

На правах рукописи
УДК 541.182.3

Ильвес Владислав Генрихович

**ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

01.04.13 - Электрофизика, электрофизические установки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Екатеринбург - 2010

Работа выполнена в Институте электрофизики
Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук
Соковнин Сергей Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
заслуженный деятель науки РФ
Осипов В.В.
(Институт электрофизики УрО РАН
г. Екатеринбург)
доктор технических наук,
Пушкарев А.И.
(НИИВН при ТПУ, г. Томск)

Ведущая организация: Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Защита состоится «16» ноября 2010г. в 15 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 200.024.01 при Институте электрофизики УрО РАН
по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106, ИЭФ УрО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института электрофизики УрО РАН

Автореферат разослан «09» октября 2010г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 004.024.01
д.ф.-м.н.

Сюткин Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение и исследование свойств нанопорошков (НП) различных материалов является актуальным разделом современной науки занимающейся созданием наноразмерных материалов. Наибольший интерес представляют материалы, имеющие структурные элементы с характерными размерами в диапазоне 1–100 нм, так как переход к наноразмерному состоянию приводит к появлению принципиально новых свойств материалов.

Физико-химические свойства НП, строение наночастиц (НЧ) и, как следствие, область их применения, во многом зависят от методов их получения. Наноразмерные материалы могут быть получены различными методами, каждый из которых имеет свои преимущества, недостатки и область применения. Поэтому развитие методов синтеза НЧ с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей.

Для отдельных материалов (катализаторы, сенсорные и спинтронные устройства, допанты для керамики) требование слабой агломерации частиц отступает на второй план и определяющим фактором является малый размер частиц (порядка 1-10 нм).

Проведенный в диссертации анализ методов получения НЧ предельно малого размера показал, что в наибольшей степени этими качествами обладают НП, полученные электронным испарением твердого вещества, с последующей конденсацией паров в газе низкого давления [1-4]. Получаемые при электронном испарении НЧ демонстрируют широкий диапазон размеров – от единиц нанометров [1-3] до единиц микрометров [4], при этом конечные размеры частиц зависят от режима, геометрии испарения и способа охлаждения паров испаряемого вещества.

К достоинствам электронно-лучевого испарения относятся: возможность испарять любые материалы, химическая чистота продукта, высокий к.п.д. электронного ускорителя. Недостатки метода - необходимость радиационной защиты, малый сбор НЧ при испарении в газе низкого давления.

До настоящего времени для получения НП различных материалов использовался только непрерывный электронный пучок, при этом большая часть энергии пучка затрачивалась на непрерывный нагрев мишени.

На примере лазерного газофазного метода было показано [5], что переход от непрерывного к импульсному-периодическому режиму испарения мишени с помощью мощного CO₂ лазера, позволяет получать НЧ с большей производительностью и меньшим размером.

Поэтому, логично было предположить, что аналогичный переход к импульсному режиму испарения электронным пучком также позволит снизить удельные затраты энергии, повысить производительность наработки НП, по сравнению с испарением непрерывным пучком. Ожидалось, что конденсация паров в газе низкого давления с осаждением НЧ на холодный (криогенный) кристаллизатор позволит существенно увеличить удельную поверхность НП с одновременным уменьшением среднего размера НЧ. Полученные таким способом НП, должны обладать свойствами, существенно отличающимися от свойств субмикронных порошков, что неизбежно отразится на физических характеристиках порошков.

Известные из литературы сведения показывали, что при испарении с помощью электронного пучка можно достичь для отдельных оксидов металлов приемлемой скорости испарения порядка 50-60 г/час [1].

Таким образом, исследование возможности применения импульсного электронного пучка (ИЭП) для получения НП оксидов металлов, является актуальной научно-

исследовательской задачей.

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

Задачи диссертационной работы: создание опытной установки для получения нанопорошков оксидов металлов методом испарения ИЭП в газе низкого давления и осаждением на криогенный кристаллизатор; выбор конструкции системы перепада давления в камерах испарения мишени и формирования пучка и устройства системы проводки электронного пучка до мишени; изучение влияния состава и давления реакционных газов, плотности мощности ИЭП на мишени, состава мишеней, условий конденсации и кристаллизации на свойства получаемых НП; исследование характеристик НП, полученных разработанным методом.

Научная новизна.

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

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

2. Впервые с помощью ИЭП получены НП тугоплавких оксидов YSZ ($ZrO_2-Y_2O_3$),

$Se_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) со средним размером ОКР- 1-3 нм, высокой удельной поверхностью в диапазоне $190-270 м^2/г$ и НП полупроводниковых оксидов ZnO и Zn-ZnO с удельной поверхностью до $70 м^2/г$ и производительностью до 5 г/час.

3. Впервые с помощью импульсного электронного пучка получена рентгено-аморфная фаза с ближним порядком, характерным для моноклинной формы ZrO_2 со средним размером областей когерентного рассеяния (ОКР), равным 1-2 нм.

4. Обнаружены и измерены ферромагнитные свойства при комнатной температуре в НП Zn-ZnO, Al_2O_3-Cu и YSZ, полученных с помощью ИЭП.

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

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

Основные положения выносимые на защиту.

1. С помощью импульсного электронного пучка с энергией электронов от 45 до 50 кэВ, длительностью импульсов от 20 до 300 мкс и плотностью мощности не менее $1 МДж/см^2$ возможно получение нанопорошков оксидов металлов в процессе испарения мишени и конденсации паров в газе низкого давления (до 50 Па) с осаждением нанопорошков на криогенный кристаллизатор.

2. На процесс получения и свойства, получаемых нанопорошков оксидов металлов, влияют следующие факторы:

а) химический и гранулометрический состав мишени. Производительность метода при получении нанопорошков ZnO и Zn-ZnO зависит от химического и гранулометрического состава испаряемой мишени, увеличивается при добавлении цинка в оксидную матрицу и максимальна при использовании металлической мишени; скорость испарения мишеней из наноразмерных порошков существенно выше, чем из микронных.

