показано, что средний радиус разлета дается формулой

$$r_p = \frac{\lambda_g}{p} \frac{273}{T_g} \left[\frac{\log\left(1 - \frac{\Delta U}{U_0}\right)}{\log\left(1 - \frac{2m_e}{M_g}\right)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

где λ_g – приведенная к условиям эксперимента средняя длина свободного пробега электрона в газе, p – давление газа, T_g – температура газа, ΔU – амплитуда колебания напряжения разряда, U_0 – среднее напряжение разряда, m_e – масса электрона, M_g – масса молекула газа. Величину r_p можно трактовать как радиус зоны формирования наночастиц. Оценки показывают, что для давления аргона 60 Па $r_p = 0,5$ см. Взаимодействие интенсивных электронных пучков с буферным газом приводит к его интенсивному разогреву и ионизации, о чем свидетельствует прохождение тока через газ.

Исходя из аналитического обзора литературы, одной из основных проблем, препятствующих применению вакуумного дугового разряда для получения

нанопорошков, является наличие микрокапельной фракции в продуктах эрозии катода. Однако большая часть эродированной массы катода уносится именно в виде расплавленных микрокапель с размером от 10 нм до 50 мкм. Проведем оценки взаимодействия крупных капель с нагретым буферным газом в прикатодной области размером r_p .

Рассмотрим каплю радиуса R сферической формы, которая движется в бесконечной среде, состоящей из инертного газа. Поскольку капля сферически симметричная, то можно решать задачу в сферических координатах и учитывать зависимость температуры от радиальной составляющей. Для определенности будем считать, что распыляемый катод сделан из медного сплава марки М1, а в качестве инертного газа используется аргон высокой чистоты. Для упрощения задачи будем пренебрегать процессом быстрого испарения капли, хотя учет насыщенных паров на поверхности капли существенно увеличивает время испарения. Исключив из рассмотрения процесс испарения, мы тем самым пренебрегаем расходом тепла на охлаждение капли.

Поскольку мы рассматриваем достаточно крупные капли вдали от точки росы, то в нашей модели можно пренебречь влиянием поверхностного натяжения, поскольку критический радиус слабо зависит от величины свободной энергии поверхности раздела фаз [103]. Для вычисления потока молекул и тепла используем приближение сплошной среды, которое применимо для достаточно крупных капель. Считаем при этом известными все теплофизические характеристики окружающей среды. Спектроскопические измерения показали [103], что газ в прикатодной области имеет температуру порядка 1,5-2 эВ. Будем считать, что нагрев капли происходит благодаря теплообмену с окружающей средой.

Члены уравнения теплопроводности, связанные с диффузией и температурой считаем зависящими от времени. Уравнения теплопроводности для капли, окружающей среды с учетом движения капли выглядят следующим образом.

$$\rho_1 c_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} + \rho_1 c_{p1} \vec{u} \nabla T_1 = \nabla(k_1 \nabla T_1) + Q_1 \quad (3.7)$$

$$\rho_2 c_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} + \rho_2 c_{p2} \vec{u} \nabla T_2 = \nabla(k_2 \nabla T_2) + Q_2 \quad (3.8)$$

$$\rho_2 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho_2 \vec{u} \nabla \vec{u} = -\nabla p + \mu \Delta \vec{u} + \vec{F} \quad (3.9)$$

$$\rho_2 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \nabla(\rho_2 \vec{u}) = 0 \quad (3.10)$$

где $\rho_{1,2}$, $c_{p1,2}$, $k_{1,2}$ плотность, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности капли и газа, μ коэффициент кинематической вязкости газа, p давление газа. Для задания граничных условий будем считать, что поток разогретого газа вокруг капли имеет ламинарный характер, а капля нагревается в результате теплопроводности. Кроме того, поскольку нас интересует только оценка времени нагрева капли до температуры кипения, скрытую теплоту парообразования можно не учитывать. Характерной особенностью нашей постановке задачи является скачек температуры на границе капля-газ. На существование таких скачков впервые указал Ленгмюр в 1915 г. Запишем граничное условие в виде:

$$-\vec{n} k \nabla T = h(T_2 - T_1), \quad (3.11)$$

где $T_2 - T_1$ скачек температуры на границе капля-газ, k коэффициент теплопроводности капли, зависящий вообще говоря, от направления, т.е. является тензором. Однако в силу симметричности можно считать $k = \text{const}$. Кроме того, поскольку считается, что испарение капли пренебрежимо мало не учитывается изменение теплопроводности на границе капли. h коэффициент теплопередачи. Для буферного газа граничное условие, связанное с теплопроводностью на границе капля-газ аналогично. Решение представленной системы уравнений проводилось по двум координатам в численном виде при помощи программы COMSOL Multiphysics. На рисунках 3.7- 3.9 представлены результаты вычислений.

Как видно из рисунка 3.7-3.8 в результате движения капли создается неравномерное распределение поля скоростей и давлений газа вокруг капли, которое оказывает существенное влияние на распределение температуры. В зоне

повышенного давления капля нагревается существенно быстрее. Кроме того, недостаток данной модели связанный с интенсивным испарением капли нивелируется интенсивным взаимодействием с внешней средой. Скорость диффузии испаренного материала складывается со скоростью движения буферного газа, и унос испаренного материала капли осуществляется интенсивнее.

Рисунок 3.9 показывает, что для полного испарения достаточно крупной капли необходимо время существенно меньшее, чем длительность нахождения капли в зоне радиуса r_p .

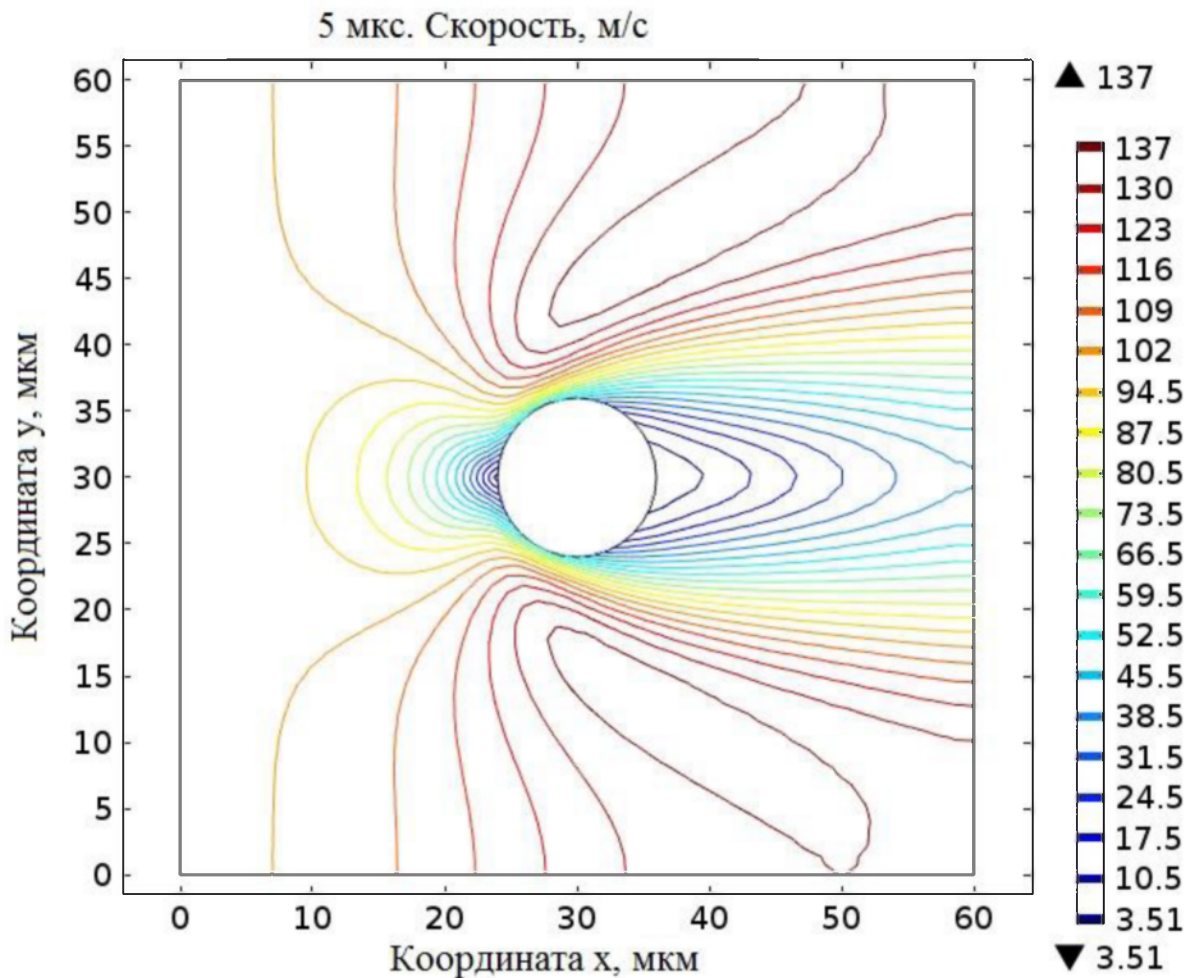


Рисунок 3.7 Контурное поле скоростей буферного газа в прикатодной области дугового разряда низкого давления вокруг капли меди через 5 мкс.

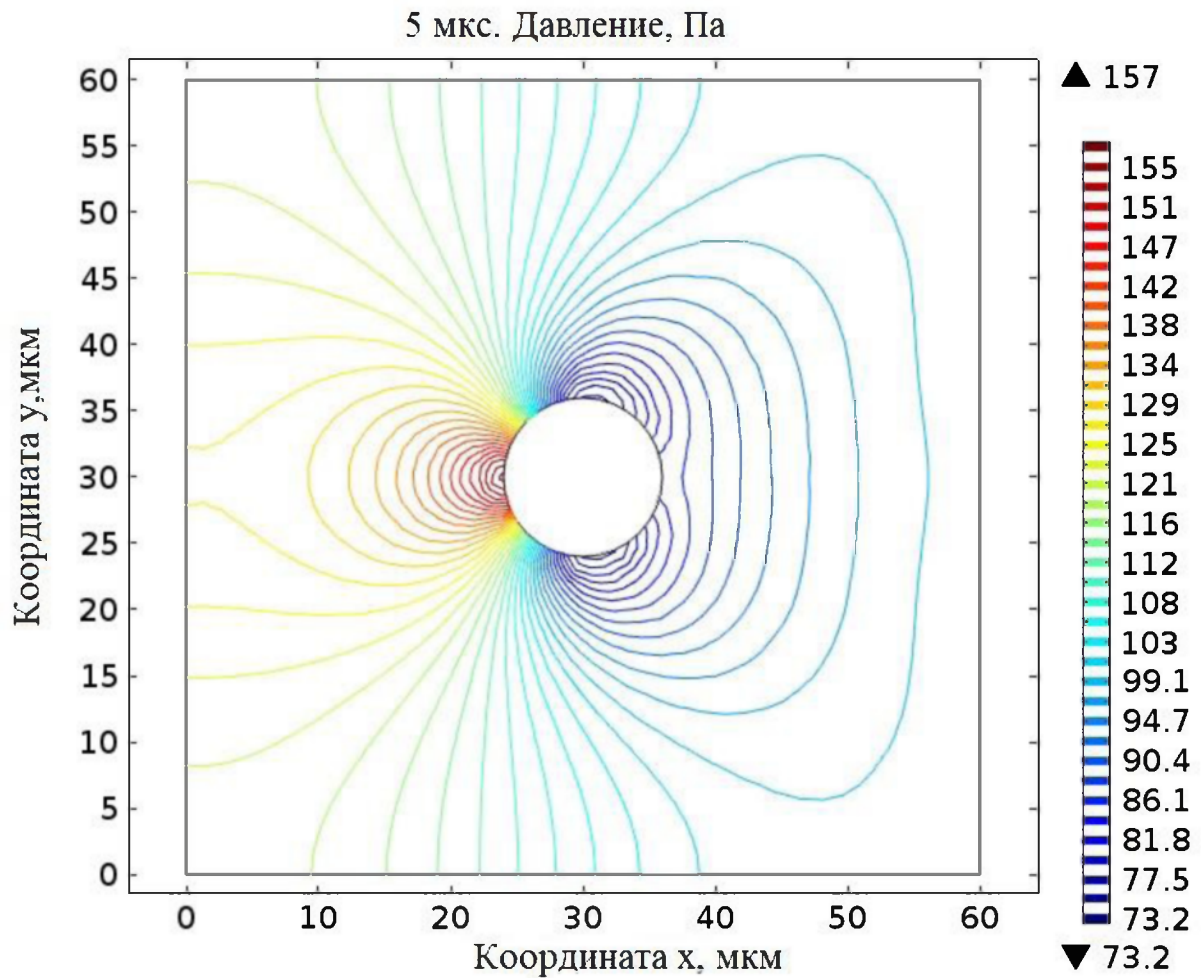


Рисунок 3.8 Контурное поле давления буферного газа около капли в прикатодной области дугового разряда низкого давления

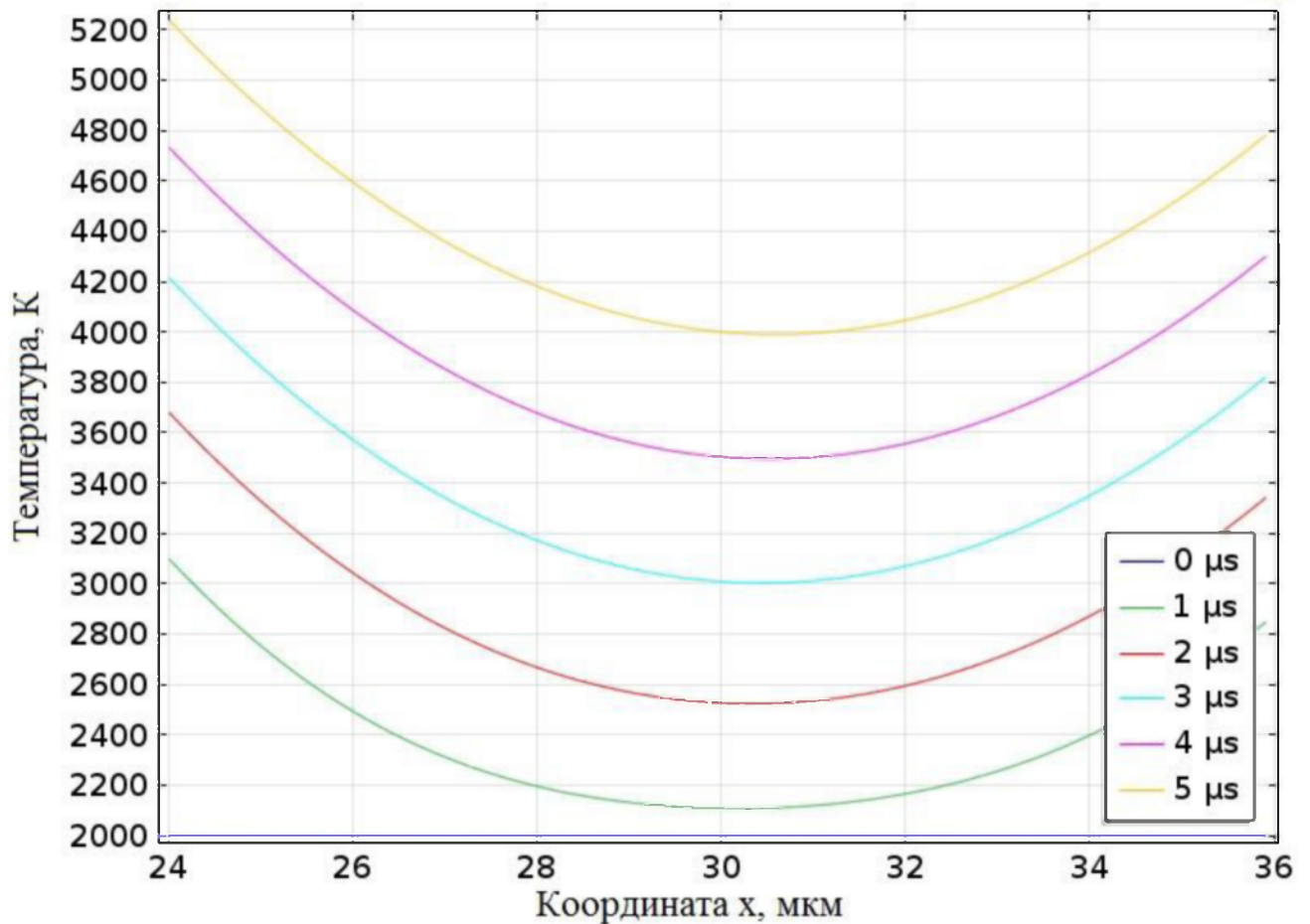


Рисунок 3.9 Профильная зависимость температуры капли от времени. Ось x проходит через диагональ капли.

Впервые механизм образования и дробления капель в вакуумных дуговых разрядах был предложен в работах Макклера [104] и Боксмана [105]. В своих работах он предположил, что интенсивные потоки пара в продуктах эрозии катода есть не что иное, как испаренная микрокапельная фракция. По разным оценкам для различных материалов величина эрозии катода в виде нейтрального пара составляет от 10 до 25 мас. %.

Поскольку вычисления носят оценочный характер, в данной модели не учтен ряд эффектов, существенно ускоряющий нагрев капли. Не учтен процесс взаимодействия капли с заряженными частицами, а, как известно [106], кулоновское взаимодействие в сильно ионизованных средах может играть ключевую роль в процессах распада капель. На это указывают технологии

нанесения покрытий при помощи электродуговых металлизаторов, мощных плазматронов, где процесс распада капель является нежелательным.

Кулоновский эффект дробления капель становится особенно заметным в сильных электрических полях [106]. Этим эффектом объясняются такие явления, как распад жидких струй металла при электрическом взрыве проводников [107], диспергирование расплавов [108], получение дисперсных сред в виде искусственных туманов, эмульсий. Ограничение модели связано еще и с гидродинамическим рассмотрением движения капли в буферном газе. Рассмотрен только ламинарный режим, хотя взрывной характер катодного пятна предполагает большое разнообразие течений, как буферного газа, так и металлической и газовой плазмы. Учет этих течений позволил бы оценить и время пребывания капли в прикатодной области. Все эти дополнительные эффекты компенсируют неучтенные энергетические потери, такие как охлаждение капли в результате испарения, сопровождающееся понижением ее температуры относительно температуры окружающей среды, поверхностное натяжение, играющие существенную роль при уменьшении размера капель, образование тугоплавких пленок на поверхности капель, при использовании химически активных газов.

Таким образом, микрокапельная фракция, являющаяся основным продуктом эрозии в катодном пятне дугового разряда низкого давления, эффективно испаряется в прикатодной области благодаря теплообмену с окружающим нагретым газом, причем наиболее оптимальное давление находится в области 100 Па.

Для подтверждения высказанных выше соображений были проведены соответствующие эксперименты для циркониевого и медного катода. На рисунке 3.10 приведены кривые зависимости напряжения дугового пробоя на разрядном промежутке от параметра pd при постоянном d .

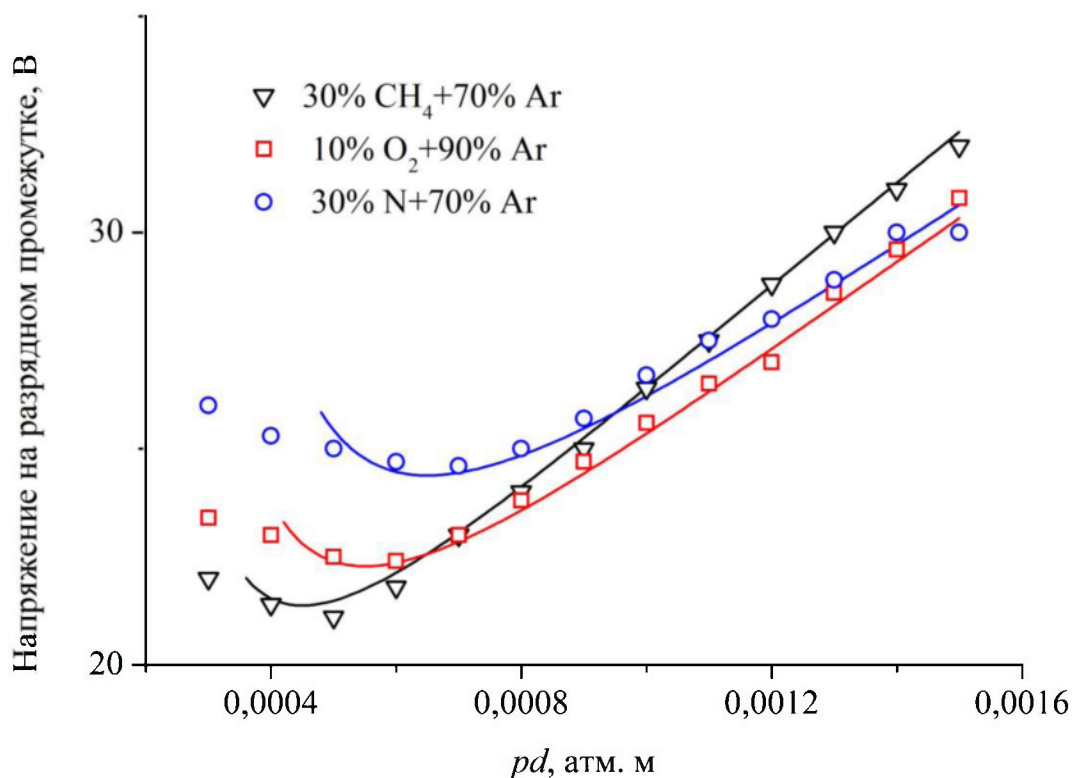


Рисунок 3.10 Зависимость напряжения дугового пробоя от параметра pd при постоянном d , для циркониевого катода и различных газовых смесей.

Как видно из рисунка предсказание теории подобия выполняются и для циркониевого катода. Соответствующие напряжения и подгоночные коэффициенты приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Значения минимумов напряжения на разрядном промежутке $U(pd)$ и коэффициентов B и C для циркониевого катода и различных газовых смесей.

Газовые смеси	$U(pd)_{min}$ В	B $B(\text{атм.м})^{-1}$	C
10 % $O_2+90\%$ Ar	22,2	$8,1 \cdot 10^5$	11,5
30 % $N_2+70\%$ Ar	24,3	$7,5 \cdot 10^5$	11,33
30 % $CH_4+70\%$ Ar	21,3	$9,5 \cdot 10^5$	11,7

На рисунках 3.11-3.13 приведены рентгенограммы нанопорошков химических соединений циркония с азотом кислородом и углеродом, полученных при различных давлениях газовой смеси.

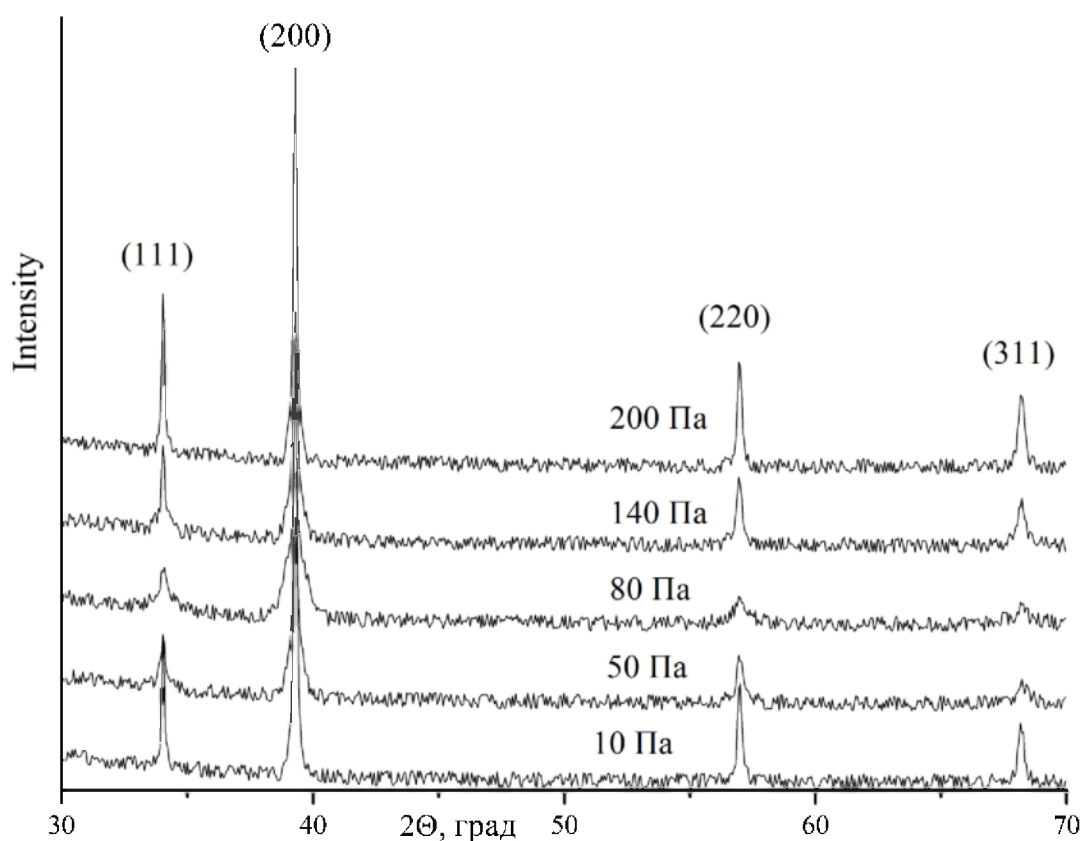


Рисунок 3.11 Рентгенограммы нанопорошков нитрида циркония полученных при различных давлениях газовой смеси 30 объемн.%N+70%Ar.

Рисунок показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц нитрида циркония, синтезированных при давлении газовой смеси 30 % N₂+70% Ar 10, 50, 80, 140 и 200 Па, температуре катода 300°C для значений 2θ в интервале от 30° до 70°. На всех дифрактограммах ясно видны рефлексы, соответствующие гранцентрированной решетке типа NaCl, пространственная группа Pm3m (данные PDF4+). Анализ интенсивности линий показывает наличие текстуры у порошков, связанную, очевидно, с методом конденсации на охлаждаемую

подложку, при котором осаждаемые наночастицы агломерируются в направлении электрического поля. При увеличении давления газовой смеси кристалличность наночастиц уменьшается, о чем свидетельствует сложная структура пиков на дифрактограмме, при этом уменьшается параметр решетки от 4,549 Å до 4,530 Å, который существенно меньше крупнокристаллических образцов.

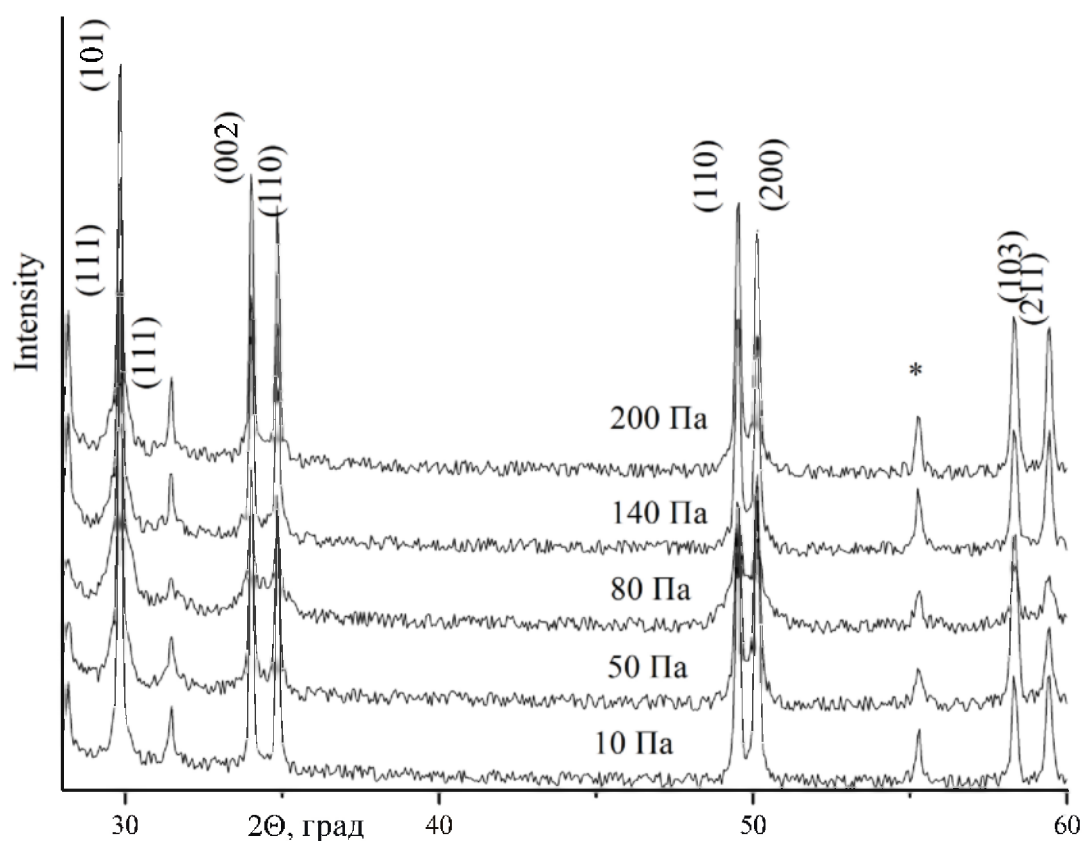


Рисунок 3.12 Рентгенограммы нанопорошков оксида циркония полученных при различных давлениях газовой смеси 10 объемн.%O₂+90%Ar.

Рисунок показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц оксида циркония, синтезированных при различных давлений газовой смеси 10 объемн.%O₂+90%Ar для значений 2Θ в интервале от 28° до 60°. На всех дифрактограммах ясно видны рефлексы, соответствующие ZrO₂ в тетрагональной сингонии ($2\Theta = 29,783^\circ, 33,983^\circ, 34,811^\circ, 49,502^\circ, 50,101^\circ, 58,308^\circ, 59,409^\circ$ hkl : (101), (002), (110), (112), (200), (103), (211)), пространственная группа P4₂/nmc (данные PDF4+), и рефлексы, соответствующие ZrO₂ в моноклинной сингонии

($2\Theta = 28,182, 31,468$, $hkl: (111)$), пространственная группа $P2_1/a$ (данные PDF4+). При увеличении давления газовой смеси кристалличность наночастиц уменьшается, о чем свидетельствует сложная структура пиков на дифрактограмме, при этом уменьшается параметр решетки для тетрагональной фазы ZrO_2 ($a = 3,63-3,621 \text{ \AA}$, $c = 5,265-5,261 \text{ \AA}$), который существенно меньше крупнокристаллических образцов. Анализ интенсивности линий, как и в случае синтеза наночастиц нитрида циркония, показывает наличие текстуры у порошков. Соотношение максимальных интенсивностей пиков тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 составила 0,35.

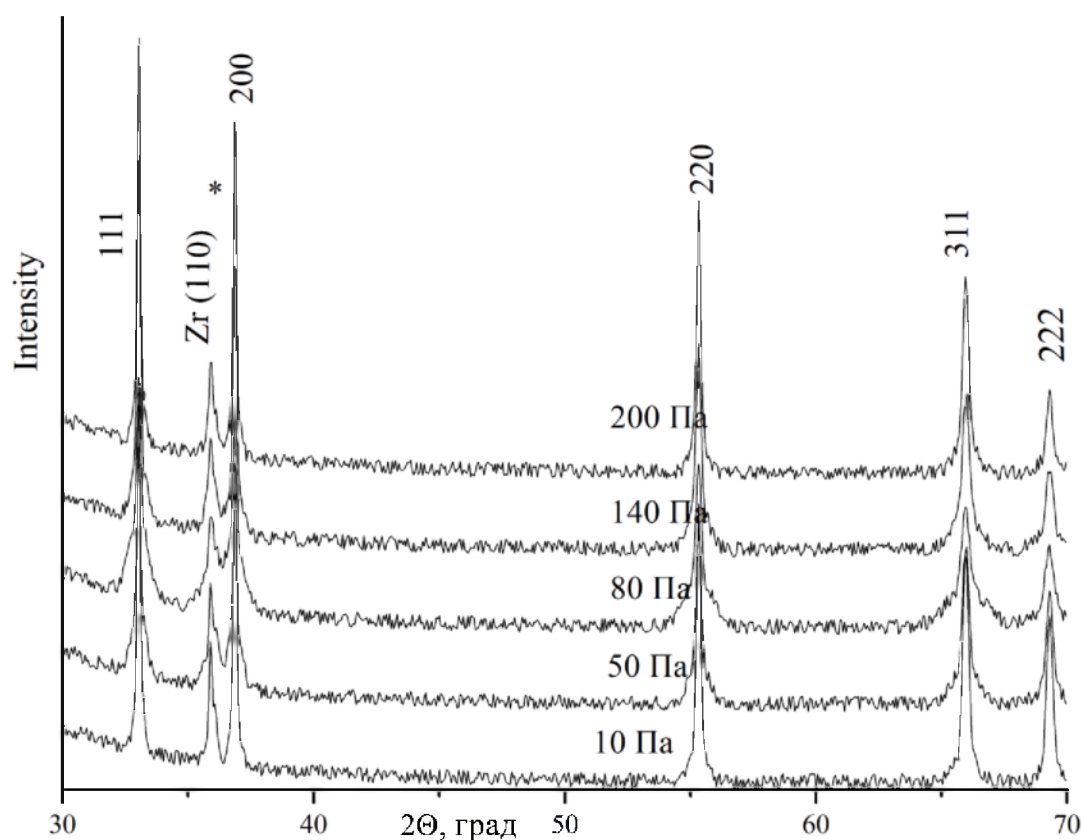


Рисунок 3.13 Рентгенограммы нанопорошков карбида циркония полученных при различных давлениях газовой смеси 30 объемн.% CH_4 +70% Ar .

Рисунок показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц карбида циркония, синтезированных при давлении газовой смеси 30 объемн.% CH_4 +70% Ar

10, 50, 80, 140 и 200 Па, температуре катода 300°C для значений 2Θ в интервале от 30° до 70°. На всех дифрактограммах ясно видны рефлексы ZrC, соответствующие гранцентрированной кубической решетке типа NaCl, пространственная группа $Pm\bar{3}m$ (данные PDF4+), ($2\Theta = 32,983^\circ, 36,851^\circ, 55,297^\circ, 65,911^\circ, 69,298^\circ, hkl: (111), (200), (220), (311), (222)$), рефлексы при значении 2Θ 35,926°, 36,1°, соответствующие, по-видимому, переходному соединению Z_2C_3 , рефлекс при 2Θ 36,813, который можно идентифицировать как α -Zr. Наличие наночастиц циркония и переходных фаз можно объяснить восстанавливающим действием водородной плазмы, а также существованием широкой области гомогенности ZrC. Анализ интенсивности линий не показал наличие текстуры у порошков. При увеличении давления параметр решетки изменялся от 4,67 Å до 4,69 Å, который существенно меньше крупнокристаллических образцов. Доминирующей фазой в полученных нанопорошках, вычисленной по интенсивности максимальных пиков, является карбид циркония с содержанием ~88%.

На рисунке 3.14 представлены результаты исследования рентгенограмм при помощи программы PowderCell 2.4. Показана зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) от давления различных газовых смесей.

Как следует из рисунка характер зависимости среднего размера частиц химических соединений циркония с азотом углеродом и кислородом от давления газовой смеси в реакционной камере плазмохимического реактора при постоянном расстоянии между катодом и анодом повторяет зависимости, полученные выше для титана. Таким образом, все высказанные выше предположения относительно универсальности предложенного метода разработки технологий получения наночастиц, исходя из теории подобия для дуговых разрядов низкого давления, подтверждены экспериментально для наноматериалов на основе циркония. Аналогичная процедура была проведена для оксида меди, материала, нашедшего широкое применение в современной науке и промышленности.

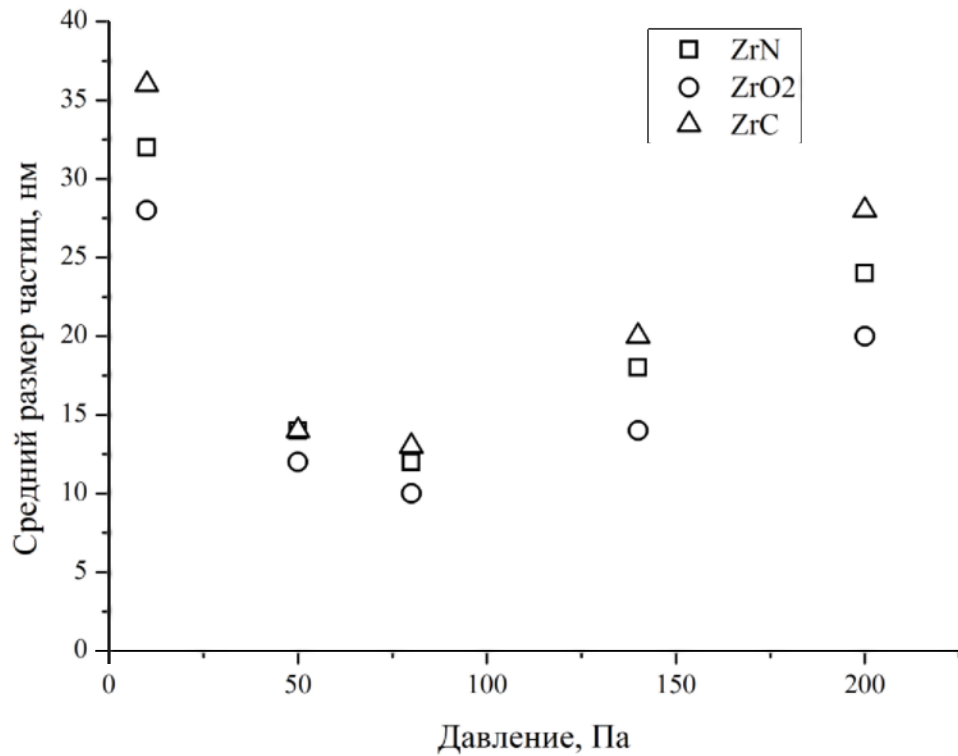
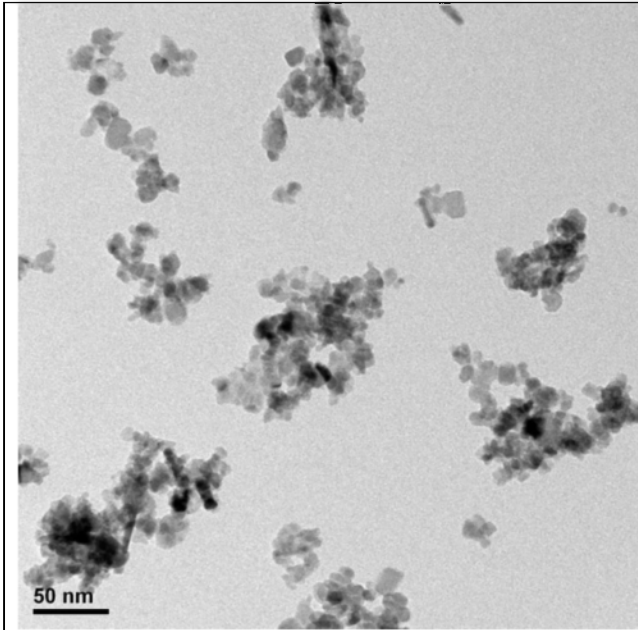
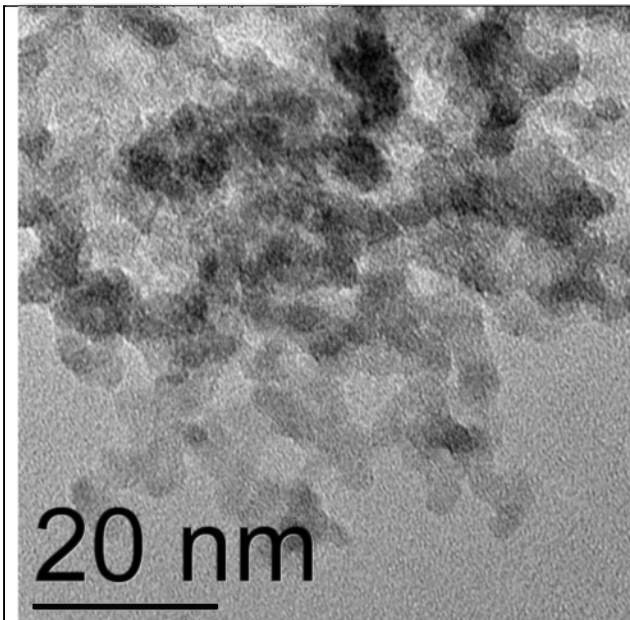
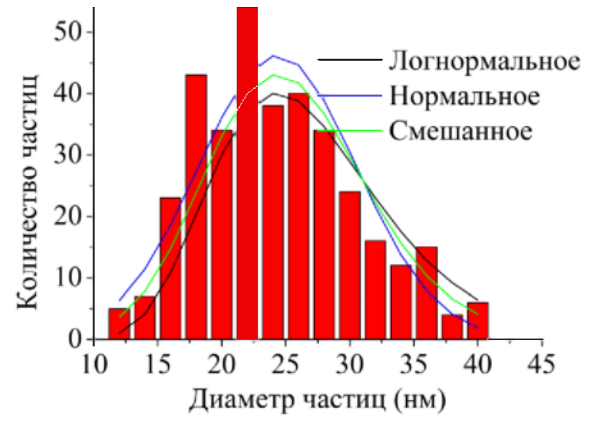


Рисунок 3.14 Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера частиц от давления газовых смесей.

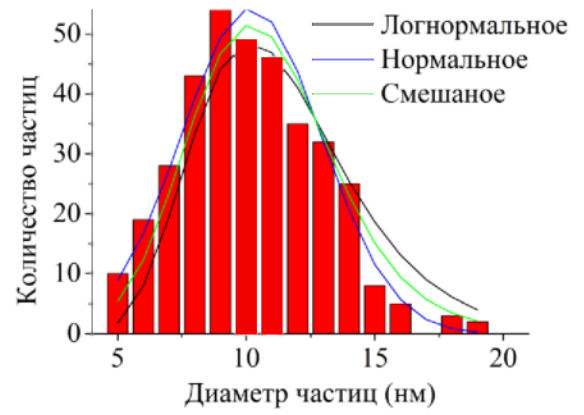
На рисунках 3.15 приведены снимки высокоразрешающей просвечивающей микроскопии, диаграммы распределения частиц и функции плотности распределения по размерам наночастиц оксида меди, полученных при различных давлениях газовой смеси и температуре катода 300 К. В качестве буферного газа был выбран азот.



a)



b)



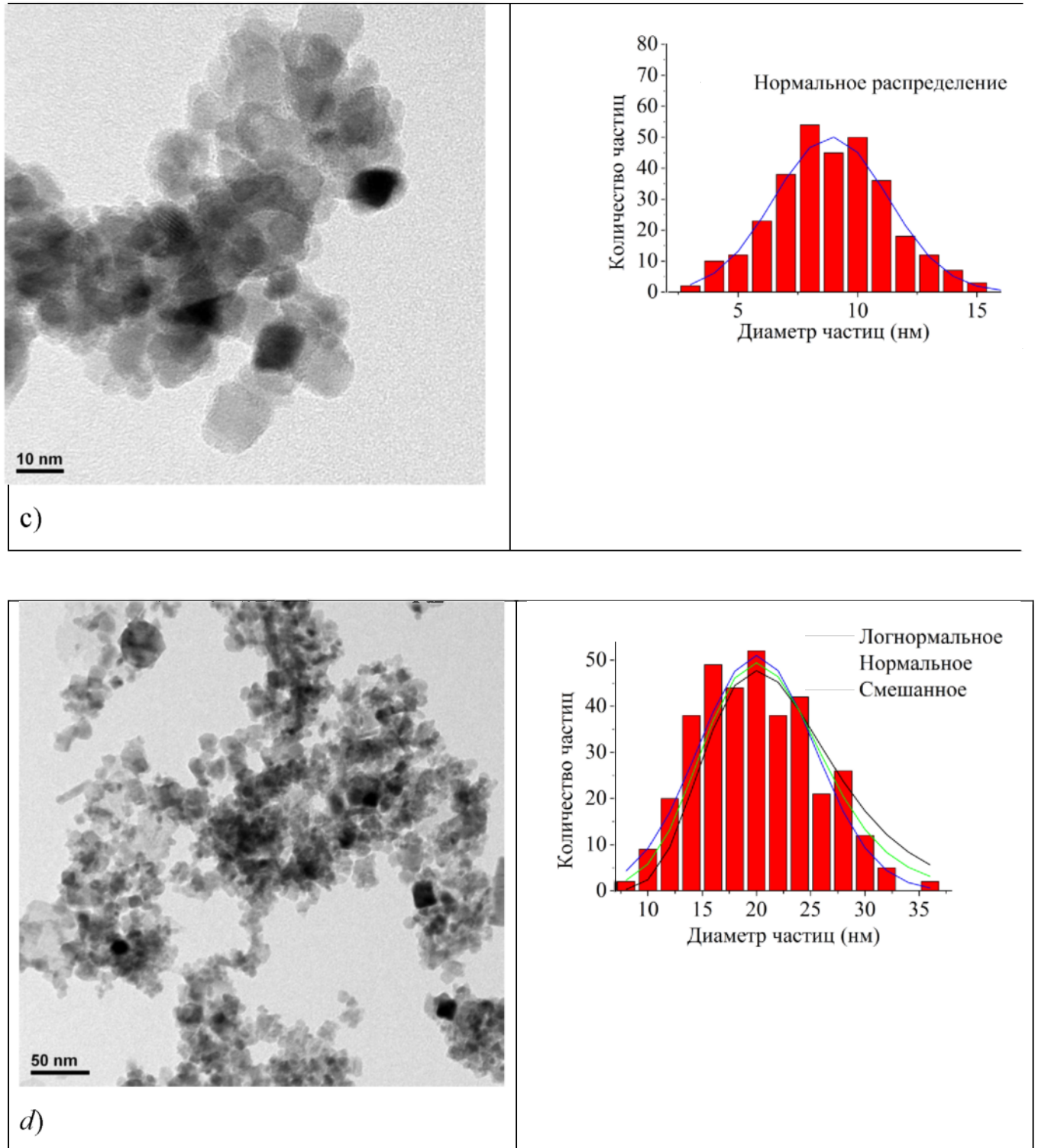


Рисунок 3.15 ТЕМ фотографии, гистограммы и функции плотности вероятности нанодисперсных порошков Cu_2O , полученные при давлении газовой смеси 10 объемн.% O_2 +90% N *a)* 10 Па *b)* 50 Па *c)* 80 Па *d)* 150 Па. Температура катода 300 К.

Как следует из полученных результатов, порошок Cu_2O состоит из сильно агломерированных частиц неправильной формы. На снимках присутствуют частицы размером от 5 до 50 нм. Самые крупные частицы образуются при давлении газовой смеси 10 Па. Как и для оксида титана, во всем диапазоне давлений для частиц характерно смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределение частиц по размерам. В большей степени логнормальное распределение характерно для частиц, полученных при давлении 10 Па, напротив, в большей степени нормальное распределение характерно для частиц, полученных при 80 Па.

Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам.

Давление газовой смеси, Па	Диапазон частиц, нм	Средний размер частиц, нм	Среднемассовый размер, нм	Среднеквадратичное отклонение	Количество исследованных частиц
10	12-40	24,3	25,9	1,3	350
50	5-19	10,2	10,9	1,3	353
80	3-17	8,9	9,5	1,3	308
150	8-22	13,5	14	1,3	241

В пользу предложенного механизма конденсации и смешанного вероятностного распределения частиц по размерам говорят три экспериментальных факта. Во-первых, сложный профиль линий рентгеноструктурного анализа всех полученных наноматериалов указывает на то, что распределение частиц по размерам бимодальное. Вклад в уширение

спектральных линий дают еще и наночастицы со средним размерам ~ 2 нм. Таким образом, можно говорить о кластерном характере конденсации наночастиц в пароплазменной смеси. Во-вторых, на рисунке 3.16 представлена типичная HRTEM наночастиц оксида меди.

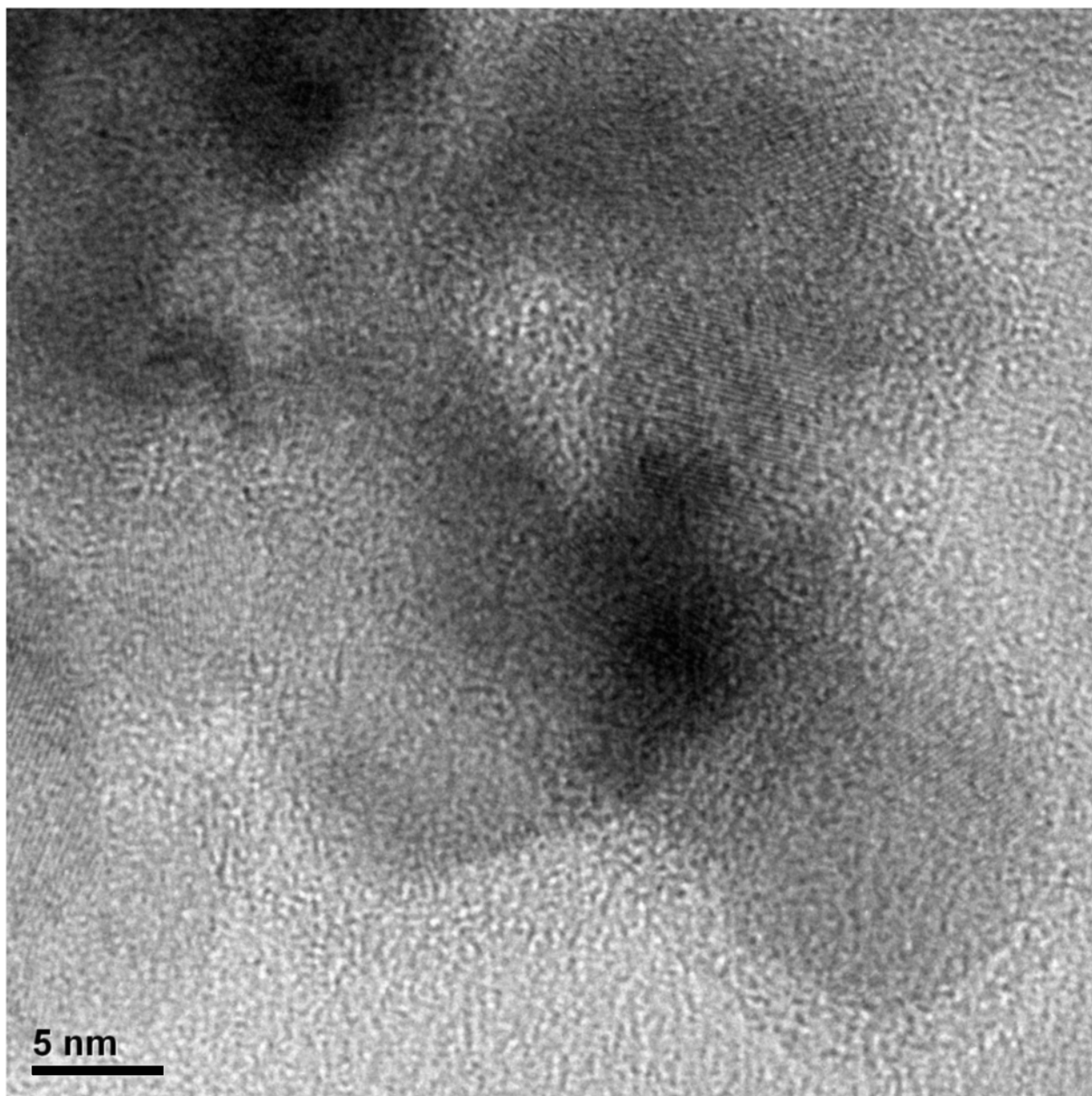


Рисунок 3.16 HRTEM фотография наночастиц оксида меди

Как видно из представленного рисунка частицы имеют неправильную форму, кристаллическую структуру и высаженный на поверхность более мелкий конденсат размером ~ 2 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными при

обработке рентгенограмм. В-третьих были проведены исследования удельной поверхности нанопорошка оксида меди методом БЭТ. Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила $446 \text{ м}^2/\text{г}$. Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности S , пикнометрической плотностью $\rho = 8,51 \text{ г}/\text{см}^3$ и средним размером частиц $d = 6/\rho S$, то получим 2 нм , что хорошо согласуется с микроскопическими исследованиями.

На рисунке 3.17 представлен график зависимости напряжения на разрядном промежутке с медным катодом от давления газовой смеси 10 объемн.% $\text{O}_2 + 90\% \text{ N}_2$.