б) давление кислорода в испарительной камере. Получение нанопорошков практически чистого ZnO (99 масс.%) при испарении мишеней из ZnO происходит при давлении кислорода в диапазоне 45-50 Па, а при испарении литых мишеней из Zn при давлении кислорода около 30 Па, при этом удельная поверхность нанопорошка уменьшается с увеличением давления кислорода.

в) плотности мощности импульсного электронного пучка. Имеется оптимальная плотность мощности пучка на поверхности мишени, при которой получают порошки с максимальной удельной поверхностью, которая составляет: для ZnO ($S_{уд} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$) - 1,8 МВт/см², для YSZ ($S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($S_{уд} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$) - 2,3 МВт/см², для Al_2O_3 ($S_{уд} = 338 \text{ м}^2/\text{г}$) - 1,5 МВт/см².

3. Впервые получен двухфазный нанопорошок YSZ (ZrO_2 -11 моль% Y_2O_3) с высоким содержанием рентгено-аморфной фазы (93 масс.%) с ближним порядком, характерным для моноклинной фазы ZrO_2 .

4. При испарении нанопорошка чистого Al_2O_3 и механических смесей нанопорошков

Al_2O_3 -Cu(Al) установлено образование θ -фазы Al_2O_3 во всех полученных нанопорошках.

Личный вклад автора.

Диссертация является итогом исследований, проведенных в Институте электрофизики Уральского отделения Российской академии наук при непосредственном участии автора. Автор внес существенный вклад в постановку задач исследования, планирование экспериментов, разработку отдельных узлов конструкции, новых элементов, анализ результатов экспериментов. На разработанных установках были проведены эксперименты по испарению мишеней из технологически важных оксидов на основе ZnO, Al_2O_3 , YSZ и комплексных оксидов РЗЭ в вакууме, инертном и реакционном газе при различных давлениях. Часть результатов получена совместно с соавторами, указанными в списке публикаций по теме диссертации.

Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами.

Практическая значимость.

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

2. Полученные НП оксидов металлов открывают возможность проводить исследования по их применению в новейших научных разработках в электронной промышленности, оптоэлектронике, медицине и других отраслях промышленности.

3. Проведенные исследования показали возможность синтеза НП с экстремально высокой удельной поверхностью при испарении ИЭП.

Апробация работы.

Материалы работы докладывались на научных семинарах в Институте электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург; Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск; а также на международных и национальных конференциях и симпозиумах: на объединенном симпозиуме по нанокompозитам и нанопорным материалам (6-th Joint Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials), 23 – 25 февраля 2005г., г. Джеджу (Jeju), на конференции "Физико-технические проблемы получения и

использования пучков заряженных частиц, нейтронов, плазмы и электромагнитного излучения", в г. Томске, 26-27 ноября 2007г., на II международном конгрессе по радиационной физике, сильноточной электронике и модификации материалов, в г. Томске, 10-15 сентября 2006г., на 9 международной конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками (9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (9th СММ)) в г. Томске, 21-26 сентября 2008г., Всероссийской конференции «ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2008», 21-24 октября 2008г. г. Екатеринбург, на третьей Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2009, 20-24 апреля 2009г., Екатеринбург), на 9 международном симпозиуме по плазмохимии, в Германии (19th International Symposium on Plasma Chemistry Bochum, Germany, July 26th - 31st, 2009г.).

Публикации

На разработки по теме диссертации получен 1 патент РФ, материалы работы изложены в 15 публикациях.

Структура и объем работы.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, их научная новизна и практическая значимость, защищаемые положения.

Первая глава содержит обзор научной литературы, в котором рассмотрено современное состояние и перспективы использования электронного испарения для получения НП. На основе анализа литературных источников обоснованы цель и задачи настоящего исследования.

Показано, что существует насущная необходимость развития и создания новых методов получения НП оксидов металлов, которые могут быть использованы в качестве допантов при изготовлении нанокерамики на основе тугоплавких оксидов, люминесцентных НП, ферромагнитных наноматериалов в устройствах спинтроники, биомедицинских приложениях.

Проведен анализ существующих методов получения НП.

Актуальным направлением использования НЧ является технология керамического синтеза из НП [6]. Главным требованием, предъявляемым к НП для высокоплотных керамик, является слабая агломерация НЧ.

С другой стороны, в целом ряде современных научных направлений, требование слабой агломерации НП не является обязательным. Например, в отдельных направлениях микроэлектроники (оптоэлектроника, спинтроника) к используемым НП предъявляются противоположные требования. В оптоэлектронике при создании люминофоров необходимо получать частицы с высоким содержанием допантов (центров активации свечения) по сравнению с равновесным состоянием [7], в устройствах энергонезависимой памяти применяются НЧ в аморфном состоянии [8], в элементах спинтроники необходимо использовать ферромагнитные материалы с высокой удельной намагниченностью, которая во многом зависит от концентрации дефектов в НП [9], в катализе требование слабой агломерации НЧ вообще отступает на второй план. Основным требованием к материалу НП во всех случаях является требование высокой химической чистоты [10].

Среди известных методов получения НП этим требованиям лучше всего отвечают методы,

основанные на использовании процесса «испарение-конденсация» [5], при этом самыми перспективными способами испарения исходных материалов являются лазерное излучение, электрический взрыв проводников и электронные пучки. С помощью лазерного излучения и электрического взрыва проводников, как правило, получают слабо агломерированные порошки сферической формы, однако удельная поверхность НП меньше, чем при электронном испарении.

В методе электрического взрыва существенным ограничением является необходимость использования испаряемого материала в форме тонкой проволоочки, а при лазерном испарении КПД не превышает 10 %, а стоимость аппаратуры при сопоставимой мощности ~ 1кВт, существенно выше.

Этих недостатков лишен метод испарения твердой мишени с помощью электронного пучка, в частности, при работе в импульсном режиме.

Впервые возможности электронного испарения были продемонстрированы в [1], где для получения НП SiO_2 , CeO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 , ZrO_2 , U_3O_8 использовался непрерывный электронный пучок мощностью ~1 кВт. Порошки имели высокую удельную поверхность (48-800 м²/г) и малый средний размер частиц ≤ 20 нм. Скорость испарения оксидов (5-53 г/час) и энергозатраты (14-250 кВт/кг) зависели от термостойкости испаряемой керамики. На примере испарения MgO был оценен КПД для непрерывного пучка порядка 10 %. Основные потери энергии связаны с рассеянием электронов на атомах окружающего газа и в зоне испарения.

Использование импульсного режима испарения мишени электронным пучком позволяет снизить энергозатраты (повысить КПД) и оценить выход НП по сравнению с испарением в непрерывном режиме.

Кроме того, до сих пор не проводились исследования по изучению влияния условий синтеза и состава испаряемой мишени на характеристики НЧ.

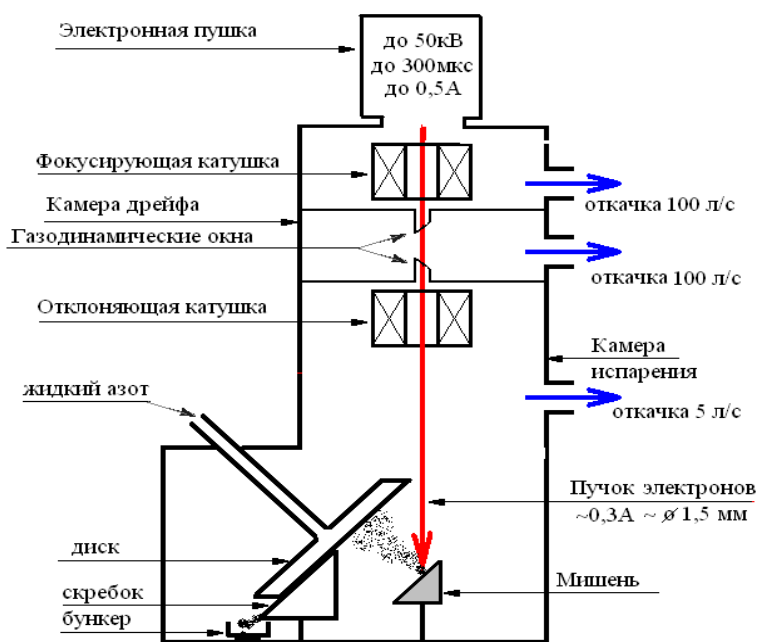
На основании вышеизложенного сформулированы задачи настоящего исследования.

Во второй главе описаны конструкции и средства измерения параметров электронно-лучевых установок НАНОБИМ-1 и НАНОБИМ-2, разработанных в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН.

При создании установок исходили из следующих основных требований:

- энергия импульса электронного источника должна быть не менее 4-5 Дж, чтобы обеспечить испарение практически любых материалов.
- источник электронов должен работать в форвакуумных условиях (давлениях 1,33-13,3 Па) в условиях сильного запыления электродов испаряемыми материалами.
- желательно использовать промышленный и недорогой источник электронов с энергией электронов до 50 кэВ.

Для чего, проведено обоснование выбора энергии электронов в диапазоне 40-50 кэВ с учетом глубины проникновения электронов в материал мишени, сделана оценка потерь энергии пучка электронов при прохождении слоя газа в зависимости от давления окружающего мишень газа и энергии электронов, выполнено обоснование выбора плазменного источника электронов, способного работать в импульсном режиме при форвакуумном давлении в присутствии агрессивных сред. Проведено сопоставление эффективности испарения импульсным электронным пучком с импульсным лазерным испарением, из которого следует, что при сравнимых по величине энергиях импульса электронного пучка и лазерного излучения, основным недостатком метода импульсного электронного испарения, является низкий КПД сбора НП. Указаны возможные пути увеличения эффективности сбора НЧ при электронном испарении.



На основе вышеизложенных подходов создана установка НАНОБИМ-1 с импульсной электронной пушкой с плазменным катодом (изготовлена ООО «ЭЛИОН», г. Томск) для получения НП с помощью ИЭП с конденсацией паров материала в газе низкого давления и осаждением на криогенный кристаллизатор. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-1 представлена на Рис 1.; характеристики установки приведены в таблице 1.

Рис.1. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-1.

Таблица 1. Технические характеристики установки НАНОБИМ-1.

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

При работе установки электронный пучок фокусируется в отверстие верхнего газодинамического окна (ГДО), проходит через нижнее ГДО и дополнительно фокусируется отклоняющейся катушкой с одновременным сканированием пучка по мишени. Сканирование пучка осуществляется непрерывно по принципу телевизионной развертки. Площадь развертки пучка оценивали по отпечатку пучка на коллекторе. Происходит испарение мишени и образующаяся паро-плазменная смесь охлаждается газом низкого давления в камере испарения, где происходит конденсация и образование НП. Порошок долетает до диска сбора, охлаждаемого жидким азотом, и осаждается на него. Сбор порошка осуществляется с вращающегося полого медного диска, охлаждаемого изнутри жидким азотом. Порошок снимается скребком и сыпается в бункер.

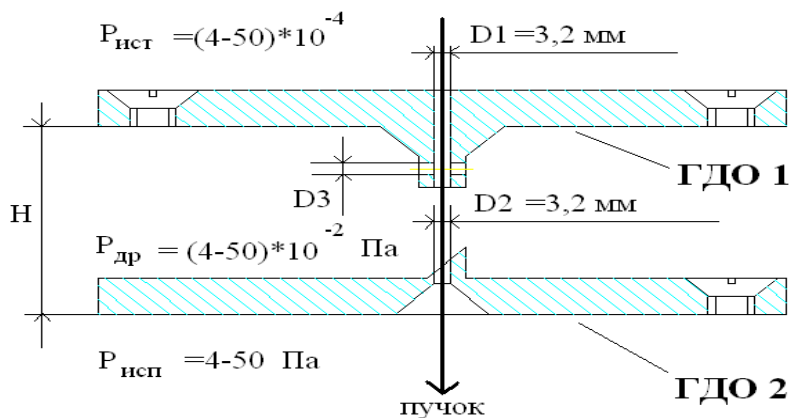


Рис.2. Конструкция газодинамических окон установки НАНОБИМ-1.