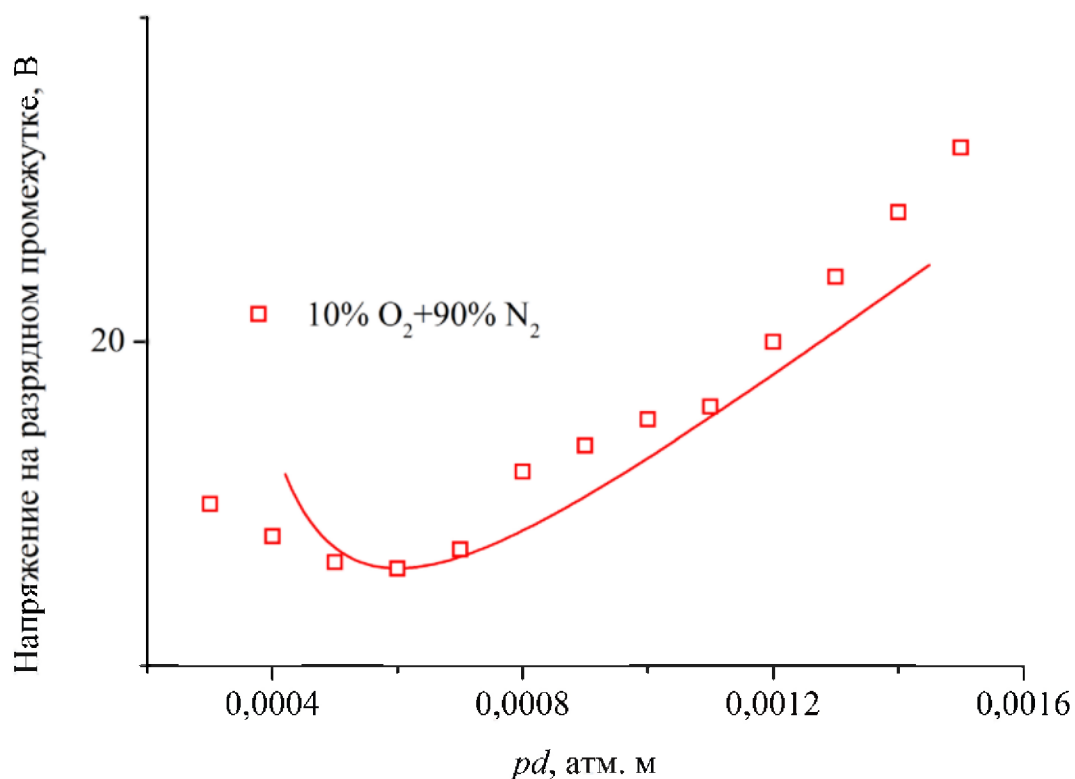


Рисунок 3.17 Зависимость напряжения на разрядном промежутке с медным катодом от давления газовой смеси 10 объемн.% $\text{O}_2 + 90\% \text{ N}_2$.

Как видно из графика характер зависимости повторяется, как в случае титана и циркония, однако расхождение между экспериментальной зависимостью

и теоретической кривой существенно. Это означает, что необходимо провести дополнительные исследования механизмов ионизации в дуговых разрядах для воздухоподобных газовых смесей. На рисунке 3.18 показаны результаты рентгенофазового исследования наноматериалов, полученных при испарении медного катода в кислородосодержащей среде, при различных давлениях.

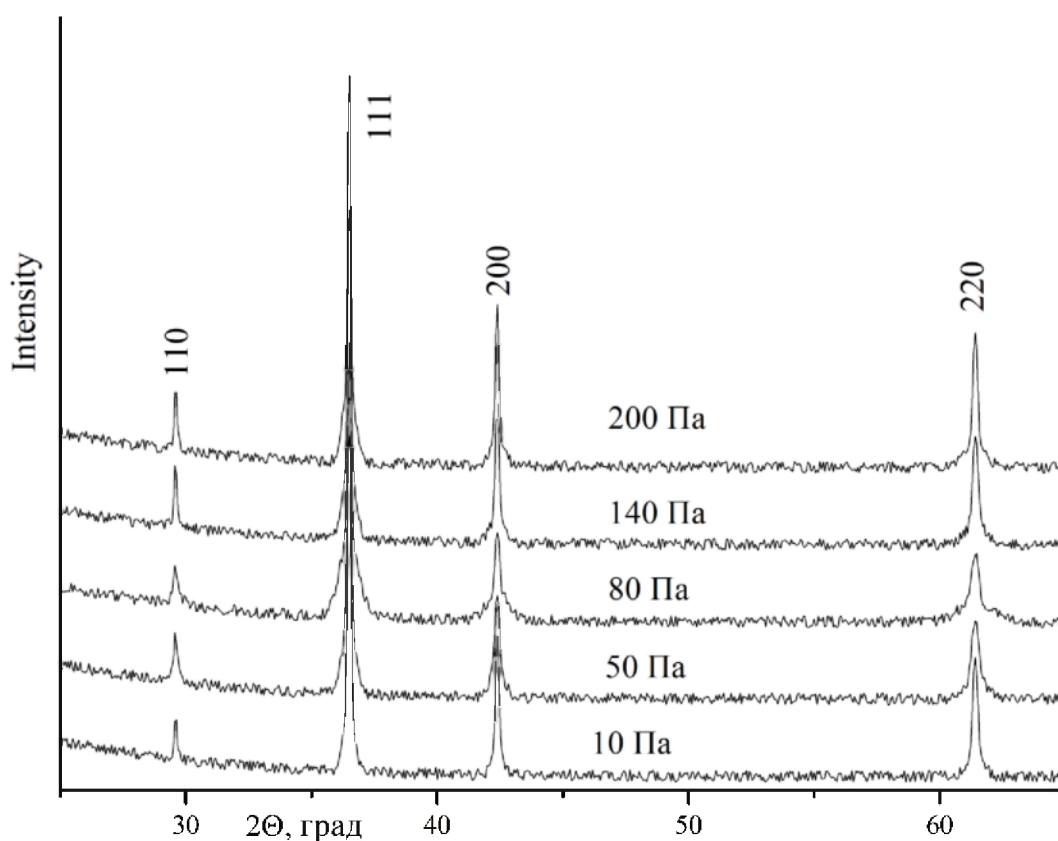


Рисунок 3.18 Рентгенограммы нанопорошков оксида меди, полученных при различных давлениях газовой смеси 10 объемн.%O₂+90%N₂.

Рисунок показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц, синтезированных при давлениях газовой смеси 10 объемн.%O₂+90%N₂ для значений 2θ в интервале от 25° до 65°. На дифрактограммах наночастиц, ясно видны рефлексы (данные JCPDS, № 05-0667), соответствующие купритной структуре Cu₂O, пространственная группа Pn3m, других кристаллических структур не обнаружено.

На рисунке 3.19 представлены результаты исследования рентгенограмм при помощи программы PowderCell 2.4. Показана зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния от давления различных газовых смесей.

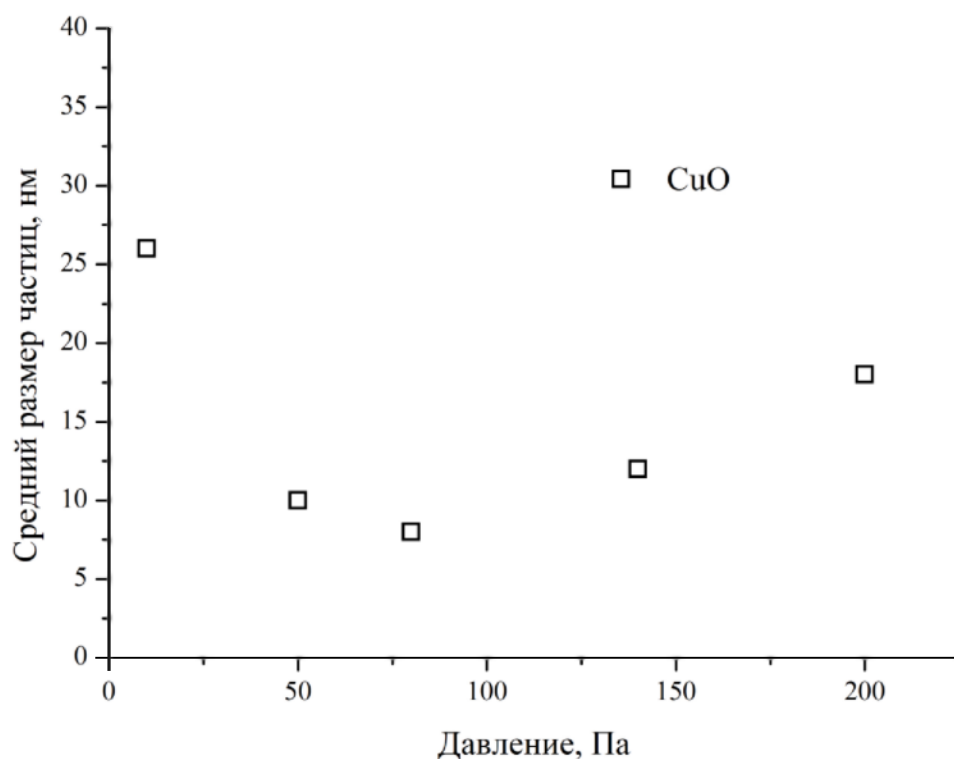


Рисунок 3.19 Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера частиц Cu_2O от давления газовой смеси 10 объемн.% O_2 +90% N_2 .

На основании приведенной зависимости и микроскопических исследований можно заключить, что для разработки технологии получения нанопорошков оксида меди в плазме дугового разряда низкого давления ключевым параметром является давление газовой смеси, который определяет не только механизмы ионизации в дуговом разряде, но и механизмы испарения и конденсации в высокоионизированных средах.

3.2 Исследование влияния температуры катода на дисперсность нанопорошков.

В плазменных методах генерация вещества испарением или распылением осуществляется в результате разрушения (эрозии) электродов вакуумных электрических разрядов (вакуумных дугах) при воздействии на электроды интенсивных электронных или ионных пучков. Производительность плазменных методов оценивается по величине удельной эрозии μ (или коэффициент электропереноса), определяемой по отношению массы испаренного металла к величине [109]:

$$\alpha = \int_0^{t_p} |i| dt, \quad (3.12)$$

где t_p – время разряда; i – разрядный ток.

Часто величину эрозии катода выражают числом электронов, приходящихся на один эмитированный атом с поверхности катода.

$$\xi = \frac{IM_a}{em_3}, \quad (3.13)$$

где M_a – масса атома; m_3 – скорость эрозии; ξ – коэффициент электропереноса. В зависимости от вида материала ξ изменяется в пределах 2–20 электрон / атом.

Вакуумные дуги (ВД) в зависимости от температуры расходуемых электродов классифицируют на ВД с принудительно охлаждаемыми электродами и горячими термоавтоэмиссионными электродами. В зависимости от времени существования дугового разряда ВД классифицируют на импульсные ВД, квазистационарные и стационарные. Вакуумной дугой с охлаждаемыми электродами обычно называют сильноточный разряд, горящий в глубоком вакууме в парах материала катода, эродирующего в микропятнах, где осуществляется генерация материала катода при взаимодействии с электродом низковольтного ионного пучка с плотностью тока $\sim 10^5$ А/см² [109].

Интенсивность эрозии изменяется пропорционально току и составляет в зависимости от материала катода $\sim 10^{-4}$ г/Кл. Продукты генерации, фазовый состав которых определяется в основном видом материала катода, содержит микрокапельную фракцию (размеры частиц от 0,01 мкм и выше) и плазменную фазу. В зависимости от плотности тока, скорости движения катодного пятна, давления в камере, вида реакционного газа, а также температуры катода соотношение между массой капельной и ионизационной фазами, а также средний размер капель могут меняться в широких пределах. Для стационарной вакуумной дуги в работе [110] потери энергии в катод вследствие теплопроводности составляли 30% от полной мощности дуги, т. е. в случае дуги с титановым катодом, горящей при напряжении 20 В, $U_t \approx 6,2$ В.

Таким образом, значительная часть энергии прикатодного падения потенциала отводится в катод теплопроводностью и уносится из прикатодной области высокоэнергетичными ионами. При этом на процесс испарения материала затрачивается лишь незначительная доля всей энергии. Наибольшей эффективности для плазмогенераторов с охлаждаемым катодом можно добиться при $I \sim 10^3$ А. КПД для таких плазмогенераторов можно оценить [110]:

$$\eta = \frac{m_M \frac{V^2}{2}}{m_M \frac{V^2}{2} + I(U_K + U_a) + \frac{m_M}{M_i} (eU_t + 3kT_e)}, \quad (3.14)$$

где m_M секундный расход массы, V скорость плазмы, T_e электронная температура. На рисунке 3.19 представлена зависимость КПД плазмогенератора от тока дуги для различных катодов.

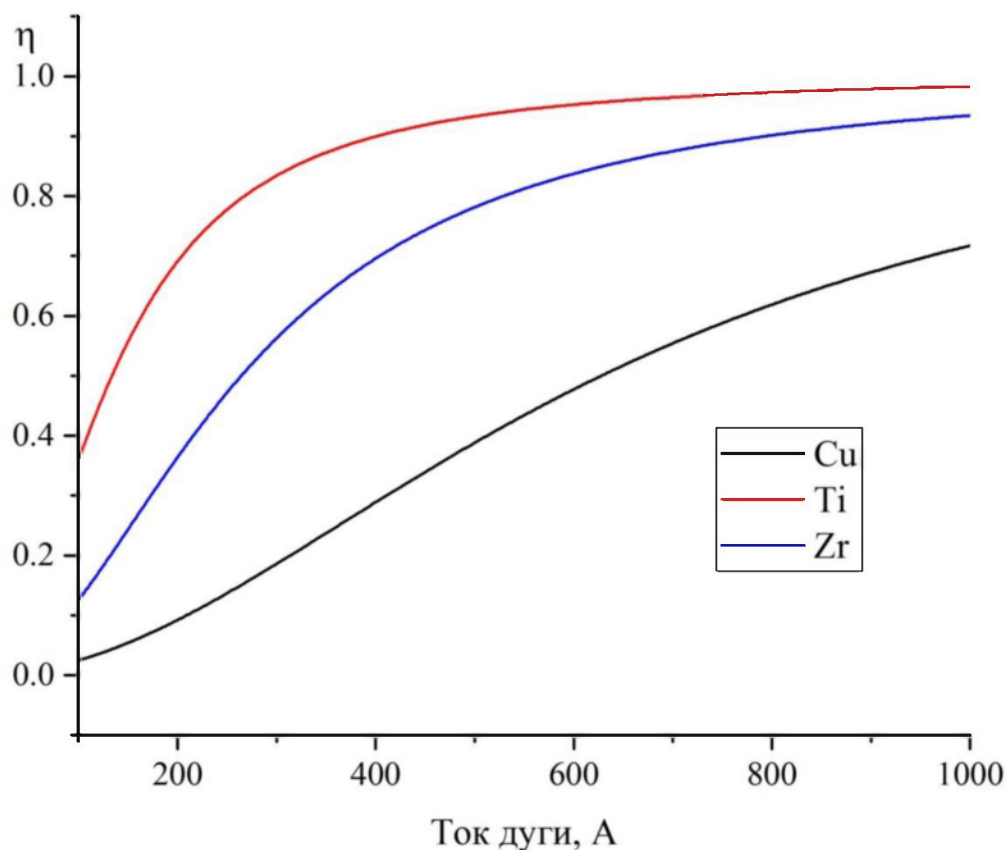


Рисунок 3.19 Зависимость КПД плазмотрона с холодным катодом от тока дуги

Из рисунка видно, что КПД плазмотрона существенным образом зависит от тока дугового разряда и от теплопроводности материала катода.

В вакуумной дуге с распределенным разрядом на горячем расходуемом катоде [111, 112] – реализуется, когда поток мощности достаточен для установления на поверхности катода высокой температуры (как правило, более 800 К), необходимой для поддержания интенсивных процессов, как генерации вещества, так и эмиссии электронов. При этом разряд горит без образования микропятен и без характерных для обычной ВД колебаний тока и напряжения. Разряд оказывается распределенным по поверхности катода с низкой плотностью тока ($\sim 10^1\text{--}10^2$ А/см²). Измерения показывают, что практически все напряжение на разряде, которое оказывается существенно ниже, чем обычной ВД, составляет

катодный скачок потенциала, а анодное падение напряжения близко к нулю. В развитых режимах горения степень ионизации металлической плазмы составляет 100 %, что обеспечивает возможность проведения плазмохимических реакций для получения НП химических соединений. Эта форма ВД по многим признакам близка к газовому разряду с накаливаемым катодом, однако в отличие от него горячий катод является расходуемым и при его испарении обеспечивается самогенерация среды, необходимая для поддержания разряда. Производительность данного метода можно оценить, рассмотрев уравнение баланса мощности в разряде [112].

$$IU \approx I(\varphi + \theta) + \frac{me}{M}(W + r + 2\theta) + Q, \quad (3.15)$$

где φ – работа выхода материала анода; r и W – энергия испарения и ионизации на одну частицу; Q – потери излучения с катода; θ – температура плазмы. В данное уравнение не входят члены, связанные с теплопроводностью и ускорением ионов в прикатодной области.

В предельном случае при $Q/IU \rightarrow 0$ получим характеристику производительности

$$m = \frac{U - \varphi - \theta}{W + r + 2\theta} \frac{M}{e} I = \mu I, \quad (3.16)$$

Очевидно, при наличии совершенной теории приэлектродных процессов величина эрозии электрода может быть рассчитана непосредственно по этой теории. Однако при современном состоянии теории катодных и анодных процессов эта операция невозможна. Поэтому процессы эрозии электродов, как правило, рассматриваются самостоятельно и очень приближенно. Так, на термокатоде, на котором процессы эрозии, очевидно, не играют существенной роли в организации катодных процессов, скорость эрозии m_a , может быть приблизительно рассчитана по формуле Ленгмюра для испарения в вакууме, которая, например для титана, имеет вид [112]:

$$\log P_{\text{атм}} = 7,782 - \frac{24275}{T} - 0,00023T, \quad (3.17)$$

В случае горячих катодов величина эрозионной массы, выбрасываемой с катода в межэлектродный промежуток, может быть оценена по максимуму из теории Эккера. Скорость испарения в вакууме находим из уравнения [112]:

$$N = \frac{1}{4} n V_T, \quad (3.18)$$

где $n = \frac{P}{kT}$, $V_T = \left(\frac{3kT}{M_i}\right)^{1/2}$.

При этих условиях удельная эрозия μ определяется из соотношения:

$$\mu = \frac{6,3 \cdot 10^{-2}}{j} \left(\frac{M_i}{T}\right)^{1/2} P, \quad (3.19)$$

где j , А/см²; P , мм рт. ст.; μ , г/Кл.

Следует отметить, что использование такого подхода должно давать завышенные расчетные значения эрозии по сравнению с экспериментальными, так как не учитывается поток испаренных атомов, возвращающихся на катод в виде ионов. Кроме того, модель свободного испарения из катодного пятна сильно упрощена. Вводя поправочный коэффициент, учитывающий возврат испаренных атомов $\beta = 0,1$ и, подставляя значения плотности тока и температуры в катодном пятне для удельной эрозии, получаем $0,2 \cdot 10^{-2}$ г/Кл. Метод позволяет генерировать потоки металлической плазмы с однородным чисто ионным фазовым составом при отсутствии микрокапельной фракции. Например, для хрома скорость испарения составляет 140 г/мин при подводимой мощности 30 кВт.

На рисунках 3.19-3.20 представлены результаты исследования влияния температуры катода на средний размер нанопорошка, полученного в плазме дугового разряда низкого давления с теплоизолированным катодом. Исследования проводились с постоянной конфигурацией электродов и при оптимальном давлении. Из представленных графиков следует, что, несмотря на высокую ионизацию и практически полное отсутствие микрокапельной фракции, средний размер наночастиц резко растет. Проблеме нуклеации в пересыщенных парогазовых смесях посвящено большое количество публикаций и на сегодняшний день является актуальной темой.

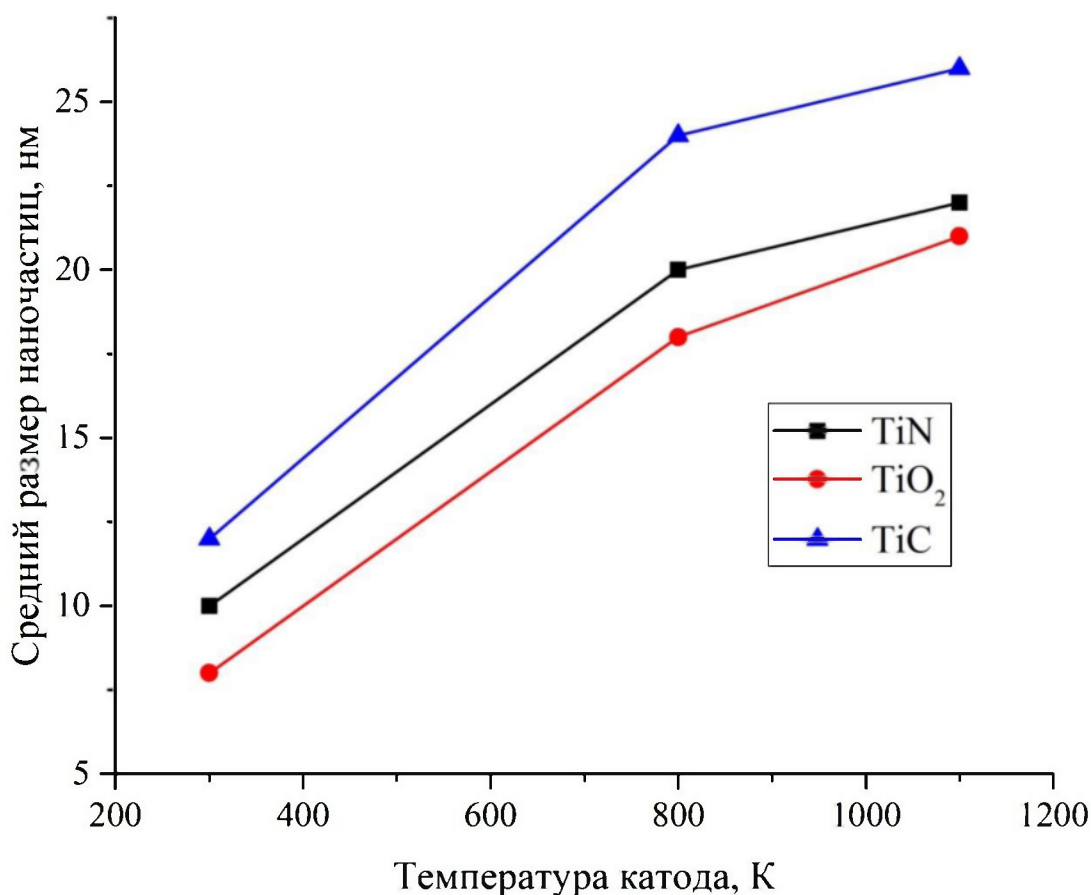


Рисунок 3.19 Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера наночастиц TiN, TiO₂, TiC от температуры катода.

Причиной столь пристального внимания является существенное расхождение между предсказанием теории и экспериментальными данными [113, 114]. Основным методом разрешения данного противоречия является попытка термодинамического описания кластерной системы новой фазы. Статистическая физика неравновесных процессов постулирует основные положения кинетики нуклеации, согласно которым основные процессы происходят благодаря броуновскому движению кластера зарождающейся фазы с достаточным термодинамическим потенциалом. Основное кинетическое уравнение является представлением уравнения для функции распределения кластеров Фоккера-Планка.

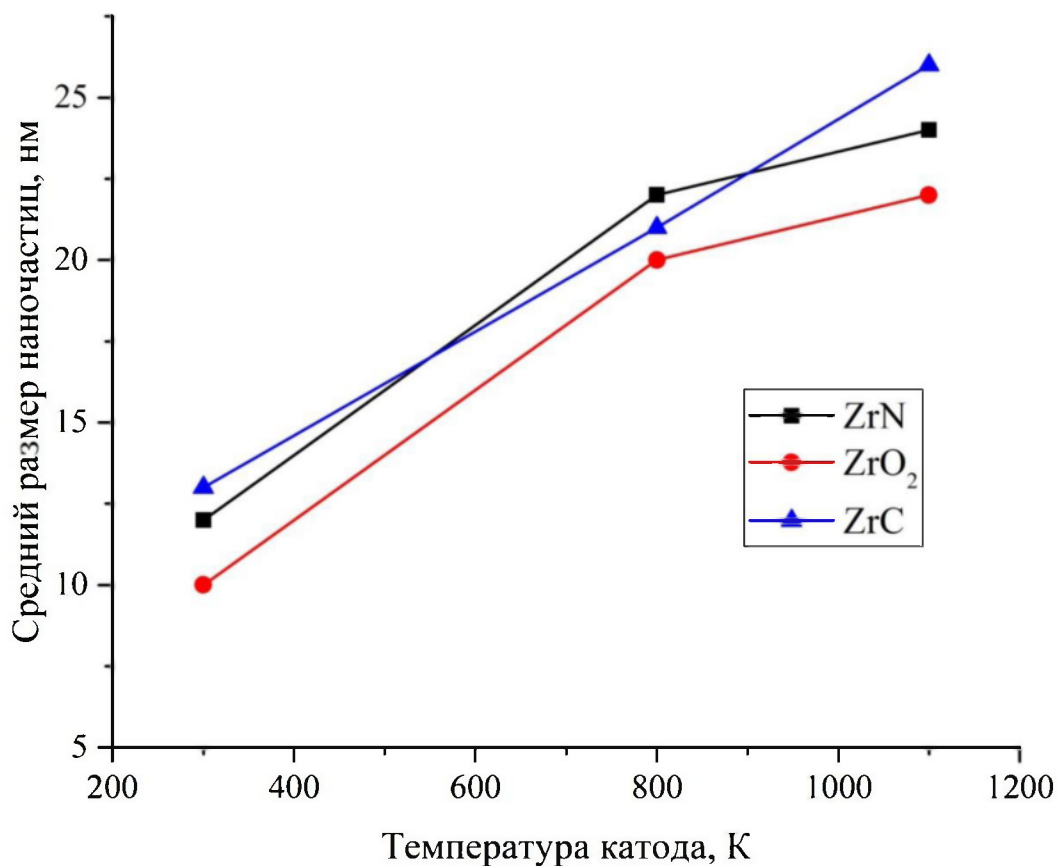


Рисунок 3.20 Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера наночастиц ZrN, ZrO₂, ZrC от температуры катода.

Первый интеграл стационарного решения уравнения Крамерса-Зельдовича определяет скорость нуклеации I . Выражение для I , определяющее количество зарождающихся кластеров новой фазы с потенциалом достаточным, чтобы преодолеть термодинамический барьер запишется в виде:

$$I = CL \exp\left(-\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}\right) \gamma, \quad (3.20)$$

где γ - фактор Зельдовича, L — одномерный поток атомов на критический кластер, g - число молекул в критическом кластере, C — нормировочная константа, $\Delta\Phi(g)$ — свободная энергия образования критического кластера. Функция I записана в единицу времени в единичном объеме. Среднее время нуклеации τ можно рассчитать при помощи стандартной оценки

$$\tau \sim \frac{(g)^2}{L} \quad (3.21)$$

Для плазмохимического синтеза в большом диапазоне давлений $\tau \sim 1$ мкс.

Для максимальных значений термодинамический барьер это свободная энергия образования кластера $\Delta\Phi(g)$ и уравнение Крамерса-Зельдовича переходит в диффузионное уравнение. Выражение для $\Delta\Phi(g)$ приближенно можно записать как

$$\Delta\Phi(g) = -gkT \ln(S) - 4\pi R^2\sigma, \quad (3.22)$$

где R — радиус кластера для g атомов, σ — величина поверхностного натяжения, S — степень пересыщения пара. Для σ принимается такое же значение, как поверхностное натяжение макроскопической жидкости. Степень пересыщения S можно записать

$$S = \frac{n}{n_s(T)}, \quad (3.23)$$

где n и $n_s(T)$ — соответственно числовые значения плотности пара и насыщенного пара при температуре T .

Уравнение (3.22) показывает, что кластер может образоваться только при условии пересыщения пара при $S > 1$, только тогда возможно преодолеть термодинамический барьер. В результате этого кластер начнет быстро расти, а свободная энергия падать. Более того, выражение для скорости нуклеации главным образом зависит от степени пересыщения.

В приведенной классической формуле (3.20) для скорости нуклеации паров неявно входит условие образования кластеров в однородной среде без центров нуклеации. Однако в прикатодной области условия возникновения кластеров могут возникнуть существенно раньше, чем предсказывает условие (3.21). Тогда, как показано в [115] уже через 10^{-5} с кластер вырастет в каплю размером десятки нанометров. Более того на процесс нуклеации и роста кластеров существенное влияние оказывает скорость движения кластеров, в результате чего, как показано в предыдущих разделах, образуются неравномерные поля пересыщения вблизи растущей капли. По мере спонтанного зарождения кластеров и быстрого роста

капель до микронного размера степень пересыщения пара быстро уменьшается, даже с учетом движения капель. В результате скорость нуклеации резко падает.

Неоднородность полей пересыщения связана также с ограниченным размером зоны нуклеации, обусловленным переходом от прикатодной области с повышенным содержанием пара из материала катода к межэлектродной области с инертным газом. На границе этих областей в зоне резкого возмущения паров металла создаются условия резкого роста микронных капель. Ограниченный размер зоны нуклеации создает условия для нестационарных процессов тепло-массообмена в этих областях, приводящих к колебанию скорости нуклеации [116], причем характерная зона нуклеации сравнима с изменениями термодинамических величин.

В работе [117] описано представление о «блокирующей цепи капель», в котором предполагается, что комплекс растущих капель может образовывать цепочку, блокирующую нуклеацию. Этим можно объяснить существенную роль газовой смеси в процессах зарождения и роста капель. Давление и сорт газовой смеси в межэлектродной области оказывают влияние на величину коэффициента диффузии металлического пара, который напрямую связан со степенью пересыщения, а, следовательно, и влияют на скорость восстановления пересыщения в зонах интенсивного роста капель и на эффективную скорость нуклеации I .

Таким образом, в настоящем разделе выявлено влияние температуры катода на дисперсность наноматериалов, полученного в плазме дугового разряда низкого давления с теплоизолированным катодом. Уменьшение дисперсности наноматериалов связано с увеличением степени и неравномерности полей пересыщения пара в прикатодной области и уменьшением скорости движения образующихся капель.

В данной главе использованы материалы опубликованных статей автора с соавторами (¹ работы по теме диссертации)

Глава 4 Разработка математической модели влияния давления в плазмохимическом реакторе на процессы в дуговом разряде

Введение

В предыдущей главе были представлены экспериментальные доказательства применимости теории подобия к дуговым разрядам низкого давления. Было высказано предположение, что поскольку основное падение напряжения на разрядном промежутке происходит в прикатодной области, то основные процессы, ответственные за существование дугового разряда низкого давления происходят в этой области. Однако в настоящее время, несмотря на многочисленные исследования в этой области, недостаточно экспериментальных данных для составления исчерпывающей эмпирической формулы, описывающей большой спектр физических процессов. В данной главе предпринята попытка теоретического исследования прикатодной области с целью объяснения решающего влияния параметров подобия на синтез нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления.

Месяцем [118] выдвинуты предположения о взрывной эмиссии на катоде, в которых сделана попытка приложения понятий о механизмах вакуумного пробоя к теории катодного пятна на шероховатой поверхности электрода. Рассматривая экспериментальные свидетельства статистических флуктуаций, Миттерауэр [119] указал на то, что эти явления дают ключ к пониманию процессов в катодном пятне вакуумной дуги. По его мнению, взрывные по характеру процессы испарения и электронной эмиссии с различных микроострий на большой площади поверхности электродов оказывают существенную поддержку всем типам катодных пятен. Как показали численные расчеты для вытянутого эллипсоида с осями $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ см точка плавления материала микроострия достигалась за времена от 1,3 нс до 0,6 пс (такие времена характеризуют уже область «взрыва

микроострий»), что соответствовало изменению напряженности электрического поля между $1,15 \cdot 10^8$ и $2 \cdot 10^8$ В/см. Не совсем ясно, как можно достичь этих «значений», характерных для взрыва» в катодном пятне на реальной поверхности с типичными размерами микроострий порядка 10^{-5} см, если падение напряжения в катодном пятне составляет в нормальных условиях около 10 В.

Оценим величину теплового потока через микроострие из следующих модельных представлений. Рассмотрим цилиндр, радиус основания которого равен R_s и совпадает с размером микроострия, а высота – размером области катодного слоя [119]. Вне этого цилиндра и внутри считается проводимость плазмы постоянная. Внутри цилиндра катодное падение равно U_s , изменение напряженности электрического поля $E(r)$, а вне цилиндра напряжение равно U_0 , напряженность электрического поля постоянна и равно E_0 .

Ток, проходящий через основание цилиндра, запишем следующим образом [120]:

$$I = \sigma E(r) 2\pi r^2, \quad (4.1)$$

где r — расстояние от центра пятна, величина I не зависит от r .

При выбранных условиях падение потенциала в плазме на границе цилиндра будет порядка $U_0 - U_s$, и при $r \gg R_s$ эта величина существенно не меняется. Для падения потенциала:

$$U_0 - U_s = \int_{R_s}^{\infty} E(r) dr = \left(\frac{I}{2\pi\sigma} \right) \int_{R_s}^{\infty} (-r^2) dr = \frac{I}{2\pi\sigma R_s}, \quad (4.2)$$

Отсюда выражение (4.1) переписется в виде:

$$I = 2\pi\sigma R_s (U_0 - U_s) \quad (4.3)$$

среднюю плотность тока в пятне оценим как:

$$j_s = \frac{I}{2\pi R_s} \leq \frac{2\sigma U_0}{R_s} \quad (4.4)$$

На плотность тока в пятне j_s накладываются еще и ограничения по толщине невозмущенного катодного слоя l_{c0} , который должен быть больше катодного пятна R_s . Поэтому (4.4) перепишем следующим образом

$$j_s \leq \frac{2\sigma U_0}{R_s} \leq \frac{2\sigma U_0}{l_{c0}} \sim j_0 \left(\frac{E_{c0}}{E_0} \right), \quad (4.5)$$

где $j_0 = \sigma E_0$ — плотность тока в невозмущенном катодном слое, а $E_{c0} = (2U_0/l_{c0})$ — средняя напряженность электрического поля на катоде в невозмущенном слое.

Напряженность поля в межэлектродной области существенно меньше, чем в прикатодной области, соответственно и плотность тока в катодном пятне в начальный момент гораздо больше. Выражение (4.4) показывает, плазменный столб ограничивает пропускание тока, а также позволяет определить предельную пропускаемую плотность тока. Выражение (4.5) отражает тот факт, что плотность тока на шероховатостях не превышает некоторой критической величины 10^8 А/см², при этом не возникает взрывных процессов и значительной эрозии микроострий, а катодное пятно может перейти в квазистационарную фазу.

Выражение (4.5) позволяет провести численную оценку разогрева микроострий катода автоэмиссионным током. Пренебрегая ионной бомбардировкой микронеоднородностей будем считать, что нагрев происходит только благодаря джоулеву теплу при пропускании тока 3 А. Размер микроострия $R \ll l_c = 6 \cdot 10^{-4}$ см. Согласно теории автоэлектронной эмиссии, средняя энергия, получаемая катодом при эммитировании одного электрона, дается выражением:

$$kT^* \cong \frac{e\hbar\mu_0 E_c}{[4(2m\varphi^{0.5})]} \cong 0,35 \text{ эВ}, \quad (4.6)$$

где T^* — температура инверсии. Воспользовавшись формулой (4,5) получаем $\Delta T < 100$ К. Из чего следует, что нагрев микроострий несущественный.

Предположения, выдвинутые Раховским с сотр. [121] относительно механизмов процессов в катодном пятне, были стимулированы предпринятыми ими экспериментальными исследованиями, в которых использовалась специальная техника измерений. В соответствии с представлениями работ [121] на катоде вакуумного дугового разряда могут существовать два типа катодных пятен: быстро перемещающиеся пятна первого рода, вызывающие минимальную эрозию, и более медленные пятна второго рода и их ассоциации - групповые

пятна, эрозия в которых существенно выше. Тип пятна определяет все физические процессы в вакуумной дуге. В настоящее время природа катодных пятен первого и второго рода полностью не выяснена. Характерные особенности пятен первого рода могут быть объяснены в рамках взрывной модели. В работе [122] проведены детальные исследования условий возникновения отдельных эмиссионных центров (фрагментов) катодного пятна, базирующиеся на представлениях о фундаментальной роли взрывной электронной эмиссии в катодных процессах вакуумной дуги. В соответствии с [123] характер и скорость движения катодных пятен первого рода определяется наличием на поверхности катода неметаллических включений и пленок сорбированных газов, обязательно присутствующих при использовании технических катодных материалов в вакууме 10^{-4} - 10^{-3} Па.

При очистке поверхности катода происходит локализация отдельных эмиссионных центров пятна и уменьшение скорости движения пятна в целом, что приводит к повышению удельной эрозии катода за счет дополнительных термических эффектов и к переходу от катодного пятна первого рода к катодному пятну второго рода. При горении стационарного вакуумного дугового разряда поверхностный слой катодного материала непрерывно обновляется за счет эрозии катода под воздействием хаотически перемещающегося катодного пятна дуги. При этом наличие на катоде пленок газов определяется соотношением между промежутком времени, за который происходит обновление поверхностного слоя катода, и временем регенерации пленок сорбированного газа. Образование пленок газов на катоде может осуществляться как за счет попадания на него потока остаточных газов, так и при выделении газа, растворенного в металле. Однако при малых (на уровне десятых долей процента) содержании газовых примесей в металлах [124] газовой выделением из катода можно пренебречь.

Рекристаллизационный отжиг приводит к увеличению зерна на поверхности катода и является, по-видимому, причиной уменьшения скорости перемещения катодного пятна увеличения количества генерируемых макрочастиц [125]

При трансформации катодных пятен первого рода в пятна второго рода, а также при переходе к групповым пятнам становятся существенными термические эффекты и, в частности, испарение материала катода. При этом в отличие от случая существования пятен первого рода плазменный поток, генерируемый катодным пятном дуги, движется через примыкающую к катоду мишень, состоящую из атомов катодного материала. Изменение параметров плазменного потока является следствием взаимодействия плазмы с атомами мишени. В рамках своего анализа этой проблемы Раховский не рассматривал реальный нагрев микроострия и сам процесс его испарения. Свое внимание он сосредоточил на расчете некоторых типичных параметров катодного пятна, например, времени его жизни и величины минимального тока на пятно, а также скорости движения пятна. Эти величины были введены на основе простых оценок и без использования дополнительных соотношений между имеющимися параметрами. Найденные в итоге значения искомым величин оказались в согласии с результатами измерений. Основное достоинство модели Раховского заключается в том, что фаза взрыва микроострий относилась только к короткоживущему катодному пятну первого рода, в случае которого достигалось необходимое рабочее напряжение.

Различие в трактовке Ханцше [126] исходной идеи Месяца о взрывных процессах на катоде заключено в том, что он считает правильным применение термина «взрывная эмиссия» только к процессам испарения и не затрагивает эмиссию электронов. Он полагает, что электронная эмиссия осуществляется по-прежнему автоэлектронным механизмом. В отличие от работ Миттерауэра и Раховского в работе Ханцше проанализирована проблема испарения микроострий в предельном случае так называемого инерционного взрыва, для описания которого он воспользовался необходимыми предположениями и моделью процессов из теории распространения лазерной искры. Рассматривая только джоулев нагрев микроострий с радиусом закругления 10^{-5} см, он пришел к выводу, что их взрывоподобное испарение происходит при плотностях тока выше

$5 \cdot 10^{10}$ А/см² за времена порядка 10^{-11} с, когда температура достигает 10^5 К. Положенные в основу модели процессов в лазерной искре некоторые экспериментальные предположения могут потребовать дополнительного исследования при применении к процессам расширения пара, образовавшегося при взрыве микроострий.

В сформированном катодном пятне конкурируют два процесса: первый ведет к распаду пятна, второй к увеличению плотности тока. Первый процесс сопровождается уменьшением проводимости пятна за счет вытеснения пара и ухода электронов и, соответственно, увеличением катодного падения напряжения. Происходят процессы залечивания пор, сглаживание шероховатостей, эрозия оксидных пленок и т.п. Второй процесс связан наоборот с увеличением проводимости плазменного столба за счет испарения атомов с низким коэффициентом ионизации, локальным усилением поля при разбрызгивании материала катода. Для обоих типов процессов характерны разные временные промежутки и периодичность, поэтому наблюдаются характерные для дуговых разрядов пульсации.

Исходя из изложенного в главе 3 и аналитического обзора литературы можно сделать следующие выводы:

1. Скорость движения катодного пятна существенно зависит от микровыступов на поверхности катода, неметаллических включений, пор, размеров зерна, высаженного на поверхности покрытия в результате реиспарения катода и плазмохимических реакций в прикатодной области и т.д.;

2. Высокая напряженность поля 10^6 - 10^8 В/см и «горб» потенциала 30-200 В создается благодаря диффузионным процессам ионов в прикатодной области, причем скорость диффузии и соответственно подвижность ионов существенно меньше (в 1000 раз и более), чем электронов;

3. Для прикатодной области характерны сложнеоднородные электрические поля, благодаря специфической геометрии лунки.

4. Плотность тока меняется в очень широких пределах (10^3 - 10^8 А/см²), в зависимости от рода катодного пятна;

5. Параметры катодного пятна существенным образом зависят от давления газа, его сорта, межэлектродного расстояния, т.е. выполняются законы подобия и закон Пашена.

6. Спектрометрические исследования дуговых разрядов, в частности исследование СВЧ излучения, указывают на то, что в пятнах первого и второго рода происходят быстропротекающие процессы с характерным временем 5-100 нс, на что указывает и скорость нарастания тока в импульсных дугах. Из чего следует, что токоперенос осуществляется в основном свободными электронами;

7. Низкий электрический потенциал в прикатодной области неспособен вызвать многозарядную ионизацию металлических ионов (до +3 для некоторых металлов) и высокую скорость плазменных струй.

8. Высокие температуры в катодном пятне указывают на то, что для его существования необходимы высокие (свыше 30 атм.) давления металлического пара. Из чего следует, что свободный пробег электронов соизмерим с размерами катодного пятна (10-1000 мкм);

9. Основным механизмом производства носителей тока является ударная ионизация электронами. Источниками электронов могут быть авто-термоэлектронная эмиссия, взрывная эмиссия, свободные электроны в твердых диэлектриках (оксидных пленках, сорбированных газах, межгрануляных слоях, трещинах и т.д.), в газообразных диэлектриках и полупроводниках.

Все указывает на то, что у дуговых разрядов много общего с искровыми разрядами, однако из-за небольшой протяженности катодного пятна использовать традиционные модели таундсеновского лавинно-стримерного механизма производства плазмы нельзя.

4.1 Система уравнений и параметры модели

Исходя из проведенного аналитического обзора литературы и обсуждений, представленных во введении, можно представить следующую качественную картину функционирования дугового катодного пятна. Поверхность катода в области катодного пятна расплавлена и температура металла выше температуры кипения. Происходит интенсивное испарение материала катода и давление пара, в зависимости от материала катода достигает 100 атм. В нашем случае принято давление 10 атм. На расстоянии порядка радиуса катодного пятна от поверхности катода находится облако ионов, создающее потенциал необходимый для ускорения свободных электронов. Потенциал равномерно распределен по поверхности катода. Под действием катодного потенциала создается напряженность электрического поля, достаточная для инициации небольшого автоэлектронного тока. Эмитированные электроны являются «затравочными» для возбуждения основного разряда.

Под действием электрического поля эмитированные электроны кроме хаотического приобретают дрейфовую скорость, достаточную для ионизации нейтральных атомов пара и, благодаря ударной ионизации появляется лавина электронов. Поскольку подвижность ионов в 100 раз меньше электронной они не участвуют в ионизационных процессах и соответственно вторым и третьим коэффициентами Таунсенда можно пренебречь. Благодаря высокой подвижности электроны могут накапливать энергию. Одна часть этой энергии тратится на дальнейший нагрев пара, другая – на нагрев поверхности катодного пятна. Таким образом, происходит самоподдержание дугового разряда.

Поскольку все процессы, протекающие в катодном пятне, имеют характерные времена 5-100 нс, то для решения задачи об ионизации достаточно решить дрейфово-диффузионные уравнения Нернста-Планка-Эйнштейна,

дополненные уравнением Пуассона, пренебрегая процессами образования плазмы, электронейтральности и т.д.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \operatorname{div}[-D_e \nabla n_e - b_e n_e \vec{E}] = \nu_{ion}(E)n_e - \nu_{att}(E)n_e - c_{ee}n_e n_+ + S_{ph} + S_{un} \\ \frac{\partial n_+}{\partial t} + \operatorname{div}[-D_+ \nabla n_+ + b_+ n_+ \vec{E}] = \nu_{ion}(E)n_e - c_{ee}n_+ n_e + S_{ph} + S_{un} \\ \Delta \varphi = -\left(\frac{e}{\varepsilon_0}\right)(n_+ - n_e); \vec{E} = -\nabla \varphi \end{array} \right. \quad (4.8)$$

$$(4.9)$$

где n_e , n_+ концентрации электронов и ионов соответственно, φ электрический потенциал. Функция источников для электронов учитывает рождение за счет ударной ионизации с частотой $\nu_{ion}(E)$, гибель при прилипании с частотой $\nu_{att}(E)$, гибель при электрон-ионной рекомбинации с коэффициентом c_{ee} . Функция источника для положительных ионов учитывает рождение за счет ударной ионизации и гибель при электрон-ионной рекомбинации (для последней задан коэффициент c_{ee}).

Для выявления влияния разных источников ионизации на структуру и динамику катодного пятна влиянием фотоионизации и внешней ионизации пренебрегали ($S_{ph} = 0$, $S_{un} = 0$). Поток концентрации ионов и электронов $N_e = -D_e \nabla n_e - b_e n_e \vec{E}$, $N_+ = -D_+ \nabla n_+ + b_+ n_+ \vec{E}$, учитывают соответственно диффузионную и дрейфовую составляющую.

Для подвижности справедлив закон подобия:

$$b(E, P) = \frac{1}{P} f\left(\frac{E}{P}\right)$$

Похожие законы подобия будут в дальнейшем применяться для пересчета различных коэффициентов при давлениях, отличных от приведенных в экспериментальных данных.

В [127] приведена аппроксимация экспериментальных кривых для подвижности:

$$b_e = (2.7 \cdot 10^{-2} + \frac{0.14}{\left(1 + \frac{\bar{P}}{10^5}\right)^{0.53}}) \quad (4.10)$$

Подвижность ионов (без учета резонансной перезарядки) описывается формулой Ланжевена [128]. Она основывается на рассмотрении взаимодействия иона с дипольным моментом нейтральной молекулы пара.

$$b_i = \frac{36 \cdot 10^{-4} \sqrt{1 + \frac{M_m}{M_i}}}{P \sqrt{\frac{a}{a_0^3}} A} [\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}] \quad (4.11)$$

Здесь: a – поляризуемость, a_0 – Борковский радиус, P – давление.

Коэффициент диффузии подчиняется закону подобия:

$$D(E, P) = \frac{1}{P} f\left(\frac{E}{P}\right)$$

Соотношение Эйнштейна описывает связь между подвижностью частиц и их коэффициентом диффузии, оно выполняется в условиях термодинамического равновесия, когда у частиц максвелловское распределение по энергии. Это условие при не слишком высоких полях хорошо выполняется для ионов и совершенно не выполняется для электронов. Поэтому для положительных и отрицательных ионов коэффициент диффузии оценивался по формуле:

$$D_i = \frac{kT_i}{e} \cdot b_i, \quad (4.12)$$

где T_i и b_i – температура и подвижность ионов. Поскольку рассматриваемые промежутки времени не более 10 нс, то за это время, согласно приведенной выше формуле, ионы сместятся максимум на 1 мкм, поэтому диффузия и подвижность ионов в не слишком больших полях можно считать постоянной и равной $3,7 \cdot 10^{-3}$ [м²/с].

Для коэффициента ионизации α_{ion} частоты ионизации ν_{ion} справедливы законы подобия:

$$\alpha_{ion}(E, P) = P \cdot f\left(\frac{E}{P}\right) \quad \nu_{ion}(E, P) \cdot f\left(\frac{E}{P}\right)$$

Частота и коэффициент ионизации связаны формулой:

$$\alpha_{ion}(E, P) = b_e(E, P) \cdot \nu_{ion}(E, P), \nu_{ion} = EPb_e A \exp\left(\frac{PB}{E}\right)$$

В качестве коэффициента ударной ионизации для электронов задавалась зависимость, полученная аппроксимацией экспериментальных данных [129, 130]:

$$\alpha_{ion}(E, P) = \begin{cases} P \cdot 5 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-18 \cdot 10^6}{\left(\frac{E}{P}\right)}\right), & (E/P) \leq 4 \cdot 10^6 \\ P \cdot 419.8 \cdot \exp\left(\frac{\left(\frac{E}{P}\right)}{1.549 \cdot 10^6}\right), & 4 \cdot 10^6 < (E/P) \leq 7.5 \cdot 10^6 \\ P \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-22 \cdot 10^6}{\left(\frac{E}{P}\right)}\right), & (E/P) > 7.5 \cdot 10^6 \end{cases} \quad (4.13)$$

Полагая, что в дуговом разряде отсутствуют отрицательные ионы, о чем свидетельствуют и многочисленные исследования, коэффициентом прилипания можно пренебречь.

У коэффициента рекомбинации электрона с простыми ионами (c_{ei}) основной канал рекомбинации - диссоциативный. При моделировании задавалось постоянное значение $c_{ei} = 10^{-13}$ м³/с, т.к. он слабо меняется в исследуемом диапазоне напряженности электрического поля.

Система уравнений в частных производных решалась в программном пакете COMSOL Multiphysics методом конечных элементов. Сущность метода конечных элементов заключается в преобразовании системы дифференциальных уравнений в частных производных к системе линейных алгебраических уравнений, разбивается на конечное количество элементов, выбирается аппроксимирующая функция, например, полином первой степени. Система может содержать и интегральные слагаемые. Затем выбираются начальные и граничные условия. Полученные системы представляют в виде матриц и решают методами вычислительной линейной алгебры. Нестационарные уравнения решаются методом последовательного повторения процедуры. Точность численного решения зависит от количества конечных элементов и формы разбиения счётного пространства. К примеру, для решения задачи синтеза наночастиц в прикатодной

области размер конечного элемента должен быть существенно меньше размера катодного пятна, а временной шаг сопоставим с частотами колебания напряжения прикатодной области. Такая оценка особенно важна при возникновении расходимости решений уравнений.

Начальные и граничные условия

Сходимость решений уравнений также напрямую зависит от выбора начальных и граничных условий. Особенно важно распределить потоки на границах выбранных моделей. Задание потоков на границах определяет три группы условий: потоки ионов и электронов на электродах, в зоне разряда, а также поток электрического поля для разрядной области.

Поскольку основным условием самоподдержания дугового разряда является высокая плотность тока и удержание электронов в области катодного пятна, то условия первой группы являются определяющими. Как выяснилось выше, основными граничными и начальными процессами являются возникновение затравочных электронов, эмиссионные процессы с катода, Здесь основную роль играют процессы эмиссии электронов с катода, затравочные свободные электроны в прикатодной области, ионные процессы на границе катодного столба и т.д.

Основным достоинством пакета COMSOL Multiphysics является наличие большого набора готовых начальных и граничных условий, из которых можно подобрать, например описание автоэмиссионного тока с катода, учесть особенности микроскопических неоднородностей, особенности неоднородностей электрического поля. Эмиссионный ток можно смоделировать в виде начальной концентрации электронов. Аналогично вводятся граничные условия процессов распада катодного пятна в виде граничных условий рекомбинации потоков ионов и электронов. Необходимо подчеркнуть, что в программном пакете многие процессы на границах можно моделировать без указания реальных реакций.

Для задания граничных условий третьей группы можно пользоваться традиционными условиями Дирихле для уравнения Пуассона. На поверхностях катода и ионного облака задаются стационарные электрические потенциалы.

Для базового моделирования выбрана одна из простейших систем электродов с однородным и неоднородным полем. В первой модели решалась нестационарная одномерная задача с однородным полем. Схема расчетной области приведена на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 Схема расчетной области для одномерной модели.

Эмиссия электронов осуществлялась из катода 1 и была постоянна во времени. Процессы ионизации и рекомбинации происходили в разрядном промежутке и учитывались в виде скорости реакции. Начальная концентрация ионов была выбрана из соображений основного падения потенциала на разрядном

промежутке и находится в области 2. Начальная концентрация ионов и электронов в разрядном промежутке равна нулю.

Во второй модели решалась нестационарная двумерная задача с однородным полем. Схема расчетной области приведена на рисунке 4.2. Как уже подчеркивалось выше, эмиссия может осуществляться из множества микроострий. Этот факт учтен в данной модели и является существенным отличием от одномерной модели. Эмиссия электронов осуществлялась из двух областей катода 1, 2 и была постоянна во времени.