При вращении диска происходит снятие НП скребком и перемещение его в бункер.

Длительность импульса тока пучка задается длительностью импульса разряда в электронной пушке и регулируется в пределах 20-300 мкс, при токе разряда до 1,2А. Ускоряющее напряжение регулируется от 5 до 50 кВ. Максимальный ток пучка составляет 0,5 А.

Основные технические характеристики источника электронов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2. Технические характеристики импульсного источника электронов на установке НАНОБИМ-1

Предельный ток пучка, мА	500
Предельное ускоряющее напряжение, кВ	50
Расход рабочего газа (воздух), см ³ / атм *час	5-90
Расход рабочего газа (гелий), см ³ /атм *час	50 - 1000
Диаметр сфокусированного на мишени пучка на расстоянии 150 мм от среза фокусирующей линзы, около, мм	0,6
Угол отклонения пучка, град, не менее (без искажений)	15

Принцип действия электронного источника основан на эмиссии электронов из газоразрядной плазмы под действием электрического поля. Для нормальной работы источника требуется давление около 10^{-2} Па, а для быстрого охлаждения частиц давление в несколько десятков паскалей в камере испарения. Эти противоречивые требования обеспечиваются дифференциальной системой откачки воздуха из трех зон, разделенных двумя ГДО, где также расположены фокусирующие и отклоняющие катушки (Рис.1.).

Полный ток пучка электронов и ток пучка, попавший на мишень, измеряли трансформаторами тока (пояс Роговского), установленными в источнике ускоряющего напряжения и на подставке мишени. Омическим шунтом, установленном в соединении верхнего газодинамического окна с корпусом камеры дрейфа, измеряли долю тока, теряемого при проводке пучка через верхнее ГДО. Конструкция ГДО, использованная в данной работе, приведена на рис.2.

В соответствии с данными работы Орликова Л.Н. [17], нами были оптимизированы 4 основных параметра ГДО: расстояние между окнами (H), диаметр выводных отверстий (D1, D2), диаметр бокового отверстия в верхнем ГДО1 (D3) и срез острия нижнего ГДО2 (под углом 45 градусов). Потери тока пучка на ГДО установки НАНОБИМ-1 при этом не превышали 0,03 А (менее 10 % от тока пучка, подводимого к мишени).

Эксплуатация установки «НАНОБИМ-1» показала, что электронная пушка [18]

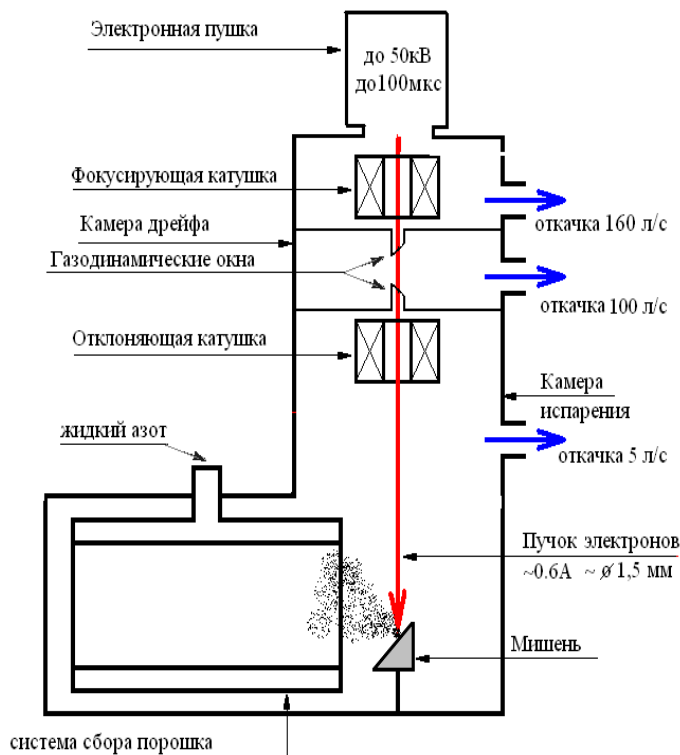


Рис.3. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-2.

проводке по фокусирующему тракту.

Основные технические характеристики установки «НАНОБИМ-2» приведены в таблице 3.

Таблица 3. Технические характеристики установки «НАНОБИМ- 2».

№	Характеристики	Значение
1	Потребляемая мощность, кВА, не более	5
2	Питающая сеть	380В (3ф), 50 Гц
3	Длительность импульсов мкс	50-100
4	Частота подачи импульсов, Гц	до 500
5	Ускоряющее напряжение, кВ	до 40
6	Ток пучка на мишени, А	0,6
7	Диаметр пучка на мишени, мм	1.5
8	Диапазон давлений в камере испарения, Па	10^{-1} - 10^5
9	Скорость натекания газа в камеру испарения, л/час	до 63
10	Вес установки, кг, не более	700
11	Площадь размещения установки, м*м	3*3

Технические характеристики модернизированного источника электронов приведены в таблице 4.

В третьей главе приводятся результаты исследований о влиянии условий синтеза НЧ, параметров электронного пучка и состава мишеней на характеристики НП ZnO и ZnO-Zn и производительность установки НАНОБИМ-2.