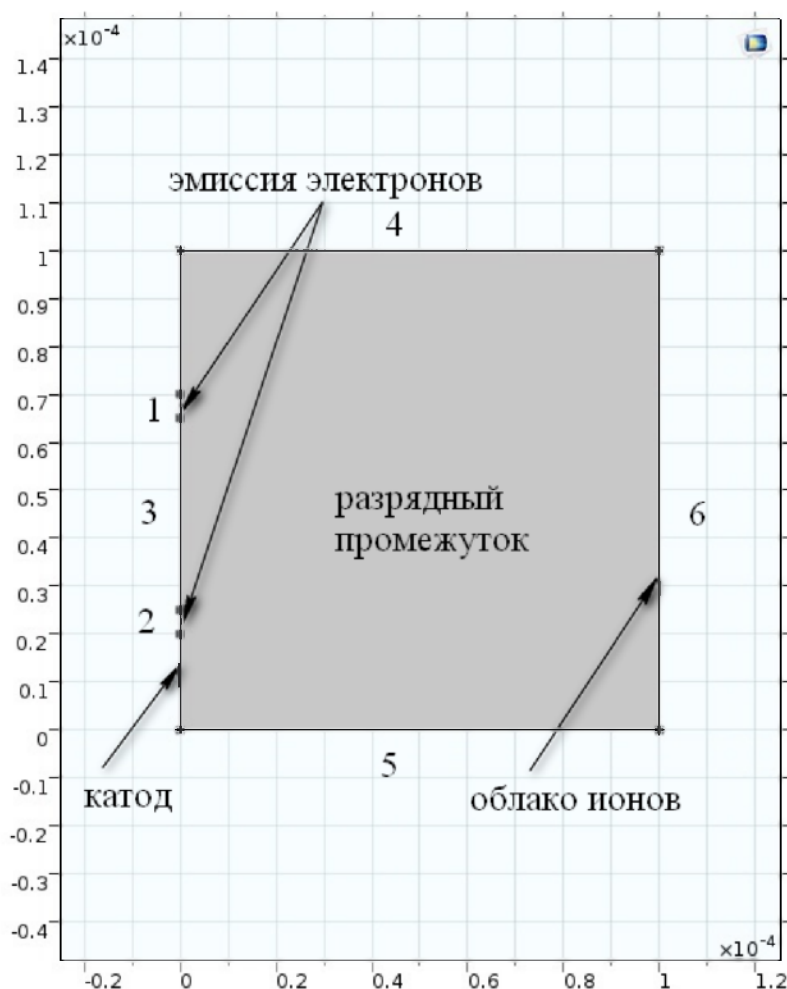


Рисунок 4.2 Схема расчетной области для двумерной модели.

Начальная концентрация электронов в эмиссионных областях и их размер были взяты из [126]. Процессы ионизации и рекомбинации происходили в разрядном промежутке и учитывались в виде скорости реакции. Начальная концентрация ионов была выбрана из соображений основного падения

потенциала на разрядном промежутке и находится в области 6. Начальная концентрация ионов и электронов в разрядном промежутке равна нулю.

Граничные условия для катодной области 3 представлены в виде:

$$-\vec{n}[-D_e \nabla n_e - b_e n_e \vec{E}] = 0, \quad -\vec{n}[-D_+ \nabla n_+ - b_+ n_+ \vec{E}] = 0 \quad (4.14)$$

Граничные условия для областей 4, 5, 6 были взяты из условий процессов ионизации и рекомбинации, а также диффузионных и дрейфовых процессов в разрядном промежутке. Например, можно представить их следующим образом:

$$-\vec{n}[-D_e \nabla n_e - b_e n_e \vec{E}] = N_{0e}, \quad -\vec{n}[-D_+ \nabla n_+ - b_+ n_+ \vec{E}] = N_{0+}, \quad \text{где}$$

N_{0e} и N_{0+} постоянные во времени величины потоки ионов и электронов.

В третьей модели решалась нестационарная трехмерная задача с неоднородным полем. Схема расчетной области приведена на рисунке 4.3.

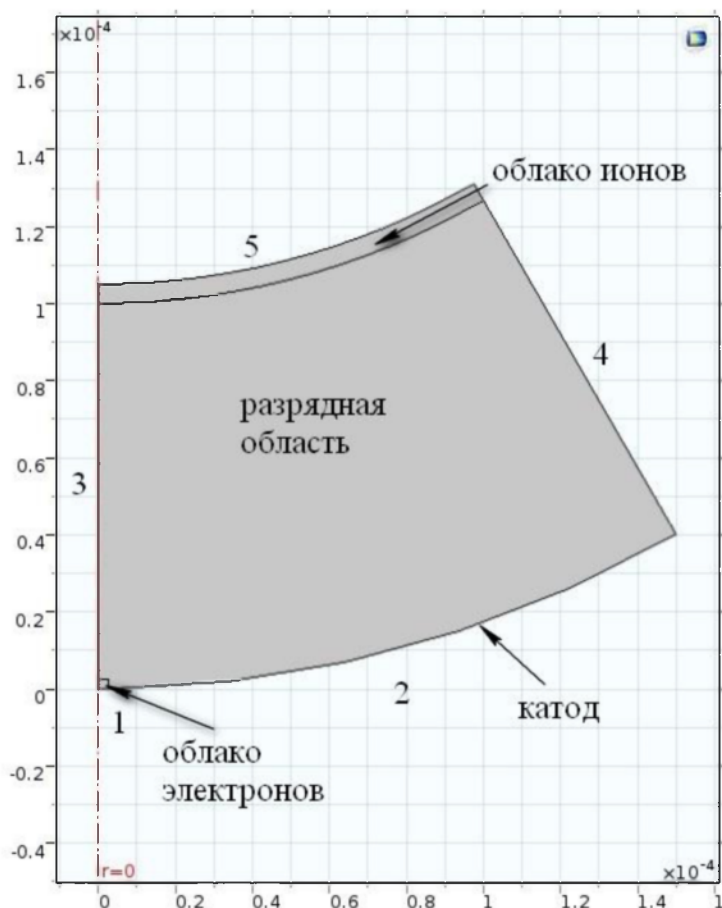


Рисунок 4.3 Схема расчетной области для трехмерной модели.

В данной модели, в отличие от предыдущих, источником электронов служит затравочное облако свободных электронов, которые всегда присутствуют

в газах и парах металла. Кроме того, учтена особенность геометрии катодного пятна.

Остальные граничные и начальные условия аналогичны предыдущим моделям.

Требования к конечно-элементной сетке

Ограничение на размер элемента h связано с числом Пекле (Pe) - отношением миграционного потока к диффузионному:

$$Pe = \frac{b_e E h}{D_e} \quad (4.15)$$

Для устойчивости решения должно выполняться правило $Pe \leq 1$ откуда:

$$h \leq \frac{D_e}{b_e E} \quad (4.16)$$

Ясно, что самые жесткие ограничения возникают в области большой напряженности, т.е. на переднем фронте распространения электронного потока. При напряженности поля вблизи фронта порядка 300 кВ/см, размер элемента должен быть менее 1 мкм.

Для ускорения расчета в конечно-элементной модели были выбраны линейные базисные функции для всех уравнений из системы (4.7)-(4.9), кроме уравнения Пуассона, где использовались квадратичные базисные функции.

4.2 Анализ полученных данных

Проанализируем основные этапы развития дугового разряда. На рисунках показано развитие дугового разряда в различные моменты времени. На рисунке 4.4 показано изменение концентрации электронов, эмитируемых катодом в процессе движения к ионному облаку.

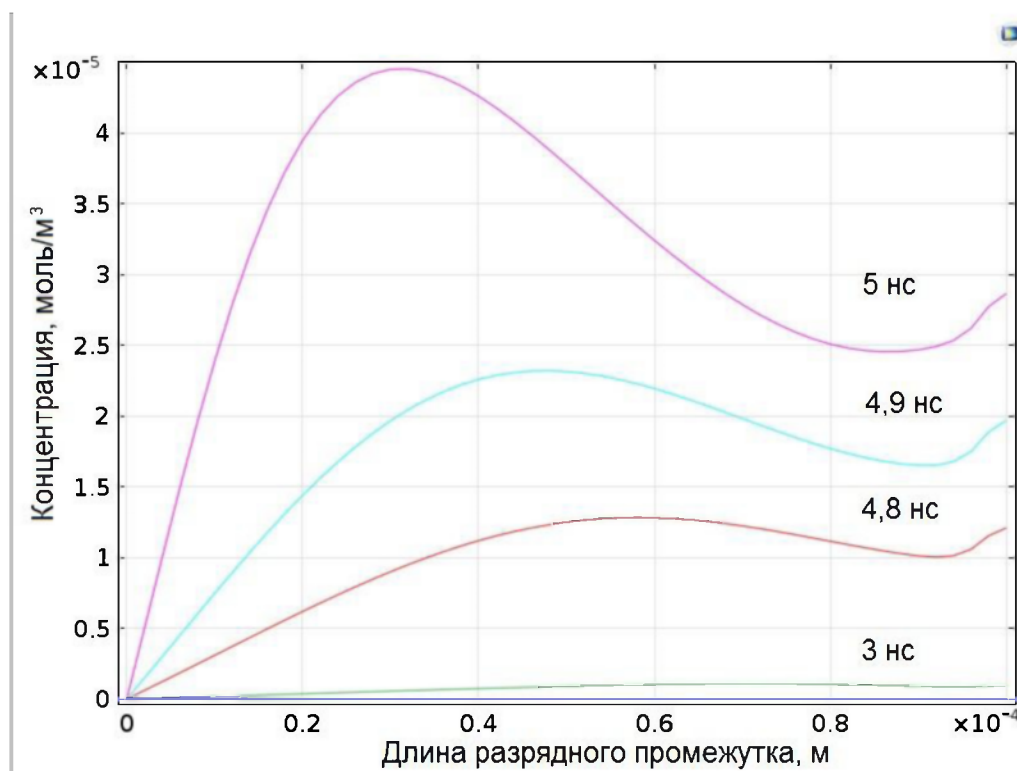


Рисунок 4.4 Концентрация электронов в области в разные моменты времени.

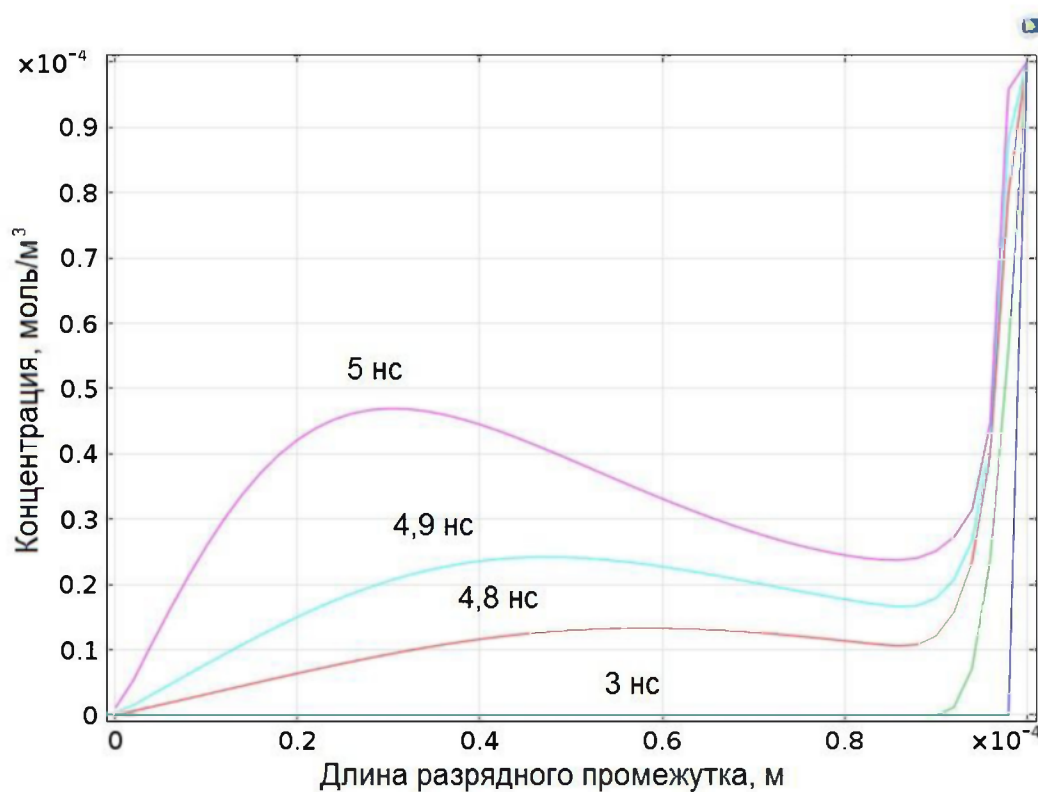


Рисунок 4.5 Концентрация ионов в области в разные моменты времени.

Количество электронов в нем постепенно нарастает под действием ударной ионизации, а радиус облака увеличивается из-за диффузии. Объемный заряд пока

слишком мал, чтобы заметно изменить электрическое поле - это начальная фаза. В процессе развития разряда отчетливо проявляются два максимума концентрации электронов. Первый, основной, максимум в прикатодной области, второй – рядом с ионным облаком. Появление второго максимума вызвано первыми немногочисленными электронами, достигшими ионного облака. Из-за диффузии отдельные электроны достигают его раньше, чем до него доходит основная часть электронов. Эти электроны из-за высокой напряженности поля вблизи ионов и, как следствие, высокой частоты ионизации, приводят к быстрому повышению концентраций непосредственно у ионного облака. Этот максимум быстро обгоняет первый по величине, и в момент $t = 3$ нс становится заметным на его фоне. Тем не менее, поскольку скорость ионизационных процессов значительно выше скорости дрейфа электронов, первый максимум начинает интенсивно расти и в момент времени 4,8 нс они сравниваются.

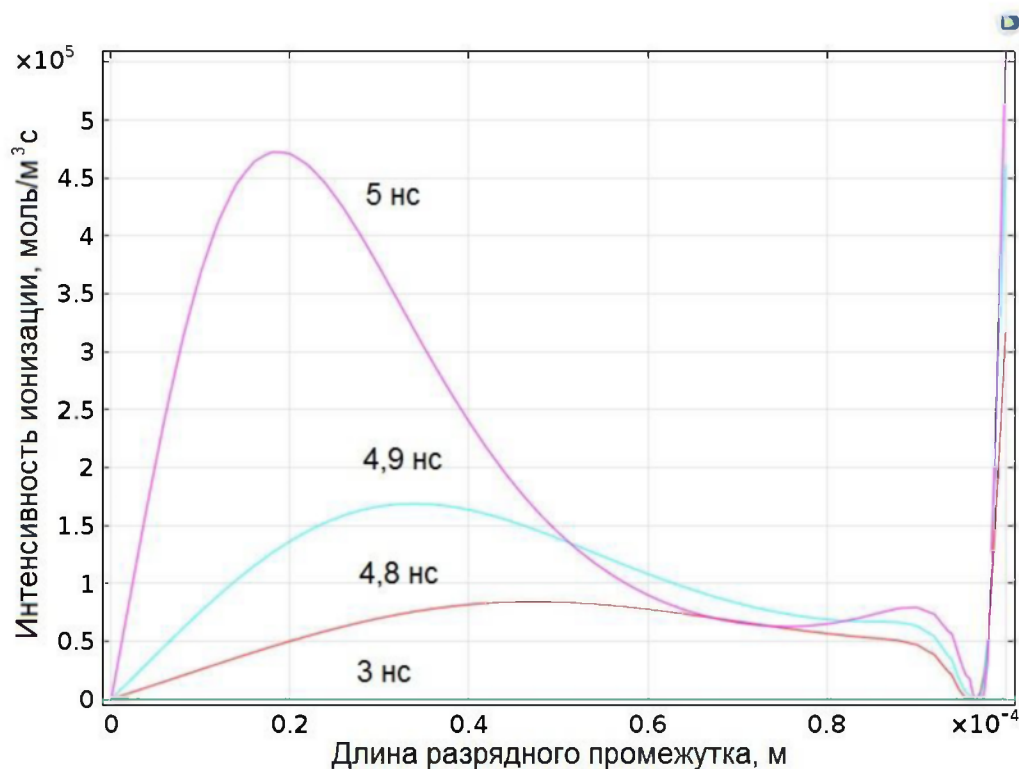


Рисунок 4.6 Графики интенсивности ионизации в прикатодной области в моменты времени от 2 до 5 нс с шагом 0,1 нс.

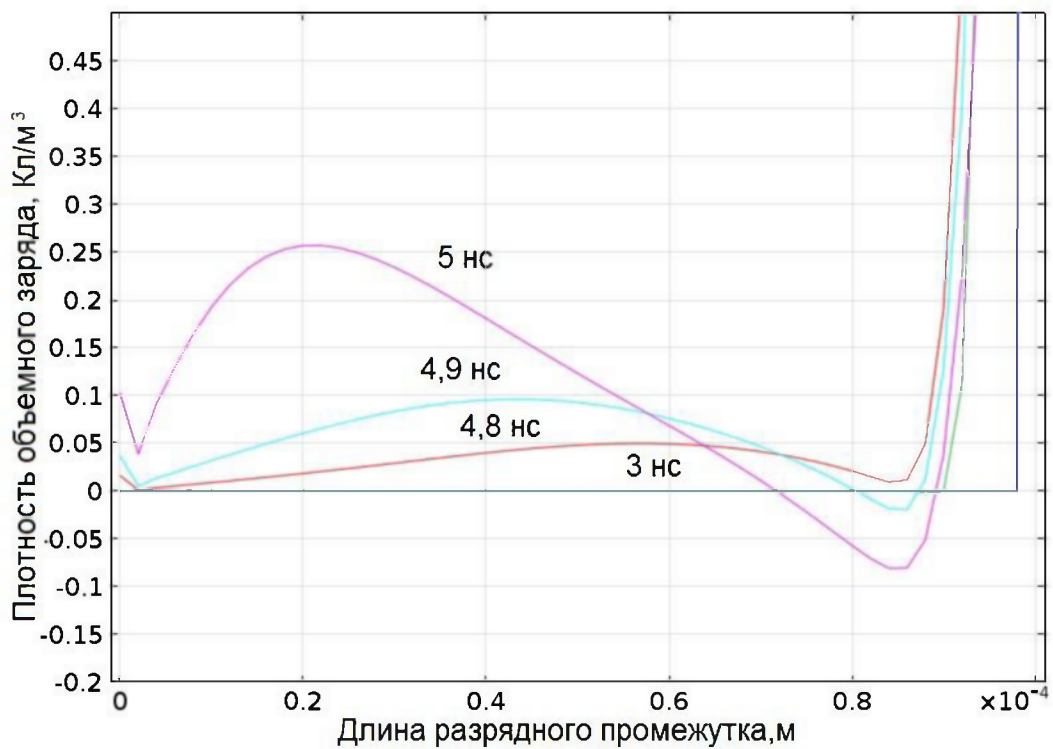


Рисунок 4.7 Графики распределения плотности объемного заряда [Кл/м³] в прикатодной области в моменты времени от 2 до 5 нс с шагом 0,1 нс

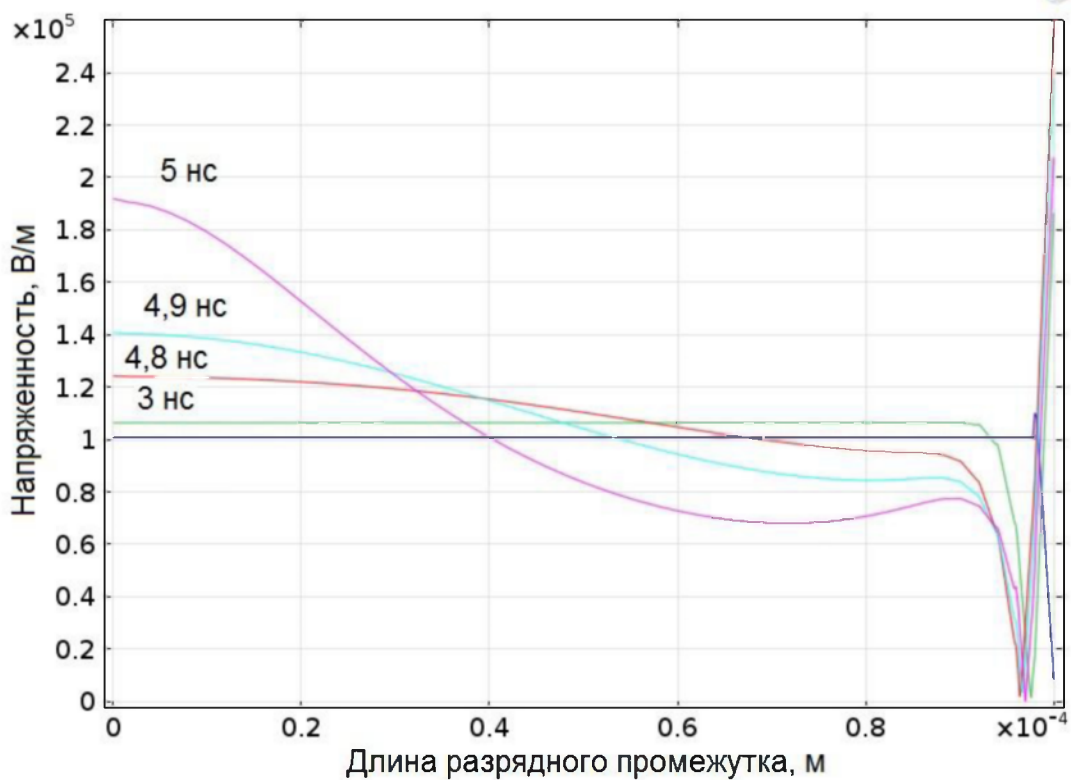


Рисунок 4.8 Графики напряженности электрического поля в прикатодной области в моменты времени от 2 до 5 нс с шагом 0,1 нс.

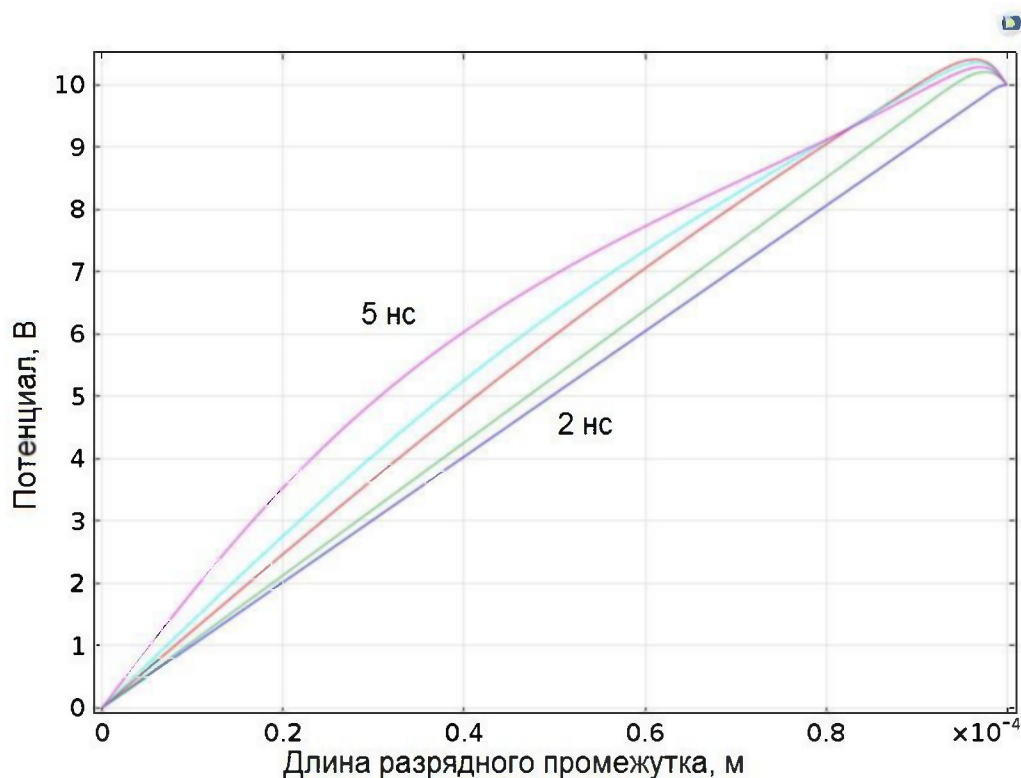


Рисунок 4.9 Графики электрического потенциала [В] в прикатодной области в моменты времени от 2 до 5 нс с шагом 0,1 нс.

Благодаря интенсивной ионизации в прикатодном слое постепенно накапливается нескомпенсированный положительный заряд (рисунок 4.7), который через некоторое время начинает существенно влиять на внешнее электрическое поле (рисунок 4.8), вытесняя его из области повышенной концентрации электронов на границу этой области. Туда же смещается и область повышенной ионизации (рисунок 4.5). Это приводит к повышению концентрации ионизованных частиц перед границами, и область повышенной концентрации заряженных частиц вновь изменяет свои границы. От ионного облака начинает прорастать электронное облако навстречу катоду - в этом смысле его можно назвать «отраженным» электронным облаком. При этом область повышенной концентрации электронов переходит в состояние плазмы - поле отсюда вытеснено, объемного заряда практически нет.

Это соответствует сложившимся представлениям о структуре сформировавшегося катодного пятна, для которого характерно наличие

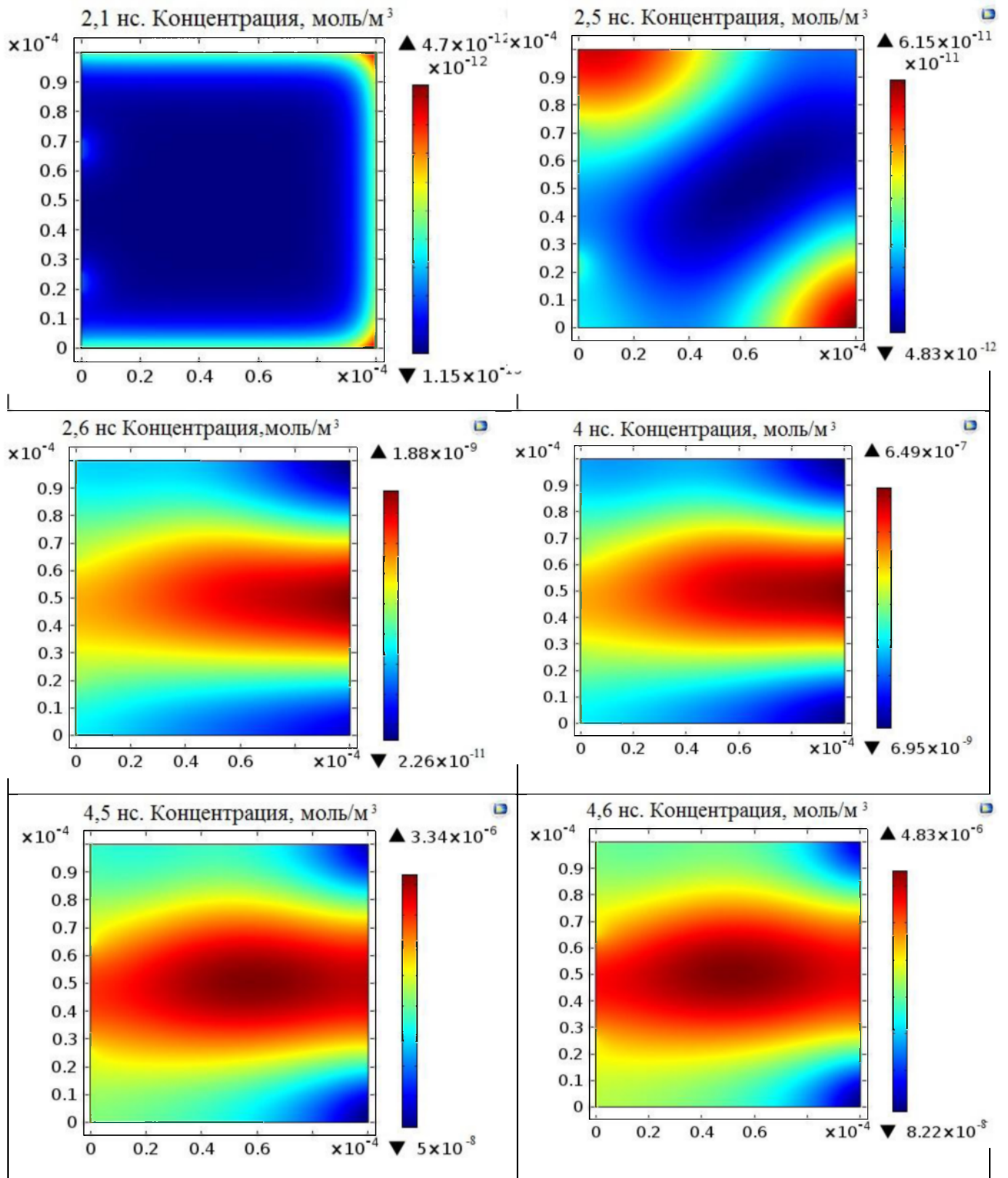
плазменного канала, поле из которого вытеснено па внешнюю границу канала [126]. Максимум поля при этом оказывается на передней границе катодной области и ионного облака (рисунок 4.5). Если дуговой разряд развивался в поле, образованном электродами, практически не влияя на него, то с момента образования плазменного канала проводящая область прорастает за счет вновь образующейся плазмы, деформируя при этом поле, образуя «плазменный котел». Эти максимумы становятся новыми центрами ионизационных процессов, в которых в качестве затравочных электронов участвуют эмиссионные электроны. В результате ионизации возникает новая плазменная область с высокой концентрацией электронов, удлиняющая и сужающая плазменный канал, вытесняя при этом электрическое поле. Так движется волна ионизации.

Скорость нарастания тока дугового разряда – это скорость волны ионизации, которая может быть значительно выше скорости перемещения ионов [131].

Напряженность поля в плазменном канале меньше чем на фронте. Поле в нем слишком низкое и ударной ионизации в канале не происходит, здесь ключевую роль играют гибель электронов в результате рекомбинации.

4.3 Влияние дополнительного эмиссионного источника электронов

Во второй двумерной модели введен дополнительный источник эмиссионных электронов с целью изучения характера распределения и скорости нарастания электронной плотности. На рисунках представлены эволюция количественного и пространственного изменения электронной и ионной плотности.



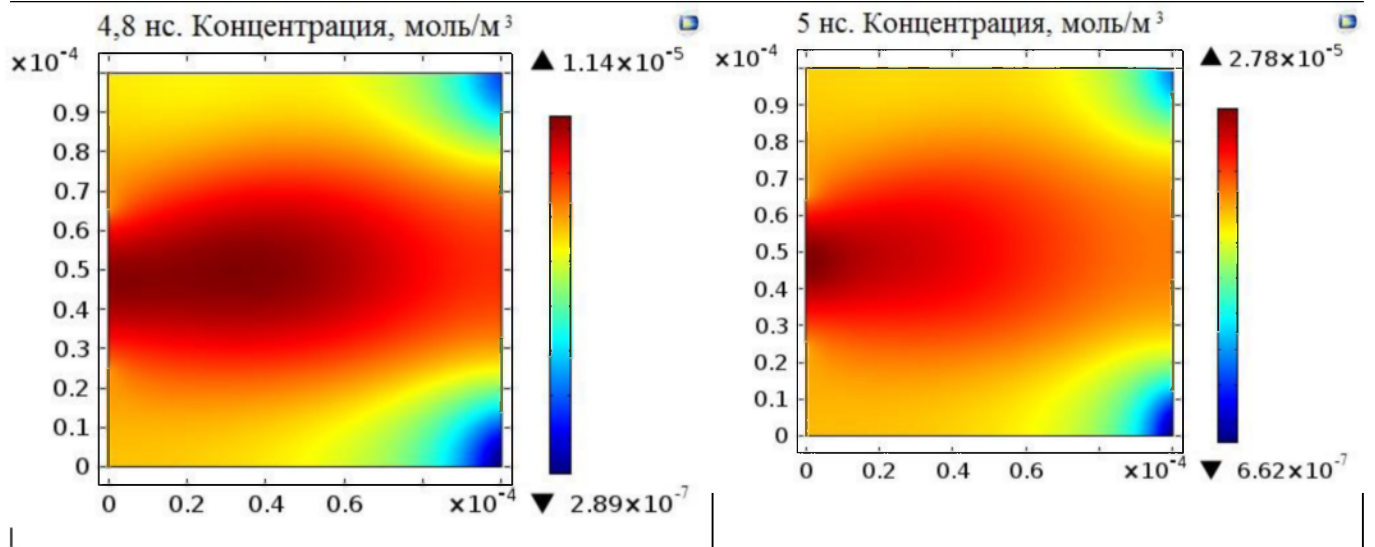
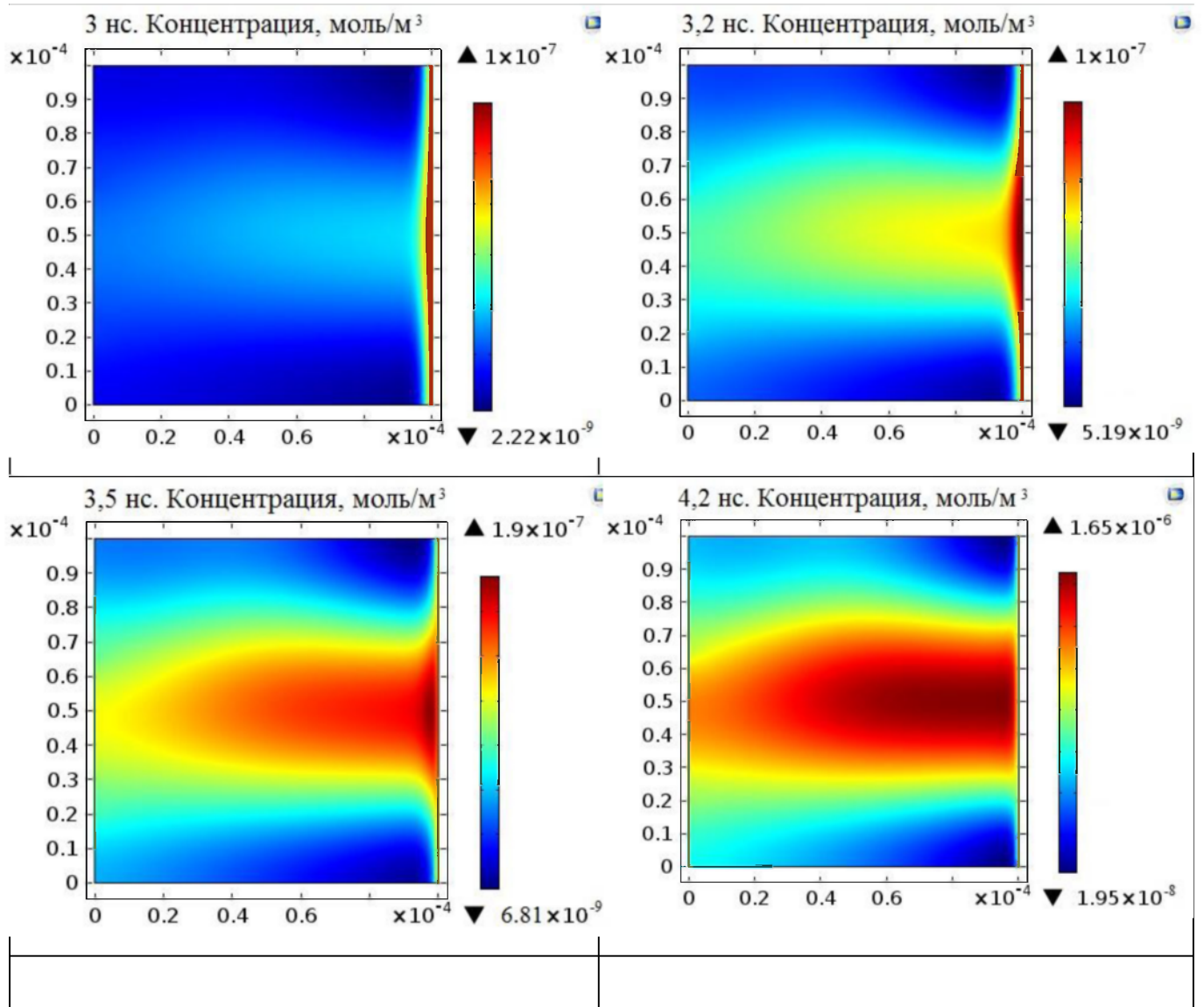


Рисунок 4.10 Графики пространственно-временной эволюции концентрации электронов в прикатодной области в моменты времени от 2 до 5 нс с шагом 0,1 нс.



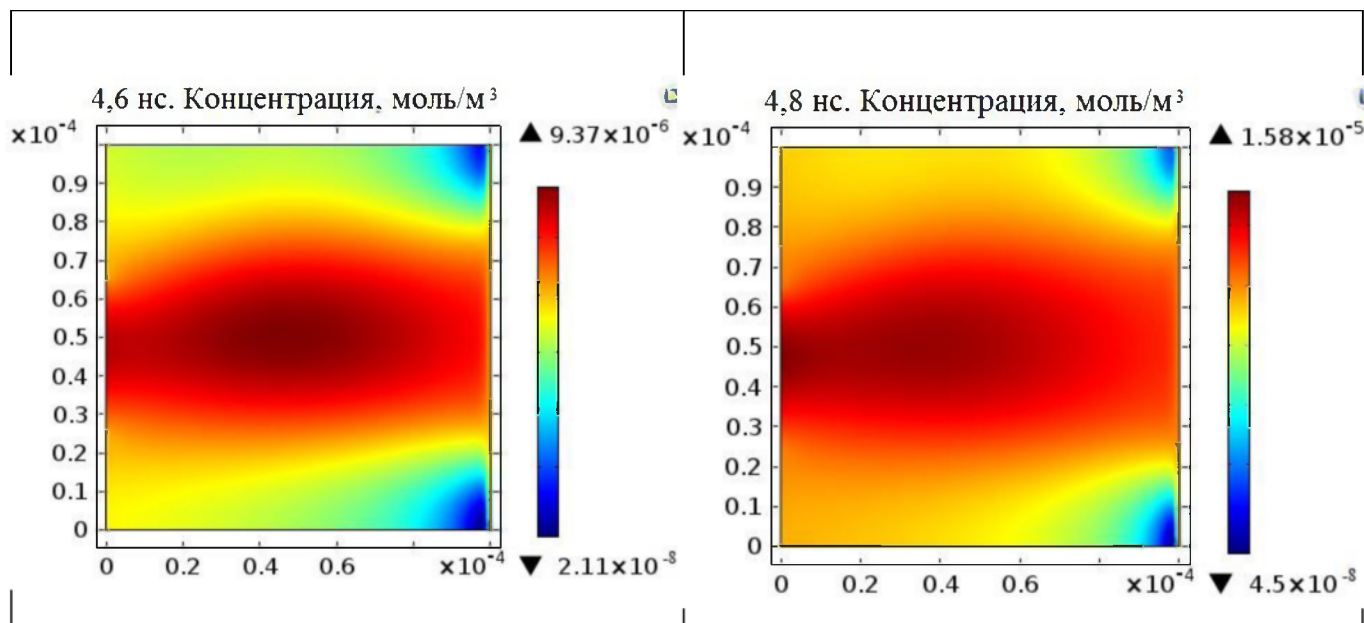


Рисунок 4.11 Графики пространственно-временной эволюции концентрации ионов в прикатодной области в моменты времени от 2 до 5 нс с шагом 0,1 нс.

Несмотря на то, что в течение первых 2,1 нс эмитированные электронные облака отталкиваются друг от друга, в последующую 1 нс, благодаря процессам ионизации, картина качественно повторяется. В отличие от первой модели, процессы отражения электронов от ионного облака проходят более интенсивно, и процесс образования плазменного котла заканчивается к 4 нс. К 4,5 нс формируется ярко выраженная структура лавины, но в отличие от газовых разрядов лавина дугового разряда не имеет головки. На рисунке 4.12 в виде контурных графиков изображено распределения напряженности поля к моменту окончания формирования дуговой лавины. Плазменный котел образуется тремя максимумами напряженности электрического поля. Два максимума со стороны ионного облака образуют плазменную линзу и отвечают за интенсивную ионизацию металлического пара и его разогрев. Разогретая плазма в течение 1 нс отскакивает от ионного облака и достигает катода, при этом существенно деформирует электрическое поле у катода и передавая тепло поверхности катода. Именно это тепло от дуговой лавины идет на испарение катода и поддержание катодного пятна.

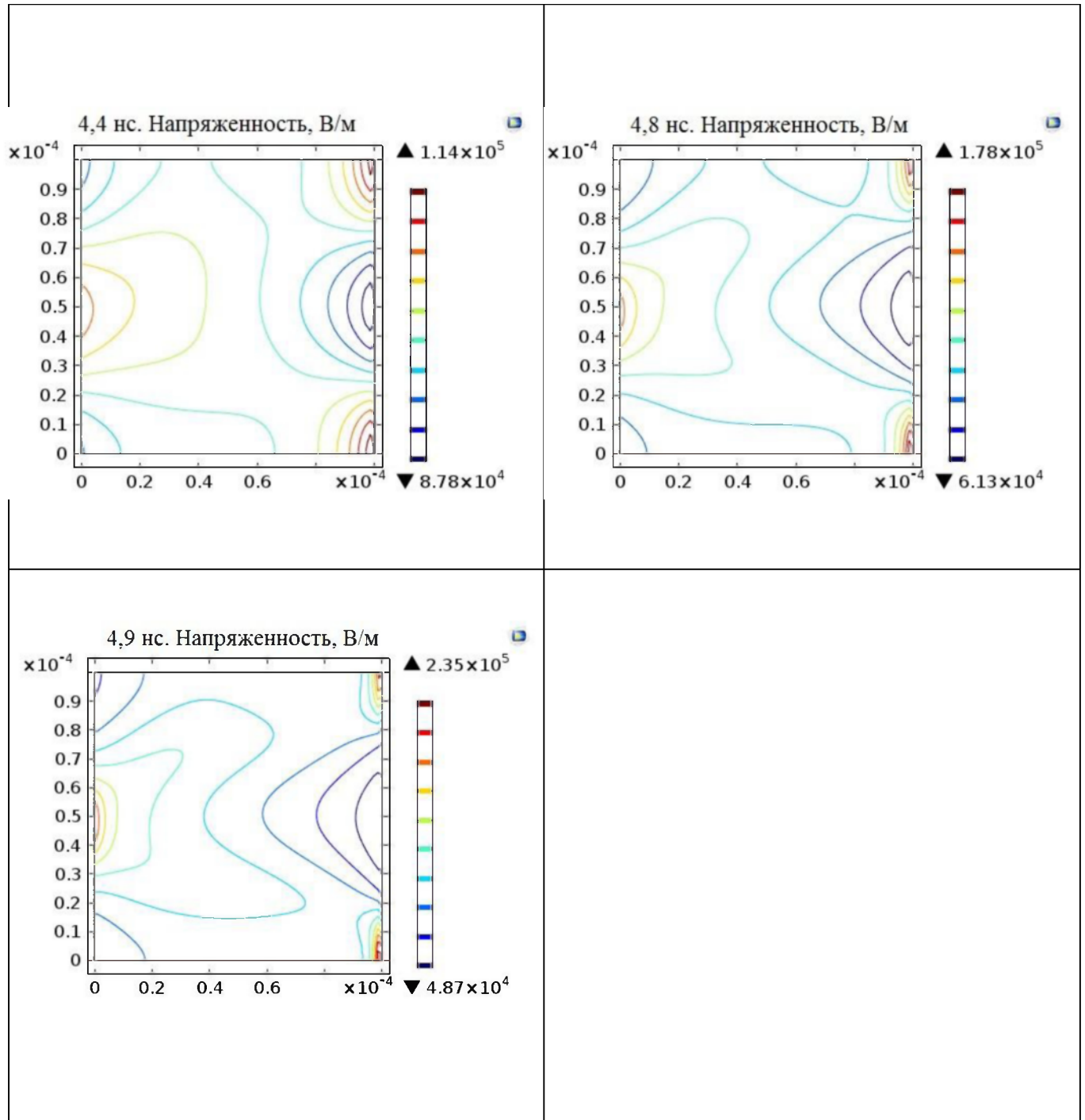


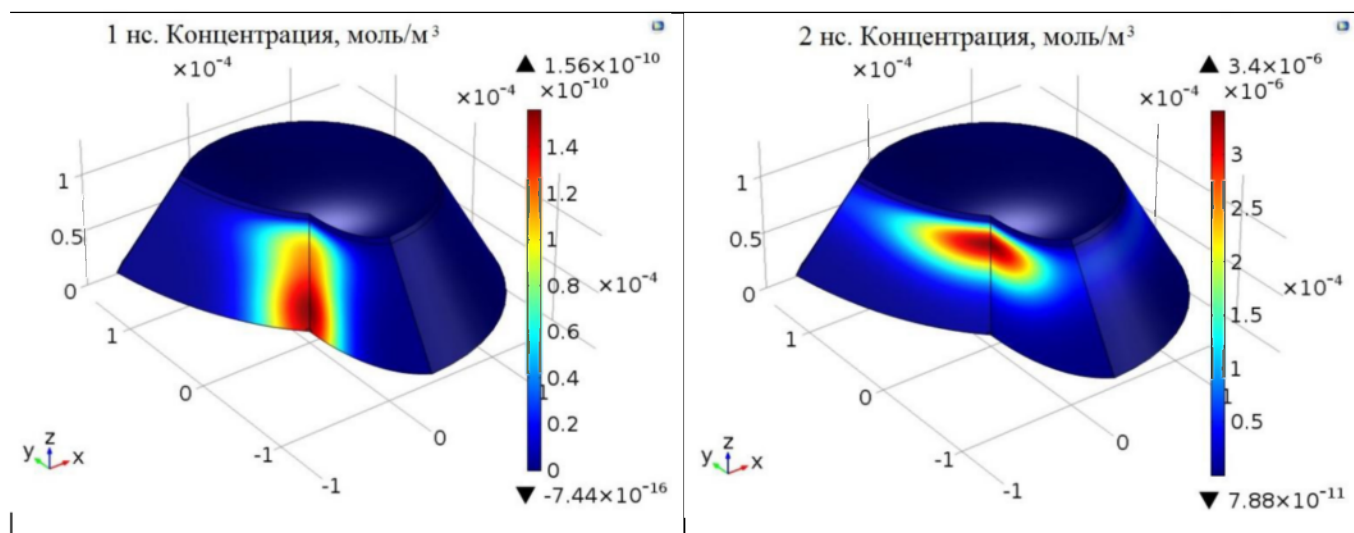
Рисунок 4.12 Контурные графики изменения напряженности электрического поля в процессе формирования дуговой лавины.

Таким образом, дополнительный источник эмиссионных электронов не влияет на качественную картину развития дугового разряда, а начальное отталкивание электронных облаков наоборот тормозит развитие всех процессов.

4.4 Учет влияние неоднородности поля

Данная модель учитывает развитие катодного пятна в результате интенсивного испарения материала катода и образование лунки. Данное явление приводит к искажению электрического поля, и дуговой разряд развивается слабонеоднородном электрическом поле. Искажение электрического поля приводит к локальным повышениям напряженности, что вызывает увеличение скорости ионизационных процессов. Поэтому следует предположить, что дуговой разряд будет развиваться более интенсивно и все эффекты, описанные в первых моделях, усилятся. В данной модели не учитывается эмиссия электронов из металла, а разряд развивается исключительно благодаря ионизационным процессам в парах металла.

На рисунках 4.13 представлены графики пространственно-временной эволюции концентрации электронов в прикатодной области в моменты времени от 1 до 5 нс с шагом 1 нс. Как следует из представленных графиков, качественная картина изменения электронной концентрации аналогична предыдущим моделям, что говорит о единой природе дугового разряда и независимости ее от источника «затравочных» электронов и конфигурации электрического поля.



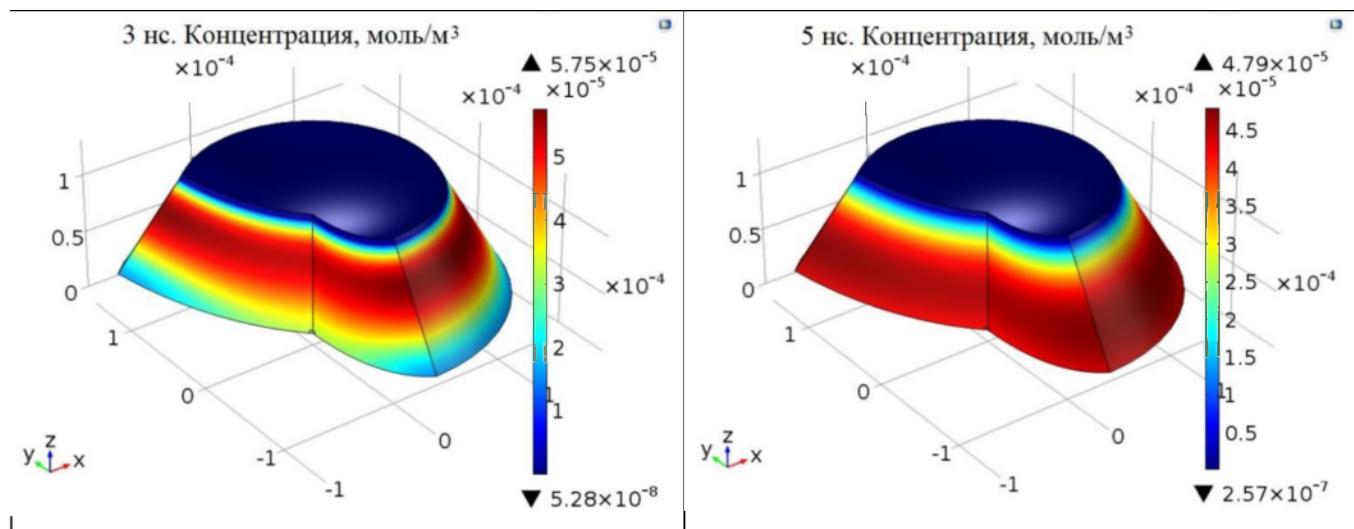


Рисунок 4.13 Графики пространственно-временной эволюции концентрации электронов в прикатодной области в моменты времени от 1 до 5 нс с шагом 1 нс.

Заключение

Основным преимуществом данной модели является использование минимально возможного количества уравнений для описания всех основных параметров катодного пятна вакуумного дугового разряда. Использование дрейфово-диффузионного приближения избавляет от необходимости расчета функций распределения частиц по энергиям, а также учета различных энергетических реакций, которые не сопровождаются изменением заряда частиц. Использование усредненных характеристик ионов и электронов, параметры которых берутся из эксперимента, избавляет от необходимости учитывать большое количество основных реакций взаимодействия между различными компонентами металлического пара. В работе рассчитана структура плазменного столба катодного пятна в однородном поле. Показано, что напряженность поля плазменного столба существенно понижена. Сам столб окружен объемным зарядом медленных положительных ионов, обеспечивающую высокую напряженность поля перед ним. На стадии сформировавшегося плазменного котла ионизация металлического пара идет преимущественно в тонком слое перед облаком ионов, а в столбе преобладает рекомбинация ионов. Ионизация обеспечивает постоянное удлинение проводящего плазменного столба и

перемещение слоя объемного заряда на внешнюю границу текущего состояния, т.е. в направлении от катода. Это в свою очередь приводит к перемещению локального максимума электрического поля и зоны интенсивной ионизации и обеспечивает движение т.н. волны ионизации.

В рамках компьютерной модели показано, что дуговой разряд представляет собой серию искровых разрядов с образованием электронной лавины и стримерного канала. Следовательно, к дуговому разряду низкого давления применима теория подобия с параметром pd и для разработки технологии достаточно учитывать только давление газовой смеси. Особенность искровых разрядов в катодном пятне в отличие от искровых разрядов в газах, заключается в том, что процесс развивается в узкой прикатодной области в парах металла высокого давления. Однако ионизационные процессы также развиваются преимущественно благодаря ударной ионизации.

В данной главе использованы материалы опубликованных статей автора с соавторами (работы по теме диссертации)

Глава 5 Получение нанодисперсных порошков оксидов и карбидов в плазме дугового разряда низкого давления.

Введение

В работе [132] получен ультрадисперсный порошок (УДП) нитрида титана в плазме дугового разряда низкого давления и определены его основные физико-химические свойства. Оптимальным диапазоном давления газовой смеси для синтеза УДП нитрида титана является соответственно 26 – 70 Па. УДП нитрида титана монофазен, средний геометрический размер частиц составляет 7,5 нм, нестехиометрия по металлу в порошке вызвана повышенной сорбирующей способностью порошка вследствие большой удельной поверхности, температура начала окисления порошка составляет 476 К, существенное уменьшение параметра решетки вызвано неоднородными по размеру частиц структурными напряжениями, обусловленными размерным фактором. Кроме кубического нитрида титана в образце появляются рефлексы, соответствующие тетрагональной фазе нитрида титана Ti_2N .

Определена предельная температура термообработки свободно насыпанных порошков, выше которой за времена, характерные для традиционных технологических процессов (1 – 10 ч), начинается укрупнение частиц вследствие спекания. Для УДП TiN она составила 478 К.

Предложена модель структурной морфологии частиц электродуговых УДП. Частицы порошка представляют собой монокристаллы размером менее 10 нм с высаженным на поверхности конденсатом с дисперсностью менее 2 нм.

5.1 Особенности синтеза и физико-химические свойства нанодисперсных порошков TiO_2 .

Введение

Диоксид титана (TiO_2) является одним из наиболее хорошо изученных материалов, имеет много промышленных и научно-исследовательских приложений, особенно фотокаталитических приложений [133]. Обширный обзор его поверхностных свойств, в котором подчеркивается взаимосвязь между структурой и свойствами, была представлена в [134]. В обзоре [135] подчеркивается фотоактивность TiO_2 в качестве одного из самых интересных и привлекательных свойств. Экспериментальные и теоретические исследования, связанные со структурными и электронными свойствами TiO_2 представлены в [135]. TiO_2 может существовать в нескольких устойчивых кристаллических формах, из которых наиболее распространенными из них являются анатаз, рутил и брукит [136]. Энергетика TiO_2 полиморфов, по отношению к фазе рутила, была изучена в [137], где обнаружено, что она на 0,71 кДж/моль ниже для брукита и на 2,61 кДж/моль выше для анатаза. Брукитная фаза стабильна только при очень низких температурах и, следовательно, не имеет большого практического значения. Рутильная и анатазная фазы обычно сосуществуют, как смешанные фазы, и в этой связи необходимы усилия для получения желаемой чистой фазы. В последние годы, анатазная фаза TiO_2 привлекла большой интерес из-за его технологических применений в красках, пигментах и фотокатализе. Анатаз, как сообщалось, обладает более высокой фотокаталитической активностью, чем рутил [138]. Таким образом, синтез TiO_2 в больших масштабах, с заданной кристаллической фазы, имеет большое практическое значение. Несмотря на то, что химические методы позволяют производить TiO_2 в больших количествах [139], однако структура в основном аморфная. В [140] показано, что содержание

аморфной структуры в TiO_2 снижает его фотокаталитическую активность и, следовательно, задача синтеза нанокристаллического TiO_2 является актуальной.

Результаты химического синтеза, показывают, что время прокаливания и температура имеют большое влияние на нанопорошок TiO_2 . Хотя фазовые превращения TiO_2 по процессу обжига химически синтезированного TiO_2 были изучены многими исследователями [141], отчеты о температурах реакций меняются. Таким образом, проблема, связанная с управлением кристаллической фазой в процессе роста кристалла из наночастиц, в применении к крупномасштабному производству, остается сложной для любого химического метода. Нанокристаллические частицы со средним размером < 10 нм, показывают более высокие фотокаталитические свойства, чем частицы больших размеров. Таким образом, детальное изучение наночастиц TiO_2 также является важным направлением исследования для исследователей. В [141] было показано, что тепловые процессы в плазме являются очень эффективным инструментом в производстве нанокристаллических материалов с учетом их высокой температурой, высокой энтальпии и высокой скорости закалки, что приводит к гомогенной конденсации газовой фазы.

Таким образом, учитывая растущую потребность нанопорошков TiO_2 в большом масштабе, мы использовали метод конденсации из газовой фазы для синтеза TiO_2 с требуемой кристаллической фазой. Показано, что концентрации анатазной и рутильной фазы в синтезированном TiO_2 можно контролировать путем выбора подходящей концентрацией кислорода внутри камеры.

Методики эксперимента

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов $30\text{--}120^\circ$ по 2Θ шагом $0,04^\circ$. Для измерения спектральных характеристик плазмы

дугового разряда использовался гибкий световод диаметром 0.5mm, размещенный рядом с катодом испарителя. Для экранирования рабочей части и защиты от запыления и воздействия плазмы световод помещали в металлическую трубку диаметром 1.5 mm, с отрицательным потенциалом (-300V) относительно вакуумной камеры. Остальная часть световода укладывалась во фторопластовую трубку. Для регистрации излучения плазмы дугового разряда применялся спектрометр Ocean Optics HR4000. Диапазон измерения спектров излучения данного спектрометра 200–1100 nm, разрешение 0.7 nm.

Удельная поверхность измерялась методом БЭТ.

Фотокаталитические свойства полученных наночастиц TiO_2 изучали при помощи регистрации пика фотопоглощения при 640 nm водного раствора органического основного тиазинового красителя метиленового синего (МС) с исходной концентрацией 100 мг/л после добавления синтезированного порошка TiO_2 и облучения УФ-излучением при известной продолжительности. Уровень поглощения был оптимизирован для 7,2 мг TiO_2 в буферном растворе.

Окисление Ti с образованием TiO_2 является сильно экзотермической. Энтальпия образования TiO_2 является $-944,74$ кДж моль⁻¹, поэтому синтез при помощи плазмохимического процесса низкого давления является весьма эффективным. Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются во второй главе. Катод состоит из титанового сплава ВТ1-00 с диаметром 80 мм и длиной 100 мм, и был установлен на охлаждаемый водой медный токоввод. Вспомогательный электрод был использован для запуска вспомогательной дуги, что позволило стабилизировать плазменную струю. Камера реактора была 60 см, в диаметре и 60 см в высоту, и была покрыта на обоих концах с двойными стенками фланцев из нержавеющей стали. Камера имеет два порта, один для просмотра столб дуги при испарении металла, а другой для того, чтобы оптическое излучение спектроскопические (OES) измерения.

Плазмообразующий газ аргон, подавался через испаритель и создавал в камере давление 60 Па. Мощность испарителя 10 кВт, постоянный ток дугового разряда в 100 А, реакционный газ кислород, скорость потока которого поддерживали на уровне 5, 10, 15 и 20 объемн. % от подачи аргона. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Реактор предварительно вакуумируют до базового давления 10^{-3} Па. Продукты реакции собирали в течение 10 минут на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали с водяным охлаждением, расположенный на расстоянии 12 см от катода. Таблица 5.1 описывает рабочие параметры реактора в процессе синтеза.

Таблица 5.1.

Рабочие характеристики вакуумного плазмохимического реактора для синтеза TiO_2 .

Параметры	Режимы
Базовое давление в камере	10^{-3} Па
Ток дугового разряда	100 А
Напряжение	70 В
Мощность	10 кВт
Подача охлаждающей воды через:	
а) катод	1 л/мин
б) подложку	1 л/мин
в) стенки камеры	2 л/мин
Подача плазмообразующего газа (аргон)	60 Па
Подача реакционного газа (кислород)	5, 10, 15, 20 объемн.% O_2

Результаты и обсуждение

Была измерена скорость синтеза TiO_2 при разных концентрациях кислорода. Производительность вакуумного плазмохимического реактора определяли путем измерения потери массы материала катода, а затем с помощью измерений веса собранных наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода. Для 5, 10, 15 и 20 объемн.% O_2 они составили соответственно 15, 14,3, 12,1 и 11 г/час соответственно. Результаты показывают, что скорость производства синтезированного TiO_2 , в пределах экспериментальных погрешностей, уменьшается при увеличении концентрации O_2 . Эффективность осаждения полученного материала на подложку по отношению к общему количеству наночастиц составило около 20% по весу. Основная масса синтезированных наночастиц осаждалась на стенках реактора. Для дальнейшего изучения использовались наночастицы, собранные на подложке.

Рисунок 5.1 показывает рентгеновскую дифрактограмму для значений 2Θ в интервале от 22° до 30° . Наиболее интенсивные линии найдены из данных JCPDS, соответствующие (101) плоскости анатаза TiO_2 , соответствующей $2\Theta = 25,3^\circ$, в то время как аналогичный пик, возникающий от плоскости (110) рутила TiO_2 соответствующей $2\Theta = 27,4^\circ$. Относительные концентрации двух кристаллических фаз были оценены с использованием интенсивности указанных выше двух линий. Амплитуды двух пиков были показаны вместе для четырех образцов, синтезированных для 5, 10, 15 и 20 объемн.% O_2 . Интересно отметить, что относительные интенсивности монотонно меняются для этих образцов.

Амплитуда анатазного пика уменьшается с уменьшением концентрации O_2 , в то время как амплитуда рутильного пика показывает обратную тенденцию.

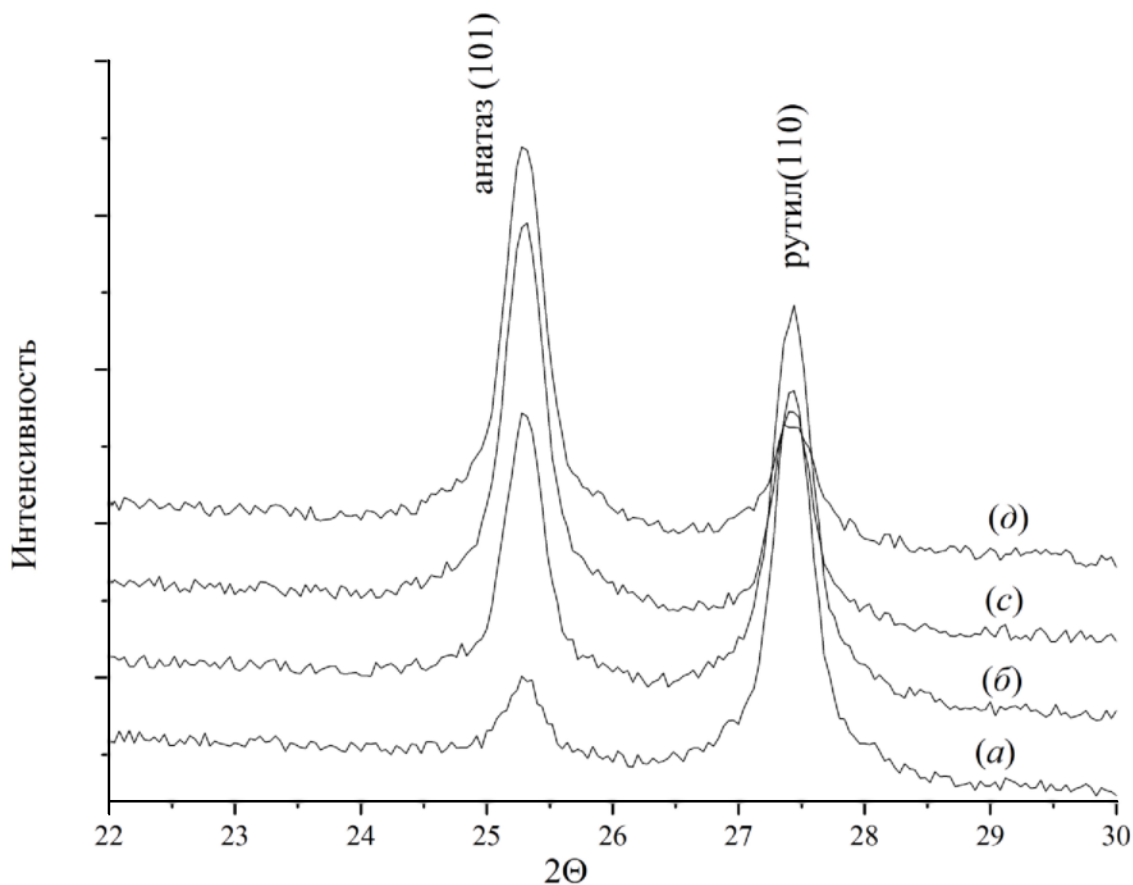


Рисунок 5.1 Рентгенограмма, показывающая основной пик анатазной ($2\Theta = 25,30$, $d = 3,52$, hkl : (101)) и рутильной ($2\Theta = 27,43$, $d = 3,25$, hkl : (110)) фазы частиц TiO_2 наночастиц для (a) 5, (b) 10, (c) 15 и (d) 20 объемн.% O_2 .

Отношение интенсивностей обеих фаз приведено на рисунке 5.2.

Устойчивый рост анатазной фазы, от 0,3 до 2,4, означает, что концентрации O_2 в процессе синтеза оказывает сильное влияние на формирование кристаллических фаз. Из рисунка 5.2 можно также видеть, что высокая концентрация O_2 помогает в формировании анатаза, в то время как уменьшение концентрации O_2 способствует росту фазы рутила. Изменение в кристаллической фазе, в расчете на изменение O_2 в реакторе, может быть связано с кластерной химии паровой фазы конденсации. Наличие кластеров Ti-O подтверждается эмиссионным спектром, типичный участок, который показан на рисунке 5.3. Спектр показывает тонкую структуру полос Ti-O, с линиями, возникающими при 665,1, 668,1, 685,2, 671,9, 685,2, 705,4, 712,5, 719,7 и 726,9 нм.

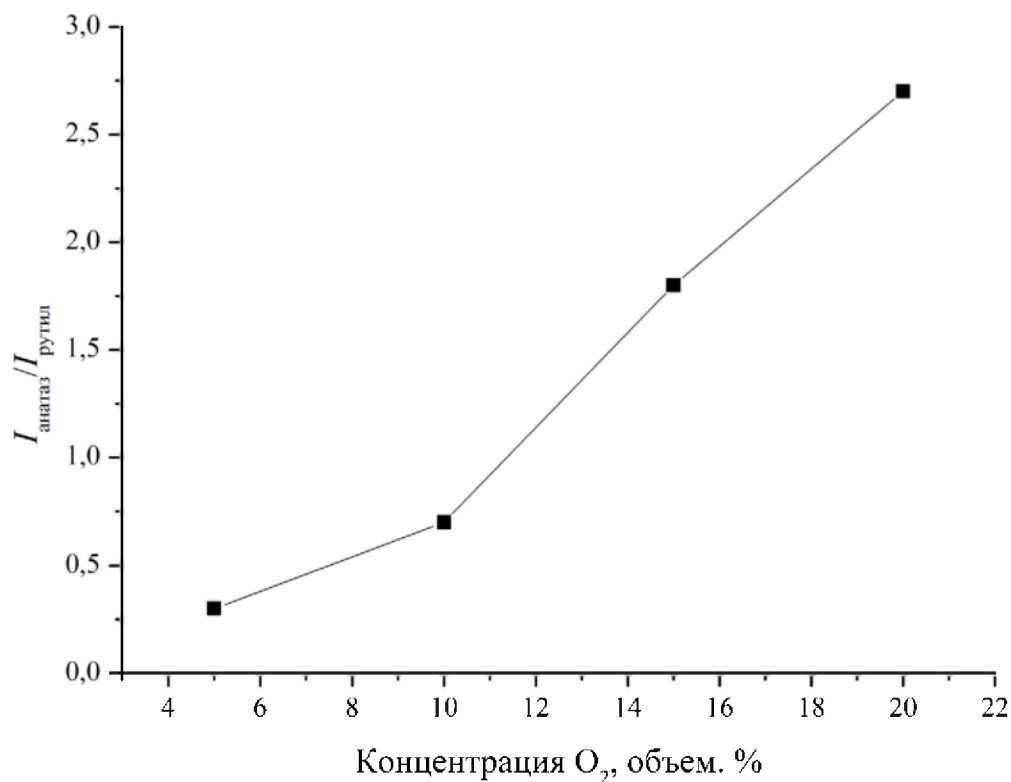


Рисунок 5.2 Соотношение интенсивностей пиков основных линий анатаза и рутила фаз, определяющееся из соответствующих рентгенограмм (Рисунок 5.1) в зависимости от концентрации O_2 .

Длины волн были сравнены со значениями эмиссионных линий в [142]. Эти спектральные линии являются доказательством наличия кластеров Ti-O внутри дуговой плазмы. Впоследствии, эти кластеры диффундируют из горячей плазмы, а затем объединяются, чтобы сформировать центры кристаллизации в непосредственной близости от границ плазменного факела. Очевидно, что кристаллическая фаза зародышей определяется двумя факторами: (а) доступностью кислорода для роста и (б) степени переохлаждения во время их формирования. Соответственно содержание кислорода прямым образом влияет на формирование кристаллических фаз. Низкое содержание кислорода способствует росту фазы рутила в процессе синтеза TiO_2 из нитрида титана путем регулирования потока кислорода в реакторе ВЧ термической плазмы, как было

показано в [143]. Были обнаружены характерные комбинационные полосы рутила TiO_2 на 147, 236, 447, и 611 см^{-1} в порошках, синтезированных при низких скоростях потока кислорода.

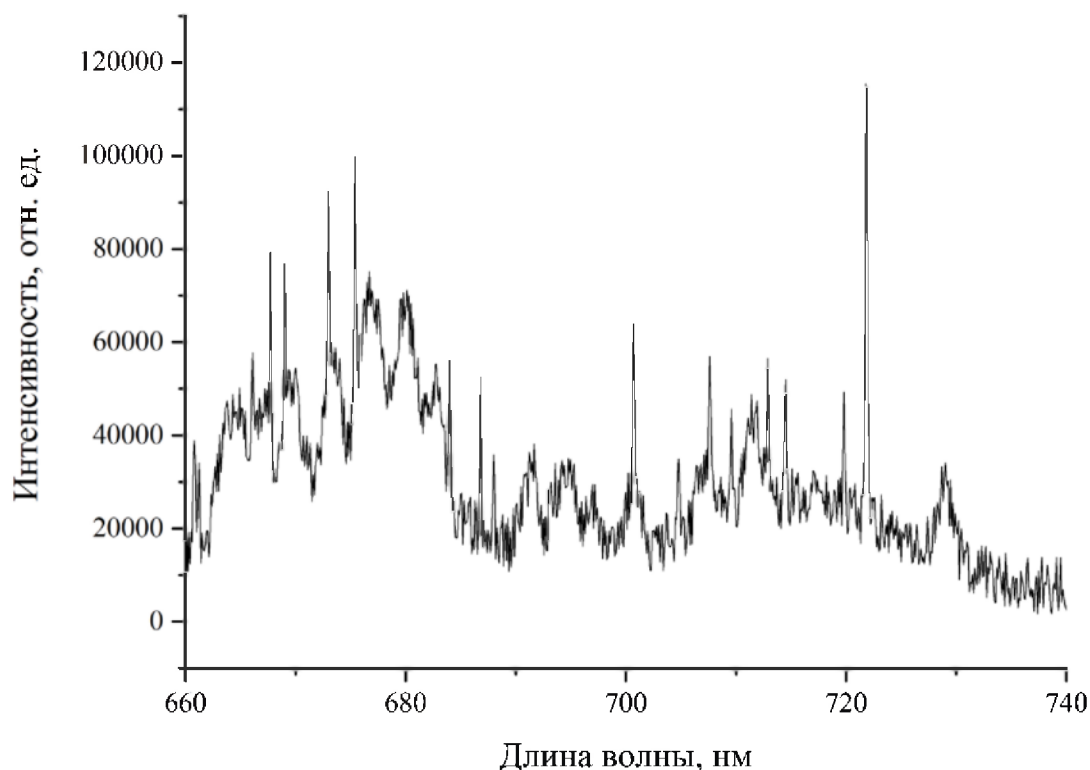


Рисунок 5.3. Оптический эмиссионный спектр плазмы в процессе синтеза TiO_2

Немаловажную роль в кристаллизационном процессе играет скорость охлаждения в процессе конденсации наночастиц из газовой фазы. Поскольку синтез наночастиц проходит в условиях пониженного давления, то условия конденсации далеки от термодинамического равновесия. Высокие градиенты температур способствуют формированию дефектных кристаллических структур, развитой поверхности наночастиц, насыщению кислородом, аморфизации поверхностных структур. На рисунке 5.4а представлена типичная микрофотография образца. Порошок представляет собой ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 4 до 9 нм.

Встречаются и образования размером до 15 нм, однако это, по-видимому, агломераты из более мелких частиц. Такие агломераты не удается дезагрегировать. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет логарифмически нормальный характер распределения и средний размер частиц 6 нм. Отклонение от среднего размера составляет не более 40 %.

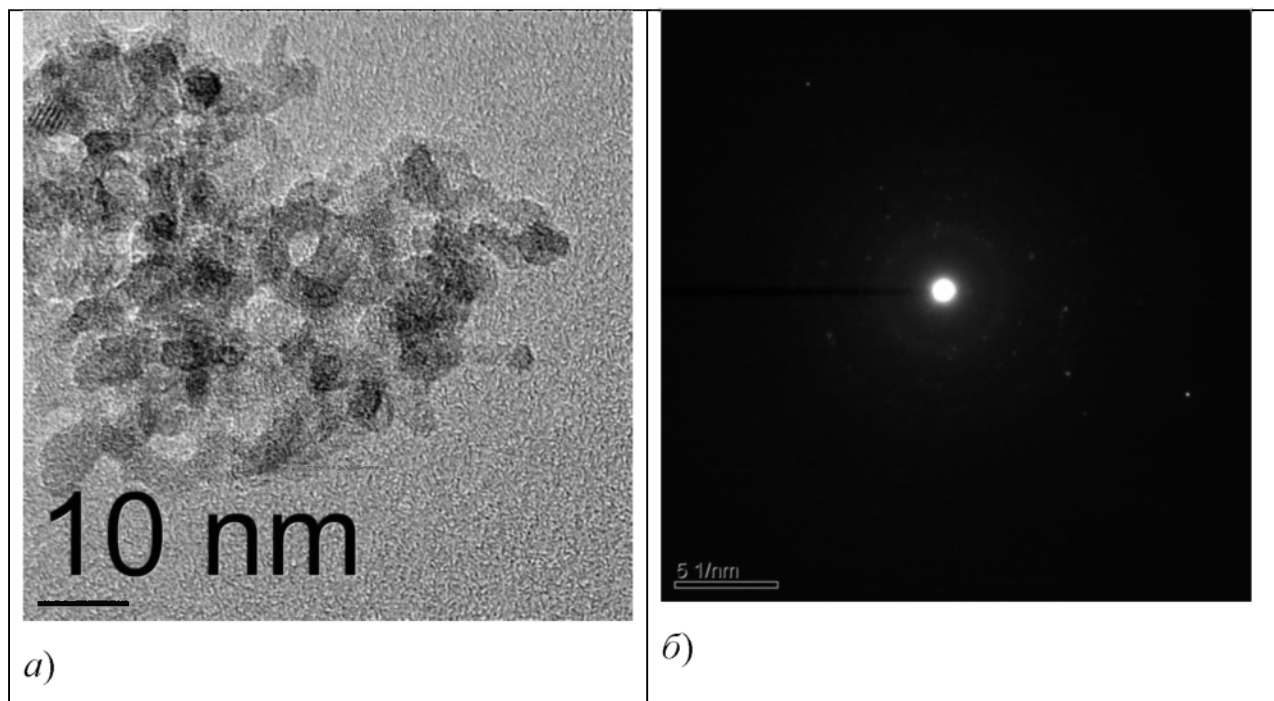


Рисунок 5.4. Микрофотография полученных образцов TiO_2 и выбранная область дифракции электронов. Условие синтеза: давление Ar в плазмохимическом реакторе 60 Па, концентрация O_2 – 10 объемн. %.

Чтобы получить информацию о кристалличности наночастицы, была исследована дифракция электронов в выбранной области (рис. 5.4б). На дифракционной картине четко видны пятна, а также размытые кольца, которые являются характеристикой кристалличности наноматериалов. Индексы Миллера на дифракционной картине соответствуют анатазной и рутильной фазе TiO_2 . Совершенно очевидно, что наночастицы являются кристаллическими, и это хорошо согласуется с результатами, полученными методом РФА. ПЭМ микрофотографии и дифракционная картина не очень отличается для четырех

образцов и, следовательно, типичная микрофотография показана на рис. 5.4. Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила $470 \text{ м}^2/\text{г}$. Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности S , пикнометрической плотностью $\rho = 4 \text{ г}/\text{см}^3$ и средним размером частиц $d = 6/\rho S$, то получим $2,3 \text{ нм}$, что не соответствует данным ПЭМ. Причины такого несоответствия подробно обсуждались в третьей главе.

На рисунке 5.5 показаны спектры поглощения МС с TiO_2 синтезированного при различных концентрациях O_2 , после облучения источником УФ в течение 150 мин.

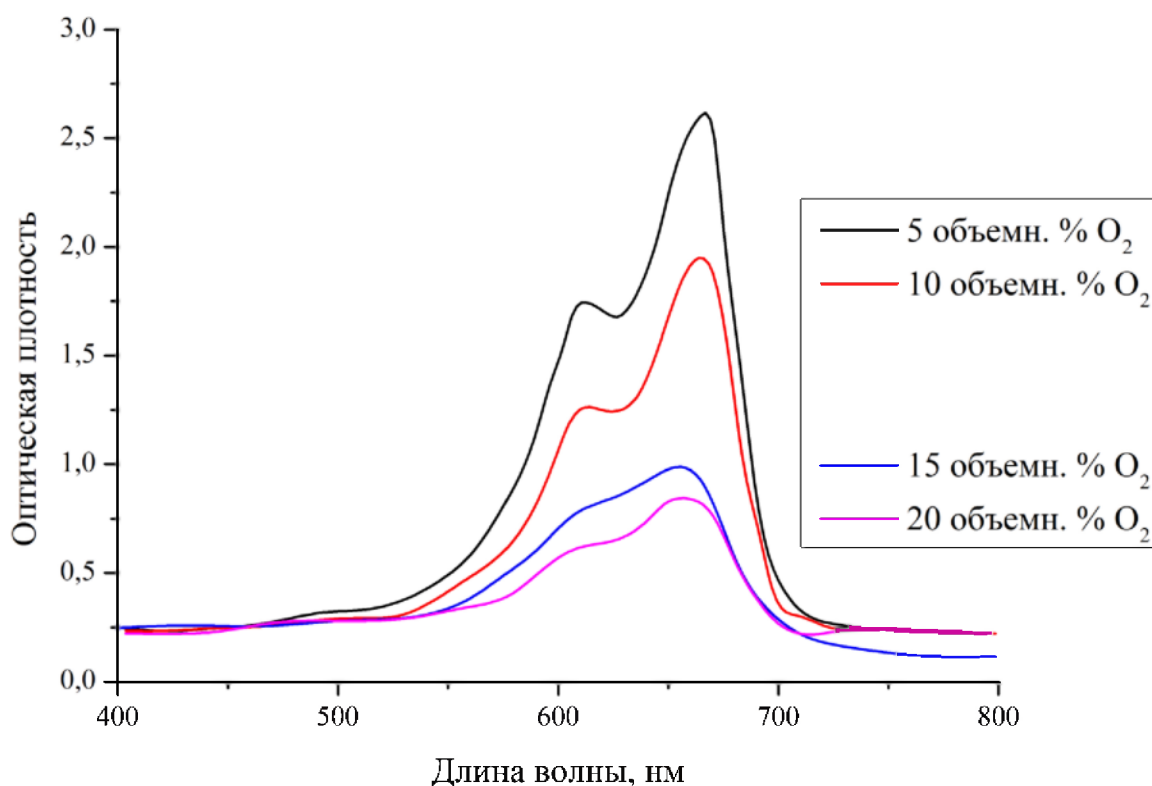


Рисунок 5.5 Спектральные характеристики метиленового синего с добавлением nano частиц TiO_2 синтезированных при различных концентрациях O_2 после УФ-облучения в течение 150 мин.

Из графика следует, что при увеличении концентрации O_2 усиливаются фотокаталитические свойства полученного нанопорошка. Снижение уровня поглощения достигает 75%. Таким образом, анатазная фаза TiO_2 обладает существенно лучшими фотокаталитическими свойствами, чем рутильная.

Заключение

В работе изучено влияние концентрации кислорода в газовой смеси на соотношение кристаллических фаз TiO_2 . Высокая концентрация O_2 помогает в формировании анатаза, в то время как уменьшение концентрации O_2 способствует росту фазы рутила. Изменение в кристаллической фазе, в расчете на изменение O_2 в реакторе, связано с кластерной химией паровой фазы конденсации. Кластеры Ti-O диффундируют из горячей плазмы, а затем объединяются, чтобы сформировать центры кристаллизации в непосредственной близости от границ плазменного факела. И в зависимости от концентрации кислорода формируется та или иная фаза TiO_2 .

Анатазная фаза полученных TiO_2 обладает существенно лучшими фотокаталитическими свойствами, чем рутильная.

5.2 Получение нанодисперсных порошков ZrO_2 в плазме дугового разряда низкого давления.

В данном разделе исследуется синтез наночастиц диоксида циркония (ZrO_2) с различным процентным содержанием моноклинной и тетрагональной фазы. Это было достигнуто путем регулирования процентного содержания кислорода в газовой смеси в плазмохимическом процессе испарения-конденсации в плазме дугового разряда низкого давления. Во всех проведенных экспериментах

давление в плазмохимическом реакторе и средний размер частиц остается постоянными и составляет 70 Па и 9 нм соответственно. Кристаллическая структура синтезированных наночастиц ZrO_2 была исследована методом рентгеновской дифракции; морфология частиц изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Процесс роста наночастиц в плазме дугового разряда был исследован с помощью оптической эмиссионной спектроскопии. При помощи рентгенофазового анализа было установлено, что содержание моноклинной фазы ZrO_2 увеличивается с уменьшением содержания кислорода в газовой смеси с аргоном.

Введение

Наночастицы диоксида циркония технологически очень важный класс наноматериалов с широким диапазоном применения [144]. ZrO_2 имеет три различных полиморфных формы: моноклинную, тетрагональную и кубическую фазы. Моноклинная фаза термодинамически стабильна при температуре $T < 1170^\circ C$ и превращается в тетрагональную фазы выше $1170^\circ C$, при температуре около $2370^\circ C$ превращается в кубическую фазу [145]. Эти высокотемпературные фазы имеют большое технологическое значение. Обычно они не стабильны при комнатной температуре. Для стабилизации их при комнатной температуре нужно добавить некоторые стабилизаторы, такие как оксид иттрия, оксид оксида кальция или магния. Многие исследователи изучали устойчивость циркония частиц. Общий вывод, что стабильность наблюдаемых фаз во многом зависит от методов, используемых для производства материалов и от размеров полученных частиц [146]. ZrO_2 , стабилизированный 8 мол. % оксидом иттрия используется в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах [147]. Кроме того, используется в качестве датчика кислорода [148]. Тетрагональный диоксид циркония обладает высокой механической прочностью и ударной вязкости. Тетрагональный диоксид циркония используется в качестве керамических биоматериалов, в качестве высокотемпературной керамики, используемой в газотурбинных двигателях. Тетрагональный ZrO_2 является одним из наиболее

важных материалов покрытия для тепловых барьеров, так как он имеет низкую теплопроводность и коэффициент теплового расширения, что хорошо согласуется с теми из никелевых сплавов, которые используются в высокотемпературных газотурбинных двигателях. Домены с тетрагональной фазой также могут быть использованы в качестве ионных проводников в высоких температурных датчиков и каталитических процессах [148]. Таким образом, исследования в области контроля фаз ZrO_2 становится актуальными. В этом разделе мы приводим метод синтеза метастабильной тетрагональной фазы ZrO_2 . Мы обнаружили, что метастабильная тетрагональная фаза ZrO_2 может быть сформирована без добавления стабилизирующей примесей. В зависимости от концентрации кислорода в плазмохимическом реакторе формируются наночастицы с тетрагональной фазой ZrO_2 .

Методики эксперимента

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $CuK\alpha$ монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов $30-120^\circ$ по 2Θ шагом $0,04^\circ$. Удельная поверхность измерялась методом БЭТ.

Окисление Zr с образованием ZrO_2 является сильно экзотермической. Энтальпия образования ZrO_2 является $-1100,6$ кДж моль⁻¹, поэтому синтез при помощи плазмохимического процесса низкого давления является весьма эффективным. Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются во второй главе. Катод состоит из циркониевого сплава Э-100 с диаметром 80 мм и длиной 100 мм, и был установлен на охлаждаемый водой медный токоввод. Вспомогательный электрод был использован для запуска вспомогательной дуги, что позволило стабилизировать плазменную струю. Камера реактора была 60 см, в диаметре и 60

см в высоту, и была покрыта на обоих концах с двойными стенками фланцев из нержавеющей стали.

Плазмообразующий газ аргон, подавался через испаритель и создавал в камере давление 70 Па. Мощность испарителя 10 кВт, постоянный ток дугового разряда в 100 А, реакционный газ кислород, скорость потока которого поддерживали на уровне 5, 15, 20 и 25 объемн. % от подачи аргона. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Реактор предварительно вакуумируют до базового давления 10^{-3} Па. Продукты реакции собирали в течение 10 минут на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали с водяным охлаждением, расположенный на расстоянии 12 см от катода.

Результаты и обсуждение

Была измерена скорость синтеза ZrO_2 при разных концентрациях кислорода. Производительность вакуумного плазмохимического реактора определяли путем измерения потери массы материала катода, а затем с помощью измерений веса собранных наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода. Для 5, 15, 20 и 25 объемн.% O_2 они составили соответственно 18,3, 14,3, 14,1 и 14 г/час соответственно. Результаты показывают, что скорость производства синтезированного ZrO_2 , в пределах экспериментальных погрешностей, быстро уменьшается при увеличении концентрации O_2 . Эффективность осаждения полученного материала на подложку по отношению к общему количеству наночастиц составило около 30% по весу. Основная масса синтезированных наночастиц осаждалась на стенках реактора. Для дальнейшего изучения использовались наночастицы, собранные на подложке.

Рисунок 5.6 показывает рентгеновскую дифрактограмму для значений 2Θ в интервале от 25° до 33° .

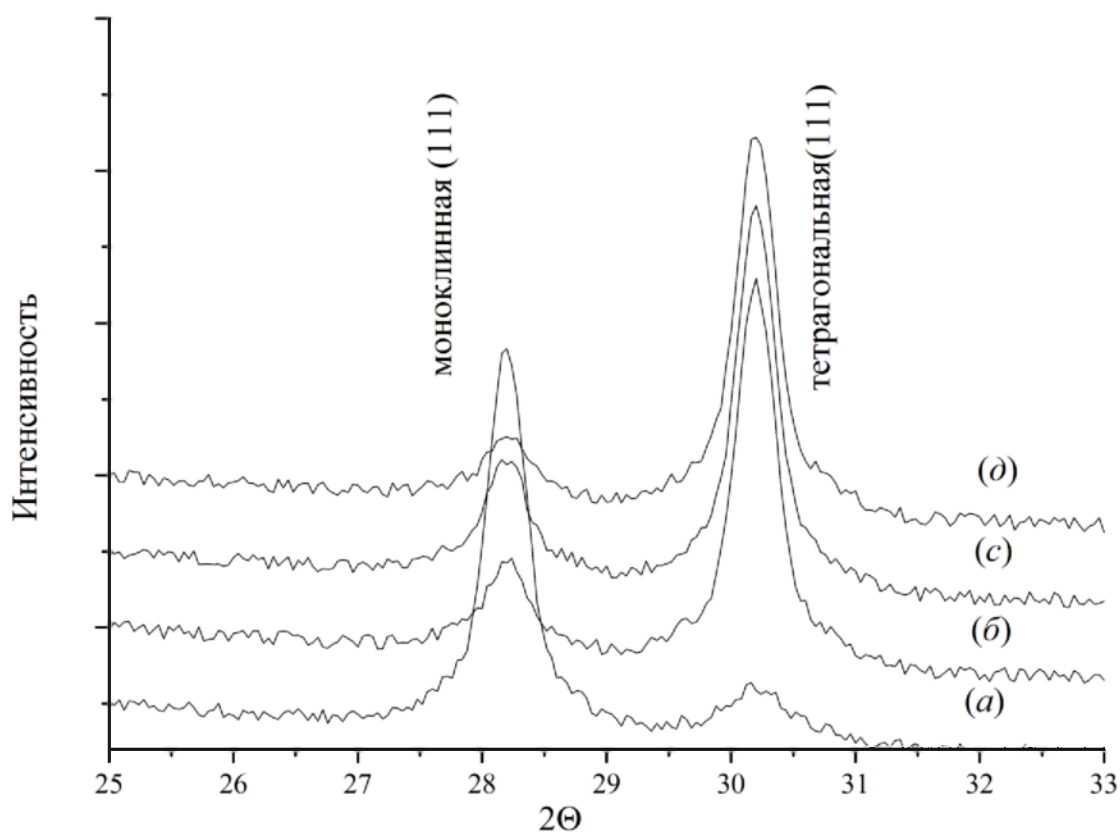


Рисунок 5.6 Рентгенограмма, показывающая основной пик моноклинной ($2\Theta = 28,20$, $d = 3,162$, hkl : (111)) и тетрагональной ($2\Theta = 30,02$, $d = 2,974$, hkl : (111)) фазы частиц ZrO_2 наночастиц для (a) 5, (b) 15, (c) 20 и (d) 25 объемн.% O_2 .

Наиболее интенсивные линии найдены из данных JCPDS, соответствующие (111) плоскости моноклинной фазы ZrO_2 , соответствующей $2\Theta = 28,20^\circ$, в то время как аналогичный пик, возникающий от плоскости (111) тетрагональной фазы ZrO_2 соответствующей $2\Theta = 30,02^\circ$. Относительные концентрации двух кристаллических фаз были оценены с использованием интенсивности указанных выше двух линий. Амплитуды двух пиков были показаны вместе для четырех образцов, синтезированных для 5, 15, 20 и 25 объемн.% O_2 . Интересно отметить, что относительные интенсивности быстро меняются для этих образцов. Амплитуда тетрагонального пика уменьшается с уменьшением концентрации O_2 , в то время как амплитуда моноклинного пика показывает обратную тенденцию. Отношение интенсивностей обеих фаз приведено на рисунке 5.7.

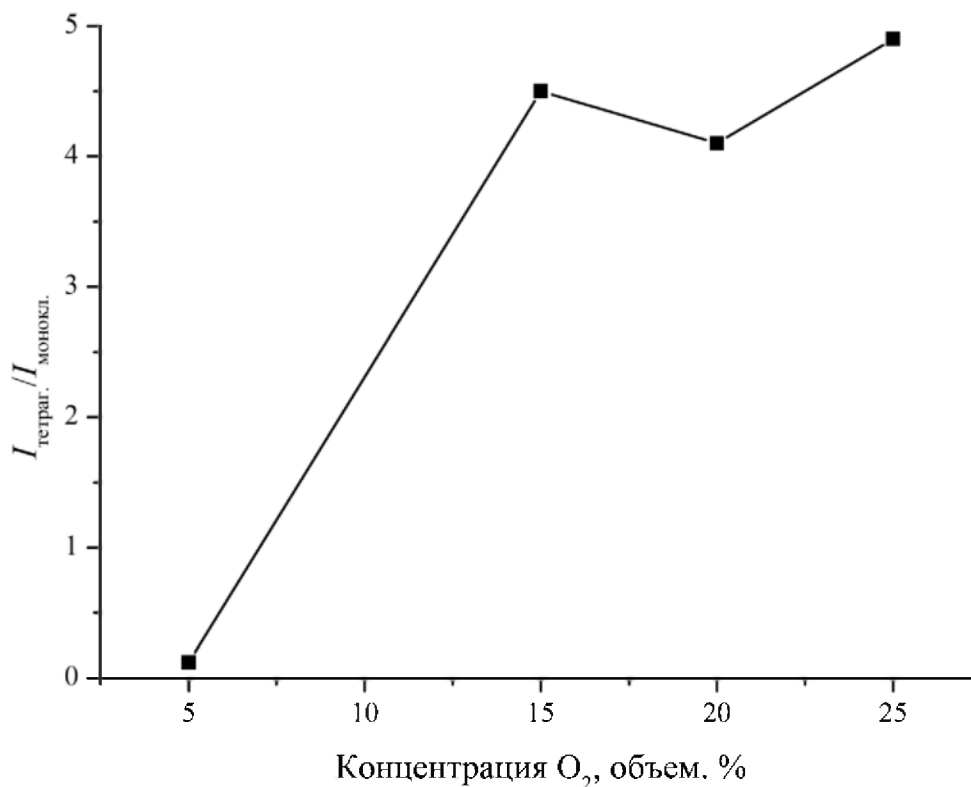


Рисунок 5.7 Соотношение интенсивностей пиков основных линий тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 , определяющееся из соответствующих рентгенограмм (Рисунок 5.6) в зависимости от концентрации O_2 .

Быстрый рост тетрагональной фазы, от 0,1 до 4,9, означает, что концентрации O_2 в процессе синтеза оказывает сильное влияние на формирование кристаллических фаз. Из рисунка 5.7 можно также видеть, что высокая концентрация O_2 помогает в формировании тетрагональной фазы, в то время как уменьшение концентрации O_2 способствует росту моноклинной фазы. Изменение в кристаллической фазе, в расчете на изменение O_2 в реакторе, может быть связано с кластерной химией паровой фазы конденсации. Ионы циркония смешиваются в плазменном столбе с возбужденными атомами кислорода и вступают в химическую реакцию, образуя молекулы $Zr-O$, которые затем быстро охлаждаются и становятся центрами кристаллизации. Другим немаловажным фактором формирования фазового состава ZrO_2 является скорость охлаждения

синтезированных наночастиц, которая напрямую зависит от теплопроводности газовой смеси. Высокое содержание кислорода способствует пассивации и стабилизации высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 , и, следовательно, ее доля в порошке возрастает.

На рисунке 5.8 представлена типичная микрофотография образца. Порошок представляет собой ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 6 до 12 нм. Встречаются и образования размером до 25 нм, однако это, по-видимому, агломераты из более мелких частиц. Такие агломераты не удается дезагрегировать. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет логарифмически нормальный характер распределения и средний размер частиц 9 нм. Отклонение от среднего размера составляет не более 40 %.

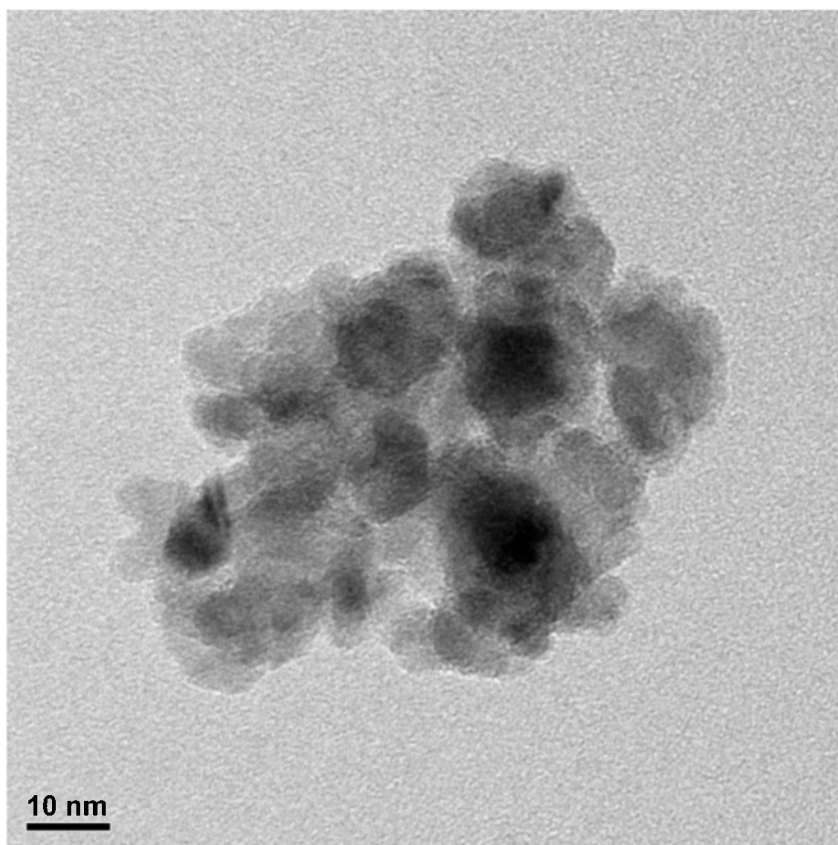


Рисунок 5.8. ПЭМ изображения ZrO_2 , полученного в плазме дугового разряда низкого давления, при концентрации кислорода 15 объемн. %.

Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила $389 \text{ м}^2/\text{г}$. Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности S , пикнометрической плотностью $\rho = 6 \text{ г}/\text{см}^3$ и средним размером частиц $d = 6/\rho S$, то получим $2,5 \text{ нм}$, что не соответствует данным ПЭМ. Такая особенность нанопорошков обсуждалась в третьей главе.

Заключение.

В работе приведены влияние концентрации кислорода газовой смеси с аргоном в плазмохимическом реакторе постоянного тока дуговой плазмы на формирование кристаллической фазы ZrO_2 . При увеличении концентрации O_2 свыше 5 объем. % содержание тетрагональной фазы в получаемом порошке быстро возрастает. Соотношение содержания тетрагональной и моноклинной фазы при изменении концентрации кислорода от 5 до 25 объемн. % меняется от 0,1 до 4,9. Формирование кристаллической фазы синтезированного ZrO_2 объясняется скоростью охлаждения и пассивацией получаемых наночастиц. При больших скоростях охлаждения формируется преимущественно моноклинная фаза. Проведен подробный анализ продуктов реакции при помощи РФА и ПЭМ исследований.

5.3 Получение нанодисперсных порошков CuO и Cu_2O в плазме дугового разряда низкого давления и исследование их физико-химических свойств.

В данном разделе исследуется синтез наночастиц оксида меди с различным процентным содержанием фазы CuO и Cu_2O . Это было достигнуто путем регулирования процентного содержания кислорода в газовой смеси в

плазмохимическом процессе испарения-конденсации при помощи дугового разряда низкого давления. Во всех проведенных экспериментах давление в плазмохимическом реакторе и средний размер частиц остается постоянными и составляет 60 Па и 6 нм соответственно. Кристаллическая структура синтезированных наночастиц оксида меди была исследована методом рентгеновской дифракции; морфология частиц изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Процесс роста наночастиц в плазме дугового разряда был исследован с помощью оптической эмиссионной спектроскопии. При помощи рентгенофазового анализа было установлено, что содержание фазы Cu_2O уменьшается с увеличением содержания кислорода в газовой смеси. Показано, что порошок Cu_2O обладает фотокаталитическими свойствами и влияет на реакции деградации метилового оранжевого красителя в воде.

Введение

В настоящее время фотокатализаторы получили широкое применение в качестве бытовых и промышленных очистителей воздуха, самоочищающихся покрытий, незапотевающих стекол, антибактериальных фильтров [149, 150].

В качестве активного фотокаталитического материала обычно применяют диоксид титана. Однако одновалентный оксид меди, благодаря его уникальным свойствам смог бы заменить TiO_2 .

Cu_2O - полупроводник p-типа, ширина запрещенной зоны 2,0-2,2 eV. В последнее время ведутся интенсивные исследования применения Cu_2O в качестве солнечных панелей, осуществляющих преобразование солнечного света видимого диапазона электрический ток, эффективность которых может составить до 9-11%. Cu_2O - перспективный материалы для создания ячеек Бозе с высокой экситонной энергией связи (~ 150 meV). Фотокаталитические свойства Cu_2O проявляются в видимом диапазоне [151], причем наночастицы различного размера обладают разной шириной запрещенной зоны и, следовательно можно управлять

зависимостью поглощения от длины волны. Наночастицы Cu_2O проявляют уникальные магнитные свойства [152].

Несмотря на то, что химические методы позволяют производить нанопорошки в больших количествах [153], их структура в основном аморфная. Содержание аморфной структуры уменьшает фотокаталитическую активность и, следовательно, задача синтеза нанокристаллического Cu_2O является актуальной. Результаты химического синтеза, показывают, что время прокаливания и температура имеют большое влияние на нанопорошок. Таким образом, проблема, связанная с управлением кристаллической фазой в процессе роста кристалла из наночастиц, в применении к крупномасштабному производству, остается сложной для любого химического метода. Нанокристаллические частицы со средним размером < 10 нм, показывают более высокие фотокаталитические свойства, чем частицы больших размеров. Таким образом, детальное изучение наночастиц Cu_2O также является важным направлением исследования для исследователей. В [154] было показано, что тепловые процессы в плазме являются очень эффективным инструментом в производстве нанокристаллических материалов с учетом их высокой температурой, высокой энтальпии и высокой скорости закалки, что приводит к гомогенной конденсации газовой фазы.

Таким образом, учитывая растущую потребность нанопорошков Cu_2O в большом масштабе, мы использовали метод конденсации из газовой фазы для синтеза Cu_2O с требуемой кристаллической фазой. Показано, что содержание фазы CuO и Cu_2O в синтезированном нанопорошке можно контролировать путем выбора подходящей концентрацией кислорода внутри камеры.

Методики эксперимента

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 30 –

120° по 2 Θ шагом 0,04°. Для регистрации излучения плазмы дугового разряда применялся спектрометр Ocean Optics HR4000. Диапазон измерения спектров излучения данного спектрометра 200–1100 nm, разрешение 0.7 nm.

Удельная поверхность измерялась методом БЭТ.

Фотокаталитические свойства Cu_2O изучали методом деградации красителя MO, растворенного в воде. Исследования проводили в кювете из полиметилметакрилата, в которую помещали нанопорошок Cu_2O (0,1 г), 200 мл дистиллированной воды, 20 мл 0,1% MO раствора красителя и перекись водорода с концентрацией 1 моль/л в качестве окислителя. Полученную смесь постоянно перемешивали и облучали ультрафиолетовым излучением при помощи ртутно-кварцевой лампы (ДРТ-100). Через каждые 15 мин брались пробы, которые фильтровали. По изменению интенсивности пика поглощения красителя следили за изменением концентрации красителя при помощи спектрофотометра SHUMADZU UV-3600(206-23000).

Анализы ИК- спектров были проведены в ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700», с разрешением до 0,09 cm^{-1} в спектральном диапазоне 25000 - 20 cm^{-1} . Образцы в виде гранул были получены с использованием 100 мг сухого KBr и 2 мг нанопорошка.

Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются во второй главе. Катод состоит из медного сплава М1 с диаметром 80 мм и длиной 100 мм, и был установлен на охлаждаемый водой медный токоввод. Вспомогательный электрод был использован для запуска вспомогательной дуги, что позволило стабилизировать плазменную струю. Камера реактора была 60 см, в диаметре и 60 см в высоту, и была покрыта на обоих концах с двойными стенками фланцев из нержавеющей стали. Камера имеет два порта, один для просмотра столб дуги при испарении металла, а другой для того, чтобы оптическое излучение спектроскопические (OES) измерения.

Плазмообразующий газ азот, подавался через испаритель и создавал в камере давление 60 Па. Мощность испарителя 10 кВт, постоянный ток дугового разряда в 100 А, реакционный газ кислород, скорость потока которого поддерживали на уровне 10, 20, 30 и 40 объемн. % от подачи азота. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Реактор предварительно вакуумируют до базового давления 10^{-3} Па. Продукты реакции собирали в течение 10 минут на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали с водяным охлаждением, расположенный на расстоянии 12 см от катода. Таблица 5.2 описывает рабочие параметры реактора в процессе синтеза.

Таблица 5.2.

Рабочие характеристики вакуумного плазмохимического реактора для синтеза CuO.

Параметры	Режимы
Базовое давление в камере	10^{-3} Па
Ток дугового разряда	100 А
Напряжение	70 В
Мощность	10 кВт
Подача охлаждающей воды через:	
а) катод	1 л/мин
б) подложку	1 л/мин
в) стенки камеры	2 л/мин
Подача плазмообразующего газа (азот)	60 Па
Подача реакционного газа (кислород)	10, 20, 30 и 40 объемн. % O ₂

Результаты и обсуждение

Была измерена скорость синтеза CuO при разных концентрациях кислорода. Производительность вакуумного плазмохимического реактора определяли путем измерения потери массы материала катода, а затем с помощью измерений веса собранных наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода. Для 10, 20, 30 и 40 объемн.% O₂ они составили соответственно 35, 34,3, 22,1 и 21 г/час соответственно. Результаты показывают, что скорость производства синтезированного CuO, в пределах экспериментальных погрешностей, уменьшается при увеличении концентрации O₂. Эффективность осаждения полученного материала на подложку по отношению к общему количеству наночастиц составило около 20% по весу. Основная масса синтезированных наночастиц осаждалась на стенках реактора. Для дальнейшего изучения использовались наночастицы, собранные на подложке.

Рисунок 5.8 показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода для значений 2Θ в интервале от 28° до 65°. На дифрактограммах наночастиц, синтезированных при концентрации кислорода 10 и 20 объемн.% O₂ от подачи азота, ясно видны рефлексы (данные JCPDS, № 05-0667), соответствующие купритной структуре Cu₂O, пространственная группа Pn3m, других кристаллических структур не обнаружено. При увеличении концентрации кислорода до 20 объемн.% кристалличность наночастиц уменьшается, при этом увеличивается параметр решетки от 4,285 Å до 4,290 Å, который существенно больше крупнокристаллических образцов.

Увеличение доли рентгеноаморфной фазы при увеличении концентрации кислорода связано с особенностью плазмохимического синтеза, при котором насыщение кислородом получаемых наночастиц происходит в термодинамически неравновесных условиях, с нарушением стехиометрии, больших остаточных напряжениях и дефектностью кристаллической структуры.