Мишени изготавливали прессованием и литьем из следующих материалов: микронный порошок ZnO(хч) (ГОСТ 10262-73), нанопорошок Zn-ZnO(нано) с удельной поверхностью около $10 \text{ м}^2/\text{г}$ (содержание цинка в НП Zn-ZnO(нано) до 18 масс.%), полученный методом

формирует недостаточную амплитуду тока, из-за чего приходилось набирать требуемую энергию за счет увеличения длительности импульса, что привело к модернизации конструкции установки НАНОБИМ-1, для которой в лаборатории пучков частиц ИЭФ УрО РАН (зав. лаб., д.т.н. Гаврилов Н.В) была создана новая электронная пушка с плазменным эмиттером, а также произведено изменение геометрии испарительной камеры, увеличена площадь кристаллизатора и введено вращение держателя мишени.

Модернизированная установка получила название НАНОБИМ-2. Принципиальная схема установки НАНОБИМ-2 представлена на Рис 3. Диаметр отверстий в обоих ГДО был увеличен до 3.2 мм для уменьшения потерь энергии электронным пучком при его

ЭВП [9]; нанопорошок ZnO(mix) –механическая смесь оксидов ZnO(хч) и Zn-ZnO(нано), литые металлические мишени из гранулированного Zn марки Ч (ГОСТ 6-09-5294-86); смесь микронных порошков ZnO(хч) и цинкового высокодисперсного порошка ПЦВД-0, ТУ 1721-002-12288779-2006. Результаты экспериментов приведены в Табл.5.

Таблица 4. Технические характеристики источника электронов установки НАНОБИМ-2

Предельный ток пучка, А	1,2
Предельное ускоряющее напряжение, кВ	40
Расход рабочего газа (воздух), см ³ *атм /ч	100
Диаметр сфокусированного пучка на расстоянии 30 см от ускоряющего электрода не более, мм	1
Длительность импульса разряда, мкс	100
Частота импульсов, Гц	500

Концентрация цинка в получаемом НП существенно зависит от материала испаряемой мишени и достигает величины порядка 40 масс. % (в 2 раза больше, чем исходной мишени) при испарении мишени из Zn-ZnO(нано) в вакууме (Табл.5, образец №22), что связано с большим различием парциальных давлений ZnO и Zn и снижением температуры испарения самой мишени из-за размерного эффекта.

При испарении микронного порошка ZnO(хч) в кислороде величина удельной поверхности не превышает $S_{уд}=29,17 \text{ м}^2/\text{г}$, величина сбора порошка с кристаллизатора $M_{сбор}$ около 1г/ч, а зависимость $S_{уд}$ от давления носит сильно нелинейный характер с выраженным максимумом в районе $P_{O_2} = 20\text{Па}$ (Табл. 5, № 6-14). Увеличение давления кислорода до 50 Па приводит к снижению, как $M_{сбор}$, так и $S_{уд}$, при этом цвет порошков, с увеличением давления кислорода, меняется с черно-серого до белого при 50 Па, что указывает на присутствие цинка в порошках, испаренных при меньшем давлении. По данным РФА при давлении в 50 Па (Табл. 5, №12) получается практически чистый оксид цинка, состоящий из агломерированных кристаллических наноструктур размером до 150 нм с фасеточной огранкой.

Существенное значение на $S_{уд}$ оказывает площадь развертки пучка по мишени. При ее увеличении с 1,5 до 4 см² (Табл. 5, № 12 и 11), в результате снижения средней плотности мощности электронного пучка, происходит существенный рост $S_{уд}$ с 17,88 до 24,45 м²/г. Этот же эффект подтверждают результаты по увеличению средней плотности мощности пучка (Табл. 5, № 10 и 11). При увеличении частоты работы установки с 50 до 100 Гц, удельная поверхность уменьшилась до 17 м²/г, но одновременно выросла производительность почти в 6 раз.

Для увеличения производительности, с расчетом использования известного каталитического механизма испарения ZnO в парах цинка, испарялись мишени из Zn-ZnO(нано) (содержание Zn в НП Zn-ZnO(нано) ~10 масс.%) при разном давлении аргона. Из полученных данных следует (Табл. 5 ,№1-6), что величина удельной поверхности достигла $S_{уд}=37\text{м}^2/\text{г}$, при росте $M_{сбор}$ до 2,5 г/ч, а зависимость $S_{уд}$ от давления имеет максимум в районе $P_{Ar} = 35\text{Па}$. Цвет порошков во всех опытах был черным, что указывает на большое содержание цинка в порошках.

Наибольшая производительность была получена при использовании мишеней из относительно дорогого порошка Zn-ZnO (нано), поэтому была исследована возможность снижения его содержания в составе мишеней, для чего провели испарение мишеней из механических смесей порошков Zn-ZnO(нано) и ZnO(хч) (Табл. 1, № 15-17) в атмосфере кислорода. Установлено, что производительность наработки НП увеличивается с увеличением содержания ZnO (нано) в мишени, а с увеличением давления кислорода снижается как производительность, так и $S_{уд}$ порошков.

Таблица 5. Результаты экспериментов по получению НП ZnO и Zn-ZnO из мишеней разного состава