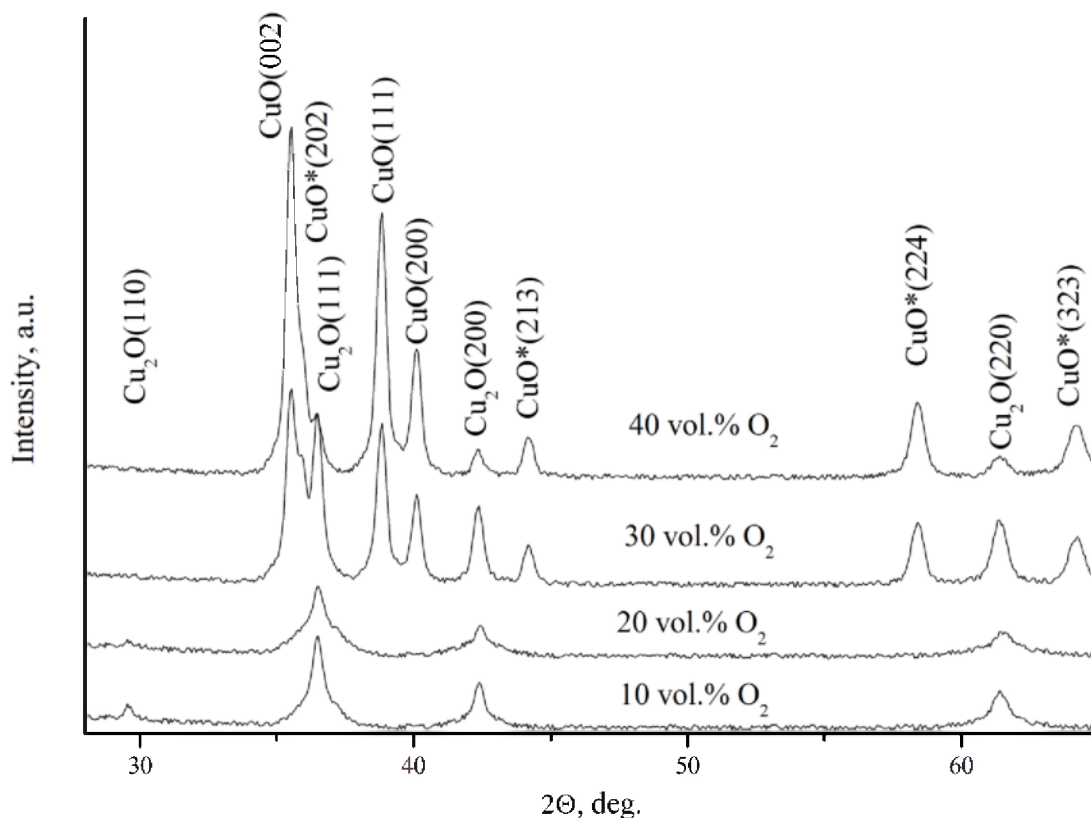


Рисунок 5.8 Рентгенограммы наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода.

На дифрактограмме наночастиц, синтезированных при концентрации кислорода 30 объемн.% O_2 от подачи азота, кроме рефлексов, соответствующих купритной структуре Cu_2O , появляются рефлексы, соответствующие моноклинной структуре CuO (данные JCPDS, № 45-0937), с параметрами решетки $a = 4,691 \text{ \AA}$, $b = 3,432 \text{ \AA}$, $c = 5,138 \text{ \AA}$. Также присутствуют рефлексы при значениях 2Θ $35,915^\circ$, $44,189^\circ$, $58,396^\circ$, $64,210^\circ$, соответствующие, по-видимому, переходной тетрагонально-искаженной кубической кристаллической решетке CuO , пространственная группа $I4_1/amd$. Доля CuO относительно Cu_2O , вычисленная по наиболее интенсивным линиям дифрактограммы, составляет 65%. Дальнейшее повышение концентрации кислорода до 40 объемн.% O_2 от подачи азота, согласно представленной дифрактограмме, приводит к монотонному увеличению доли CuO до 86%.

Устойчивый рост моноклинной фазы оксида меди, от 0 до 86%, означает, что концентрации O_2 в процессе синтеза оказывает сильное влияние на формирование кристаллических фаз. Из рисунка 5.8 можно также видеть, что высокая концентрация O_2 помогает в формировании моноклинной фазы, в то время как уменьшение концентрации O_2 способствует росту купритной фазы оксида меди.

На рисунке 5.9а представлена типичная микрофотография образца.

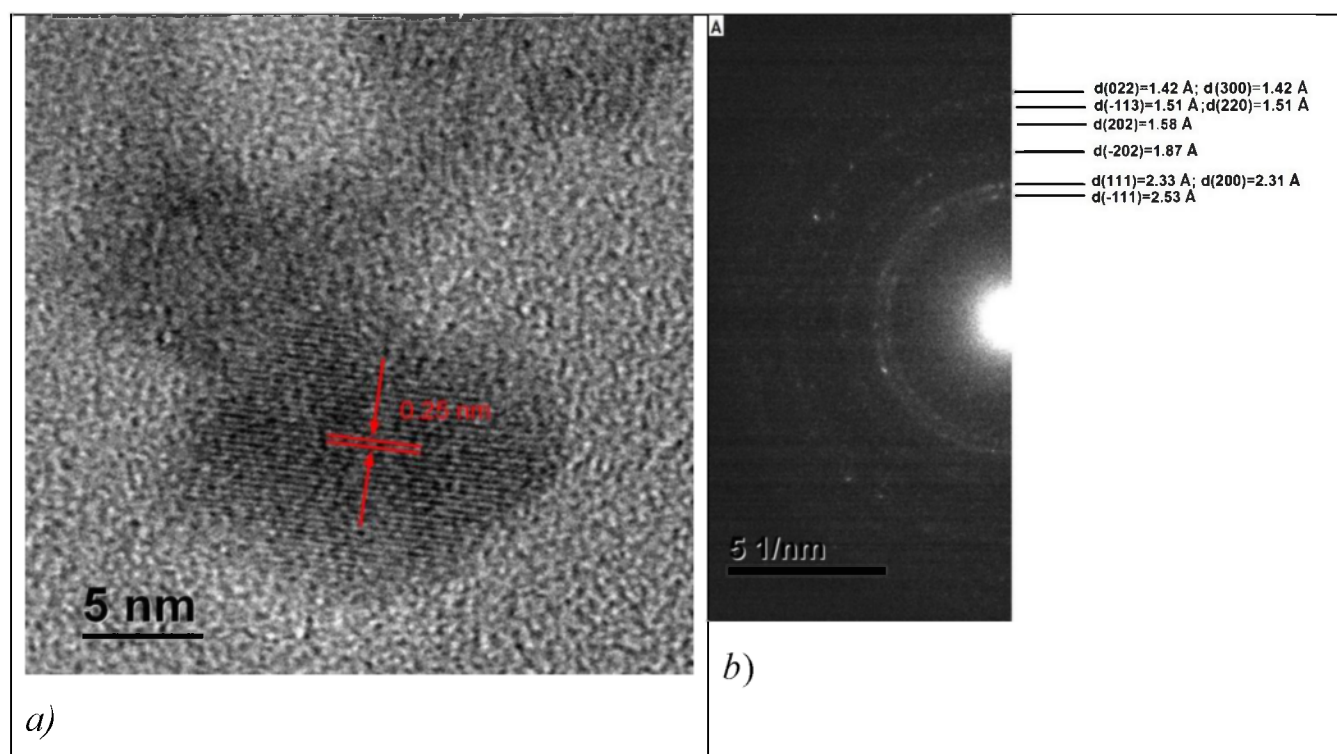


Рисунок 5.9. Микрофотография полученных образцов оксида меди и выбранная область дифракции электронов. Условие синтеза: давление Ag в плазмохимическом реакторе 60 Па, концентрация O_2 – 30 объемн. %.

Порошок представляет собой ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 4 до 9 нм. Встречаются и образования размером до 15 нм, однако это, по-видимому, агломераты из более мелких частиц. Такие агломераты не удастся дезагрегировать. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет нормальный характер распределения и средний размер

частиц 6 нм. Отклонение от среднего размера составляет не более 40 %. Чтобы получить информацию о кристалличности наночастицы, была исследована дифракция электронов в выбранной области (рисунок 5.9б). На дифракционной картине четко видны пятна, а также размытые кольца, которые являются характеристикой кристалличности наноматериалов. Индексы Миллера на дифракционной картине соответствуют и кубической фазе Cu_2O . Совершенно очевидно, что наночастицы являются кристаллическими, и это хорошо согласуется с результатами, полученными методом РФА. ПЭМ микрофотографии и дифракционная картина не очень отличается для четырех образцов и, следовательно, типичная микрофотография показана на рисунке 5.9.

На рисунке 5.10 представлены результаты исследования оптических спектров излучения в процессе синтеза оксида меди в кислородосодержащей плазме дугового разряда низкого давления для различной концентрации кислорода, охватывающие спектральную область между 200-1200 нм.

Основные особенности спектров соответствуют излучению возбужденных ионов Cu (578,213 нм) и O (777,194 нм), полученные непосредственно в процессе ударной ионизации электроном. Как видно из графиков интенсивность эмиссионных линий Cu выше, чем O , при низких концентрациях кислорода, соответствующих синтезу Cu_2O . Однако, при повышении концентрации O , интенсивность эмиссионных линий O начинает преобладать, что соответствует преимущественному синтезу моноклинной фазе CuO . Снижение интенсивности эмиссионной линии Cu с увеличением расхода кислорода обусловлено двумя эффектами.

Во-первых, при увеличении концентрации кислорода интенсифицируются химические процессы окисления на поверхности катода, что вызывает снижение скорости испарения катода, что подтверждается уменьшением выхода нанодисперсного порошка. Во-вторых, резко усиливается интенсивность плазмохимических реакций и, как следствие, более интенсивное насыщение кислородом образующихся в результате дугового испарения кластеров меди

[155]. При этом необходимо отметить, что интенсивность эмиссионных линий O резко возрастает при концентрации кислорода выше 20 объемн. %.

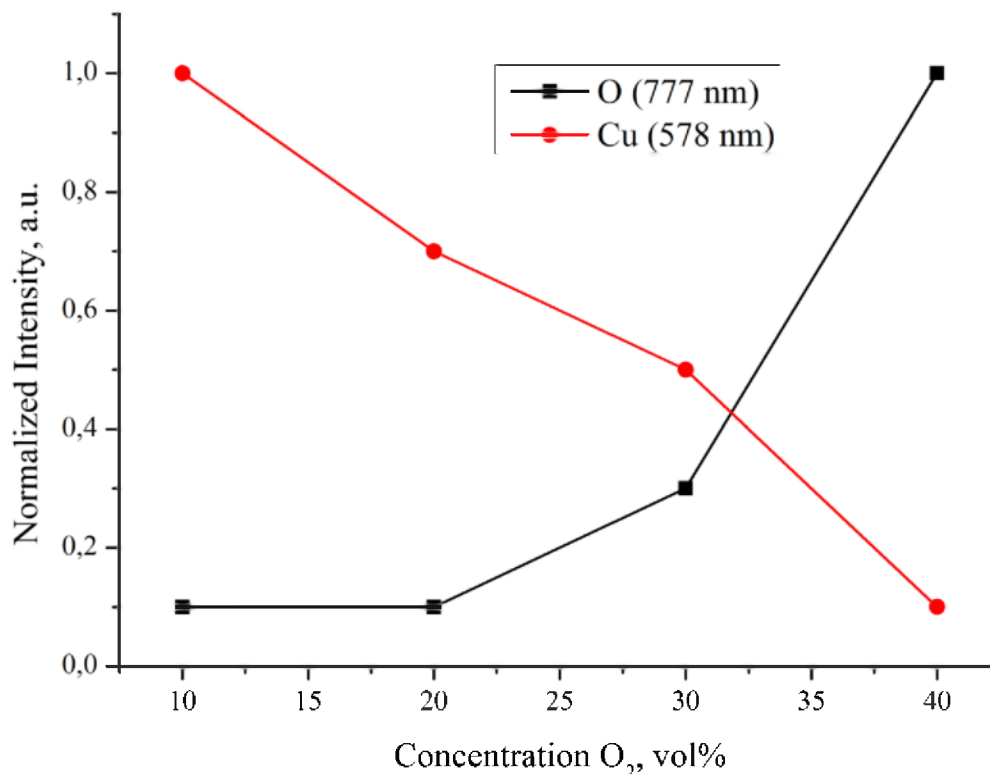


Рисунок 5.10. Оптические спектры излучения в процессе синтеза оксида меди в кислородосодержащей плазме дугового разряда низкого давления для различной концентрации кислорода.

Величина удельной поверхности полученного нанопорошка оксида меди, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции азота, составила 386 м²/г. Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности S , пикнометрической плотностью $\rho = 6,3$ г/см³ и средним размером частиц $d = 6/\rho S$, то получим 2,6 нм, что не соответствует данным ПЭМ. Причины такого несоответствия подробно обсуждались в третьей главе.

ИК Фурье спектры наночастиц, синтезированных при концентрации кислорода выше 10 и 40 объемн. %, представлены на рисунке 5.11.

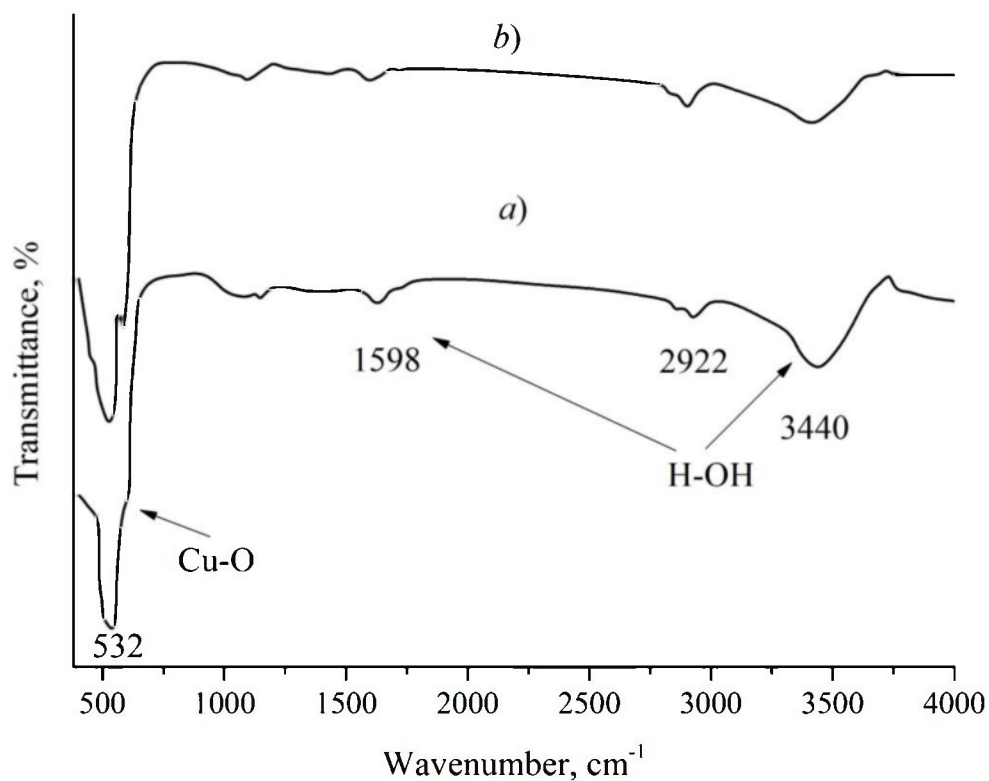


Рисунок 5.11. ИК Фурье спектры наночастиц, синтезированных при концентрации кислорода выше 10 *a*) и 40 *b*) объемн. %.

Частоты поглощения для оксидов металлов находятся, как правило, в области ниже 1000 cm^{-1} , возникающие благодаря межатомным колебаниям. Как видно на рисунке 4 *a* для Cu_2O характерные симметричные и ассиметричные частоты наблюдаются на 1162 и 532 cm^{-1} , что соответствует Cu(I)-O колебаниям [156, 157]. Наночастицы CuO имеют похожие характерные частоты (рисунок 4 *b*) при 1115 cm^{-1} . Однако появление двух полос 593 и 527 cm^{-1} можно отнести к Cu(II)-O колебаниям, соответствующим моноклинной фазе CuO [158]. Сходство ИК-спектров наночастиц, полученных при разных концентрациях кислорода в плазмохимическом реакторе объясняется малыми размерами частиц и наличием нескольких фаз в синтезированном нанопорошке, что подтверждается РФА исследованиями.

В ближней области спектра наблюдается широкая полоса поглощения вблизи 3414 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связанных ОН-групп [159]. Присутствие подобных групп является косвенным свидетельством высокой активности поверхности полученных наночастиц, проявляющейся в них при больших значениях удельной поверхности. В этом случае на поверхности частиц образуется большое количество свободных связей и обнаженные атомы, такие, как Си и О в наночастицах, с большой вероятностью могли адсорбировать из своего окружения ионы OH^- и H^+ , в результате чего и образовалась поверхность, обогащенная активными ОН-группами. Наряду с валентными колебаниями связанных ОН-групп, в спектре наночастиц Cu_2O и CuO проявляется полоса поглощения при $1622\text{-}1383\text{ см}^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям остатков воды $\delta(\text{НОН})$.

Были проведены оценки фотокаталитической активности полученных наночастиц Cu_2O . Оптическое поведение МО в растворе анализируют с помощью измерения его спектров поглощения при 464 нм . Предварительное испытание показывает, что в отсутствие фотокатализатора никакой деградации красителя в растворе не наблюдается. Для разложения МО в видимом диапазоне порошок TiO_2 не может быть использован большой ширины запрещенной зоны ($3,2\text{ эВ}$). Таким образом, в данном случае эффективным катализатором может быть Cu_2O . На рисунке 5.12 приведены спектры поглощения МО в ходе его окисления в присутствии наноразмерного порошка Cu_2O , синтезированного при концентрации $10\text{ объемн.}\% \text{ O}_2$, и перекиси водорода под действием ультрафиолетового облучения.

Как следует из спектров поглощения, через 60 мин. облучения происходит практически полное окисление красителя. Через 12 часов зафиксировано полное окисление раствора МО посредством наноразмерного порошка оксида меди. Сравнивая каталитическую активность наноразмерного порошка, полученного при различных концентрациях кислорода в плазмохимическом реакторе, было обнаружено, что скорость разложения МО существенно выше при использовании

порошка Cu_2O , синтезированного при 10 объемн.% O_2 , что связано, по нашему мнению с низкой каталитической активностью CuO .

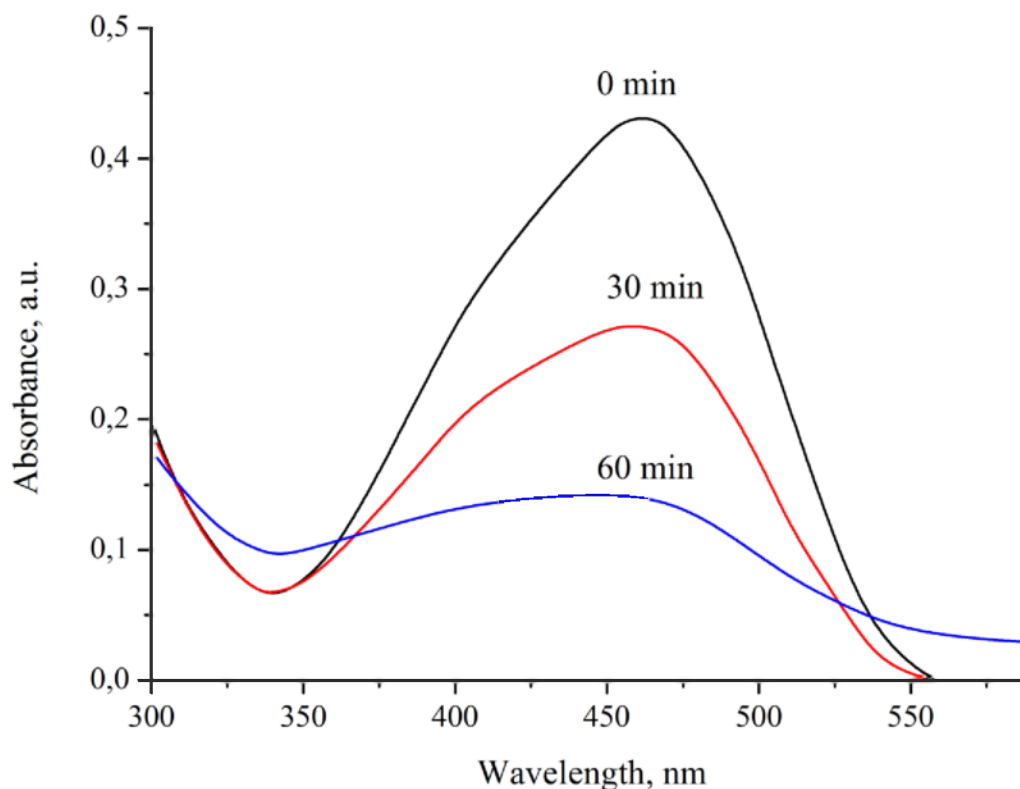


Рисунок 5.12 Временная эволюция спектров поглощения МО с добавлением наночастиц Cu_2O , синтезированных при концентрации кислорода 10 объемн.%.

Таким образом, присутствие наночастиц Cu_2O способствует эффективному разложению красителя МО.

Заключение

В работе изучено влияние концентрации кислорода в газовой смеси плазмохимического реактора на соотношение кристаллических фаз наночастиц оксида меди. Низкая концентрация O_2 способствует в формировании кубической фазы Cu_2O , в то время как увеличение концентрации O_2 способствует росту моноклинной фазы CuO . Изменение в кристаллической фазе, в расчете на изменение O_2 в реакторе, связано с кластерной химией паровой фазы

конденсации. При увеличении концентрации кислорода интенсифицируются химические процессы окисления на поверхности катода, что вызывает снижение скорости испарения катода, резко усиливается интенсивность плазмохимических реакций и, как следствие, более интенсивное насыщение кислородом образующихся в результате дугового испарения кластеров меди.

Скорость разложения МО существенно выше при использовании порошка Cu_2O , синтезированного при 10 объемн.% O_2 .

5.4 Получение нанодисперсных порошков TiC в различных углеродосодержащих средах.

Рассмотрено влияние давления и химического состава газовой смеси при получении нанодисперсных материалов вакуумно-дуговым распылением титановых катодов в углеродсодержащих средах. Формирование карбидных фаз в атмосфере различных рассматриваемых газов происходит с образованием характерной для чистого титана низкотемпературной α -модификацией с ГПУ-решеткой.

Карбидообразование при плазмохимическом синтезе нанодисперсного TiC определяется отношением C/H в молекулах используемых углеводородов. Для увеличения содержания карбидов и снижения содержания остаточного металла в получаемых нанодисперсных порошках необходимо применять углеводороды с высоким отношением C/H, такие как бензол, ацетилен.

Введение

В настоящее время все еще прослеживается недостаток информации по влиянию давления газовой смеси и химического состава индивидуальных

углеводородов при плазмохимическом синтезе нанодисперсных порошков (НП) системы Ti-C, на формирование фазового состава нанопорошков, образующихся при вакуумном дуговом разряде титановых проводников. При этом, именно вышеназванные параметры являются во многом определяющими как стабильность протекания процесса синтеза нанодисперсных частиц, так и качество получаемого конечного продукта. Как было показано в предыдущих главах, особенности распыления материала в мощных дуговых разрядах с последующим взаимодействием пароплазменного потока с реакционным газом позволяют расширить технологические возможности метода для получения нанопорошков любых химических соединений и регулирования их фазового состава.

Из работы [160] следует, что основная проблема для синтеза карбидов металлов в реакционных средах является образование остаточного металла или дефицит углерода в продуктах синтеза (Ti_2C , TiC_{1-x}). Возможность синтеза карбидов металлов TiC, ZrC, WC, Ta_2C , MoC, при распылении в газовой смеси ацетилена с аргоном или водородом, была показана в работе [161], где было отмечено, что ацетилен, благодаря его высокой запасенной химической энергии (+226,8 кДж/моль) является наиболее эффективной углеводородной реакционной средой. Образование карбидов в плазмохимической реакции объяснялось дополнительным экзотермическим эффектом из-за особенности химической связи в ацетиле. В работе [162] изучались продукты плазмохимической реакции в метане, где было установлено, что фазовый состав получаемых в плазмохимическом реакторе карбидов не зависит от соотношения газов в смеси, а определяется температурными условиями.

Таким образом, поскольку, при распылении металлов вакуумным дуговым разрядом при повышенном давлении концентрация активных реагентов значительно выше, то и выход карбидов должен быть выше. Кроме того появляется возможность регулирования их фазового состава. Можно ожидать, что для увеличения выхода карбидов и смещению стехиометрии в сторону углерода

достаточно увеличить давление в разрядной камере, однако данный подход технически сложно реализуем. Другой путь – использовать более плотные среды, во многом определяемый химическим составом газовой смеси – применяемым типом углеводорода.

С целью установления корреляционных зависимостей фазового состава нанопорошков, образующихся при вакуумном дуговом разряде титановых проводников, от давления газовой смеси и от применяемых индивидуальных углеводородов в этих смесях, в работе были получены опытные партии нанопорошков TiC с использованием комплекса плазмохимического синтеза и анализа наноструктур при Сибирском федеральном университете.

Экспериментальная часть

Основываясь на предыдущих исследованиях (главы 2-3), в качестве оптимальных параметров работы дугового разряда при синтезе наночастиц были выбраны следующие: ток разряда $I_d = 100$ А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 6366,2 А/м. В качестве катода для распыления выбран титан технической чистоты марки ВТ1-00. Для осаждения получаемых частиц была использована полированная поверхность конденсации из нержавеющей стали 12Х18Н9Т (пластина толщиной 2 мм). После откачивания вакуумной камеры до давления $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Па, напускалась газовая смесь 30 % C_2H_2 + 70 % Ar (в экспериментах по выявлению влияния давления). Скорость испарения измерялась экспериментально по убыли катода. Наноматериал карбида титана нарабатывался в течение 10 мин. Измерение величины удельной поверхности проводилось по низкотемпературной адсорбции аргона по методу БЭТ. Морфологический, гранулометрический и структурный анализ – при помощи электронной просвечивающей (JEOL JEM-2100) и растровой микроскопии (JEOL JSM-6490 LV).

Для исследования влияния химического состава газовой смеси на физико-химические свойства нанодисперсных карбидов была проведена серия экспериментов по получению материалов. В качестве рабочей среды

использовали следующие углеводороды: метан, ацетилен, пары бензола и толуола. Испарение производилось при давлении газовой смеси 60 Па, поскольку это значение выбрано оптимальным (см. ниже).

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции. Анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000, использовалось монохроматизированное CuK_α -излучение. Сканирование проводили при комнатной температуре в интервале углов $30 \dots 120^\circ$ по 2Θ с шагом $0,04^\circ$. Микроструктурные характеристики и параметры элементарной ячейки определялись при помощи полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда.

Результаты и их обсуждение

Формирование карбидных фаз при повышенном давлении реакционных газов обусловлено разнообразными явлениями, происходящими непосредственно в плазме. Характер и интенсивность процессов теплообмена между частицами дисперсной фазы и плазменным потоком определяются энергосодержанием плазменного потока, физико-химическими свойствами частиц мелкодисперсной фазы, родом плазмообразующего газа и, наконец, характером взаимодействия потока плазмы с мелкодисперсной фазой.

На рис. 5.13 представлен график зависимости удельной поверхности НП TiC от давления газовой смеси 30 % C_2H_2 + 70 % Ar в плазмохимическом реакторе.

Как следует из полученных результатов, величина удельной поверхности порошка TiC стремительно достигает максимального значения $190 \text{ м}^2/\text{г}$ при давлении 60 Па и дальнейшее увеличение давления не приводит к какому-либо заметному изменению величины удельной поверхности. Кривая ограничена значениями давлений узкого диапазона, при которых производился синтез нанодисперсных карбидов. Выше давления 180 Па наблюдалась неустойчивость в работе дугового разряда, и происходили частые обрывы дуги.

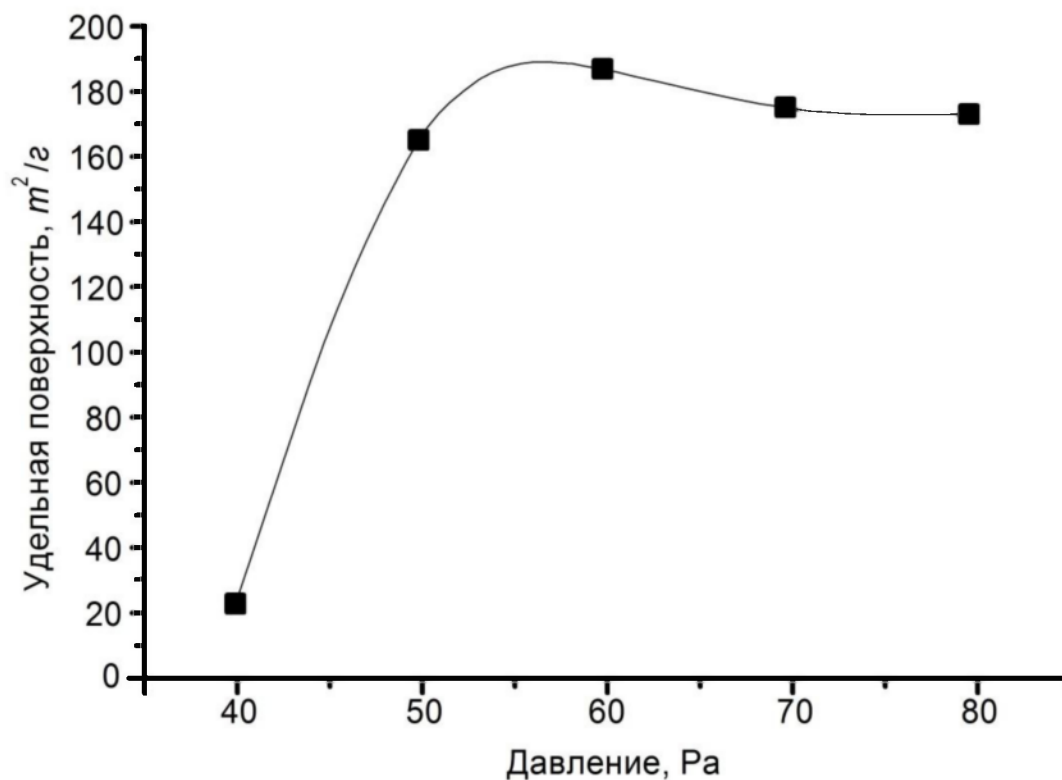


Рисунок 5.13 – Зависимость удельной поверхности НП TiC от давления в плазмохимическом реакторе.

Анализ снимков, полученных с помощью электронного просвечивающего микроскопа (рисунок 5.14), показал, что продукты вакуумного дугового распыления титанового катода в углеродосодержащих газах представляют собой порошки, частицы которых имеют сферическую форму с развитой поверхностью, их диаметр составлял от 3 до 15 нм. На микрофотографиях хорошо различимы сферические частицы, на поверхности которых высажен конденсат значительно меньшего размера.

Следует отметить также присутствие крупных частиц микронного размера представляющих собой агломераты более мелких частиц субмикронного размера, которые, однако, невозможно дезагрегировать.

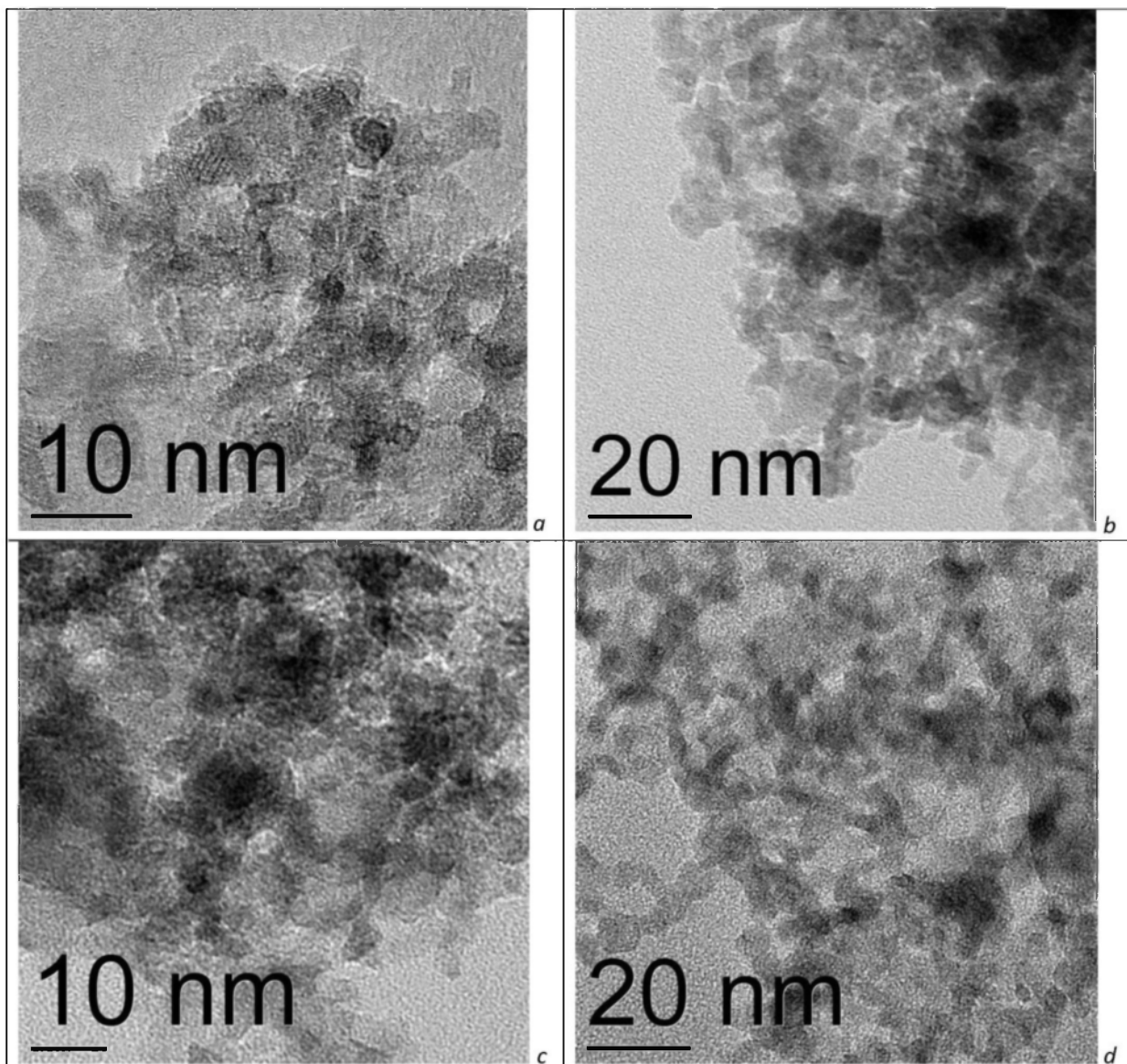


Рисунок 5.14 – Микрофотографии порошков, полученных при вакуумном дуговом распылении титанового катода в среде: *a* – 30% C_2H_2 +70%Ar, *b* – 30% $C_6H_5CH_3$ +70%Ar, *в* – 30% C_6H_6 +70%Ar, *г* – 30% CH_4 +70%Ar.

Проводя анализ рентгенодифракционных спектров полученных при различном химическом составе газовых смесей, видно (рисунок 5.15), что на всех образцах присутствуют пики, соответствующие α -модификации титана, имеющей гексагональную плотноупакованную решетку.

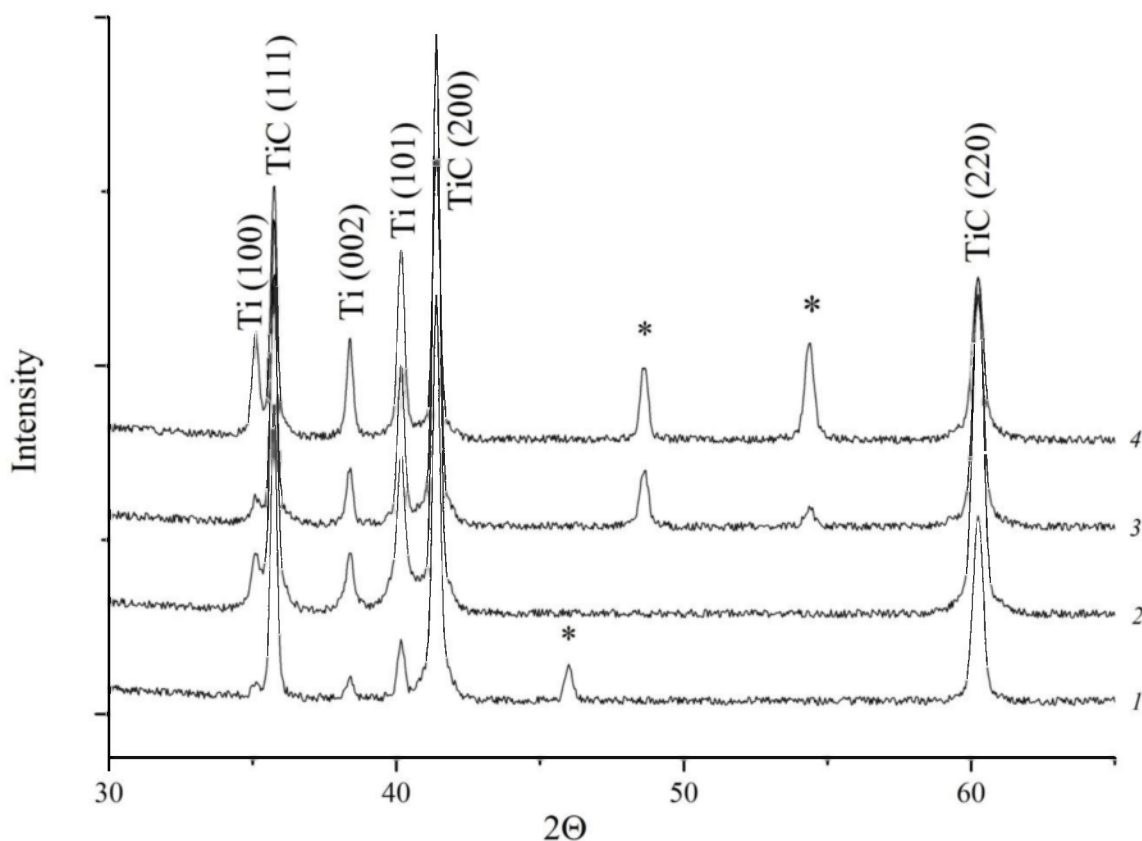


Рисунок 5.15 – Участки дифракционных спектров образцов свежесозданного TiC полученных в атмосфере различных газовых сред при давлении $P=40$ Па: 1 – 30% C_2H_2 +70%Ar, $a=0,429$; 2 – 30% $C_6H_5CH_3$ +70%Ar, $a=0,426$; 3 – 30% C_6H_6 +70%Ar, $a=0,428$; 4 – 30% CH_4 +70%Ar, $a=0,425$.

Очевидно, причиной этого является присутствие в образцах крупнокапельной фазы вследствие разбрызгивания катода. Параметр решетки соответствует табличному значению базы данных PCPDFWIN ($a=2,951$, $c=4,697$ Å). Как известно, аллотропическая модификация α -Ti низкотемпературная и существует при нагреве до $882,5^\circ C$, а после происходит полиморфное превращение в β -модификацию, имеющую ОЦК решетку. Кроме того, наблюдаемые в спектрах уширения оснований пиков говорят о присутствии мелкой фракции частиц TiC.

Причина этого лежит в механизме испарения катода – первоначально материал катода разбрызгивается в жидкой фазе в катодном пятне, а затем подвергается полному испарению в пароплазменном потоке. Кроме того, благодаря смешению паров металла с потоком ионизированного несущего газа происходит перегрев паров, что препятствует их преждевременной конденсации. Далее пары быстро насыщаются практически полностью диссоциированным углеводородом и происходит охлаждение горячей смеси газодинамическим расширением. Из-за высокой температуры катода процесс карбидообразования начинается непосредственно на его поверхности, где локальная температура может значительно превышать необходимый порог для прямого синтеза. Окончательное формирование карбидов происходит на подложке. Кроме того высокие температуры синтеза карбида титана в процессе вакуумного дугового распыления и последующая быстрая закалка образующихся наночастиц стабилизирует кристаллический карбид [163].

Получаемый монокарбид титана TiC имеет кубическую решетку с базисной структурой типа $B1$ NaCl, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ и параметром решетки 0,430-0,433 нм, зависящим от содержания углерода [164]. В исследованных образцах была замечена закономерность роста параметра решетки в следующем ряду углеводородов: $CH_4 \rightarrow C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_2H_2$. Однако стоит заметить, что получившиеся значения существенно отличаются от табличных данных.

Поскольку плазмохимический синтез сильно зависит от содержания реакционного газа, то варьирование содержания углерода в карбиде (оно увеличивается от CH_4 до C_2H_2 и C_6H_6) и повышение выхода карбидных фаз стехиометрического состава происходит в зависимости от типа углеводорода, а именно отношения C/H в молекулах.

Следует отметить, что ярко выраженная структура образцов α -Ti свидетельствует о неполноте протекающей плазмохимической реакции синтеза карбида. Для определения процессов ответственных за это явление следует

сравнить спектры чистого титана и карбидов титана. Видно, достаточно большое соотношение пиков титана и карбида титана в ацетилене и в бензоле.

Таким образом, анализ приведенных выше результатов свидетельствует о том, что плазмохимическая реакция синтеза карбида протекает более интенсивно, за счет большей плотности в среде C_2H_2 и C_6H_6 .

Отметим, что плазмохимический синтез карбидов титана не приводит к существенной коагуляции наночастиц, что подтверждается достаточно узким распределением частиц по размеру, причем в разных углеродосодержащих средах.

Заключение

Таким образом, при вакуумном дуговом распылении титановых катодов в углеродсодержащих средах процесс карбидообразования, наряду с давлением газовой смеси (его верхнее значение технологически ограничивается устойчивостью дугового разряда), определяется соотношением C/N в молекулах углеводородов. Выход карбидных фаз увеличивается с ростом соотношения C/N, при этом снижается содержание непрореагировавшего металла в продуктах синтеза. Однако ацетилен является предпочтительным ввиду большей технологичности процесса синтеза нанодисперсных карбидов в плазмохимическом реакторе.

В данной главе использованы материалы опубликованных статей автора с соавторами (работы по теме диссертации)

Глава 6 Синтез нанокomпозиционных материалов на основе нанопорошков плазмохимического синтеза и гранулярных высокотемпературных сверхпроводников.

Введение

Открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе оксидов меди в 1986 г. [165] с температурой перехода в сверхпроводящее состояние выше температуры жидкого азота определило начало нового этапа в развитии теории, технологии и применения сверхпроводимости. В настоящее время происходит интенсивный поиск новых областей применения ВТСП: накопители энергии для электростанций, создание сверхмощных электромагнитов для развивающегося термоядерного синтеза, магниторезонансных томографов, высокочувствительные датчики на джозефсоновских переходах для снятия магнито-кардиограмм и магнито-энцефалограмм, линии электропередач для передачи электроэнергии на большие расстояния без потерь, новое поколение сверхмощных компьютеров. Несмотря на то, что в изучении природы ВТСП в последнее время произошел значительный прогресс единой теории, объясняющей значительный ряд явлений, пока не существует. Создано достаточно много соединений, проявляющих высокотемпературную сверхпроводимость, однако наиболее изученным являются купратные ВТСП, в частности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, имеющий, как и все ВТСП слоистую структуру. Перенос электрического тока осуществляется при помощи дырочной проводимости внутри слоев CuO_2 , причем движение зарядов носит квазидвумерный характер. Было высказано предположение, что сверхпроводимость в ВТСП и объединение электронов в пары вызвана магнитным флуктуационным взаимодействием, связанным с локальной нестехиометрией по кислороду. Изучение квазидвумерного характера электронного спектра высокотемпературных сверхпроводников привело к

появлению новой области физики «вихревого вещества». Для технологических применений важны три основных параметра ВТСП: критическая температура должна быть выше температуры сжижения азота (77К); критический ток - максимальное значение тока, которое не разрушает сверхпроводимость, должно быть достаточно большим; критическое магнитное поле. Для создания сверхпроводящих проводов необходимо добиться, чтобы они были недорогие и гибкие, что достаточно трудная задача для ВТСП керамики. В последнее время для решения этих задач начали применять небольшие добавки наночастиц, при помощи которых удалось стабилизировать и регулировать магнитные свойства, улучшить критические параметры ВТСП. Появилось новое направление в науке – физика наноконпозиционных материалов для ВТСП. В связи с этим появились новые задачи, связанные с получением наночастиц для допирования ВТСП, изучением их физико-химических и магнитных свойств, созданием наноконпозиционных материалов. Наночастицы, полученные в дуговом разряде низкого давления, как нельзя лучше подходят для решения этих задач, поэтому в данной главе решаются задачи получения наночастиц CuO , исследования их свойств, создания наноконпозиционных ВТСП материалов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и изучения основных критических параметров.

6.1 Оксид меди плазмохимического синтеза для допирования сверхпроводящих материалов

Целью настоящей работы является изучение теплофизических свойств нанодисперсного порошка (НП) оксида меди, полученного в плазме

электрического дугового разряда низкого давления для улучшения свойств крупнозернистых керамик YBCO.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в главах 2-3. Дуговой испаритель имел следующие характеристики: ток разряда 100 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 эрстед. В качестве распыляемого катода была использована медь технической чистоты М1. Для протекания плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до остаточного давления 1 мПа, напускался газ O₂. Испарение производилось при давлении кислорода 70 Па. Перед испарением катод нагревался до 500 К. Порошки оксида меди, при указанных давлениях, нарабатывались в течение 10 мин.

Исследование начальной стадии спекания НП в условиях их свободной засыпки выполнено методом БЭТ. Свободно насыпанный порошок на подложке нагревался при помощи кислородной плазмы дугового разряда на медном катоде. Температура подложки измерялась при помощи термопары. Для выявления начала спекания (припекания) частиц использована температурная зависимость удельной площади поверхности порошка S после его 15 минутной изотермической выдержки, когда усадка исследуемых образцов при данной температуре практически прекращается.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена типичная фотография образца. Порошок представляет собой ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 5 до 9 нм. Встречаются и образования размером до 15 нм, однако это, по-видимому, агломераты из более мелких частиц. Такие агломераты не удается дезагрегировать.

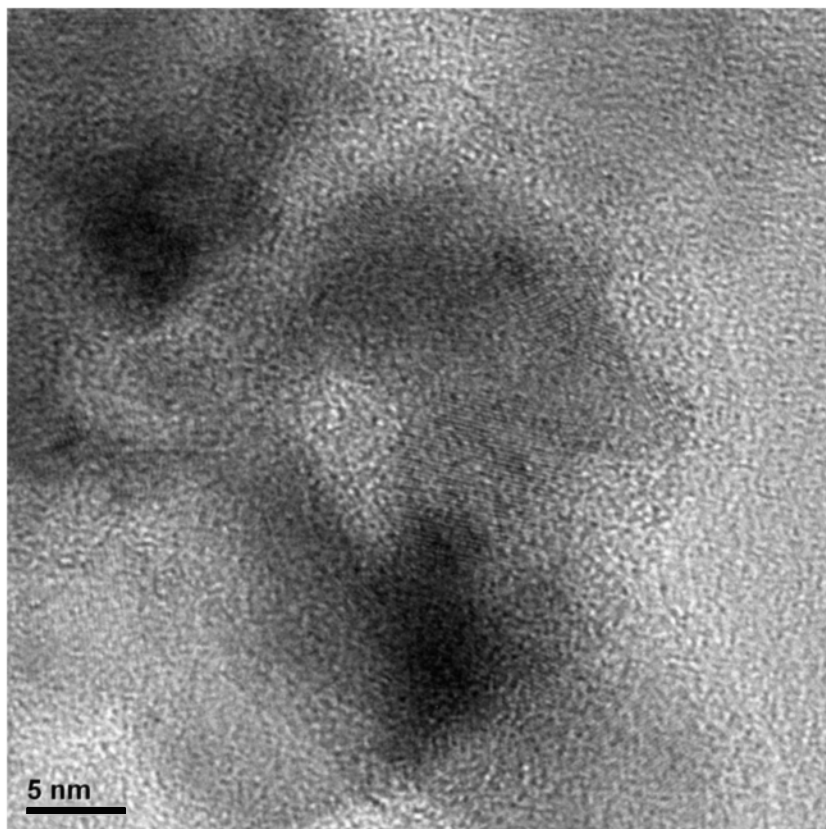


Рисунок 6.1. Фотография образца НП оксида меди, полученного в дуговом разряде низкого давления

Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет логарифмически нормальный характер распределения и средний размер частиц 8 нм. Отклонение от среднего размера составляет не более 40 %.

На рисунке 6.2 представлена рентгенограмма образца полученного НП оксида меди.

Образец представляет моноклинную фазу CuO с параметрами решетки $a = 0,4632$ нм, $b = 0,3401$ нм, $c = 0,5045$ нм, которые существенно меньше параметра стандартного CuO . Особенности формы пиков рентгенограммы указывали на присутствие в образце двух фракций, различающихся по размеру кристаллитов. Данный вывод был сделан на основании того, что при большой интегральной ширине дифракционные максимумы имели аномально острые вершины.

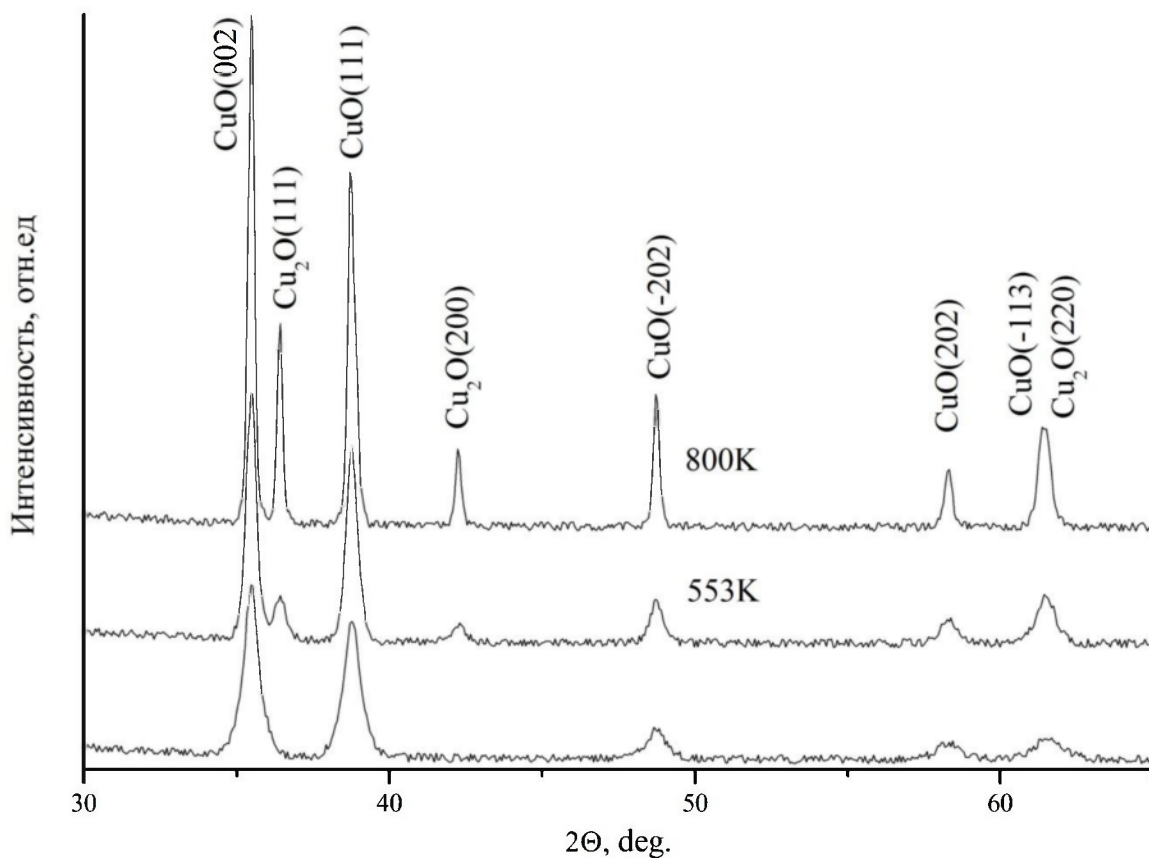


Рисунок 6.2 Рентгенограммы образца: исходного образца, нагретого до 553К, нагретого до 800 К.

Такая сложная форма могла быть объяснена лишь суперпозицией двух пиков, существенно различающихся по ширине. Поэтому, при полнопрофильном уточнении в модель были введены две фракции с различным размером кристаллитов и различным процентным содержанием. Полнопрофильное уточнение микроструктурных параметров позволило установить, что основная масса образца (~98%) представляет фракцию со средним размером кристаллитов 4 нм. Остальные 2 % материала составляет крупнокристаллическая фракция с размером кристаллитов > 150 нм.

Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила 446 м²/г. Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности S , пикнометрической плотностью $\rho = 8,51$ г/см³ и средним размером частиц $d = 6/\rho S$, то получим 2 нм.

При контакте с атмосферой вес порошка увеличивается в течение 2-3 минут. Максимальное изменение веса порошка составило 16 мас. %. Результаты дериватографических исследований приведены на рисунке 6.3.

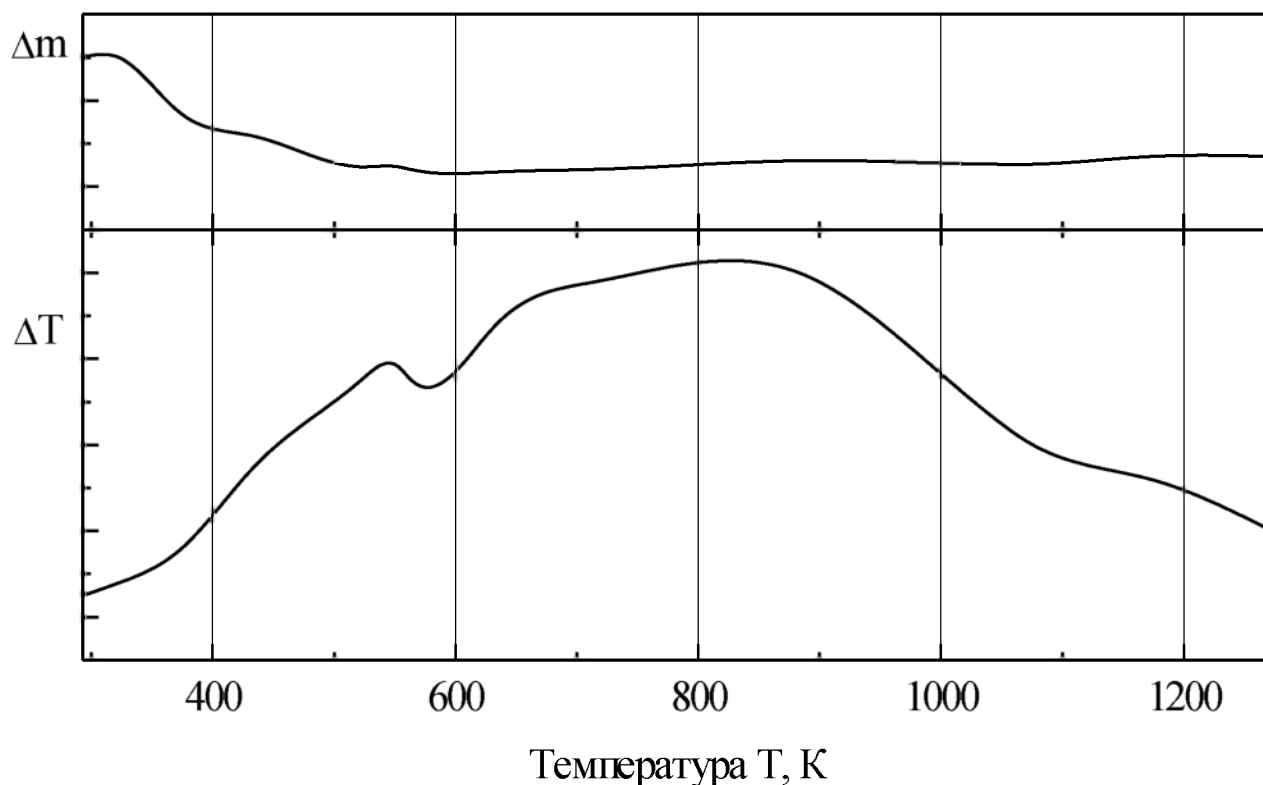


Рисунок 6.3. Дериватограмма НП оксида меди

Экзотермический эффект для навески НП оксида меди начинается практически при комнатной температуре и имеет первый пик при температуре 553 К и сопровождается уменьшением массы навески на 12 %. Данный эффект можно отнести, скорее всего, к кристаллизации из аморфной фазы и обезвоживанию навески. Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному изменению массы навески, а на кривой DTA не фиксируется четко выраженных пиков. Экзотермический эффект, начинающийся при 563 К, связан с дальнейшим процессом кристаллизации. Основная потеря массы образцов вследствие обезвоживания наблюдается вплоть до 1273 К. Поэтому необходимы изотермические выдержки при температурах, указанных на дериватограммах. На рисунке 6.2 представлена рентгенограмма образца,

нагретого до 553 К. Кроме CuO в образце появляются еще рефлексы, соответствующие кубической фазе Cu₂O.

Кроме того, на фоне размытых линий CuO появляются узкие пики, соответствующие кристаллитам размером более 60 нм. При нагревании образца до температуры 800 К CuO продолжает терять кислород, превращаясь в Cu₂O. Соответствующая рентгенограмма представлена на рисунке 6.2.

На рисунке 6.4 приведена зависимость величины удельной поверхности НМ оксида меди от термообработки. Как видно из рисунка характерный изгиб обеих зависимостей отвечает одному значению температуры (470 К). Погрешность определения температуры начала спекания оксидов предложенным методом при высоких значениях S (100 м²/г и выше), когда изгиб в температурной зависимости обозначается более резко, погрешность составляет не более 3 %. Результаты измерений для оксида меди аппроксимируются линейной зависимостью, которой соответствует аналитическое выражение вида [166]:

$$T_{H.C.} = T_0 \cdot e^{-c \cdot (d_0 - d_g) / d_g} \quad (6.1),$$

где T_0 – температура начала спекания массивных частиц; c – константа, связанная, вероятно, с природой вещества и энергетическим состоянием поверхностного слоя; d_0 – условный размер массивных частиц. Числовые значения этих величин для CuO составляют: $T_0 = 10^3$ К, $d_0 = 1$ мм, $c = 6,2 \cdot 10^{-6}$.

Температура начала спекания, рассчитанная по формуле (6.1) отличается от полученной экспериментально на 50 градусов. Это связано, вероятно, с тем, что большой вклад в процесс спекания НМ оксида меди, полученного в дуговом разряде низкого давления вносят поверхностные эффекты, которые в формуле учтены в виде константы c .

Исходя из полученных результатов поведения НП оксида меди в области температур от 443 до 713 К, можно сделать вывод о двух экзотермических и одном эндотермическом процессах: рекристаллизации, восстановления и спекании. Особенность рекристаллизации заключается в сохранении существенного отклонения величины параметра решетки от эталонного значения.

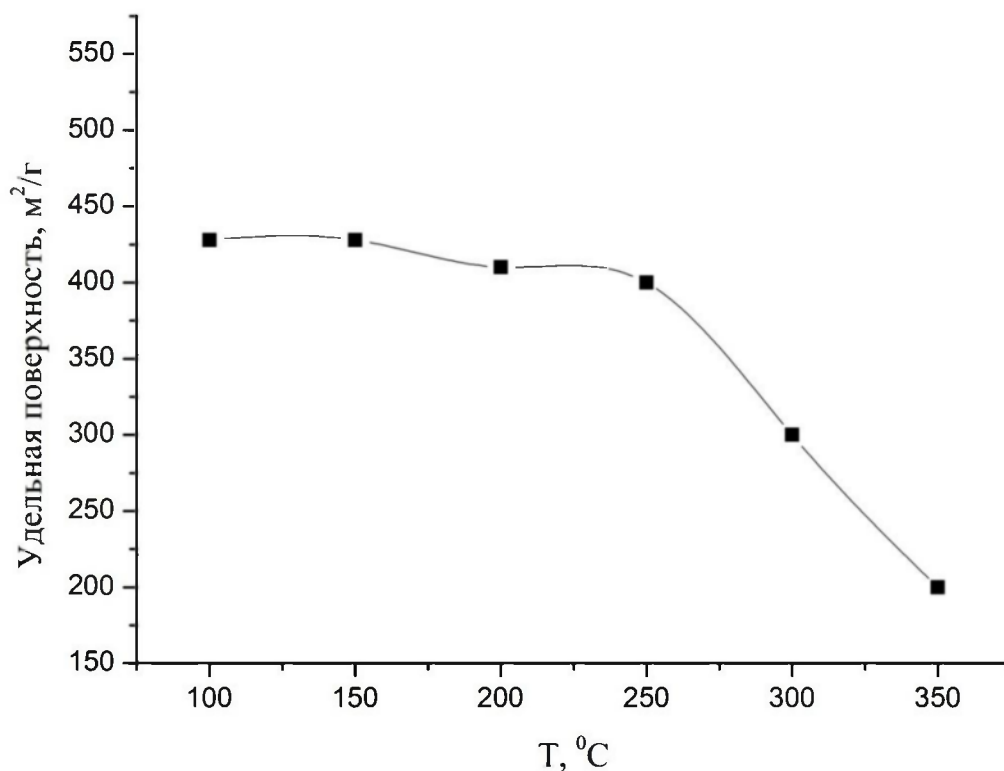


Рисунок 6.4. Влияние термообработки НМ оксида меди на его удельную поверхность

В [167] показано, что неравновесные условия получения нанодисперсных порошков и их небольшие размеры обуславливают наличие особенностей в кристаллическом строении и дефектности в порошковых объектах.

Деформация в частицах может быть результатом воздействия капиллярных сил, причем наибольший вклад в среднеквадратичное смещение вносят статические смещения, обусловленные неоднородным характером деформации в малых частицах. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по периодам решетки оксида меди с удельной поверхностью более 95,4 м²/г. Однако характер зависимости параметра решетки от величины удельной поверхности удовлетворительно согласуется с полученными данными для полученных НП. В работе [168] отмечена существенная анизотропная деформация кристаллической решетки при отжиге порошка нитрида бора со средним размером частиц 5,3 нм.

Показано, что существенное уменьшение параметра решетки вызвано неоднородными по объему частиц структурными напряжениями, обусловленными размерным фактором. Таким образом, можно предположить, что наиболее вероятными причинами деформации решетки отожженного оксида меди являются: недостаточная завершенность процесса формирования кристаллической решетки и, соответственно, повышенная концентрация неравновесных вакансий вследствие скачкообразного характера кристаллизации; воздействие дополнительного поверхностного давления вследствие большого вклада поверхностной энергии в полную свободную энергию малых частиц, при этом структурные деформации могут быть неоднородными по объему частицы.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. НП оксида меди имеет средний размер частиц 8 нм, отклонение от среднего значения не превышает 40 %.

2. НП представляет моноклинную фазу CuO с параметрами решетки $a = 0,4632$ нм, $b = 0,3401$ нм, $c = 0,5045$ нм, которые существенно меньше параметра стандартного CuO .

3. Величина удельной поверхности НП составила $446 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. В области температур от 443 до 713 К происходят два экзотермических и один эндотермический процессы: рекристаллизация, восстановление и спекание.

5. Установлена количественная зависимость предельной температуры термообработки свободно насыпанных порошков CuO от среднего размера частиц, выше которой за времена, характерные для традиционных технологических процессов (1–10 ч), начинается укрупнение частиц вследствие спекания.

6.2 Особенности поведения электродуговых наночастиц CuO в магнитном поле

Изучены температурные и временные зависимости намагниченности наночастиц оксида меди размеров 8, 13 и 18 нм. Выявлены особенности поведения наночастиц CuO вакуумного плазменно-дугового синтеза по сравнению с другими антиферромагнитными частицами. Показано, что бифуркация кривых намагничивания при охлаждении в нулевом (ZFC) и ненулевом (FC) магнитном поле происходит выше температуры Нееля, а обычный пик кривой намагниченности в режиме ZFC отсутствует. Обсуждаются вопросы, связанные с неравновесным поведением полученных наночастиц CuO.

Введение

В последние несколько десятилетий магнетизм нанодисперсных систем являлся одним из наиболее приоритетных направлений исследований в связи с большим количеством технологических применений, особенно объяснением некоторых свойств объемных материалов [169]. Магнитные свойства наночастиц определяются в основном поверхностным распределением спинов, в отличие от макрочастиц. Обычно такие системы показывают неравновесное поведение при низких температурах, например, бифуркация восприимчивости в режимах ZFC и FC, аномальная релаксация намагниченности, эффект «памяти» [170, 171, 172]. Согласно проведенным исследованиям такое неравновесное поведение обусловлено в основном тремя механизмами. Во-первых, суперпарамагнетизм системы невзаимодействующих однодоменных наночастиц обусловлен анизотропией (анизотропия формы, кристаллографическая анизотропия и т. п.) [173]. Во-вторых, неравновесное взаимодействие наносистем может быть описано в модели суперспинового стекла (SSG), возникающего в результате фрустрации вызванной конкурентным дипольным взаимодействием соседних частиц в

сочетании со случайным распределением частиц и ориентации осей анизотропии. Третий механизм неравновесного поведения основан на поведении спинового стекла, возникающего из-за флуктуационных неоднородностях спинов на поверхности наночастиц, замороженных при быстром охлаждении [174, 175].

Монооксиды переходных металлов, такие, как NiO, MnO, CoO, CuO, являются антиферромагнетиками, а наночастицы находятся в суперпарамагнитном состоянии или спинового стекла [176,]. Оксид меди (CuO) отличается от других переходных монооксидов металлов и его магнетизм является, пожалуй, наименее изученная среди них.

Объемный CuO привлек к себе некоторое внимание благодаря своему структурному сходству с высокотемпературным сверхпроводником. В [177, 178] методом рассеяния нейтронов, исследованием удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости, было показано, что переход из несоизмеримого в соизмеримое антиферромагнитное состояние происходит при 213 К. В [179] было показано, что магнитная восприимчивость имеет широкий максимум при температуре 520 К. Такое поведение объясняется проявлением его квазиодномерной природой выше температуры Нееля [180]. CuO может находиться в спин жидком состоянии выше температуры Нееля, где спины, динамически коррелированы на расстоянии в несколько параметров решетки. Низкотемпературная восприимчивость CuO показывает разнообразные результаты [181], что объяснялось наличием парамагнитных дефектов, как кислородных вакансий. В [182] изучали обменное взаимодействие в CuO наночастицах различных размеров. Они показали, что на 6,6 нм частицы проявляют слабый ферромагнетизм ниже 40 К, а частицы выше 10 нм ведут себя почти как объемные со снижением температуры Нееля. В [183] исследовались бифуркации в режиме FC и ZFC, намагничивание и гистерезис в наночастицах CuO, но систематического изучения таких неравновесных явлений не проведено. Целью данной работы является изучение неравновесного состояния наночастиц CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления, в частности

исследование магнитной релаксации, эффектов «памяти», суперпарамагнетизма, состояния спинового стекла.

Методика эксперимента

Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в главах 2-3. Дуговой испаритель имел следующие характеристики: ток разряда 100 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 эрстед. В качестве распыляемого катода была использована медь чистоты 99,99%. Для протекания плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до остаточного давления 1 мПа, напускался газ O₂. Для получения образцов оксида меди разной дисперсности испарение производилось при давлениях кислорода 10, 40 и 70 Па. Перед испарением катод нагревался до 500 К. Порошки оксида меди, при указанных давлениях, нарабатывались в течение 10 мин.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в CuK α монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 30–120° по 2 Θ шагом 0,04°. Микроструктурные характеристики и параметры элементарной ячейки определялись с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда. Размер кристаллитов составил 18, 13 и 8 нм при давлениях кислорода 10, 40 и 70 Па соответственно. Образцы представляют моноклинную фазу CuO с параметрами решетки $a = 0,4632$ нм, $b = 0,3401$ нм, $c = 0,5045$ нм, которые существенно меньше параметра стандартного CuO.

В качестве эталонного использовался спеченный порошок CuO чистотой 99,999%.

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. На рисунке 6.5 представлена типичная фотография образца. Порошок представляет собой

ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 7 до 11 нм. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет логарифмически нормальный характер распределения и средний размер частиц 8 нм. Отклонение от среднего размера составляет не более 30 %.

Полевые и температурные зависимости намагниченности измерены на приборе MPMS-XL7 EC (на основе СКВИД). Измерения намагниченности в режиме FC и ZFC производились в температурном диапазоне от 10 до 300 К. FC измерения проводились как в режиме охлаждения (FCC), так и в режиме нагревания (FCW). Измерение магнитных петель гистерезиса проводили при 10, 100 и 300 К. Временная зависимость термоостаточной намагниченности изучалась при температурах 10, 50, 100, 150, 200, 225 и 300 К для всех образцов. Образцы помещались в магнитное поле 1 кОе и охлаждались до необходимой температуры. Затем магнитное поле отключалось и измерялось намагничивание как функция времени. Эффекты «памяти» исследовались в режиме FC и ZFC в поле 250 Ое.

Результаты и обсуждение

Исследована температурная зависимость намагниченности образцов в режиме FC и ZFC в поле 100 Ое. На рисунке 6.6 видно, что бифуркация кривых намагничивания в режиме ZFC и FC начинается выше 300 К для всех образцов наночастиц кроме эталона. Намагничивание для образца наночастиц размером 18 нм существенно больше остальных. Причина такого аномального поведения в развитой поверхности наночастиц. Удельная поверхность порошка достигает 446 м²/г. Поэтому зависимость от размера частиц перестает быть линейной [184].

Большинство наночастиц из антиферромагнетиков при температурах ниже точки Нееля проявляют свойство спинового стекла или суперпарамагнетизма, с характерным пиком на кривых намагничивания в режиме ZFC и без пиков на FC-кривых [185, 186]. На рисунке 6.5 соответствующих пиков ZFC-кривых намагничивания нет.

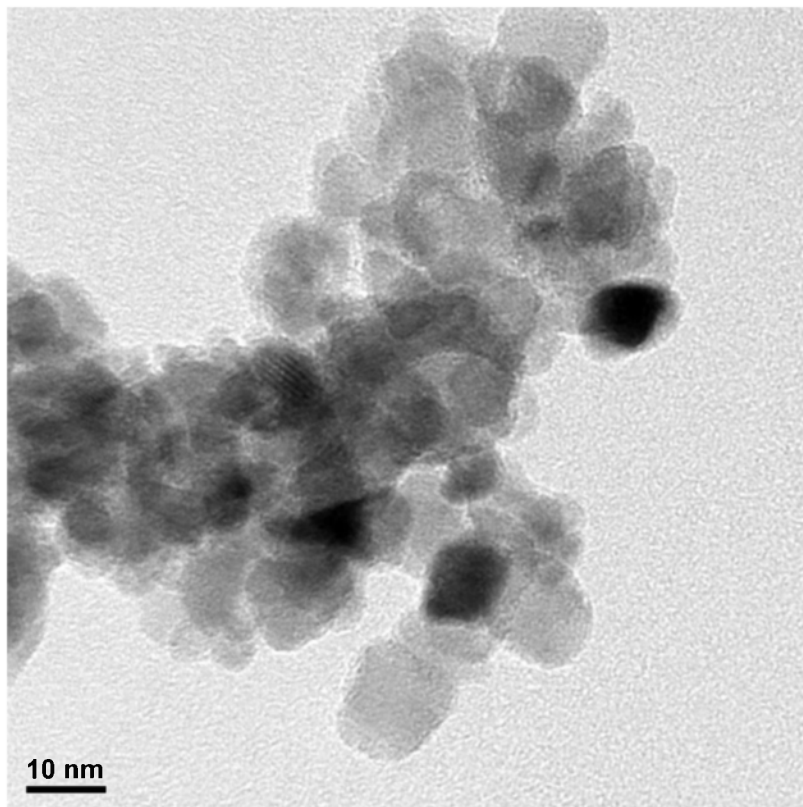


Рисунок 6.5 Типичная микрофотография наночастиц CuO , полученных в плазме дугового разряда низкого давления. Давление в плазмохимическом реакторе 70 Па. Для частиц характерна сильная агломерация.

Особенность наночастиц заключается в том, что ее кристаллическая структура, как правило, разупорядочена или аморфна, особенно это проявляется в поверхностных слоях. Поэтому, в отличие от идеальных антиферромагнитных материалов, у которых нет максимума на кривых ZFC-восприимчивости, у наночастиц магнитная связь может нарушаться, что приводит к состоянию спинового стекла, кластеризации и т.д. [187].

На рисунке 6.6 видно, что для всех образцов при понижении температуры намагничивание сначала уменьшается, а затем увеличивается, обнаруживая явный минимум. Для уточнения полученных данных были проведены исследования ZFC и FC намагничивания для различных полей (100, 500, 1000 Oe и 1 T) и образца наночастиц размеров 18 нм.

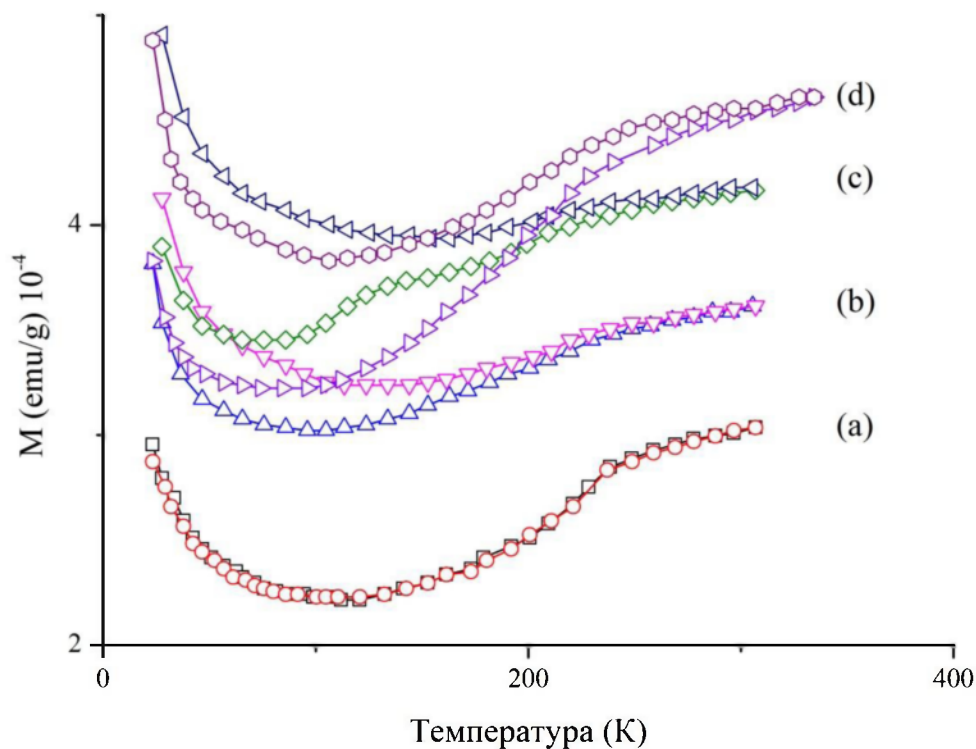


Рисунок 6.6 FC и ZFC температурные зависимости намагничивания (a) эталонного образца, (b) образца с частицами 13 нм, (c) образца с частицами 8 нм (d) образца с частицами 18 нм.

В [187, 188] представлены эмпирические зависимости температуры пиков T_p ZFC-кривых нанопорошков CuO соответствующих пиков ZFC-кривых намагничивания нет.

В суперпарамагнитных системах температура бифуркации кривых намагничивания в режиме ZFC и FC $T_{bf} \geq T_p$. T_{bf} можно интерпретировать как точка начала формирования намагничивания наночастиц для состояний типа спинового стекла и суперпарамагнетизма.

Для суперпарамагнитных систем $T_p^{1/2}$ линейно зависит от поля H , в то время как для систем спиновых стекол T_p уменьшается пропорционально $H^{2/3}$. Для электродуговых однодоменных систем со свойствами суперпарамагнетизма или спинового стекла и ожидать, что она ведет себя также как T_p [187]. Таким

образом, в нашем случае вместо T_p можно анализировать поведение T_{bf} . На рисунке 6.7 показана дифференциальная восприимчивость χ_{FC-ZFC} для образцов наночастиц размером 18 нм в различных магнитных полях. Как следует из графика, дифференциальная восприимчивость резко уменьшается с увеличением приложенного поля, характер зависимости не соответствует ни суперпарамагнетизму ни спиновому стеклу.

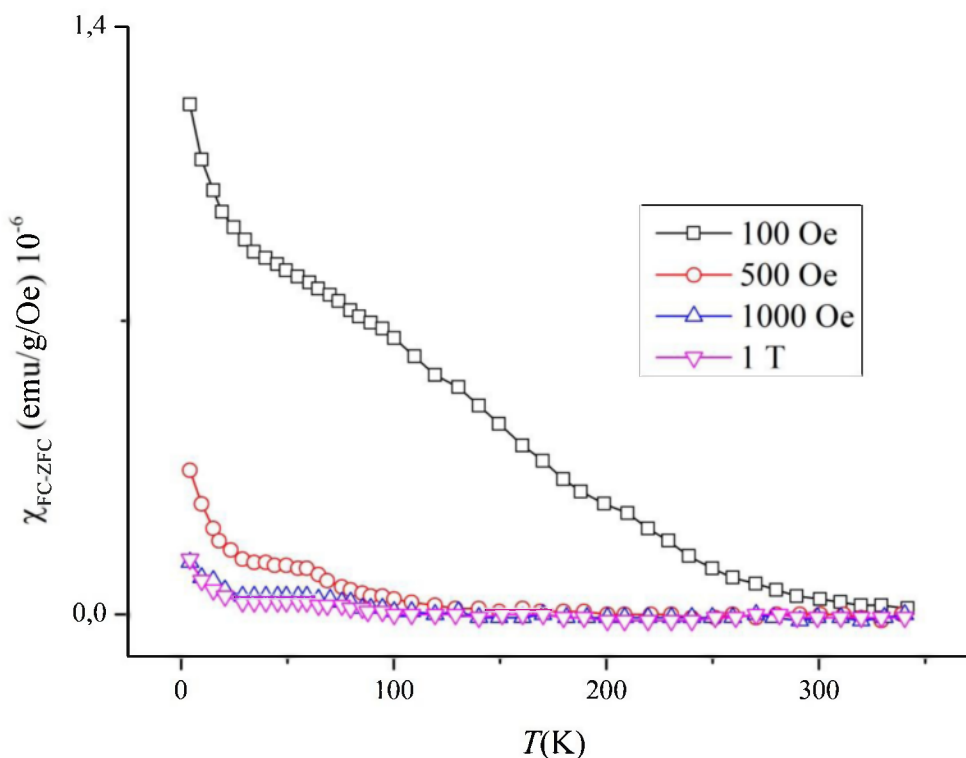


Рисунок 6.7. Дифференциальная восприимчивость FC и ZFC намагничивания для образцов наночастиц размером 18 нм в различных магнитных полях.

В таблице 6.1 представлены данные измерения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности для всех образцов при температуре 10 К, 100 К и 300 К. Образцы показывают гистерезис при температуре как ниже так и выше температуры Нееля, обусловленный ферромагнитным вкладом нескомпенсированных поверхностных спинов.

Таблица 6.1

Образцы наночастиц (нм)	Температура (К)	Коэрцитивная сила (Ое)	Остаточная намагниченность (emu/g) 10^{-4}
8	10	74	2,02
8	100	86	2,06
8	300	112	3,2
13	10	64	1,8
13	100	78	2,04
13	300	70	1,2
18	10	56	1,6
18	100	124	3,4
18	300	44	1,02

Как магнитное взаимодействие между ближайшими ионами, так и дальний магнитный порядок зависят от среднего размера частиц и структурных дефектов, приводящих к разрыву обменных связей. В [187] показано, что при понижении температуры ниже Нееля восприимчивость наночастиц NiO увеличивается, что объясняли наличием парамагнитных ионов Ni³⁺. Однако в работе [188] это предположение опровергнуто и показано, что аномальные магнитные свойства наночастиц NiO не зависят от присутствия ионов Ni³⁺ и не объясняются ими.

На рисунке 6.8 представлены результаты исследования остаточной намагниченности для образцов 8 нм. Необходимо отметить, что остаточная намагниченность фиксировалась для всех образцов.

Полученные данные свидетельствуют о ферромагнитной составляющей всех образцов, появляющейся благодаря неравновесному состоянию наночастиц, связанной, скорее всего с особенностями синтеза представленных наночастиц. Наночастицы плазмохимического синтеза обладают избыточной внутренней энергией, в том числе магнитной энергией, состоящей из магнитостатической,

обменной, анизотропной и магнитоупругой энергий. Таким образом, основное магнитное состояние определяется достаточно большим числом факторов [188]. Изменение анизотропной магнитной энергии связано уменьшением симметрии наночастиц. Особенно это заметно при переходе к наноразмерному состоянию, когда количество поверхностных атомов сравнимо количеством атомов в объеме. Развитая поверхность плазмохимических наночастиц приводит к существенному нарушению степени симметрии поверхностных спинов. Кроме того развитая поверхность искажают кристаллическую решетку и приводят к внутренним упругим напряжениям, увеличением параметра решетки, изменениям обменной энергии, что влияет на магнитоупругую энергию. Магнитный порядок в CuO определяется конкуренцией различных видов магнитных взаимодействий.

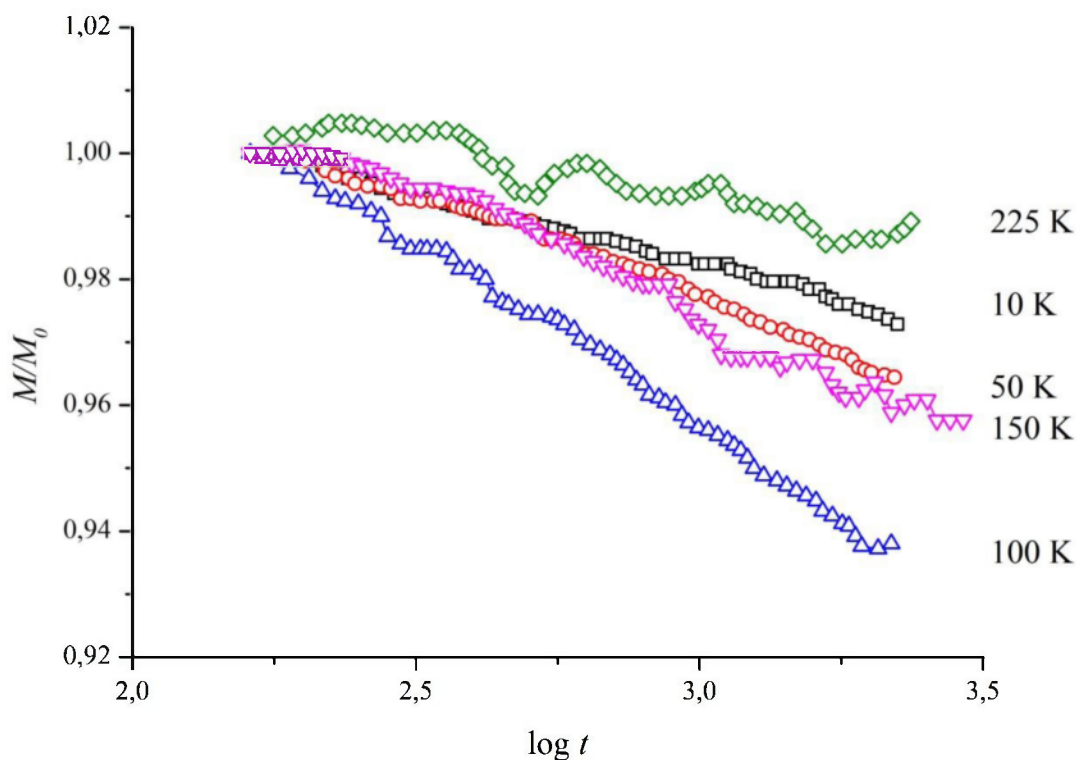


Рисунок 6.8. Временная зависимость остаточной намагниченности для образцов 8 нм при различных температурах.

Увеличение параметра решетки CuO ведет к изменению сверхобменного взаимодействия, зависящего от степени перекрытия волновых функций 3d-орбиталей магнитных ионов меди и p-орбиталей немагнитных ионов кислорода. Магнетизм наночастицы определяется также углом обменной связи Cu-O-Cu. Внутренние напряжения могут существенно изменить этот угол вплоть до 90° , что может усилить ферромагнетизм в сверхобменном взаимодействии. Кроме углов изменяются и расстояния между соседними магнитными ионами, которые изменяют параметры обмена. В [189] показано, что в наночастицах CuO угол обменной связи Cu-O-Cu может изменяться только при смещении ионов кислорода, при этом расстояние между ионами Cu^{2+} сохраняется. При смещении ионов меди изменяются как углы обменной связи, так и расстояния Cu-Cu.

Искажения в кристаллической структуре электродуговых наночастиц CuO приводит к неколлинеарности магнитной структуры, рассогласованию намагниченностей коллинеарных магнитных подрешеток, скосу ферромагнитных подрешеток, из-за чего возникает спонтанный магнитный момент. Наиболее вероятной причиной появления ферромагнетизма образцах CuO является образование вблизи дефектов ферромагнитных кластеров в матрице. Неоднородное магнитное состояние является характерной особенностью CuO и других магнитных полупроводников [187]. Поскольку особенностью синтеза наночастиц является кластерный механизм формирования, на границе кластеров могут формироваться кислородные вакансии, влияющие на спонтанный момент, как в модели связанных магнитных поляронов [187].

Очень важной является задача отыскания критического размера наночастиц, при котором происходит резкий переход от объемных магнитных свойств материала. Осложняющим моментом является большое разнообразие свойств материала, зависящих от размерного фактора. Более того, критический размер может быть разным для различных методов синтеза наночастиц. В случае электродуговых наночастиц этот порог составляет 18 нм.

Таким образом, изменение магнитных свойств образцов электродуговых наночастиц CuO не связано с присутствием парамагнитных ионов Cu^{2+} , Cu^{3+} , суперпарамагнетизмом и спиновых стекол. Причиной появления аномального магнитного момента и гистерезиса являются особенности синтеза наночастиц, при котором образуются внутренние напряжения, структурные дефекты, влияющие на обменные взаимодействия и образование ферромагнитных кластеров матрице.

Заключение

Магнитные свойства наночастиц CuO , полученные в плазме дугового разряда низкого давления, полностью отличаются от других антиферромагнитных наночастиц, так как характерный пик в ZFC намагниченности отсутствует. Бифуркация кривых намагничивания в режиме ZFC и FC начинается выше температуры Нееля для всех образцов наночастиц, кроме того, наблюдаются петли гистерезиса даже при комнатных температурах. Показано, что это бифуркация также не связана ни с суперпарамагнетизмом, ни с состоянием спинового стекла. Тем не менее, поведение кривых остаточной намагниченности и характерный пик характерны для наночастиц.

6.3 Увеличение пиннинга магнитного потока в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ гранулярных нанокompозитах.

В данном разделе показано, что сочетание самоорганизующихся структур в виде усов и наночастиц, появляющихся в результате совместного спекания порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и электродуговых нанопорошков CuO , приводит к существенному увеличению плотности тока и появлению пика эффекта в области

сильных магнитных полей. Очень высокая плотность тока возникает из сложного пиннинга вихрей, где дефекты в виде усов обеспечивают большую энергию пиннинга, а наночастицы подавляют крип потока. Регулирование морфологии подобных структур возможно простым изменением концентрации нанодисперсных добавок. Показано, что наиболее оптимальной является добавка CuO количестве 20 мас. %.

Введение

Самым перспективным применением ВТСП является создание мощных электрических устройств, электромагнитов и двигателей при температуре жидкого азота, где проявляется основное уникальное свойство - большой транспортный ток, характеризующийся основным параметром – критической плотностью тока J_c . Для купратных ВТСП J_c может достигать 10^6 А/см² при магнитном поле $H=0$. Однако с ростом H убывает практически до нуля, что ограничивает широкое применение ВТСП. Для увеличения J_c в области сильных магнитных полей применяются различные методики, направленные в основном на снижение перемещения магнитных вихрей (пиннинг): вводят различные дефекты, структурные напряжения, анизотропию, создают тонкие слои отверстия, облучают ионами высоких энергий и т.д. В [190] после создания столбчатых радиационных дефектов в монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ наблюдалось существенное увеличение J_c , из чего был сделан вывод об эффективности полученных дефектов в качестве центров пиннинга магнитного потока. Наиболее эффективным способом пиннинга является введение в ВТСП несверхпроводящих наночастиц, являющимися центрами пиннинга. Для создания таких нанокомпозитов необходимо решить ряд задач: выбрать инертные по отношению к ВТСП матрице наночастицы, не снижающие температуру сверхпроводящего перехода (T_c), найти способ введения наночастиц в матрицу ВТСП, определить оптимальный размер и форму наночастиц, определить оптимальную концентрацию наночастиц в композите.

Эффективными центрами пиннинга, на которых «закрепляются» вихри, являются включения примесных фаз с размерами порядка длины сверхпроводящей когерентности. В работе [191] исследованы особенности пиннинга в нанокompозитных пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученных раствором методом и содержащих хаотически ориентированные несверхпроводящие «наноточки» BaZrO_3 , Y_2O_3 , BaCeO_3 , Ba_2YTaO_6 со средним радиусом (10-20) нм. В пленках с содержанием BaZrO_3 около 10 мол. % достигнута рекордная сила пиннинга – свыше 20 ГН/м^3 .

Авторы [192] предлагают новую модель пиннинга, согласно которой деформация ВТСП-матрицы в окрестности наноточек приводит к удлинению связей Cu-O , в результате чего происходит распаривание дырок на соседних узлах меди и формируются нормальные области – центры пиннинга.

Holesinger и др. [193] рассмотрели совместный эффект от столбчатых и плоских дефектов, получаемых совместным химическим осаждением металорганических соединений. Эти исследования показали, что совокупное действие случайных наночастиц и столбчатых дефекты приводит к повышению плотности критического тока при низких и высоких полях. Однако, поскольку микроструктурные дефекты сильно зависят от методов роста, нет уверенности в том, что данный метод позволяет создавать как случайные частицы, так и столбчатые дефекты. Что еще более важно, не просто контролировать их рост и взаимодействие, сохраняя при этом постоянный состав.

Наиболее выдающиеся результаты получены Майоровым и др. [194]. Получены пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при помощи импульсного лазерного осаждения. Пленки содержали примесные наночастицы BaZrO_3 двух типов: равномерно распределенные в пленке и столбики с преимущественной ориентацией в определенном направлении. Разработчики добились хорошей управляемости процесса: при помощи температуры подложки можно регулировать концентрацию дефектов, соотношение типов дефектов и направления столбчатых дефектов. Проведенный анализ зависимостей J_c , H , микроструктуры пленок и

условий получения показал, что максимума J_c в магнитном поле можно добиться при условии одинакового количества наночастиц и столбчатых дефектов в пленках. Авторы [194] объясняют полученные результаты существенно большей эффективностью столбчатых дефектов по сравнению с точечными для подавлением крипа магнитного потока.

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации несверхпроводящих наноразмерных добавок CuO на сверхпроводящие свойства поликристаллических композитов CuO-YBa₂Cu₃O_{7-y} при температуре жидкого азота.

Методика эксперимента.

Для создания искусственных центров пиннинга применены нанодисперсные порошки CuO (с характерным размером гранул менее 10 нм).

Синтез нанопорошка CuO проводился в плазмохимическом реакторе подробно описанном в главе 2. Использовался дуговой испаритель со следующими характеристиками: ток дугового разряда 100 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 А/м. В качестве катода для распыления выбрана медь технической чистоты. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до давления 1 мПа, напускался кислород. Синтез производился при давлении 70 Па. Перед испарением катод нагревался до 500 К. Скорость испарения измерялась экспериментально по убыли катода и равнялась соответственно 9 г/мин. Весовые концентрации добавок составляли 10 и 20 мас. %. Порошок прекурсора YBa₂Cu₃O_{7-x} был получен обычным методом твердофазного синтеза. Смесь порошков YBa₂Cu₃O_{7-x} и наноразмерных частиц CuO получали при помощи технологической оснастки для получения наноконпозиционных материалов и методик, описанных в главе 2. Затем проводили холодное прессование в образцы цилиндрической формы диаметром 1 мм и длиной 7 мм. Давление прессования для всех образцов было одинаковым и равнялось 10 МПа. Последующее высокотемпературное спекание таблеток

разного состава, в том числе и образца без добавок, проводилось одновременно. Спекание осуществлялось при температуре 840 °С в течение 10 часов.

Измерение магнитных петель гистерезиса проводили при 70 и 77 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

На рисунке 6.9 показаны результаты растровой электронной микроскопии хрупкого излома полученных образцов при двух концентрациях нанодисперсных добавок CuO 10 и 20 мас. %.

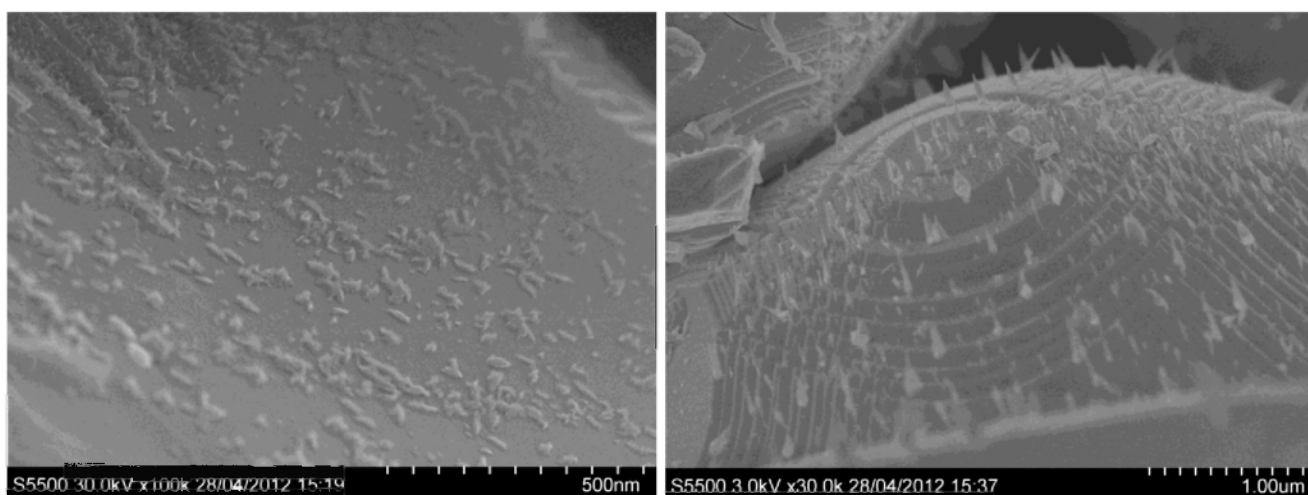


Рисунок 6.9. Изменение микроструктуры композита CuO-YBa₂Cu₃O_{7-x} при увеличении концентрации CuO от 10 до 20 мас. %.

Как видно из фотографий при добавлении CuO в количестве 10 мас. % дефекты представляют собой каплеобразные включения с максимальным размером от 90 до 120 нм. При увеличении концентрации CuO вплоть до 20 мас. % наряду с каплеобразными дефектами появляются включения в виде усов с размером в длину от 200 до 300 нм. Усы представляют собой столбчатые структуры, направленные преимущественно изотропно. Закругление острия составляет около 2 нм. Статистический анализ нескольких сот дефектов показал, что средний размер каплевидных структур в максимальном поперечнике составляет 65 нм, а столбчатых структур в диаметре у основания составляет 80 нм и в длину 250 нм. На рисунке 6.10 представлена характерная микрофотография

уса при концентрации CuO 20 мас. %, выполненная при помощи просвечивающей микроскопии.

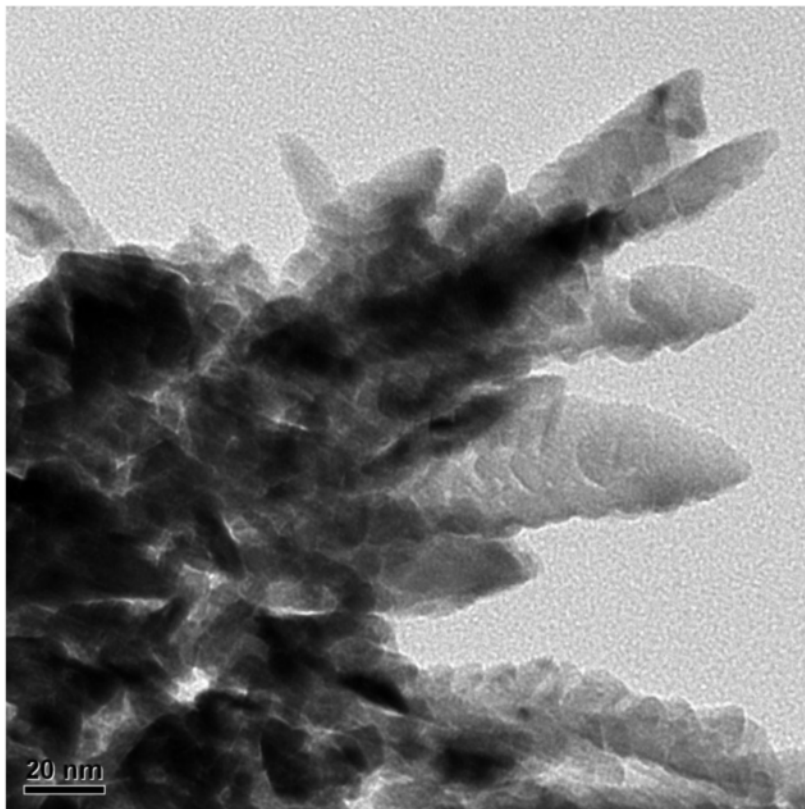


Рисунок 6.10. ПЭМ микрофотография столбчатых дефектов, образующихся в результате получения композита $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y} + 20$ мас.% CuO .

На полученном снимке видно, что ус это самоорганизующаяся структура, состоящая из нанокристаллитов со средним размером 8 нм. Каждый ус состоит из нескольких усов, диаметр у основания которых составляет 20 нм, а длина 80-100 нм. Радиус закругления острия составляет 3-5 нм. Проведенный фазовый и элементный анализ показал, что основной состав усов нестехиометрический $\text{CuO}_{0,8}$ с моноклинной решеткой, параметры которой $a = 0,4682$ нм, $b = 0,3421$ нм, $c = 0,5126$ нм практически совпадают с данными картотеки дифракционных стандартов ICDD-JCPDS-38-1420. По результатам проведенных микроскопических исследований можно сделать промежуточные выводы: 1. добавки электродугового нанопорошка CuO приводят к росту несверхпроводящих включений CuO в структуре гранул $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, представляющие собой центры

пиннинга; 2. рост наноструктурных дефектов, их морфологию, соотношение между различными видами дефектов, направление роста можно регулировать простым изменением концентрации добавок нанопорошка;

Критические плотности тока J_c , для легированных YBCO сверхпроводников при 77 К в зависимости от магнитного поля B показаны на рисунке 6.11 при концентрации $x_{\text{CuO}} = 0, 10$ и 20 мас.% соответственно.

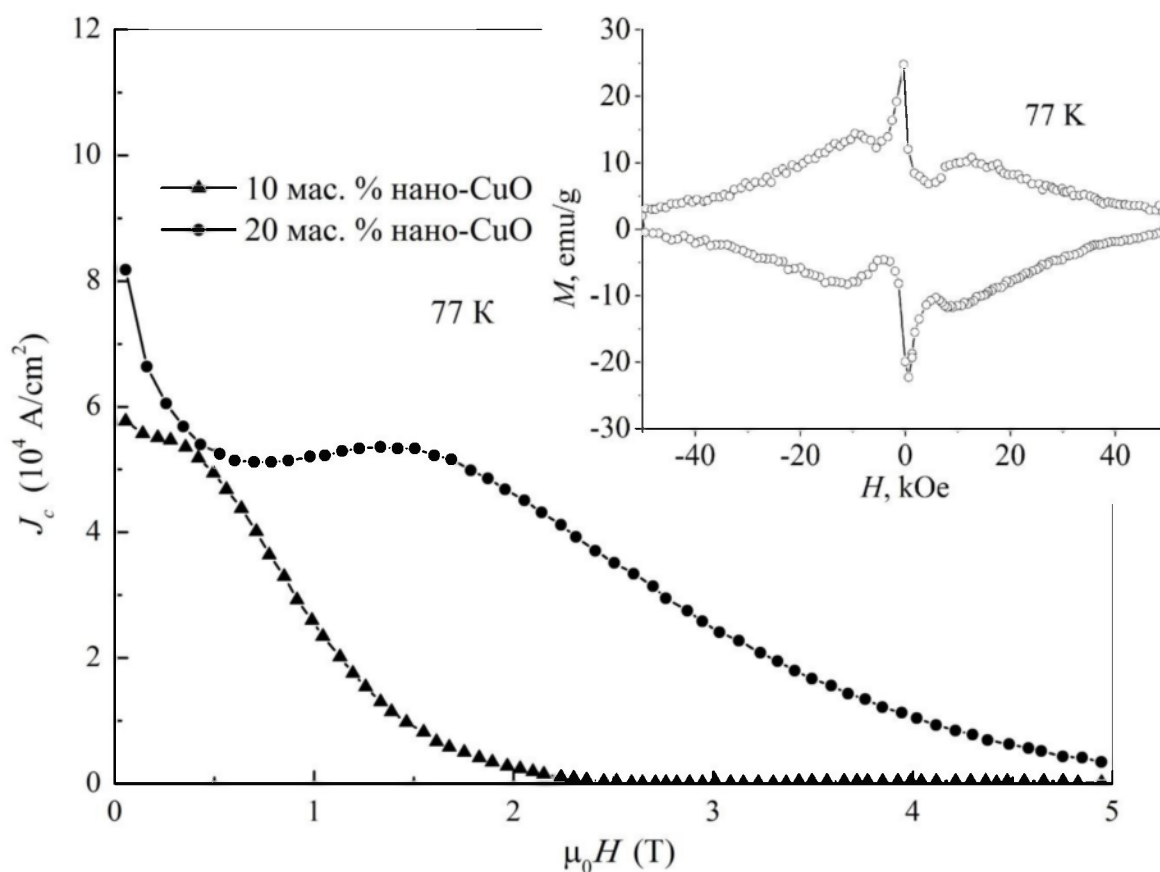


Рисунок 6.11. Зависимость критических плотностей тока J_c от магнитного поля B для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 10 и 20 мас.% nano-CuO при 77 К.

Соответствующие зависимости критических температур T_c , и ширины переходной зоны ΔT_c от концентрации x_{CuO} представлены на рисунке 6.12.

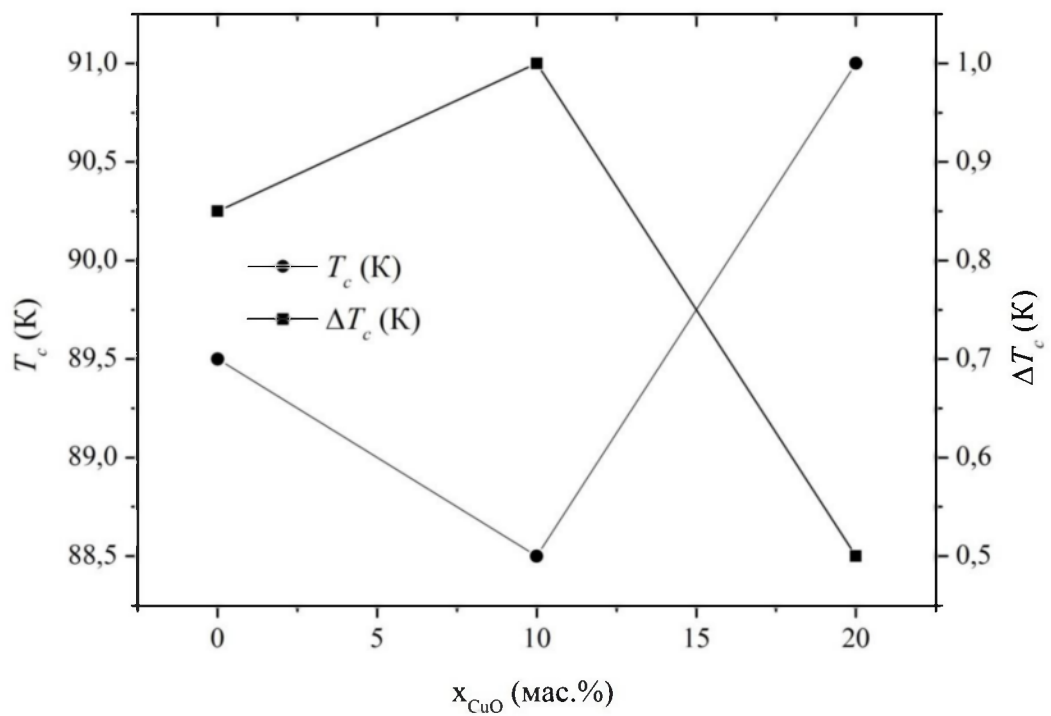
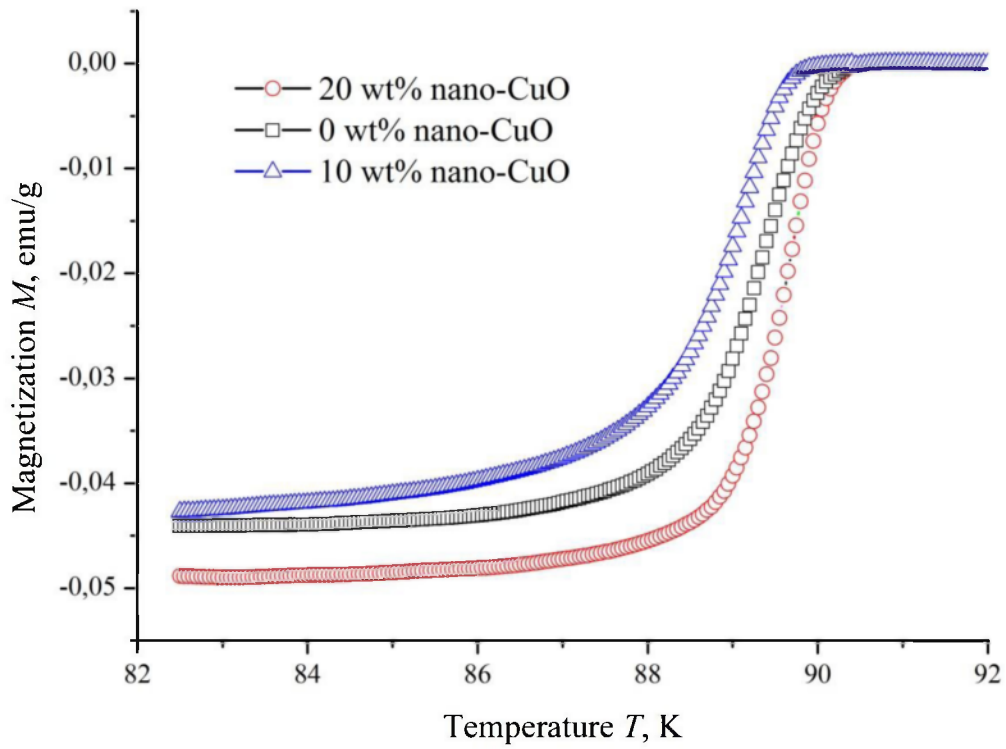


Рисунок 6.12 . Критические температуры T_c и ширина переходной зоны ΔT_c в зависимости от содержания CuO в композитах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$.