№ п/п	№ Образца	Давление газа, Па	$S_{уд}, м^2/г$	Частота, Гц	Материал мишени	Род газа	Площадь развертки пучка, см ²	М сбора, г/ч
1		20	28,6	100	Zn-ZnO(нано)	Ar	1,5	2,4
2		35	35,1	100	Zn-ZnO(нано)	Ar	1,5	0,9
3		40	29,9	100	Zn-ZnO(нано)	Ar	1,5	0,6
4		20	36,9	50	Zn-ZnO(нано)	Ar	4	0,6
5**		30	38,5	100	ZnO хч	Ar	4	0,2
6	79 nnc	16	5,3	100	ZnO хч	O ₂	1,5	1,05
7	31 nnc	20	13,1	50	ZnO хч	O ₂	4	0,12
8	77 nnc	20	29,1	100	ZnO хч	O ₂	1,5	1,6
9	81 nnc	28	7,0	100	ZnO хч	O ₂	1,5	0,8
10	44 nnc	45	17,0	100	ZnO хч	O ₂	4	1,2
11	41 nnc	45	24,4	50	ZnO хч	O ₂	4	0,2
12	54 nnc	50	17,8	50	ZnO хч	O ₂	1,5	0,2
13	53 nnc	50	19,3	100	ZnO хч	O ₂	1,5	0,6
14*	78 nnc*	16-35	26,9	50-100	ZnO хч	O ₂	1,5	нет данных
15	80 nnc	20	17,4	100	ZnOmix (1:1)	O ₂	1,5	0,6
16		35	9,6	100	ZnOmix (7:3)	O ₂	1,5	0,4
17	70 nnc	20	23,3	100	ZnOmix (9:1)	O ₂	1,5	0,36
18	83 nnc	22	24,4	50	Zn	O ₂	1,5	1,95
19*	83 nnc*	22	70,7	50	Zn	O ₂	1,5	0,15
20	60 nnc	50	35,0	50	Zn	O ₂	1,5	0,51
21	92 nnc	3,8	35,7	50	Zn-ZnO(нано)	Вакуум	1,5	4,0
22	1 nnh	5	56,6	50	Zn-ZnO(нано)	Вакуум	4	2,4
23	34 nnc	45	40,0	50	ZnOхч	Воздух	4	0,2
24**	3 nnh**	20		50	ZnOхч	Воздух	4	-
25***	102	3,8	40,3	100	ZnOхч+1%Zn	Вакуум	3	0,96
26***	106	20	37,7	100	ZnOхч+1%Zn	Ar	3	0,45
27***	104	30	37,2	100	ZnOхч+1%Zn	Ar	3	0,3

* - образцы взяты с внешней стенки кристаллизатора,

** - неохлаждаемый азотом кристаллизатор,

*** - Расстояние от катушки до мишени 170 мм.

При испарении литых цинковых мишеней в кислороде установлено (Табл.5., № 18-20), что испарение металла идет очень эффективно – до 60 г/час. Главный недостаток при испарении мишени из чистого Zn –отсутствие возможности поворота мишени в сторону кристаллизатора (из-за образования жидкой ванны), что сильно влияет на производительность, также, существенное влияние на механизм испарения имеет термоизоляция мишени от подложки.

С целью уменьшения потерь пучка при рассеивании на атомах газа было проведено испарение мишеней в вакууме, при остаточном давлении воздуха 3,8-5 Па (Табл. 5, №21-22). Видно, что удельная поверхность увеличивается до $S_{уд}=35-56 м^2/г$ видимо из-за

возрастания скорости разлета паров, и одновременно увеличилась производительность $M_{\text{сбор}}=3,2$ и 4 г/ч, соответственно. Эксперимент подтвердил также, что средняя плотность мощности оказывает сильное влияние на $S_{\text{уд}}$ (Табл. 5, №10-11).

Было проверено влияние условий конденсации на состав получаемых порошков, испаренных в одинаковых условиях (Табл.5, №23 и 24). Порошок (№24), осажденный на неохлаждаемый медный кристаллизатор, имел черный цвет и прореагировал со стенкой кристаллизатора. В составе порошка по данным РФА обнаружена примесь меди в наноформе в большом количестве и присутствие цинка ($Zn-15$ масс.% (ОКР=10нм), $ZnO-4$ масс.% (ОКР>200 нм), $ZnO-70$ масс.% (ОКР=3 нм), $Cu-11$ масс.% (ОКР=32)). Эти данные подтверждают результаты работы американских ученых [11], которые первыми показали, что медь внедряется в регулярную кристаллическую структуру оксида цинка, не нарушая ее. Ранее считали, что количество меди, проникающее в наноструктуры, является незначительным. Медь внедряется в нанопровода ZnO в процессе их изготовления (нанопровода толщиной 50-150 нм и длиной до 40 мкм формируются на медной подложке в процессе химического осаждения из газовой фазы, а содержание меди в по длине нанопровода составляет 5-15 ат.%). Наши данные получены практически одновременно с данными работы [11] и подтверждают возможность допирования медью различных наноструктур оксида цинка, а медь, как известно, существенно влияет на оптические, электрические и прочие свойства наноструктур на основе ZnO .

На основе полученных данных было принято решение об изготовлении мишеней из смеси порошка $ZnO(xч)$ и порошка цинка марки ПЦВД. Эксперименты с мишенями с большим содержанием цинка (20 и 5%) приводили к образованию трудно удаляемого покрытия на кристаллизаторе. При содержании цинка на уровне 1 масс.% получены хорошие результаты (Табл.1, №25-27), однако испарение в атмосфере аргона приводит к уменьшению, как выхода порошка, так и удельной поверхности. Дополнительно проведены эксперименты по возможности увеличения доли собираемого порошка на кристаллизаторе к испаренной массе мишени: $ЭСП = M_{\text{сбор}}/M_{\text{исп}} \cdot 100\%$, за счет изменения расстояния от среза отклоняющей катушки до мишени в пределах от 80 до 170 мм (Таблица 6.). Из данных Таблицы 6. следует, что с увеличением расстояния от среза отклоняющей катушки до мишени, масса испаряемого материала уменьшается, а эффективность его сбора заметно увеличивается.

Таблица 6. Результаты испарения мишеней из ZnO в аргоне

№	P_{Ar} , Па	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$M_{\text{исп}}$, г/ч	$M_{\text{сбор}}$, г/ч	Расстояние от катушки до мишени, мм	Угол поворота мишени, град	Площадь пучка на мишени, см ²	ЭСП, %	Вращение мишени, об/мин
1	20	28,6	13,8	2,4	80	45	1,5	17,4	Есть
4	20	36,9	3,2	0,6	80	45	4	18,8	Есть
5	20	38,3	3,0	1,1	170	45	1,5	36,7	Нет
6	20	37,7	1,2	0,3	170	45	3	25,0	Нет
7	30	37,2	0,6	0,3	170	45	3	50,0	Нет

Выполненные эксперименты позволили определить основные факторы, влияющие на производительность установки и характеристики НП на основе ZnO :

- используемым способом можно получать агломерированные НП ZnO с $S_{\text{уд}}$ до $40\text{ м}^2/\text{г}$ при производительности до 5 г/ч, в том числе ограненные не агломерированные наноструктуры с размером 20-100нм;
- состав мишени существенно влияет на выход и свойства НП, особенно примесь цинка, даже в небольших количествах;

- существенное значение имеет не только энергия электронного пучка в импульсе, но и распределение этой энергии по поверхности мишени во времени, т.е. средняя плотность мощности, уменьшение которой приводит к росту $S_{уд}$, но при этом падает производительность; состав и давление окружающей атмосферы влияют на химический состав и удельную поверхность получаемых НП; увеличение давления кислорода приводит к уменьшению удельной поверхности, но позволяет получать чистый ZnO; при увеличении расстояния от отклоняющей катушки до мишени, масса испаряемого материала уменьшается, но эффективность сбора порошка заметно увеличивается.

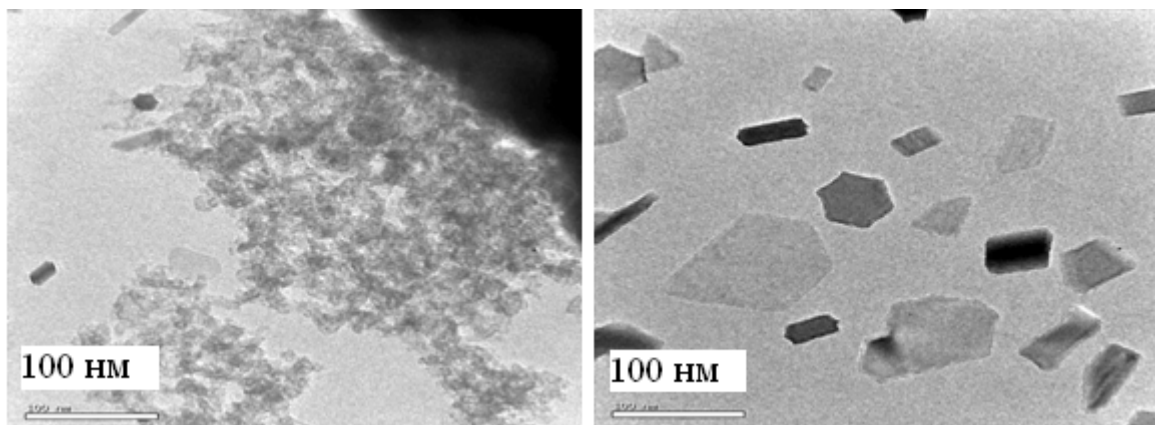


Рис.6 Вид наночастиц ZnO и ZnO-Zn, полученных испарением ИЭП в вакууме.

В четвертой главе приведены результаты исследования основных характеристик НП сложных оксидов YSZ, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, $Al_2O_3-Cu(Al)$, магнитных свойств оксидов ZnO, ZnO-Zn, YSZ и $Al_2O_3-Cu(Al)$.

Мишень изготавливали из микронного порошка YSZ-однофазного твердого раствора Y_2O_3 в кубической модификации ZrO_2 (содержание $Y_2O_3 \approx 10$ мол.% (по данным РФА из периода кристаллической решетки)). Период решетки $a=5,143 \text{ \AA}$, размер ОКР > 200 нм.

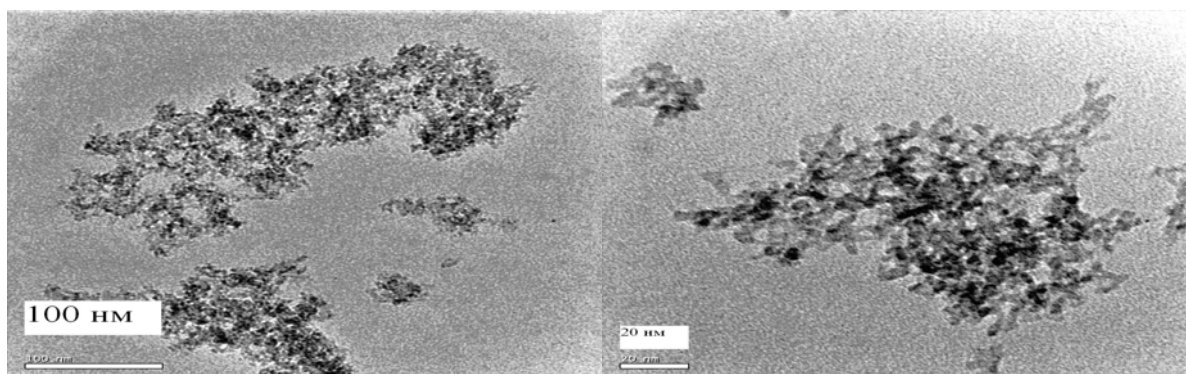


Рис. 7.а) ПЭМ – изображение НП YSZ (≈ 11 моль.% Y_2O_3); б) ПЭМ – изображение НП $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$

Испаренный НП YSZ оказался двухфазным. Первая фаза – твердый раствор Y_2O_3 в кубической модификации ZrO_2 . Период решетки $a = 5,148 \text{ \AA}$, размер ОКР = 130 нм. Концентрация $Y_2O_3 \approx 11$ моль % (оценено по установленной ранее концентрационной зависимости периода). Увеличение концентрации Y_2O_3 показывает, что эта фаза не осколки мишени, а продукт синтеза. Вторая фаза (≈ 93 масс.%) – рентгено-аморфная и имеет ближний порядок характерный для моноклинной формы ZrO_2 . Средний размер ОКР = 1 ÷ 2 нм. Исследования по синтезу НП ZrO_2 лазерным испарением [12] показывают, что с уменьшением размеров частиц стабилизируются наиболее метастабильные при комнатной температуре фазы- тетрагональная и кубическая. В данном эксперименте,

самая мелкодисперсная фаза – моноклинная, то есть наиболее устойчивая. Это было бы так, если бы синтезировался чистый ZrO_2 . В нашем случае синтезировался стабилизированный иттрием ZrO_2 . Стабильной для него фазой является кубическая модификация. Самой же метастабильной будет моноклинная – естественно она и формируется в самых мелких частицах.