Образцы композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 10 мас.% nano-CuO демонстрируют некоторое увеличение плотности тока J_c при магнитном поле B в диапазоне от 0 до 1 Тл, что указывает на усиление пиннинга магнитного потока благодаря несверхпроводящим включениям (рисунок 6.9). Они приводят к искажениям кристаллической структуры на поверхности раздела и влияют на распределение кислорододефицитных областей, а также увеличивают количество микрообластей с низкой J_c [195]. Однако дальнейшее повышение магнитного поля приводит практически к скачкообразному снижению плотности тока до 0. В этом диапазоне магнитных полей диссипация характерна для модели крипа магнитного потока с температурно-независимой энергией пиннинга $U(H)$ [196, 197]. Как следует из рисунка 6.12 введение 10 мас.% нанодисперсного порошка CuO приводит к снижению критической температуры T_c и увеличению ширины переходной зоны, что подтверждает высказанные выше предположения. На рисунке 6.13 приведены зависимости критических плотностей тока J_c от магнитного поля B для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 10 и 20 мас.% CuO при 70 К.

При магнитном поле B в диапазоне от 0 до 1 Тл критическая плотность тока J_c для образцов существенно повышается, но в целом поведение кривой остается характерным, как и для 77 К. Образцы композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 20 мас.% nano-CuO демонстрируют существенное увеличение критической плотности тока J_c во всем диапазоне приложенного магнитного поля B (рисунок 6.11). Кроме того, в диапазоне магнитных полей B от 1 до 2 Тл образцы показывают явный пик эффект. Если сравнить графики (рисунок 6.11) для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 10 и 20 мас.% CuO и их микрофотографии (рисунок 6.9), то становится очевидным, что в диапазоне магнитных полей B от 0 до 1 Т усиление пиннинга магнитного потока происходит благодаря несверхпроводящим включениям CuO каплеобразной формы.

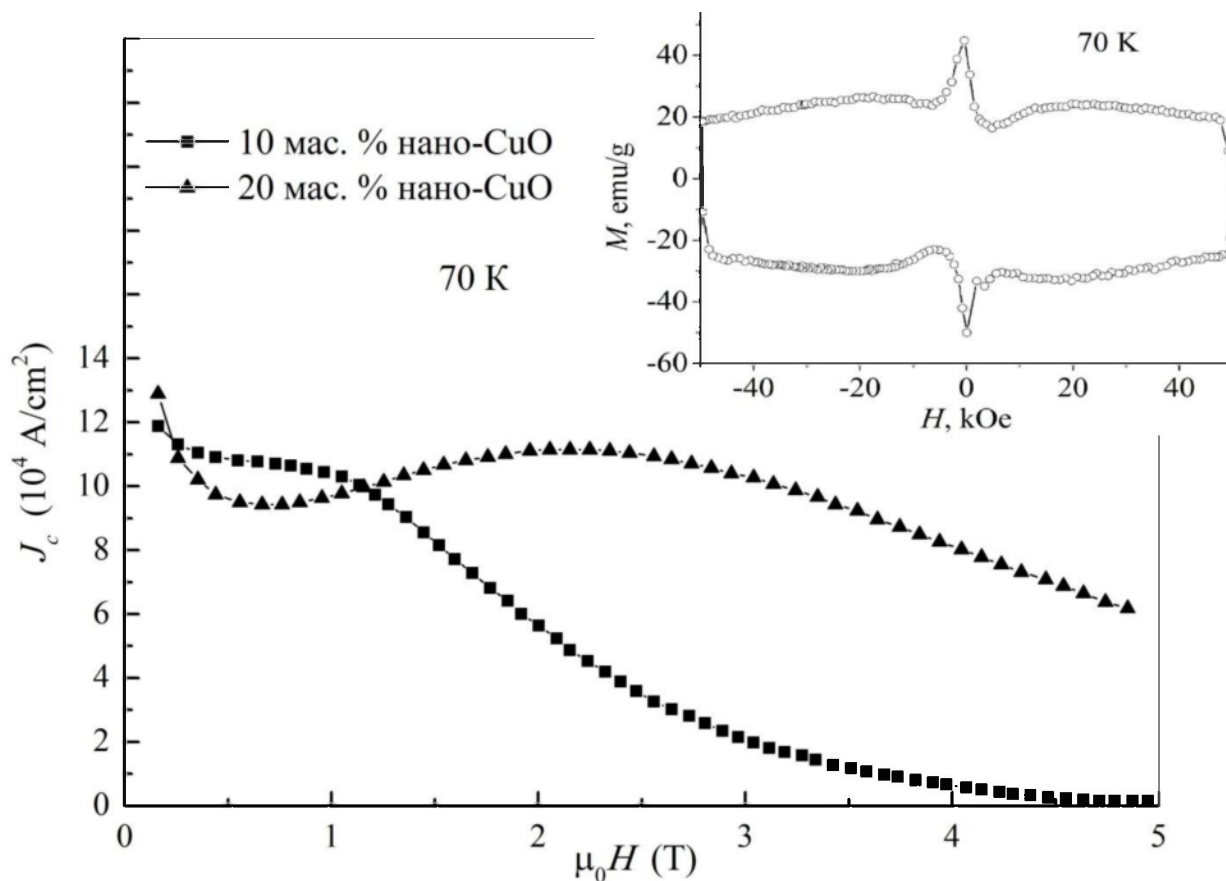


Рисунок 6.13. Зависимость критических плотностей тока J_c от магнитного поля B для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 10 и 20 мас.% CuO при 70 К.

Тогда как в диапазоне магнитных полей B от 1 до 5 Т для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 20 мас.% CuO увеличение плотности критического тока J_c и особенно пик эффект связан, скорее всего, с появлением несверхпроводящих включений CuO в виде усов. Для таких композитов характерно сложное взаимодействие двух типов дефектов - капель и усов. Таким образом, основной вклад в силу пиннинга дают дефекты в виде усов, а «вспомогательный» пиннинг на каплях препятствует крипу. Рисунок 6.13 является достаточно ярким подтверждением данной концепции. Кроме существенного увеличения плотности критического тока J_c для композита $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 20 мас.% CuO пик эффект проявляет температурную зависимость. Для 77 и 70 К пиковое значение B_p соответственно 1,5 и 2,5 Т. Как следует из рисунка 4 дефекты в виде усов влияют на критическую температуру T_c и ширину переходной зоны ΔT_c . Для

композита $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 20 мас.% CuO эти величины составляют соответственно 91 и 0,5 К. В работе [198] представлены деформационные модели увеличения температуры перехода в объеме сверхпроводника (T_c) за счет дефектов в кристалле. В [199] показано, что объемные значения T_c сильно зависят от давления, которое появляется вследствие локальных деформаций наночастиц, с проявлением анизотропности. Эффект объясняют увеличением длины когерентности. Деформации вокруг массива дислокаций, связанные с дефектами в виде усов, могут быть достаточно существенными. Увеличение T_c можно оценить на интеркристаллитных границах, определяющих сверхпроводящее состояние, краевых дислокациях [200, 201], малоугловых границ зерен и метастабильных линейных дислокационных массивах. Изменения в композитах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 20 мас.% CuO , связанные с деформациями от дефектов и увеличение T_c влияет на пиннинг магнитного потока.

Наиболее эффективный пиннинг может возникнуть в результате соответствующей комбинации дефектов. Трудность применения данной концепции для увеличения плотности тока заключается в том, что, несмотря на большое количество публикаций, нет достоверных сведений о взаимодействии различных видов дефектов и вихрей. Целью работы должно быть не увеличение количества дефектов, а наиболее эффективное их использование, например комбинирование различных видов дефектов. В частности, методы, сдерживающие негативные последствия тепловых флуктуаций, остаются почти неисследованные. Если задача получения дефектов при помощи введения различных видов наночастиц является в настоящее время вполне разрешимой, то проблемы, связанные с выращиванием столбчатых дефектов, таких например как усы, являются в настоящее время малоизученными. Для практического применения нанокompозитов на основе гранулярных сверхпроводников очень важно и то, чтобы величина J_c не зависела от ориентации магнитного поля.

Заключение

Таким образом, введение до 20 мас.% несверхпроводящих наноразмерных порошков CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления, в поликристаллические ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ приводит к созданию композитов нового типа с наноразмерными дефектами в виде капель и усов. Изучение сверхпроводящих свойств полученных композитов выявило существенное увеличение плотности критического тока и пик эффект в области сильных магнитных полей. Основной вклад в силу пиннинга дают дефекты в виде усов, а «вспомогательный» пиннинг на каплях препятствует крипу. Дефекты в виде усов ответственны за повышение критической температуры T_c и уменьшение ширины переходной зоны ΔT_c .

6.4 Увеличение пиннинга магнитного потока в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /нано-ZrO₂ гранулярных нанокompозитах.

В настоящем разделе изучено влияние наночастиц ZrO₂, полученных в плазме дугового разряда низкого давления, на пиннинг магнитного потока гранулярных $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /нано-ZrO₂ композитов. Показано, что наночастицы ZrO₂ не меняют сверхпроводящего перехода и микроструктуры сверхпроводников. При температуре 5 К добавление 0,5 и 1% по массе наночастиц ZrO₂ может привести к дополнительному эффекту пиннинга магнитного потока и увеличению плотности критического тока J_c . Для композитов с 1 % мас. J_c в два раза больше, чем у эталонного образца. При температуре 20 и 50 К, наблюдается fishtail эффект для композитов $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /нано-ZrO₂. Обсуждаются вопросы, связанные с дополнительным эффектом

пиннинга магнитного потока гранулярных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ / нано- ZrO_2 композитов и возникновение fishtail эффекта.

Введение

Большие плотности критического тока J_c имеют большое значение для множества предполагаемых применений высокотемпературных сверхпроводников, таких как провода для передачи электроэнергии и магниты [202]. Как правило, ограничение J_c связано в основном с двумя основными факторами [203]. Во-первых, J_c ограничен термоактивированным крипом магнитного потока. То есть, J_c существенно уменьшается при воздействии магнитного поля намного меньше критического поля $H_c(T)$. Это явление вызывается хорошо известными свойствами ВТСП, например, большой анизотропией, небольшой длиной когерентности, которые приводят к слабому пиннингу магнитного потока. Во-вторых, в поликристаллических ВТСП, J_c ограничивается недостаточным упорядочиванием кристаллитов и их химической неоднородности, что приводит к слабой связи с низкими значениями плотности критического тока. Данная проблема преодолевается различными методами выращивания текстуры, такими как «оксидный порошок в трубке» (Oxide-Powder-In-Tube - ОПТ) [204]. Благодаря этой технологии в коротких многожильных лентах Bi-2223/Ag уже достигнута величина $J_c > 80 \text{ кА/см}^2$ при температуре 77К [205]. Основным достоинством этой технологии является то, что упорядочение ВТСП материала и основные сверхпроводящие свойства достигаются на конечной стадии изготовления материала. К недостаткам можно отнести слишком сложный многоэтапный технологический процесс.

В последние годы в связи появилось достаточно много новых методов создания центров пиннинга и, соответственно, повышения критического тока J_c высокотемпературных сверхпроводников. Среди наиболее интересные следующие. Аморфные цилиндрические треки около 10 нм диаметром и от 1 до 10 мкм в длину были созданы бомбардировкой тяжелыми ионами монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [206]. Протонным облучением с последующим

распадом ядер Bi созданы треки в аморфном $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [207]. Нейтронным облучением $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ был увеличен гистерезис намагниченности и увеличена критическая температура [208].

Однако применение данных технологий сопряжено со значительными трудностями: серьезные препятствия в применении ускорителей, радиоактивных материалов, нейтронного облучения.

Очевидно, что существует необходимость дальнейшего изучения методов введения дефектов или примесей в сверхпроводящую матрицу. По-видимому, наиболее реалистичный подход следующий: предварительное смешивание наночастиц и порошка ВТСП, после чего проведение стандартных технологических процедур, т.е. прокаливания, спекания и насыщения кислородом в случае необходимости. При этом будут достигнуты следующие преимущества: промышленное применение, существенное уменьшение анизотропии магнитных свойств, существенное увеличение критического тока при усилении контакта между зернами.

Основные требования к наночастицам: размер сравним с длиной когерентности высокотемпературных сверхпроводников, стабильность в химически агрессивной среде при повышенных температурах, которые необходимы для оптимизации сверхпроводимости в материале матрицы. В настоящей работе мы выбрали наночастицы ZrO_2 в виде включений в поликристаллическую $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ сверхпроводящую матрицу. Температура плавления ZrO_2 достигает 2400°C , и они являются химически стабильными. Целью настоящей работы является изучение влияния наночастиц ZrO_2 , полученных в плазме дугового разряда низкого давления, на пиннинг магнитного потока гранулярных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано- ZrO_2 композитов.

Методика эксперимента.

Порошок прекурсора $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ был получен обычным методом твердофазного синтеза. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано- ZrO_2 композит синтезировали в установке, подробно описанной в главе 2. Синтез материала проводился при

следующих условиях. В качестве катода для распыления выбран цирконий технической чистоты. Перед испарением катод нагревался до 500 К, очистку в тлеющем разряде проводили при напряжении на подложке 1000 В в течение 1 мин., активацию ионной бомбардировкой проводили в течение 1 мин. при токе дугового разряда 20 А и напряжении на подложке 1000 В. Частота вращения устройства перемешивания составила 8 об./мин., амплитуда вибрации 1 мм, частота вибрации 50 Гц. Непосредственное осаждение наночастиц оксида циркония на микрогранулы ВТСП проводили при токе разряда 500 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 эрстед. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до давления 1 мПа, при помощи двухканального регулятора расхода газа напускалась газовая смесь 5%O₂ + 95%He. Синтез производился при давлении от 120 Па. После нанесения наночастиц образцы пассивировали в атмосфере чистого кислорода в течение суток. Получаемые образцы материала содержали от 0,1 до 1 мас.% наночастиц.

Полученную смесь предварительно нагревали до 940 °С и выдерживали при этой температуре в течение 30 часов. Предварительно нагретый порошок измельчали и снова прессовали в таблетки с диаметром 1 мм и толщиной 5 мм при давлении $1,2 \times 10^5$ Н/см². Наконец, гранулы спекали при 940 °С в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры в печи на воздухе.

Измерение магнитных петель гистерезиса проводили при 5, 20 и 50 К. Расчет силы пиннинга проводился с помощью уравнения [209]. $F_p(B) = J_c(B)B$

Анализ фазового состава, размера областей когерентного рассеяния осуществлялся с использованием базы данных PCPDFWIN.

Структурные исследования образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100CX с растровой приставкой ASID-4D при ускоряющем напряжении 40 кЭв.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

На рис. 6.14 представлены рентгеновские дифрактограммы всех композиций $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано- ZrO_2 . Нет пиков, связанных с примесью фазы ZrO_2 или других оксидов.

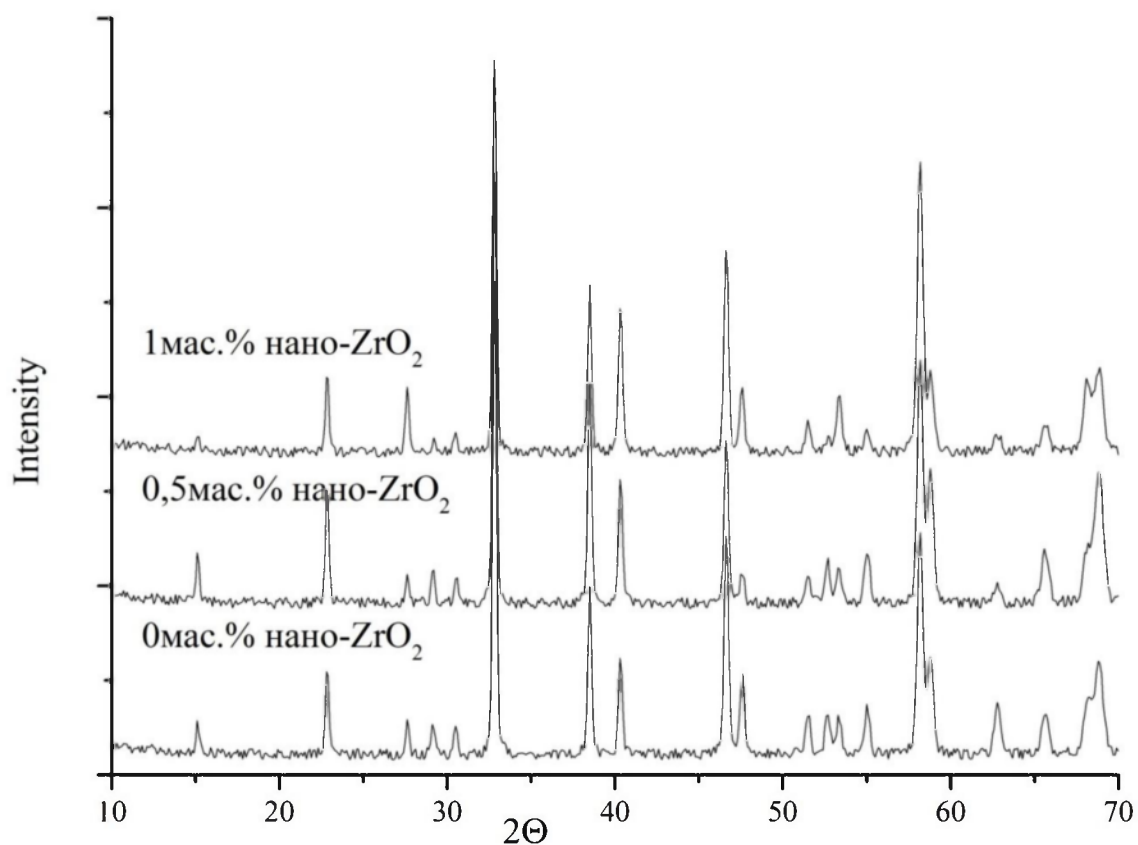
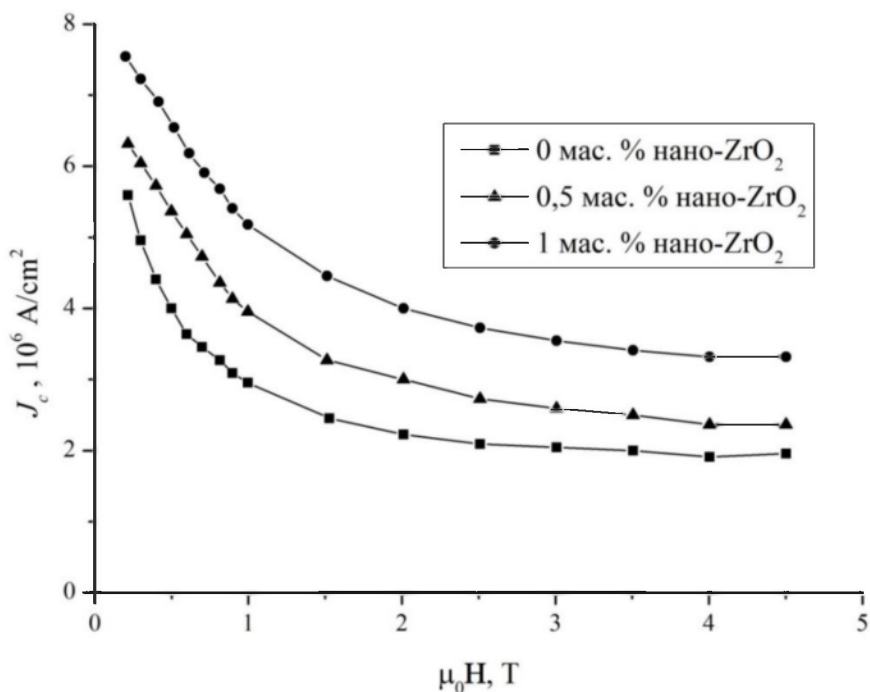


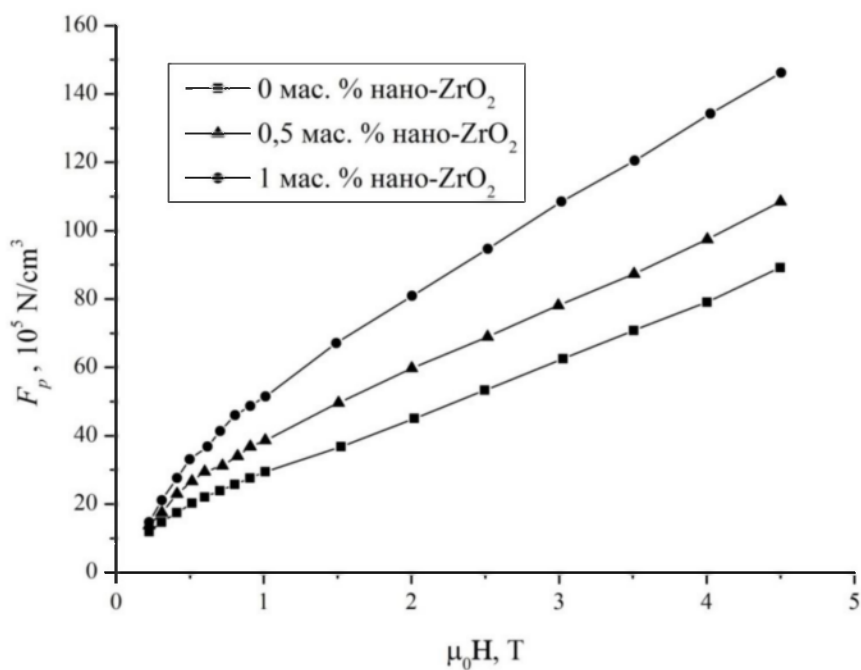
Рисунок 6.14 Рентгеновские дифрактограммы композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано- ZrO_2 с 0, 0,5 и 1,0 мас.% нано- ZrO_2 (интенсивность в отн. единицах).

Между тем, характерные пики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ не сдвигаются. Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что температура сверхпроводящего перехода T_c не изменяется и составляет для всех образцов 90 К. С помощью сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что нет больших скоплений нано- ZrO_2 , поэтому можно заключить, что нано- ZrO_2 гомогенно распределен в сверхпроводниковой матрице. Полевые

зависимости $F_p(B)$ и J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/$ nano-ZrO_2 композита приведены на рис. 6.15-6.17.



a)



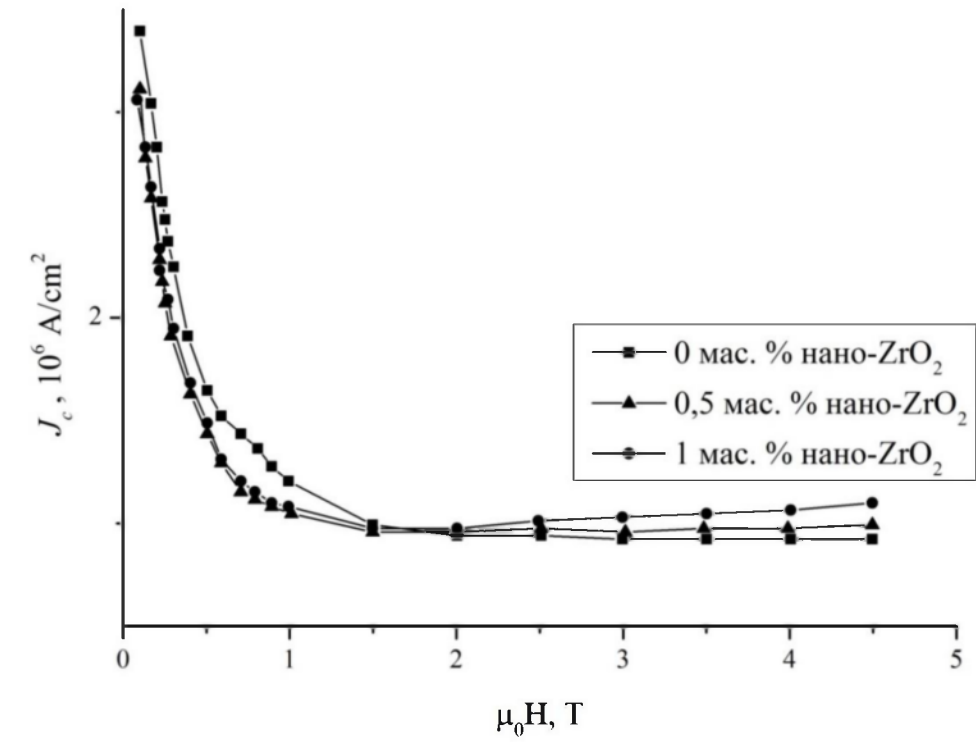
б)

Рис. 6.15. Зависимости от магнитного поля а) J_c и б) F_p для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/$ nano-ZrO_2 с 0, 0,5 и 1,0 мас.% nano-ZrO_2 при 5 К

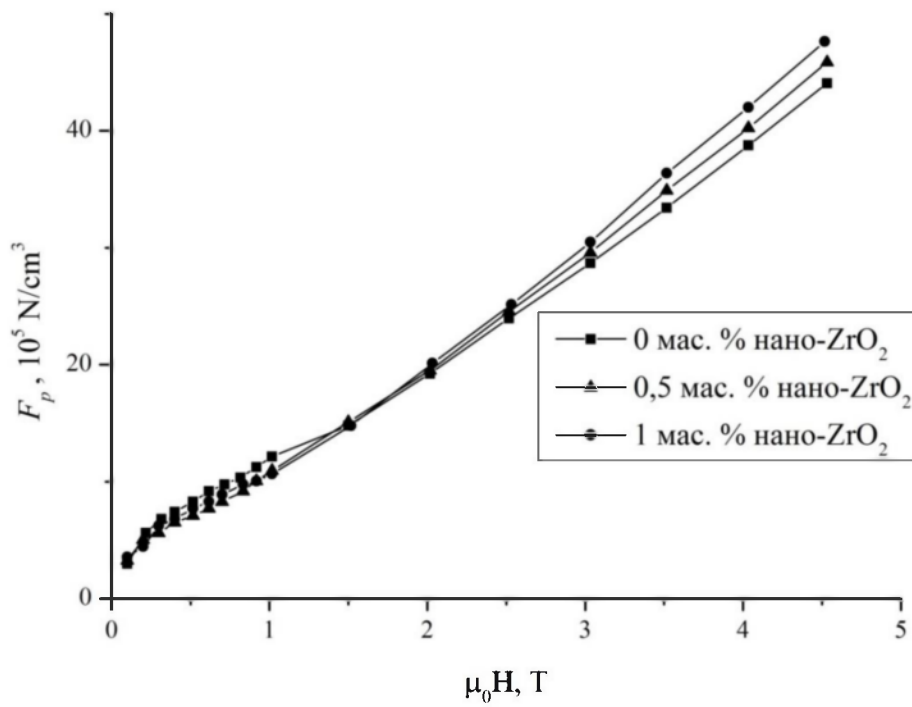
На рис. 6.15 приведены зависимости от магнитного поля расчетной плотности критического тока J_c и силы пиннинга F_p при температуре 5 К для всех композитов. Из рис. 6.15а видно, что для всего ряда приложенных магнитных полей, J_c существенно выше для композитов с 0,5 и 1,0% нано-ZrO₂ по сравнению с образцом без добавления нано-ZrO₂. Для композита с 1,0 мас.% нано-ZrO₂ J_c в два раза больше, чем у образцов без наночастиц. На рис. 2б видно, что для всех композитов сила пиннинга F_p увеличивается с увеличением приложенного магнитного поля. Во всем диапазоне приложенного магнитного поля, сила пиннинга F_p композитов с 0,5 до 1,0 мас. % нано-ZrO₂ частиц выше, чем у чистого YBa₂Cu₃O_{7-y} образца. Приведенные графики показывают, что добавление нано-ZrO₂ частиц приводит к образованию дополнительных эффективных центров пиннинга. Эти центры могут повысить силу пиннинга сверхпроводников YBa₂Cu₃O_{7-y} и улучшить их плотности критического тока J_c при температуре 5 К.

На рис. 6.16 приведены зависимости от магнитного поля расчетной плотности критического тока J_c и силы пиннинга F_p при температуре 20 К для всех композитов.

Видно, что для образцов с 0,5 до 1,0 мас.% нано-ZrO₂ J_c и F_p ниже, чем у образцов без нано-ZrO₂ при величине магнитного поля ниже 1,5 Т. Однако в диапазоне от 1,5 до 5 Т, J_c образцов с 0,5 и 1 мас.% нано-ZrO₂ сравнима с таковой чистого YBa₂Cu₃O_{7-y} образца. Этот факт свидетельствует о том, что нано-ZrO₂ усиливает слабые межгранулярные связи YBa₂Cu₃O_{7-y} в этом диапазоне магнитных полей. При увеличении магнитного поля выше 2 Тл плотность критического тока для композитов YBa₂Cu₃O_{7-y}/ нано-ZrO₂ с 0, 0,5 и 1,0 мас.% нано-ZrO₂ растет, т.е. наблюдается fishtail эффект.



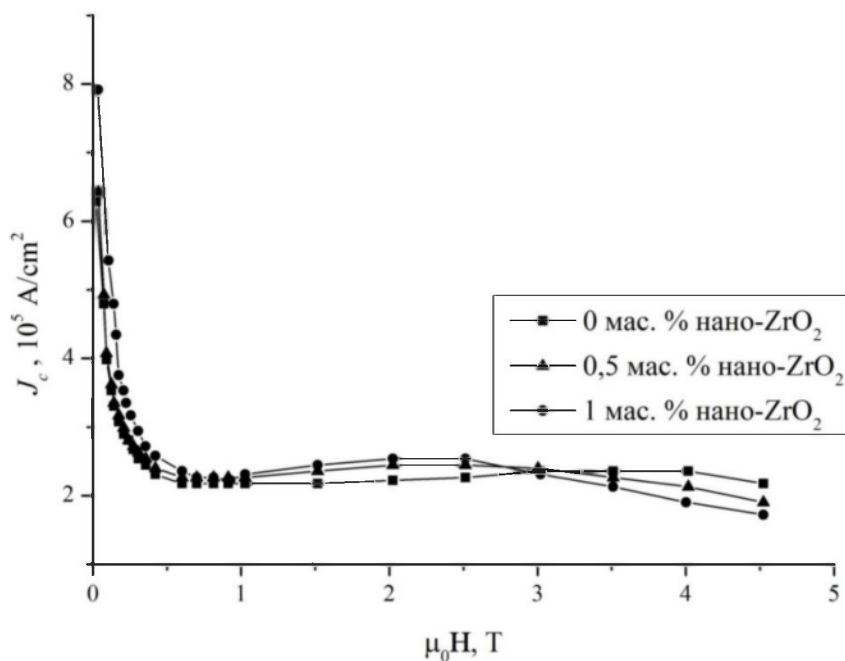
a)



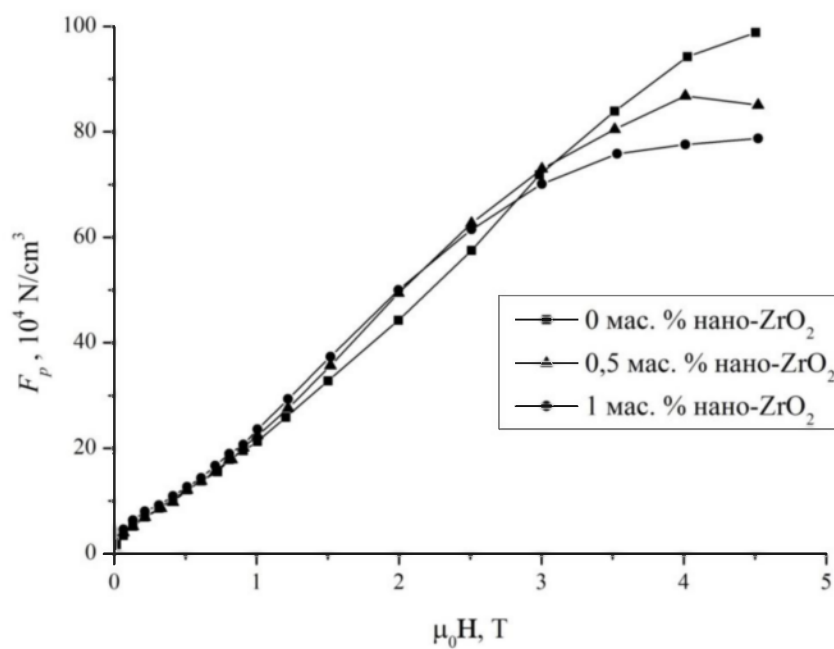
б)

Рис. 6.16. Зависимости от магнитного поля а) J_c и б) F_p для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано- ZrO_2 с 0, 0,5 и 1,0 мас.% нано- ZrO_2 при 20 К

На рис. 6.17 приведены зависимости от магнитного поля расчетной плотности критического тока J_c и силы пиннинга F_p при температуре 50 К для всех композитов.



а)



б)

Рис. 6.17 Зависимости от магнитного поля а) J_c и б) F_p для композитов $YBa_2Cu_3O_{7-y}/$ нано-ZrO $_2$ с 0, 0,5 и 1,0 мас.% нано-ZrO $_2$ при 50 К

Из этих данных можно видеть, что для образцов с 0,5 до 1,0 мас.% nano-ZrO_2 J_c и F_p ниже, чем у образцов без nano-ZrO_2 при величине магнитного поля ниже 0,8 Т. Этот факт означает, nano-ZrO_2 добавки в этом диапазоне магнитных полей способствуют ослаблению межгранулярных связей сверхпроводника. Однако, для магнитных полей от 0,8 до 3 Т, J_c композитов выше, чем у контрольного образца. Для поля выше 3 Т, J_c композитов ниже, чем у контрольного образца, т.е. также наблюдается fishtail эффект.

Аналогичное поведение наблюдается для зависимости силы пиннинга от магнитного поля.

Как показывают полученные результаты в YBCO сверхпроводящих системах добавление несверхпроводящих nano-ZrO_2 частиц, гомогенно диспергированных в матрице, может влиять на пиннинг и крип магнитного потока. Роль nano-ZrO_2 в повышении плотности критического тока схожа с ролью включений фазы 211 [210] и предполагает, что уменьшенный размер этих частиц непосредственно обуславливает повышенный пиннинг. В то же время, достаточно крупные частицы нормальной (несверхпроводящей) фазы 211 естественным образом понижают сверхпроводящие свойства образца. Поэтому для оптимизации свойств керамики необходимо контролировать концентрацию и размер nano-ZrO_2 частиц в порошке прекурсора, используемого при изготовлении YBCO [211].

Пока механизм пиннинга Y211 в высокотемпературных сверхпроводящих плавленых текстурированных керамических материалах на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ не достигли общего понимания. Считается [212], что Y211 частицы могут действовать как эффективный поток центрами пиннинга. Были теоретические оценки и интерпретировать полуколичественно поведение J_c (Т, Н) при высоких температурах и магнитных полей [213]. Авторы [214] рассмотрели дефекты, связанные с интерфейсом Y211 частиц и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ как эффективные центры пиннинга и интерпретированы многими экспериментальными результатами весьма успешно. Альтернативным объяснением увеличения плотности тока J_c может быть переход от упорядоченного состояния вихревой решетки (ВР), к

неупорядоченному состоянию при взаимодействии с нано-ZrO₂ частицами. Предполагается [215], что переход порядок беспорядок (ПБ) реализуется, если поперечные деформации вихревых нитей u удовлетворяют критерию Линдемана, $u = c_L a_0$, где c_L — число Линдемана, $a_0 = (\Phi_0 / B)^{1/2}$ — межвихревое расстояние, и Φ_0 — квант магнитного потока. Эти деформации приводят к увеличению упругой энергии ВР. Поэтому ПБ переход реализуется в том случае, если увеличение упругой энергии E_{el} компенсируется энергией пиннинга E_p . При пиннинге на точечных дефектах энергия E_p не зависит от угла.

Многие исследования показывают, что кислородные вакансии приводят к появлению fishtail эффектов YBa₂Cu₃O_{7- δ} образцов. Установлено, что насыщение образцов кислородом в условиях его контролируемого изостатического давления и высоких температур (при условии первоначального нагрева до высоких температур в среде азота) позволяет существенно снизить трещинообразование в YBCO керамике, повысить механические характеристики материала и ускорить процесс насыщения кислородом, а также достичь рекордно высоких значений плотности критического тока.

Средний размер нано-ZrO₂ частиц существенно больше, чем длина когерентности YBa₂Cu₃O_{7- y} сверхпроводников. Поэтому утверждение, что нано-ZrO₂ частицы действуют как эффективные центры пиннинга, кажется неверным. Кроме того, средний размер частицы нано-ZrO₂ сравним с глубиной проникновения YBaCuO системы сверхпроводников, так что роль ZrO₂-YBa₂Cu₃O_{7- y} системы межфазного пиннинга ограничена. По нашему мнению, нано-ZrO₂ частицы в сверхпроводнике YBa₂Cu₃O_{7- δ} отвечают за расширение пиннинга. Нано-ZrO₂ частицы приводят к искажениям кристаллической структуры на поверхности раздела, и влияют на распределение кислорододефицитных областей, а также увеличивают количество микрообластей с низкой J_c . В связи с этим, по сравнению с чистыми образцами композиты ZrO₂-YBa₂Cu₃O_{7- y} в широком диапазоне температуры и магнитного поля проявляют

усиление пиннинга, поэтому они имеют более высокую плотность критического тока.

При низкой температуре, в нашем случае $T = 5$ К, роль локализованных микрообластей минимальна, поэтому мы не наблюдали fishtail эффекта в композитах $ZrO_2 - YBa_2Cu_3O_{7-y}$ с 0, 0.5 и 1,0% добавками нано- ZrO_2 частиц. При более высоких температурах $T = 20$ и 50 К, роль локализованных микрообластей начинает проявляться, появляется дополнительный поток центров пиннинга, fishtail эффект можно наблюдать для всех $ZrO_2 - YBa_2Cu_3O_{7-y}$ композитов.

Заключение

Таким образом, гомогенно диспергированные нано- ZrO_2 частицы в матрице сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ может привести к дополнительным эффективным центрам пиннинга магнитного потока. Как результат, плотность критического тока J_c в $ZrO_2 - YBa_2Cu_3O_{7-y}$ композите с 1,0% нано- ZrO_2 улучшается в два раза по сравнению с чистым сверхпроводником $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Кроме того, при температурах 20 и 50 К, fishtail эффект наблюдался в зависимостях плотности тока и силы пиннинга от магнитного поля для всех исследованных композитов $ZrO_2 - YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Нано- ZrO_2 частицы приводят к искажениям кристаллической структуры на поверхности раздела, и влияют на распределение кислорододефицитных областей, а также увеличивают количество микрообластей с низкой J_c .

В данной главе использованы материалы опубликованных статей автора с соавторами (работы по теме диссертации)

Заключение

В работе решались актуальные задачи по разработке научных основ направленного плазмохимического синтеза нанодисперсных и нанокпозиционных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений в плазме дугового разряда низкого давления в различных реакционных средах и исследование их уникальных физико-химических и технологических свойств. Был создан высокопроизводительный плазмохимический комплекс для синтеза нанодисперсных и нанокпозиционных материалов, выявлено влияния основных технологических параметров на дисперсность, кристалличность, морфологию и фазовый состав получаемых наночастиц, исследован процесс зарождения и роста наночастиц в паро-плазменной фазе прикатодной области вакуумной дуги, обоснован выбор наиболее значимых технологических параметров, получены нанодисперсные материалы на основе тугоплавких неорганических соединений и исследованы их уникальные физико-химические и технологические свойства, созданы нанокпозиционные материалы на основе получаемых наноматериалов плазмохимического синтеза.

В дальнейшем, полученные научные результаты предполагается использовать при создании наноматериалов сложных химических соединений и сплавов, нанокпозиционных материалов на основе тугоплавких, волокнистых и полимерных материалов, трудноспекаемых соединений, при разработке математических моделей и программ для ЭВМ.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Создан плазмохимический реактор низкого давления с импульсным дуговым испарителем для синтеза нанодисперсных материалов металлов, сплавов, и химических тугоплавких соединений методом испарения токопроводящего

материала при помощи плазмы дугового разряда низкого давления, проведения плазмохимического синтеза соединений на основе материала катода и реакционного газа и последующего осаждения на охлаждаемую подложку со следующими основными характеристиками: предельно допустимая температура катода 1100 К, номинальный ток высоковольтного источника питания дугового испарителя 2,3 кА, ток стационарного разряда до 500 А.

2. Создана технологическая оснастка для плазмохимический реактор низкого давления позволяющий синтезировать нанокomпозиционные материалы методом плазменной обработки поверхностного слоя порошковых материалов, испарения токопроводящего материала при помощи плазмы дугового разряда низкого давления, проведения плазмохимического синтеза соединений на основе материала катода и реакционного газа и последующего осаждения полученных наночастиц на порошковые материалы со следующими основными характеристиками: толщина обрабатываемого слоя порошковых материалов до 1 мкм, дисперсность до 50 нм.

3. Установлен механизм смешанного коагуляционного и диффузионного формирования наночастиц из кластерной плазмы и пересыщенного пара, в результате чего формируется бимодальное распределение наночастиц по размерам и развитая поверхность наночастиц. Во всем диапазоне давлений для частиц характерно смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределение частиц по размерам. В большей степени логнормальное распределение характерно для частиц, полученных при давлении 10 Па, напротив, в большей степени нормальное распределение характерно для частиц, полученных при 80 Па. Приведена смешанная функция плотности распределения, представляющая собой сумму функций плотности логнормального и нормального распределения с подгоночными параметрами, которая лучше описывает распределение частиц по размерам.

4. Установлена корреляционная связь между зависимостью вычисленного из рентгенограмм среднего размера частиц от давления газовых смесей и

зависимостью напряжения на разрядном промежутке дугового плазмогенератора от давления газовой смеси на основе кислорода, азота, ацетилена и аргона в плазмохимическом реакторе, что говорит о едином механизме синтеза наночастиц в дуговом разряде низкого давления для охлаждаемого катода. Для всех типов газовых смесей оптимальное значение давления для синтеза наноматериалов в предложенном плазменно-дуговом испарителе находится в диапазоне 70-100 Па.

5. Представлена математическая модель термического взаимодействия микрокапельной фракции дугового разряда с нагретым буферным газом в прикатодной области. Показано, что микрокапельная фракция с характерным размером от 10 нм до 50 мкм, являющаяся основным продуктом эрозии в катодном пятне дугового разряда низкого давления, эффективно испаряется в прикатодной области благодаря теплообмену с окружающим нагретым газом, причем наиболее оптимальное давление находится в области 100 Па.

6. Показано, что увеличение температуры катода приводит к увеличению среднего размера наночастиц до 30 нм, что связано с увеличением степени и неравномерности полей пересыщения пара в прикатодной области и уменьшением скорости движения образующихся капель.

7. В рамках дрейфово-диффузионного приближения представлена математическая модель физических процессов в катодном пятне вакуумной дуги для объяснения корреляционной зависимости напряжения на разрядном промежутке, дисперсности, кристалличности, морфологии и фазового состава наноматериалов TiO_2 , TiN , TiC , ZrO_2 , ZrN , ZrC , CuO , Cu_2O от произведения межэлектродного расстояния на давление газовой смеси инертного и реакционного газов (pd). К дуговому разряду низкого давления применима теория подобия с параметром pd и для разработки технологии достаточно учитывать только давление газовой смеси.

8. Производительность вакуумного плазмохимического реактора и фазовый состав наноматериалов зависит от концентрации реакционного газа. Скорость синтеза TiO_2 при 5, 10, 15 и 20 объемн.% O_2 составляет 15, 14,3, 12,1 и 11 г/час

соответственно, отношение анатазной и рутильной фаз составляет 0,25, 0,75, 1,75 и 2,75 соответственно. Для оксида меди при 10, 20, 30 и 40 объемн.% O_2 скорость синтеза составила соответственно 35, 34,3, 22,1 и 21 г/час соответственно, а содержание купритной фазы Cu_2O уменьшается с 98 до 12%.

9. Карбидообразование при плазмохимическом синтезе нанодисперсного TiC определяется отношением C/H в молекулах используемых углеводородов. Для увеличения выхода насыщенных углеродом карбидных фаз и снижения содержания остаточного металла в получаемых нанодисперсных порошках необходимо применять углеводороды с высоким отношением C/H, такие как бензол, ацетилен.

10. Разработан метод синтеза нанокomпозиционных материалов на основе нанопорошков плазмохимического синтеза и гранулярных высокотемпературных сверхпроводников. Введение до 20 мас.% несверхпроводящих наноразмерных порошков CuO в поликристаллические ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ приводит к существенному увеличению плотности критического тока J_c .

Список используемых источников

-
1. Gleiter H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta Materialia. – 2000.- V. 48. - Issue 1.- P. 1-29.
 2. Rittner, M.N. Ideas Flow at Fine, Ultrafine and Nano Powders' 99 / M.N. Rittner // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 2000. – V. 79. – № 2. – P. 64-67. Amer. Ceram. Soc. Bull. – 2000. – V. 79. – № 2. – P. 64 - 67.
 3. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
 4. Мошников, В.А., Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: Учебное пособие / В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова / Под ред. О.А. Шиловой. – СПб.: Изд-во «Лань», 2013. –304 с
 5. Беляков, А.В., Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного функционального назначения: Учебное пособие / А.В. Беляков, Е.В. Жариков, А.А. Малыгин – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2006. - 103 с.
 6. Nanoparticle Technology Handbook / Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama: Elsevier, 2007 – p 730.
 7. Zagorskii, V.V. Cryochemical synthesis and physical-chemical properties of nano-dispersed metallopolymers / V.V. Zagorskii , S.V. Ivashko, V.E. Bochenkov, G.B. Sergeev // Nanostructured Materials Volume. - 1999. – V. 12. - Issues 5–8 – P. 863–866
 8. Генералов, М.Б. Основные процессы криохимической нанотехнологии. Теория и методы расчета: учеб. пособие для вузов / М.Б. Генералов. – СПб.: Профессия, 2010.– 352 с.
 9. Иваненко, В.И. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов: Монография / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, О.Г. Громов, В.Т. Калинин. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2009. – 153 с.

-
10. Moriarty, P. Nanostructured materials / P. Moriarty // *Rep. Prog. Phys.* – 2001. – V. 64, №3. – P. 297-381.
 11. Valiev, R.Z. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications / R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. - NJ: John Wiley & Sons, 2013. – 456 с
 12. Nanoscale materials in chemistry / Ed. by K.J. Klabunde. - New York: A John Wiley & Sons Inc. 2001. – 292 p.
 13. Коротаева, З.А. Механохимические ультрадисперсные порошки: получение и применение / З.А. Коротаева, В.А. Полубояров. - LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. - 112 с.
 14. Полубояров, В.А. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах / В.А. Полубояров, О.В. Андриюшкова, И.А. Паули, З.А. Коротаева. - Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. - 604 с.
 15. Александровский, С.В. Новые способы синтеза наноструктурных тугоплавких соединений на основе титана / С. В. Александровский, Донг Вон Ли // *Цветные металлы.* – 2005. – № 9. – С. 57-62.
 16. Гусев, А.И. Нанометриалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев – М: ФИЗМТЛИТ, 2005. – 416 с.
 17. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
 18. Nanostructure control of materials. Edited by R H J Hannink and A J Hill. – England: Woodhead Publishing Limited, 2006. – P. 372.
 19. Мазалова, В.Л. Нанокластеры. Рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование / В.Л. Мазалова, А.Н. Кравцова, А.В. Солдатов. - М: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 184 с.
 20. Williams, T.I. Investigations with O-linked protein glycosylations by matrix-assisted laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / T.I. Williams, D.A. Saggese, K.L. Toups, Frahm J.L., H.J. An, B. Li, C.B. Lebrilla, D.C. Muddiman // *J Mass Spectrom.* – 2008. – Vol. 43(9). - P. 1215-1223.

-
21. Макаров Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г.Н. Макаров // УФН – 2013 г. – Т. 183 – С. 673–718.
22. Самохин, А.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов / А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, Ю.В. Цветков // Химия высоких энергий. – 2006. - Т. 40. - №2. - С.120-126..
23. Клименко, Г. К. Конструкции электродуговых плазмотронов: учебное пособие [электронный ресурс] / Г. К. Клименко, Ляпин А. А. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. – 156 с., www.bmstu.ru.
24. Тарасенко, Н.В. Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях / Н.В. Тарасенко, А.В. Буцень // Квантовая Электроника. – 2010. - Том 40 - № 11. - С. 986-1003.
25. Ефимов, А.А. Получение аэрозольных наночастиц в многоззорном газоразрядном генераторе А.А. Ефимов, В.В. Иванов, А.В. Багазеев, И.В. Бекетов, И.А. Волков, С.В. Щербинин // Письма в ЖТФ. – 2013 – Т. 39.- В. 23. - С. 51-56.
26. Ставер, А.М. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин и др. // ФГВ. – 1984. – Т. 20. – № 5. – С. 100–103.
27. Назаренко, О.Б. Электровзрывные порошки: получение, свойства, применение. Под. ред. А.П. Ильина. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 382 с.
28. Чехова, А.Н. Синергетика наноструктурирования. Нанотехнологии для машиностроения / А.Н. Чехова. – М.: Машиностроение, 2006. – 24 с. – (Приложение к журналу «Справочник. Инженерный журнал». – 2006. – №9).
29. Lee, Jai-Sung. Consolidation of Hierarchy-Structured Nanopowder Agglomerates and Its Application to Net-Shaping Nanopowder Materials / Jai-Sung Lee, Joon-Phil Choi and Geon-Yong Lee // Materials. – 2013.- V. 6. – P. 4046-4063.
30. Голоудина, С. И. Технология Ленгмюра-Блоджетт/ С.И. Голоудина, В.В. Лучинин // Журнал прикладной химии. – 2005. – т. 78, вып. 9. – С. 1499-1503

-
31. Долгушев, Н.В. Низкоразмерное состояние вещества. Свойства, описание, параметризация / Н.В. Долгушев, С.А. Суворов. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та,– 2001.–190 с.
32. Иванова, В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение / В. С. Иванова. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2005. – 205 с.
33. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под. ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
34. Гречихин, Л.И. Физика наночастиц и нанотехнологий: общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства / Л. И. Гречихин. – Минск: Технопринт, 2004. – 398 с.
35. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов / Н.И. Минько, В.М. Нарцев. – Белгород: БГТУ, 2005. – 104 с.
36. Долгушев, Н.В. Квазихимическое упорядочение границы раздела двумерных фаз / Н.В. Долгушев, С.А. Суворов // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, №6. – С. 751 -755.
37. Генералов, М.Б. Криохимическая нанотехнология: учеб. пособие / М.Б. Генералов. – М.: Академкнига, 2006. – 325 с.
38. Gusev, A.I. Nanocrystalline Materials // A.I. Gusev, A.A. Rempel. - Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. - 351 p.
39. Tournus, F. Effect of nonlinear superparamagnetic response on susceptibility curves for nanoparticle assemblies / F. Tournus, A. Hillion, A. Tamion, and V. Dupuis // Phys. Rev. B – 2013. - Vol. 87. - Iss. 17. – P. 174404.
40. Liu, J.P. Nanoscale Magnetic Materials and Applications / J.P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D.J. Sellmyer // New York : Springer, 2009. – P. 562.
41. Leslie-Pelecky, D. Magnetic properties of nanostructured materials / D. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke. // Chem. Mater. – 1996. – V.8. – P. 1770.
42. Morup, S. Superparamagnetism and Spin Glass Ordering in Magnetic Nanocomposites / S. Morup // Europhysics Letters. – 1994. – V.28. – P. 671.

-
43. Mahdjour, H. Study of temperature dependence in the electron-spin resonance on spin glass AgMn below T_g / H. Mahdjour // *J. Magn. and Magn. Mater.* - 2000. - Vol. 104. - P. 175-182.
44. Anders, Andre'. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation / Andre' Anders – USA: Springer, 2008. – P. 544.
45. Самервилл, Д. М. Электрическая дуга / Д. М. Самервилл. – Л.: ГЭИ, 1962. – 120 с.
46. Бродский, А. М. Теория электронной эмиссии из металлов / А. М. Бродский, Ю. А. Гуревич. – М.: Наука, 1973. – 255 с.
47. Добрецов, Л. Н. Эмиссионная электроника / Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова. – М.: Наука, 1966. – 564 с.
48. Бейлис, И. И. Электрическое поле на поверхности электрода в катодном пятне дугового разряда / И. И. Бейлис, Г. А. Любимов, В. И. Раховский. – ДАН, 1969. – Т. 188. – № 3. – С. 552–555.
49. Lee, T. H. Energy Distribution and Cooling Effect of Electrons Emitted from an Arc Cathode / T. H. Lee // *J. Appl. Phys.* – 1960. – Vol. 31. – № 6. – P. 924–927.
50. Андреев, И. С. Исследование электронной эмиссии из металла в области ее перехода от холодной к термоэлектронной / И. С. Андреев. – ЖТФ. – 1952. – т. 22. – вып. 9. – С. 1428–1441.
51. Мойжес, Б. Я. К теории дуги высокого давления на тугоплавком катоде / Б. Я. Мойжес, В. А. Немчинский // ЖТФ. – 1972. – Т. 42. – № 5. – С. 1001–1009; 1973. – Т. 42. – № 11. – С. 2309–2317.
52. Lee, T. P. Theory for the Cathode Mechanism in Metal Vapour Arc / T. P. Lee, A. N. Greenwood // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32. – № 5. – P. 916–923.
53. Еккер, Г. Современное развитие теории приэлектродных областей электрической дуги / Г. Еккер // ТВТ. - 1973. – Т. 11. – № 4. – С. 865–870
54. Дороднов, А. М. Вопросы теории плазмы. Под ред. М. А. Леонтовича. – М., Атомиздат, 1974. – вып. 8. – 276 с.

-
55. Дороднов, А. М. Плазменные ускорители: учебное пособие / А. М. Дороднов, Н. П. Козлов. – М.: МВТУ, 1975. – 108 с.
56. Лесков, Л. В. Теория электромагнитных ускорителей плазмы: учебное пособие / Л. В. Лесков. – М.: МВТУ, 1973. – 119 с.
57. Месяц, Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга / Г.А. Месяц. – М.: «Наука», 2000. – 424 с.
58. Anders, A. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macroparticles and nanoparticles: a review / A. Anders // Surf. Coat. Technol. – № 120 – 121. – p. 319–330.
59. Beils, I.I. Electromagnetic and gasodynamic processes of the explosive electron emission from the metal spikes / I.I. Beils, I.D. Garibashwily, G.A. Mesyats, V.A. Skvortsov, V.E. Fortov // Proc. XIVth Int. Symp. On Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, SantaFe, NM, 1990. – P. 548–551.
60. Аксёнов, И.И. Потоки частиц и массоперенос в вакуумной дуге / И.И. Аксёнов, В.М. Хороших: Обзор. М.: «ЦНИИАтоминформ», 1984. – 57 с.
61. Jüttner, B. Cathode Spot of Electric Arc / B. Jüttner // J.Phys. D: Appl. Phys. – 2001. - Vol. 34. - P. 103-123.
62. Zhang, T. Wall sheath and optimal bias in magnetic filters for vacuum arc plasma sources / T. Zhang, Y. C. Zhang, P. K. Chu, I. G. Brow // Applied physics letters. – V. 80.- N. 3.- P. 365-370.
63. Gray, E.W. Electrode erosion by particle ejection in low-current arcs / E.W. Gray, J.R. Pharney // J. Appl. Phys. – 1974. – v. 45. – №2. – P. 667–671.
64. Voxman, R. Principles and applications of vacuum arc coatings / R. Voxman, S. Goldsmith // IEEE Transactions on Plasma Science. – 1989.- Vol. 17(5). - P. 705.
65. Раховский, В.И. К вопросу о механизме разрушения электродов в импульсном разряде в вакууме / В.И. Раховский, А.М. Ягудаев // ЖТФ. – 1969. – v. 39. – №2 – С. 317–320.

-
66. Ушаков, А.В. Термические эффекты в прикатодной области вакуумной дуги / А.В. Ушаков, В.Е. Редькин // Физическая мезомеханика. – 2004.- Т. 7. – Ч.2. – С. 212 – 215.
67. Anders, A. Growth and decay of macroparticles: A feasible approach to clean vacuum arc plasmas // J. Appl. Phys. – 1997. – v. 82. №8. – P. 3679– 3688.
68. Junjia, H. Floating Potential of an Isolated Macroparticle in Vacuum Arc Deposition Plasmas / He Junjia, Liu Chun, Zou Jiyan, Cheng Lichun // Proc. 19th Int. Symp. On Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Xian, 2000. – P. 575–578.
69. Keidar, M. Macroparticle interaction with a substrate in cathode vacuum arc deposition / M. Keidar, I. Beilis, R.L.Voxman, S. Goldsmith // Surf. Coat. Technol. – 1996. – v. 86 – 87. – P. 415–420.
70. Аксёнов, И.И. Исследование капельной фазы эрозии катода стационарной вакуумной дуги / И.И. Аксёнов, И.И. Коновалов, Е.Е. Кудрявцева и др. // ЖТФ. – 1984. – v. 54. – №8. – С. 1530–1533.
71. Аксёнов, И.И. О движении катодного пятна вакуумной дуги в неоднородном магнитном поле / И.И. Аксёнов, А.А. Андреев // Письма в ЖТФ. – 1977. – т. 3. – №23. – С. 1272–1275.
72. Voxman, R.L. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings generation, transport and control / R.L. Voxman and S. Goldsmith // Surf. and Coat. Tech.1992. -V. 52. – P. 39.
73. Месяц, Г.А. Законы подобия в импульсных разрядах // УФН. – 2006. – Т.176. - №10. – С. 1069-1090.
74. Френсис, Г. Ионизационные явления в газах / Г. Френсис. - М.: Атомиздат, 1964. – 304 с.
75. Базелян, Э. М. Искровой разряд / Э. М. Базелян, Ю. П. Райзёр - М.: Изд-во МФТИ. 1997. -320 с.
76. Rietveld, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Cryst. – 1969. – V.2. – № 2. – P. 65–71.

-
77. Wiles, D.B. A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffraction Patterns / D.B. Wiles, R.A. Young // *J. Appl. Cryst.* – 1981. – V.14. – № 1. – P.149–151.
78. Thompson, P. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 / P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings // *J. Appl. Cryst.* – 1987. – V.20. – № 2. – P. 79–83.
79. Кривоглаз, М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз. - Киев : Наукова думка, 1983. - 408 с.
80. Кравчик, А.Е. Характеристики тонкой структуры ультрадисперсных порошков нитрида титана / А.Е. Кравчик, В.С. Нешпор // *Порошковая металлургия.* - 1990. - № 1. - С. 31-34.
81. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. - М.: Наука, 1986. 279 с.
82. Гинье, А. Рентгенография кристаллов: Пер. с франц. / Под ред. Н. В. Белова.- М.: Физматгиз, 1961.- 604 с.
83. Селиванов, В.Н. Анализ полидисперсности при аппроксимации рентгеновского дифракционного профиля функцией Фойгта / В.Н. Селиванов, Е.Ф. Смыслов // *Заводская лаборатория.* – 1991. – 51. № 7. – С. 28-29
84. Балаев, А.Д. Автоматизированный магнетометр со сверхпроводящим соленоидом / А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталеv // *ПТЭ.* – 1985. – 3. – С. 167.
85. Cardwell, David A. Handbook of Superconducting Materials Volume 2: Characterization, Applications and Cryogenics / David A. Cardwell, David S. Ginley. - CRC Press. 2002. – P. 2174.
86. Крушенко, Г.Г. Испытательный стенд для определения износа пары «вставка контактная троллейбусная – контактный провод / Г.Г.Крушенко, В.Е.Редькин, И.В.Карпов, А.В. Ушаков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2002. – № 9. – С. 64–65.
87. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах /А. Д. Помогайло, А.С.

Розенберг, И.Е. Уфлянд. - М.: Химия, 2000. - 672 с.

88. Ушаков, А.В. Физико-химические свойства наномодификаторов на основе электродугового порошка нитрида титана для полимерных нанокomпозиционных материалов / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Г.Г. Крушенко // Технология металлов. – 2011. - №3. – С. 16-21.

89. Пат. №2 167743. РФ. В 22 Ф 9 / 12. Устройство для получения ультрадисперсных порошков / Ушаков А.В., Редькин В.Е., Безруких Г.Ф., Ушакова Н.П. – № 99114468/02. Заявл. 05.07.99; опубл. 27.05.2001. Бюл. 15. – С.3

90. Андриевский, Р.А. Аморфные и ультрадисперсные порошки и материалы на их основе / Р. А. Андриевский, А.А. Нуждин // Итоги науки и техники. Серия: Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1986. – Т. 2. – С. 3–64.

91. Bernholc, J. Kinetics of cluster formation in the laser vaporization source: Carbon clusters / J. Bernholc, J.C. Phillips // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 85, No. 6. – P. 3258-3267.

92. Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении // Докл. АН СССР. – 1941. – Т.31. – №2. – С. 99-101.

93. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства / Д.И. Рыжонков и др. – М.: Учеба, 2007. – С. 32-34.

94. Paschen, Friedrich. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz // Annalen der Physik und Chemie. - 1889. - V. 5 - P. 273.

95. Нагайбеков, Р.Б. О процессах ионизации и перезарядки ионов в катодном пятне дугового разряда в вакууме // ЖТФ. – 1971. – Т. 41. – № 11. – С. 1381–1382.

96. Спитцер, Л. Физика полностью ионизованного газа. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957. – С. 316

97. Месяц, Г.А. Импульсный электрический разряд в вакууме / Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский. - Новосибирск: Наука. 1984. – 256 с.

98. Плюitto, А.А. Высокоскоростные потоки плазмы вакуумных дуг / А.А.

-
- Плюто, В.Н. Рыжков, А.Т. Капин // ЖЭТФ. – 1964. – Т. 47, № 2. – С. 494-507.
99. Heiszler, Manfred. Analysis of streamer propagation in atmospheric air. Retrospective Theses and Dissertations / M. Manfred. - Iowa State University Of Science and Technology. 1971. – P. 229.
100. Бугаев, А.С. Исследования направленных скоростей ионов в вакуумном дуговом разряде эмиссионными методами / А.С. Бугаев, В.И. Гушенец, А.Г. Николаев, Е.М. Окс, Г.Ю. Юшков // ЖТФ. – 2000. – Т. 70. – № 9. С. 37-44.
101. Davis, W.D. Analysis of the Electrode Products Emitted by dc Arcs in a Vacuum Ambient / W.D. Davis, H.C. Miller // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. P. 2212.
102. Кесаев, И.Г. Катодные процессы электрической дуги / И.Г. Кесаев. - М.: Наука, 1968, 268 с.
103. Грин, Х. Аэрозоли - пыли, дымы и туманы 2-е изд. / Х. Грин, В. Лейн. - М.: Химия, 1972. – 428 с.
104. McClure, G.W. Plasma expansion as a cause of metal displacement in vacuum-arc cathode spots / G.W. McClure // J. Appl. Phys. – 1974. – V. 45. – P. 2078.
105. Voxman, R.L. The interaction between plasma and macroparticles in a multicathode-spot vacuum arc / R.L. Voxman, S. Goldsmith // J. Appl. Phys. – 1981. – V. 52, № 1. – P. 151-159.
106. Ермолаев, Ю.Л. Диспергирование микрокапель металлов под действием электронного пучка при динамическом удержании в электростатической ловушке / Ю.Л. Ермолаев, М.В. Горохов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич // Письма в ЖТФ, 2014. - Т. 40. - Вып. 1. – С. 64-70.
107. Kotov, Yu. Characteristics of ZrO₂ nanopowders produced by electrical explosion of wires / Y.A. Kotov, Beketov I. V., T. Demina // J. Aerosol Science. – 1995. – Vol. 28. – Suppl. 1. – P. 905–906.
108. Ильющенко, А.Ф. Новые технологии получения порошков и современных материалов из них / А.Ф. Ильющенко [и др.] // Техника машиностроения. – 2006. – № 2. – С. 13-20.
109. Вакуумные дуги: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Лафферти. - М.: Мир, 1982. - 432

с.

110. Головейко, А.Г. Нагрев в вакууме дуговым разрядом // Электронная промышленность. – 1971. – № 1. – С. 106–109.

111. Васин, А.И. О существовании вакуумной дуги с распределенным разрядом на расходуемом катоде / А.И. Васин, А.М. Дороднов, В.А. Петросов // Письма в ЖТФ. – 1979. – Т. 5. – №. 24. – С. 1499-1503.

112. Дороднов, А.М. О физических принципах и типах вакуумных технологических плазменных устройств / А.М. Дороднов, В.А. Петросов // ЖТФ. – 1981. – Т. 51. – № 3. – С. 504–531.

113. Kane, D. The effect of carrier gas pressure on vapor phase nucleation experiments using a thermal diffusion cloud chamber / D. Kane, S.P. Fisenko, M. Rusyniak, M.S. El-Shall // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111. – № 18. – P. 8496-8502.

114. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975.

115. Фисенко, С.П. Микроструктура поля пересыщения при гомогенной нуклеации в парогазовой смеси / С.П. Фисенко // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. – № 5. – С. 526-532.

116. Heist, R. Nucleation theory and Applications, Joint Institute for Nuclear Research. / R. Heist, S.P. Fisenko, J.W. Eds // Schmeltzer. Dubna, 2002. P. 146-164.

117. Brus, D. Homogeneous nucleation rate measurements of 1-butanol in helium: A comparative study of a thermal diffusion cloud chamber and a laminar flow diffusion chamber / D. Brus, A.P. Hyvarinen, V. Zdimal, H. Liavainen // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 122. – P.214506.

118. Бугаев, С.П. Взрывная электронная эмиссия / С.П. Бугаев, Е.А. Литвинов, Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский // УФН. – 1975. – Т. 115. – № 1. – С. 101-118.

119. Mitterauer J., Acta Phys. Austria, 1973. – V. 37. – P. 175.

120. «Проведение проблемно-ориентированных исследований по разработке методов выявления механизмов возникновения дуговых разрядов в бортовом оборудовании космических аппаратов при длительной эксплуатации в условиях космического пространства и разработка рекомендаций по их предотвращению:

отчет о НИР / А.В. Батраков. – Томск: ИСЭ СОРАН, 2013. – 126 с.

121. Любимов, Г.А. Катодное пятно вакуумной дуги / Г.А. Любимов, В.И. Раховский // УФН. – 1978. – Т. 125. – С. 665-706.

122. Проскуровский, Д.И. Образование новых эмиссионных центров на катоде в процессе коммутации электрического тока в вакууме. 1. Закономерности образования новых эмиссионных центров / Д.И. Проскуровский, В.Ф. Пучкарев // ЖТФ. – 1979. – Т. 49, №. 12. – С. 2611-2618.

123. Проскуровский, Д.И. Образование новых эмиссионных центров на катоде в процессе коммутации электрического тока в вакууме. 2. Проявление установленных закономерностей в вакуумных разрядах / Д.И. Проскуровский, В.Ф. Пучкарев // ЖТФ. – 1979. – Т. 49, №. 12. – С. 2619-2622.

124. Daalder, J.E. Diameter and current density of single and multiple cathode discharges in vacuum // IEEE Trans. on Power Appl. and Systems. - 1974. – V. 93. - № 6. - P. 1747-1758

125. Раховский В.И. Физические основы коммутации электрического тока в вакууме. - М.: Наука, 1970. - 520 с.

126. Hantzsche, E. On the inevitability of non-stationary vacuum arc spot models / E. Hantzsche // Phys. Lett. A. – 1974. – V. 50. – No. 3. – P. 219-220.

127. Самусенко, А.В. Особенности лавинно-стримерного перехода в однородном и неоднородном электрическом поле / А.В. Самусенко, Ю.Ж. Стишков, Б.Э. Пек // Сборник трудов IX Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей». – Физический факультет СПбГУ. Санкт-Петербург, 2009. – С. 206-209.

128. Стишков, Ю.К. Особенности распространения электронных лавин в неоднородных электрических полях / Ю.К. Стишков, А.В. Самусенко // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Сер. 4: Физика, химия, 2009. – Т. 3. – С. 36-44.

129. Королев, Ю.Д. Физика импульсного пробоя газов / Ю.Д. Королев, Г.А. Месяц. - М.: Наука, 1991. – 224 с.

-
130. Gallagher, J.W. An annotated compilation and appraisal of electron swarm data in electronegative gases / J.W. Gallagher, E.C. Beaty, J. Dutton, L.C. Pitchford // *J. Phys. Chem. Eef. Data.* – 1983, – V. 12. – №. 1. – P. 133-152.
131. Лозанский, Э.Д. Теория искры / Э.Д. Лозанский, О.Б. Фирсов. – М.: Атомиздат, 1975. - 272 с.
132. Ушаков, А.В. Получение ультрадисперсных порошков в плазме дугового разряда низкого давления: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / А.В. Ушаков. – Красноярск, 2002. – 135 с.
133. Ollis, D.F. Photocatalytic purification and treatment of water and air / D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. – Amsterdam: Elsevier, 1993. - P. 236.
134. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // *Surf. Sci. Rep.* – 2003, – V. 48. – №. 53. – P. 229.
135. Fujishima, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature.* – 1972, V. 238. – No. 37–38.
136. Samsonov, G.V. The oxide handbook / G.V. Samsonov. - New York: IFI/Plenum Press, 1982 – P. 265.
137. Ranade, M.R. Energetics of nanocrystalline TiO₂ / M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, S.H. Elder, A. Zaban, P.H. Borse, S.K. Kulkarni, G.S. Doran, H.J. Whitfield // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2002, V. 99. – P. 6476-6481.
138. Zhou, X.F. New routes to prepare nanocrystalline TiO₂ and its reaction mechanism / X.F. Zhou, D.B. Chu, S.W. Wang, C.J. Lin, Z.Q. Tian // *Mater. Res. Bull.* – 2002, – V. 37. – P. 1851-1857.
139. Thangavelu, Kavitha. Synthesis and characterization of nanosized TiO₂ powder derived from a sol–gel process in acidic conditions / Kavitha Thangavelu , Rajendran Annamalai, Durairajan Arulnandhi // *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies.* - 2013. – V. 4. - Issue 2. - pp: 90-95.
140. Gao, L. Effect of amorphous contents and particle size on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles / L. Gao, Q. Zhang // *Scr. Mater.* 2001, – V. 44. – P. 1195-1198.
141. Haro-Poniatowski, E. Crystallization of nanosized titania particles prepared by the

-
- sol-gel process / E. Haro-Poniatowski, R. Rodriguez-Talavera, M. de la Cruz Heredia, O. Cano-Corona, R. Arroyo-Murillo // *J Mater. Res.* 1994, – V. 9. – P. 2102-2108.
142. Зайдель, А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. – М.: Наука, 1969. - 784 с
143. Oh, S. Preparation of the pure rutile and anatase TiO₂ nanopowders using RF thermal plasma / S. Oh, T. Ishigaki // *Thin Solid Films* 2004, – V. 457, P. 186-191.
144. Liang, J. Photoluminescence of Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation / J. Liang, Z. Deng, X. Jiang, F. Li, Y. Li // *Inorg. Chem.* 2002, – V. 41. – P. 3602
145. Ji, Z. Growth of Tetragonal Zirconia Coatings by Reactive Sputter Deposition / Z. Ji, J.M. Rigsbee // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, – V. 84, – P. 2841-2844.
146. Kirsch, B.L. Stabilization of Isolated Hydrous Amorphous and Tetragonal Zirconia Nanoparticles Through the Formation of a Passivating Alumina Shell / B.L. Kirsch, S.H. Tolbert // *Adv. Funct. Mater.* – 2003. – V. 13, – P. 281-288.
147. Gibson, I.R. Sinterability of commercial 8 mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity / I.R. Gibson, G.P. Dransfield, J.T.S. Irvine // *J. Mat. Sci.* -1998. – V.33, – P. 4297-4305.
148. Lee, Y.H. The thermal behavior of 8 mol% yttria-stabilized zirconia nanocrystallites prepared by a sol-gel process / Y.H. Lee, C.W. Kuo, I.M. Hung, K.Z. Fung, M. Wang // *J. Non-Cryst. Solids* – 2005. – V. 351. – P. 3709-3715.
149. Савинов, Е. Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е. Н. Савинов // *Соросовский образовательный журнал.* - 2000, – Т. 6. – № 11. – С. 52-55.
150. Нанофотоника гетерогенных систем: Учебное пособие / В.К. Рябчук, А.В. Емелин. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2007. - 326 с.
151. Huang, L. Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion / L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang // *Solid State Sciences.* - 2009, – V. 11. – P. 129-138.
152. Yang, H. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide

-
- nanoparticles / H. Yanga, J. Ouyang, A. Tang, Y. Xiao, X. Li, X. Dong, Y. Yu // *J. Mater. Res. Bull.* - 2006, – V. 41. – P. 1310-1318.
153. Li, B. Preparation and characterization of nano TiO₂ powder / B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. - V. 78. – P. 184-188.
154. Ушаков, А.В. Получение нанопорошка оксида меди в плазменной среде дугового разряда низкого давления для сверхпроводящих материалов / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев и др. // *Технология металлов.* – 2013. - №2. – С. 35-39.
155. Fukaya, K. Analysis of precursors for crystal growth of YBaCuO thin films in magnetron sputtering deposition / K. Fukaya, K. Sasaki, J. Gao, T. Kimura, M. Watanabe, M. Inoue, A. Fujimaki, H. Sugai // *Thin Solid Films.* - 2009 – V. 517. - P. 2762-2766.
156. Du, F. Shape controlled synthesis of Cu₂O and its catalytic application to synthesize amorphous carbon nanofibers / F. Du, J. Liu, Z. Guo // *J. Mater. Res. Bull.* - 2009, – 44, – P. 25-29.
157. Guedes, M. Dispersion of Cu₂O particles in aqueous suspensions containing 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt / M. Guedes, J.M.F. Ferreira, A.C. Ferro // *J. Ceram. Int.* – 2009. – V. 35, – P. 1939-1945.
158. Liu, J. Hierarchical nanostructures of cupric oxide on a copper substrate: controllable morphology and wettability. / J. Liu, X. Huang, Y. Li, K.M. Sulieman, X. He, F. Sun // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 4427-4434.
159. Keiser, J.T. Infrared spectra of magnetite nanoparticles / J.T. Keiser, C.W. Brown, R.H. Heidersbach // *J. of Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129. – P. 2686.
160. Cook, E. Carbide synthesis by metal explosions in acetylene / E. Cook, B. Siegel // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1968. – V. 30. – P. 1699-1706.
161. Назаренко, О.Б. Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников: дис. ... докт. техн. наук / О.Б. Назаренко. - Томск, 2006. - 289 с.
162. Вишневецкий, И.И. Исследование разложения углеводородов в импульсных

-
- электрических разрядах: дис. ... канд. техн. наук / И.И. Вишневецкий. - Томск, 1974. - 237 с.
163. Гусев, А.И. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. - М.: Наука, 2005. - 318 с.
164. Самсонов, Г.В. Карбиды вольфрама / Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.Ч. Чаплыгин. - Киев: Наукова думка, 2008. - 173 с.
165. Bednorz, J.G. Possible high T_c superconductivity in Ba-La-Cu-O system / J.G. Bednorz, K.A. Muller // *Z. Phys. B-Condensed Matter*. 1986, - V. 64. - P. 189-193.
166. Батенин, В.М. СВЧ-генераторы плазмы / В.М. Батенин, И.И. Климовский, Г.В. Лысов, В.Н. Троицкий. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - 224 с.
167. Троицкий, В.Н. Высокотемпературный синтез и свойства тугоплавких соединений / Троицкий В.Н., Гребцова О.М., Берестенко В.М. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. – 1980. – № 6. – С.13-15.
168. Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. - М.: Металлургия. - 1991. - 207 с.
169. Batlle, X. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Batlle, A. Labarta // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – V. 35, – R15.
170. Bisht, V. Memory and aging effects in NiO nanoparticles / V. Bisht, K.P. Rajeev // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2010. – V. 22, – P. 016003.
171. Bandyopadhyay, M. Memory in nanomagnetic systems: Superparamagnetism versus spin-glass behavior / M. Bandyopadhyay, S. Dattagupta // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 74, – P. 214410.
172. Zheng, R.K. Memory effects in a nanoparticle system: Low-field magnetization and ac susceptibility measurements / R.K. Zheng, H. Gu, B. Xu, X.X. Zhang // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72. – P. 014416.
173. Brown Jr., W.F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle / W.F. Brown Jr. // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 130. – P. 1677.
174. Kodama, R.H. Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles / R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr, S. Foner // *Phys. Rev. Lett.* -1996. – V. 77. - P. 394.

-
175. Tiwari, S.D. Signatures of spin-glass freezing in NiO nanoparticles / S.D. Tiwari, K.P. Rajeev // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – P. 104433.
176. Gruyters, M. Spin-Glass-Like Behavior in CoO Nanoparticles and the Origin of Exchange Bias in Layered CoO. Ferromagnet Structures / M. Gruyters // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – P. 077204.
177. Ota, S.B. Incommensurate antiferromagnetism in copper (II) oxide: Specific-heat study in a magnetic field / S.B. Ota, E. Gmelin // *Phys. Rev. B.* - 1992 – V. 46. – P. 632.
178. Junod, A. A study of the magnetic transitions in CuO: specific heat (1-330 K), magnetic susceptibility and phonon density of states / A. Junod, D. Eckert, G. Triscone, J. Muller, W. Reichardt // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – V. 1, – P. 8021.
179. Keeffe, M.O. The magnetic susceptibility of cupric oxide / M.O. Keeffe, F.S. Stone // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1962. – V. 23. – P. 261-266.
180. Arbuzova, T.I. Temperature transition from 3D to quasi-1D antiferromagnetism in CuO single crystals / T.I. Arbuzova, A.A. Samokhvalov, I.B. Smolyak, B.V. Karpenko, N.M. Chebotaev, S.V. Naumov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1991. – V. 95. – P. 168-174.
181. Muraleedharan, K. Is CuO a spin fluid? / K Muraleedharan, T.K. Gundu Rao // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1990. – V. 89. - P. L277-L283.
182. Narsinga Rao, G. Superparamagnetic behavior of antiferromagnetic CuO nanoparticles / G. Narsinga Rao, Y.D. Yao, J.W. Chen // *IEEE Transactions on magnetics* – 2005. – V. 41. – P. 3409-3411.
183. Stewart, S.J. Thermal dependence of the magnetization of antiferromagnetic copper(II) oxide nanoparticles / S.J. Stewart, M. Multigner, J.F. Marco, F. Berry, A. Hernando, J.M. Gonzalez // *Solid State Communications.* – 2004. – V. 130. – P. 247-251.
184. Mishra, S.K. Size-dependent magnetization fluctuations in NiO nanoparticles / Kumar Mishra, V. Subrahmanyam // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 2011. – V. 25. P. 2507.
185. Makhlof, Salah A. Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles / Salah A. Makhlof // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2002. – V. 246. – P. 184-

190.

186. Makhlof, Salah A. Magnetic properties of Cr₂O₃ Nanoparticles / Salah A. Makhlof // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 272-276. – P. 1530-1532.

187. Bitoh, T. Field-Cooled and Zero-Field-Cooled Magnetization of Superparamagnetic Fine Particles in Cu_{0.7}Co₃ Alloy: Comparison with Spin-Glass Au₉₆Fe₄ Alloy / T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane, S. Chikazawa // J. Phys. Soc. Jpn. - 1995, – V. 64. – P. 1305.

188. Zheng, R.K. The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles / R.K. Zheng, Hongwei Gu, Bing Xu, X.X. Zhang // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 5905.

189. Арбузова, Т.И. Аномальные магнитные свойства облученного электронами антиферромагнитного монооксида меди / Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, А.П. Дружков // Физика твердого тела 2009. – Т. 51, – С. 904-910.

190. Haruta, M. Influence of columnar defects on pinning parameters in high-Tc superconductors / Masakazu Haruta, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, K. Miyahara, T. Ikegami, K. Ebihara, R. Miyagawa, N. Ishikawa, S. Awaji, K. Watanabe // Physica C. – 2004. – V. 412-414. – P. 511-514

191. MacManus-Driscoll, J. L. Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of YBa₂Cu₃O_{7-x}+BaZrO₃ / J.L. MacManus-Driscoll, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M.E. Hawley, M.P. Maley, D.E. Peterson // Nature Mater. – 2004. – V. 3. – P. 439-443.

192. Llordés, A. Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors / A. Llordés, A. Palau, J. Gázquez, M. Coll, R. Vlad, A. Pomar, J. Arbiol, R. Guzmán, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutiérrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, X. Obradors // Nature Mater. - 2012, – V. 11. – P. 329-336.

193. Holesinger, T.G. Progress in nano-engineered microstructures for tunable high-current, high temperature superconducting wires / T. G. Holesinger, L. Civale, B.

-
- Maiorov, D. M. Feldmann, J. Y. Coulter, D. J. Miller, V. A. Maroni, Z. Chen, D. C. Larbalestier, R. Feenstra, X. Li, Y. Huang, T. Kodenkandath, W. Zhang, M. W. Rupich, A. P. Malozemoff // *Adv. Mater. Prog. Rep.* – 2008. – V. 20. – P. 391-407.
194. Maiorov, B. Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO₃-doped YBa₂Cu₃O₇ / B. Maiorov, S.A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J.A. Kennison, P.C. Dowden, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, L. Civale // *Nature Materials.* – 2009. – V. 8. – P. 398-404.
195. Ушаков, А.В. Исследование пиннинга магнитного потока в YBa₂Cu₃O_{7-y}/наноZrO₂ гранулярных композитах / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, М.И. Петров, Л.Ю. Федоров // *Письма в ЖЭТФ.* – 2014. – Т. 99, – С. 105-109.
196. Anderson, P.W. Theory of Flux Creep in Hard Superconductors / P.W. Anderson // *Phys. Rev. Lett.* – 1962. – V. 9. - P. 309.
197. Балаев, Д.А. Механизмы диссипации в джозефсоновской среде на основе ВТСП под действием магнитного поля / Д.А. Балаев, С.И. Попков, К.А. Шайхутдинов, М.И. Петров // *Физика твердого тела.* – 2006. – Т. 48. - С. 780.
198. Gurevich, A. Enhancement of superconductivity at structural defects in high-temperature superconductors / A. Gurevich, E.A. Pashitskii // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – P. 6213-6225.
199. Wijngaarden, R.J. Studies on High Temperature Superconductors: V. 2. / R.J. Wijngaarden, R. Griessen. - New York: Nova Science, 1989. –P. 299.
200. Browning, N. Correlation between hole depletion and atomic structure at high angle grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-δ} / N. Browning, M.F. Chisholm, S.J. Pennycook, D.P. Norton, D.H. Lowndes // *Phys. C.* – 1993. – V. 212. – P. 185-190.
201. Babcock, S.E. The Nature of Grain Boundaries in the High-Tc Superconductors / S.E Babcock., J.L. Vargas // *Annual Rev. Mater. Sci.* – 1995. - V. 25. – P. 193-222.
202. Foltyn, S.R. Materials science challenges for high-temperature superconducting wire / S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. MacManus-Driscoll, Q.X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, M. Maley // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 631-642.

-
203. Larbalestier, D. High-Tc superconducting materials for electric power applications / D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldmann, A. Polyanskii // *Nature* 2001, – V. 414. – P. 368-377.
204. Vale L. R., Ono R. H., Rudman D. A. YBa₂Cu₃O_{7-x} Josephson junctions on bicrystal Al₂O₃ and SrTiO₃ substrates / L.R. Vale, R.H. Ono, D.A. Rudman // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 1997. – V. 7. – P. 3193-3196.
205. Chin, C.C. Resonant Rutherford backscattering studies of cerium oxide thin films deposited by RF sputtering / C.C. Chin, R.J. Lin, Y.C. Yu, C.W. Wang, E.K. Lin, W.C. Tsai, T.Y. Tseng // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* - 1997. – V. 7. – P. 1403-1406.
206. Goyal, A. Irradiation-free, columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods resulting in strongly enhanced flux-pinning in YBa₂Cu₃O₇ films / A. Goyal, S. Kang, K.J. Leonard, P.M. Martin, A.A. Gapud, M. Varela, M. Paranthaman, A.O. Ijaluola, E.D. Specht, J.R. Thompson, D.K. Christen, S.J. Pennycook, F.A. List // *Supercond. Sci. Tech.* - 2005, – V. 18. – P. 1533-1538.
207. Norton, D.P. Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on Biaxially Textured Nickel (001): An Approach to Superconducting Tapes with High Critical Current Density / D.P. Norton, A. Goyal, J.D. Budai, D.K. Christen, D.M. Kroeger, E.D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C.E. Klabunde, D.F. Lee, B.C. Sales, F.A. List // *Science* 1996, – V. 274. – P. 755-757.
208. Goyal, A. Conductors with controlled grain boundaries: An approach to the next generation, high temperature superconducting wire / A. Goyal, D.P. Norton, D.M. Kroeger, D.K. Christen, M. Paranthaman, E.D. Specht, J.D. Budai, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, E. Hatfield, P.M. Martin, C. E. Klabunde, J. Mathis, C. Park // *J. Mater. Res.* – 1997. – V. 12. – P. 2924-2940.
209. Mochida, T. Flux pinning by Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ inclusions in NdBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductors: A combined effect of point, interface, and Δκ pinning at elevated temperatures / T. Mochida, N. Chikumoto, M. Murakami // *Phys. Rev. B.* - 2000, – V. 62. – P. 1350.
210. Sengupta, S. Effect of Y₂BaCuO_x precipitates on flux pinning in melt-processed

YBa₂Cu₃O_x / S. Sengupta, Donglu Shi, Z. Wang, A.C. Biondo, U. Balachandran, K.C. Goretta // Phys. C. - 1992, – V.199. – P.43-49.

211. Lo, W. Preparation and properties of spray dried precursor powder for melt-processed bulk YBCO ceramics / W. Lo, D.A. Cardwell, S.-L. Dung, R.G. Barter // J. Mater. Res. - 1996, – V. 11. – P. 39-49.

212. Prikhna, T.A. High pressure-high temperature effect on melt textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} high temperature superconductive material / T.A. Prikhna, W. Gawalek, F. Sandiumenge, V.E. Moshchil, V.S. Melnikov, S.N. Dub, T. Habisreuther, A.B. Surzhenko, P.A. Nagorny // J. Mater. Sci. – 2000. – V. 35. – P. 1607-1613.

213. Salama, K. Progress in melt texturing of YBa₂Cu₃O_x superconductor / K. Salama, O.F. Lee // Supercond. Sci. Technol. – 1994. – V. 7. – P. 177-193.

214. Lee, D.F. Influences of Y₂BaCuO₅ particle size and content on the transport critical current density of YBa₂Cu₃O_x superconductor / D.F. Lee, V. Selvamanickam, K. Salama // Physica C. – 1992. – V. 202. – P. 83-96.

215. Ertas, D. Irreversibility, mechanical entanglement and thermal melting in superconducting vortex crystals with point impurities / D. Ertas, D.R. Neison // Physica C. – 1996. – V. 272. – P. 79-86.

Работы по теме диссертации

1. Ушаков, А.В. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов: Монография / А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, И.В. Карпов – Красноярск: Изд-во СФУ, 2012. – 310 с.

2. Ушаков, А.В. Физико-химические свойства электродуговых порошков нитрида титана/ А.В. Ушаков // Известия ВУЗов. Физика. – 2002.- №11. – С. 61-65.

3. Ушаков, А.В. Влияние давления газовой смеси на свойства электродуговых порошков нитрида титана/ А.В. Ушаков, В.Е. Редькин С.М. Жарков, Л.А. Соловьев // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. - №3. – С. 337-341.

4. Ушаков, А.В. Получение нанокристаллических материалов при помощи дугового разряда низкого давления/ А.В. Ушаков, В.Е. Редькин // Физическая

мезомеханика. – 2004.- Т. 7. – Ч.2. – С. 61-64.

5. Lepeshev, A. Modification of Structure and Physico-mechanical properties of Al-Cu-Fe Quasicrystal Alloy at Plasma Spraying / A. Lepeshev, D.J Soldelet, E. Rozhkova, A. Ushakov // Journal of Cluster Science. – 2011. – V. 22. Iss. 2. - P. 289-294.
6. Ушаков, А.В. Получение наноструктурных электроконтактных композиционных материалов в дуговом разряде низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Г.Г. Крушенко // Технология металлов. – 2011. - №8. – С. 17-19.
7. Ушаков, А.В. Устройство для создания полимерных нанокomпозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Г.Г. Крушенко // Ремонт, восстановление, модернизация – 2011. – № 10. – С. 12–16.
8. Ушаков, А.В. Исследование износостойкости нанокomпозиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и электродугового нанопорошка TiO_2 / А.А. Лепешев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. - №8. – С. 35-37.
9. Лепешев, А.А. Модификация структуры и физико-механических свойств квазикристаллического сплава Al-Cu-Fe при плазменном напылении / А.А. Лепешев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов // Материаловедение.– 2012.–№1.–с. 21-24
10. Ушаков, А.В. Особенности синтеза нанопорошков нитрида титана в плазменной струе дугового разряда низкого давления / А.В.Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // Материаловедение.– 2012.–№3.–с. 48-51
11. Карпов, И.В. Физико-механические и трибологические свойства нанокomпозиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и электродугового порошка TiO_2 / И.В. Карпов, А.А. Лепешев, А.В. Ушаков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.– 2012.–№7.–с. 25-29
12. Ушаков, А.В. Установка для синтеза нанопорошков в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров // Ремонт, восстановление, модернизация. –2012.–№9.– с.41-45

-
13. Ушаков, А.В. Физико-химические свойства порошка TiO_2 , полученного в плазмохимическом реакторе низкого давления / А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, И.В. Карпов, Г.Г. Крушенко // *Технология металлов*. – 2012. – №10. – с. 27-32
14. Ушаков, А.В. Теплофизические свойства нанокomпозиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанопорошка TiO_2 плазмохимического синтеза / А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // *Материаловедение*. – 2013. – №1. – С. 40-42
15. Карпов, И.В. Исследование технологических свойств нанопорошка TiN , синтезированного в плазме дугового разряда низкого давления / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев // *Технология машиностроения*. – 2013. – №2. – С. 39-42.
16. Ушаков, А.В. Оксид меди плазмохимического синтеза для допирования сверхпроводящих материалов / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // *Материаловедение*. – 2013. – №7. – С. 29-33.
17. Лепешев, А.А. Физико-механические и трибологические свойства квазикристаллических покрытий $Al-Cu-Fe$, полученных плазменным напылением / А.А. Лепешев, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров // *Физика твердого тела*. – 2013. – т.55, вып. 12. – С. 2406-2411.
Lepeshev, A.A. Physical, Mechanical, and Tribological Properties of Quasicrystalline $Al-Cu-Fe$ Coatings Prepared by Plasma Spraying / A.A. Lepeshev, E.A. Rozhkova, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov // *Physics of the Solid State*. – 2013. – Vol. 55, No. 12, pp. 2531–2536.
18. Ушаков, А.В. Механические и трибологические свойства комплексно-модифицированного материала на основе СВМПЭ и CuO / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев // *Трение и износ*. – 2014. – Т. 35. - Вып. 1. – С. 12-17.
Ushakov, A.V. Mechanical and Tribological Properties of Complex-Modified Material Based On Ultra High Molecular Weight Polyethylene / A.V. Ushakov, I. V. Karpov, L.Yu. Fedorov, A.A. Lepeshev // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35. - No. 1. - P. 7–11.

19. Карпов, И.В. Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда низкого давления / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев // ЖТФ. – 2014. – Т. 84. – В. 4. – С. 93-97.

Karpov, I.V. Method for Producing Nanomaterials in the Plasma of a Low Pressure Pulsed Arc Discharge / I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov, A.A. Lepeshev // Technical Physics. – 2014. – V. 84. - N. 4. - P. 559–563..

20. Карпов, И.В. Устройство для осаждения наночастиц на полимерные порошковые материалы / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. - № 4. - С. 47-50.

21. Ушаков, А.В. Нанокпозиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и электродугового нанопорошка диоксида титана / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев, А.А. Шайхадинов, В.Г. Демин // Химическая технология. – 2014. – №9. - С. 518-522.

22. Ушаков, А.А. Физико-химические свойства нанодисперсного диоксида циркония, полученного в плазмохимическом реакторе низкого давления / Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Лепешев, А.А. Шайхадинов, В.Г. Демин // Материаловедение. – 2014. – №10. - С. 37-42

23. Федоров, Л.Ю. Влияние давления и типа углеводородов на карбидообразование при плазмохимическом синтезе нанодисперсного TiC / Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. - №1. - С. 1-5.

Fedorov, L.Yu. Influence of Pressure and Hydrocarbons on Carbide Formation in the Plasma Synthesis of TiC Nanoparticles / L.Yu. Fedorov, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, A.A. Lepeshev // Inorganic Materials. – 2015. - V. 51. - N. 1. - P. 25–28.

24. Лепешев, А.А. Модификация фазового состава и структуры квазикристаллического сплава Al-Cu-Fe при плазменном напылении / А.А. Лепешев, О.А. Баюков, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. - Вып. 2. – С. 243-247.

Lepeshev, A.A. Modification of the Phase State and Structure of the Al–Cu–Fe Quasi-Crystalline Alloy during Plasma Deposition / A.A. Lepeshev, O.A. Bayukov, E.A. Rozhkova, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. - No. 2. - P. 255-259.

25. Ушаков, А.В. Особенности поведения электродуговых наночастиц CuO в магнитном поле / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, М.И. Петров, Л.Ю. Федоров // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. - В. 5. – С. 903-907.

Ushakov, A.V. Specific Features of the Behavior of Electroarc CuO Nanoparticles in a Magnetic Field / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, M.I. Petrov, L.Yu. Fedorov // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. - N. 5. - P. 919-923.

26. Ушаков, А.В. Влияние концентрации кислорода на формирование кристаллических фаз наночастиц ZrO_2 в процессе синтеза в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. - Вып. 11. – С. 2251-2253.

Ushakov, A.V. Influence of the Oxygen Concentration on the Formation of Crystalline Phases of ZrO_2 Nanoparticles during the Low-Pressure Arc-Discharge Plasma Synthesis / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. - No. 11. - P. 2320–2322.

27. Ушаков, А.В. Technology Ready Use For Producing Nanomaterials in the Plasma of a Low-Pressure Pulsed Arc Discharge / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, А.А. Шайхадинов, Л.Ю. Федоров // *Вестник СибГАУ*. – 2015. – Т. 16. - № 2. – С. 485-490.

28. Федоров, Л.Ю. Study of Carbide Formation in the Plasma of a Low-Pressure Pulsed Arc Discharge / Л.Ю. Федоров, А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, А.А. Шайхадинов // *Вестник СибГАУ*. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 491-495.

29. Ushakov, A.V. Enhancing of magnetic flux pinning in $YBa_2Cu_3O_{7-x}/CuO$ granular composites / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, M.I. Petrov // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 118. - No. 2. - P.023907.

30. Ushakov, A.V. Nanocomposite Material Based on Ultra-High-Molecular-Weight

Polyethylene and Titanium Dioxide Electroarc Nanopowder / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, A.A. Lepashev, A.A. Shaikhadinov, and V.G. Demin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – V. 49. - No. 5. - P. 743–745.

31. Ushakov, A.V. Synthesis of Nanosized Titanium Oxide and Nitride Through Vacuum Arc Plasma Expansion Technique / A.V. Ushakov, A.A. Lepashev, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, A.A. Shaikhadinov // International Journal of Nanoscience. – 2015. – V. 14. - No. 5. - P. 1550027.

32. Лепешев, А.А. Properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings prepared by plasma spraying / А.А. Лепешев, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, П.В. Зеленков, Л.Ю. Федоров // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 3. – С. 750-757.

33. Ушаков, А.В. Influence of plasma synthesis of ZrO_2 nanoparticles on magnetic flux pinning in granular $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 3. – С. 763-769.

34. Карпов, И.В. Study of tribological properties of plasma-modified UHMWPE / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 4. – С. 935-940.

35. Ушаков, А.В. Modeling of metal vapor ionization processes in the cathode spot of a vacuum arc / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 4. – С. 983-989.

36. Ушаков, А.В. Плазмохимический синтез и основные свойства магнитных наночастиц $CoFe_2O_4$ / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – В. 1. – С. 105-109.

37. Ушаков, А.В. Влияние концентрации кислорода на формирование кристаллических фаз TiO_2 в процессе синтеза в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – В. 2. – С. 105-109.

-
38. Пат. 2444823 РФ, H01R 41/00. Композиция для изготовления контактных вставок / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, В.Е. Редькин. – № 2011102070/07; заявл. 20.01.2011; опубл. 10.03.2012, бюл. № 7.
39. Пат. 2468989 Российская Федерация, МПК В82В 3/00, В22F 9/14. Способ получения наночастиц. Ушаков А.В., Карпов И.В., Маркушев А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201114818/02; заявл. 25.11.2011; опубл. 10.12.12, бюл. №34. 6 с.
40. Пат. 2477763 Российская Федерация, МПК С23С4/10, В22F 1/02, В82В 3/00. Способ получения полимерного нанокomпозиционного материала. Ушаков А.В., Карпов И.В., Федоров Л.Ю., Маркушев А.В., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2012101031; заявл. 11.01.2012; опубл. 20.03.2013, бюл. № 8. 5 с.:
41. Пат. 2486990 Российская Федерация, МПК В22F 1/02, С23С 14/34. Устройство для нанесения покрытий на порошки. Ушаков А.В., Карпов И.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2012115943; заявл. 19.04.2012; опубл. 10.07.2013, бюл. № 19. 6 с.
42. Пат. 2556185 Российская Федерация. Устройство для нанесения покрытий на порошки сверхпроводящих соединений. Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2013156073; заявл. 19.12.2013; опубл. 27.06.2015, бюл. № 19. 6 с.
43. Пат. 019172 Евразийское патентное ведомство, МПК H01R 41/00, H01R 39/20. Композиция для изготовления контактных вставок. Карпов И.В., Ушаков А.В., Редькин В.Е., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201101409; заявл. 27.10.2011; опубл. 30.01.2014. 6 с.
44. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2012618082 PipeResistanceForce v.1.0. Карпов И.В., А. В. Кузнецов, А. В. Ушаков, Л. М. Свитнева, А. А. Шайхадинов.
45. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2012618208 PipeResistanceForce v.1.0. Карпов И.В., А. В. Кузнецов, А. В. Ушаков,

Л. М. Свитнева, А. А. Шайхадинов.

46. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2015661548 Vacuum Arc Plasmotron Productivity. А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев.

Приложение 1

Акты о внедрении



УТВЕРЖДАЮ
 Директор «СИБМЕТТЕХ»
 ОАО «Сибцветметремонт»
 В.М.Нечин

«5» июня 2002 г.

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор Красноярского
 государственного технического
 университета
 В.И.Темных

«5» июня 2002 г.

А К Т

о внедрении в производство опытно-промышленной
 установки для получения ультрадисперсных
 порошков металлов и их соединений с неметаллами

Настоящим актом подтверждается, что разработанная в проблемной научно-исследовательской лаборатории ультрадисперсных материалов Красноярского государственного технического университета на основании договора № 15-12\1 о сотрудничестве между Красноярским государственным техническим университетом и предприятием «СИБМЕТТЕХ» ОАО «Сибцветметремонт» от 18 декабря 2000 года установка для получения ультрадисперсных порошков металлов и их соединений с неметаллами внедрена в производство на предприятии «СИБМЕТТЕХ» ОАО «Сибцветметремонт». Установка используется для наработки опытных партий порошков титана, циркония и меди, химических соединений металлов с кислородом и азотом, а также для выполнения операций плакирования порошков, нанесения износостойких покрытий на детали машин и механизмов, плазменного спекания порошковых изделий.

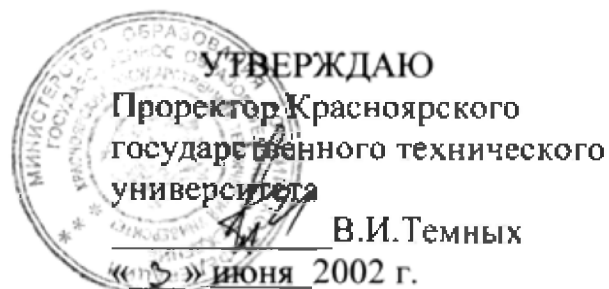
Представители «СИБМЕТТЕХ»
 ОАО «Сибцветметремонт»
 Инженер технолог

В.А.Трофимов



Представители КГТУ
 Руководитель работ
 зав. ПНИЛ УДМ, к.т.н.,
 профессор каф. ВЭПОМ
 В.Е.Редькин
 Ответственный исполнитель
 ст. преподаватель каф.ВЭПОМ
 А.В.Ушаков

А.В.Ушаков



А К Т

О внедрении в учебный процесс экспериментальной установки для получения ультрадисперсных порошков металлов и их соединений с неметаллами

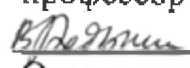
Настоящим актом подтверждается, что разработанная в проблемной научно-исследовательской лаборатории ультрадисперсных материалов Красноярского государственного технического университета на основании плана аспирантской подготовки и учебного плана по специальности 12.07. «Машины и технологии высокоэнергетических процессов обработки материалов» экспериментальная установка для получения ультрадисперсных порошков металлов и их соединений с неметаллами внедрена в научно-исследовательскую работу и учебный процесс по дисциплинам «Порошковая металлургия и композиционные материалы» и «Технология плазменной обработки и защитные покрытия». Установка используется для учебной подготовки студентов и аспирантов, проведения лабораторных работ, наработки опытных партий порошков титана, циркония и меди, а также химических соединений с кислородом и азотом, для выполнения операций лакирования порошков, нанесения износостойких покрытий на детали машин и механизмов, плазменного спекания порошковых изделий.

Представители КГТУ:

Зав. каф. ВЭПОМ, д.ф.-м.н.,
профессор

 В.В.Слабко

Руководитель работ
зав. ПНИЛ УДМ, к.т.н.,
профессор каф. ВЭПОМ

 В.Е.Редькин

Ответственный исполнитель
ст. преподаватель каф.ВЭПОМ

 А.В.Ушаков

АКТ

сдачи-приемки работы, выполненной в соответствии с Договором

№ 2013/12 от «09» 06 2012 г.

г. Красноярск

«01» 08 2012 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представитель **Заказчика** Волков Никита Валентинович, исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук с одной стороны, и представитель **Исполнителя** Ваганов Евгений Александрович, ректор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что предусмотренные Договором обязательства исполнены, полученные научно-технические результаты и продукция соответствуют условиям, в надлежащем порядке оформлены и переданы Заказчику.

Ректор СФУ



Ваганов Е.А.

И.о директора ИФ СО РАН



Волков Н. В.

АКТ № 1

сдачи-приемки работы, выполненной в соответствии с Договором

№ 207210 от «09» 06 2012 г.

г. Красноярск

«31» 07 2012 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представитель **Заказчика** Шабанов Василий Филиппович, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) с одной стороны, и представитель **Исполнителя** Ваганов Евгений Александрович, ректор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что предусмотренные Договором обязательства исполнены, полученные научно-технические результаты и продукция соответствуют условиям, в надлежащем порядке оформлены и переданы Заказчику.

Ректор СФУ



Ваганов Е. А.



Директор ИХХТ СО РАН



Шабанов В.Ф.



АКТ № 1

сдачи-приемки работы, выполненной в соответствии с Договором

№ 2071112 от «09» 06 2012 г.

г. Красноярск

«30» 07 2012 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представитель **Заказчика** Огурцов Виктор Владимирович, ректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» (СибГТУ) с одной стороны, и представитель **Исполнителя** Ваганов Евгений Александрович, ректор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что предусмотренные Договором обязательства исполнены, полученные научно-технические результаты и продукция соответствуют условиям, в надлежащем порядке оформлены и переданы Заказчику.

Ректор СФУ

Ректор СибГТУ



Ваганов Е.А.



Огурцов В.В.