НП YSZ имеет высокую УП и представляет собой агрегаты размером от 5 до 600 нм, причем агрегаты состоят из частиц, имеющих достаточно узкое распределение по размерам в районе нескольких нм (рис.7а). УП получаемых НП YSZ достигает $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

При испарении механической смеси двух оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 также получен двухфазный НП (рис.7б), для которого наиболее близкой оказалась модель двух фаз – обе фазы являются твердыми растворами Gd_2O_3 в кубической решетке CeO_2 :

мелкокристаллическая фаза: средний размер ОКР $\approx 3,5 \text{ нм}$, период кристаллической решётки $a = (5,43 \pm 0,01) \text{ \AA}$, содержание $\approx 97 \text{ масс.}\%$.

« крупнокристаллическая» фаза: средний размер ОКР $\approx 40 \text{ нм}$., период кристаллической решётки $a = (5,420 \pm 0,003) \text{ \AA}$, содержание $\approx 3 \text{ масс.}\%$.

Нами исследована возможность получения с помощью ИЭП в вакууме НП на основе Al_2O_3 , допированных алюминием и медью, и изучены их основные характеристики [16]. Мишени изготавливали из порошков: А-ІАМ (α - Al_2O_3) производства фирмы Inframat Advanced Materials (США)) с УП ($S_{\text{ВЕТ}}$)= $8,8 \text{ м}^2/\text{г}$ и НП алюминия и меди, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП)[13], которые использовались в качестве допантов..

РФА установлено (Таблица 7), что все НП содержат по три кристаллических фазы: α - Al_2O_3 (корунд), γ - Al_2O_3 (кубическая) и θ - Al_2O_3 (моноклинная) фазы. В НП, допированных Cu, обнаружена кристаллическая закись меди. Во всех НП присутствует также и аморфная компонента. По результатам микроскопического анализа (дифракция электронов) аморфная компонента и кристаллические фазы распределены в НП Al_2O_3 -1,7 масс.% Cu приблизительно поровну.

Таблица 7. Относительное содержание кристаллических фаз и средние значения областей когерентного рассеяния (ОКР)

Образец	α - Al_2O_3 (корунд)		γ - Al_2O_3 (кубическая)		θ - Al_2O_3 (моноклинная)		Cu_2O
	Содержание, масс.%	ОКР, нм	Содержание, масс.%	ОКР, нм	Содержание, масс.%	ОКР, нм	
Al_2O_3	65(3)	78(2)	24(3)	21(2)	11(3)	≈ 30	
Al_2O_3 -Al	64(3)	68(2)	25(3)	26(2)	11(3)	≈ 40	
Al_2O_3 -1,72 масс.%Cu	28(3)	75(3)	45(3)	32(2)	27(3)	≈ 20	----
Al_2O_3 -11,19 масс.%Cu	60	45	23	28	15	≈ 25	2
Al_2O_3 -17,22 масс.%Cu	55	43	26	28	16	≈ 25	3

Наличие концентрационной зависимости величины периодов кристаллических решеток от содержания меди показывает, что в НП образуются твёрдые растворы замещения (ионные радиусы алюминия $Al^{3+} = 0,59 \text{ \AA}$, $Cu^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$). При этом наиболее сильные изменения

наблюдается для низкотемпературной метастабильной гамма фазы. Отметим, что образование α и θ -фаз в НП Al_2O_3 не происходит при использовании лазерного испарения и ЭВП [13,14].

Установлено, что концентрация меди в НП существенно больше, чем в исходных мишенях, что связано с большим различием парциальных давлений меди и корунда и наблюдается практически линейная зависимость для концентрации меди в НП от ее содержания в мишени (рис.8). Элементный состав мишеней и НП $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{Cu})$ устанавливали эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой.

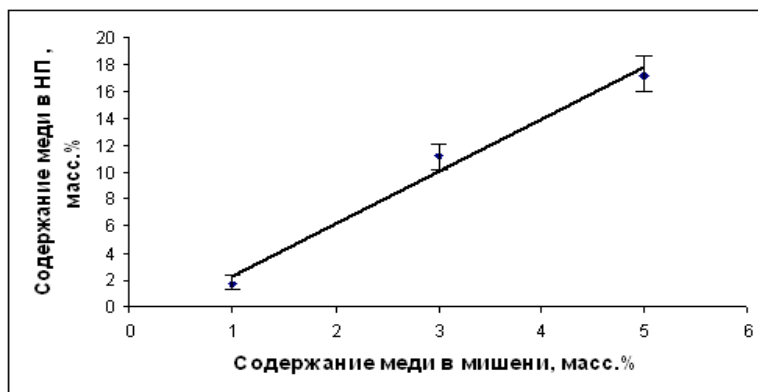


Рис.8. Зависимость содержания меди в НП $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ от содержания меди в мишени, масс.%

С увеличением концентрации меди в НП $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ величина удельной поверхности НП уменьшается (Табл.8).

Таблица 8. Удельная поверхность НП на основе Al_2O_3

Состав НП	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1,7 \%Cu}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-11,2 \%Cu}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-17,2Cu}$
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	269,69	197,80	338,25	80,71	68,71

Общее в морфологии образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{Cu})$: 1) крупные бесформенные и сферические частицы размером до 10 микрон, вероятнее всего это осколки мишени; 2) бесформенные аморфные частицы размером от 40 нм до 1 мкм, у которых картина электронной дифракции выделенной области представляет собой характерное гало; 3) цепочки частиц размером 50-70 нм (рис.9а) и каждая из них представляет собой агломераты из частиц размером около 5 нм (рис.9б); 4) кристаллиты, покрытые аморфным слоем толщиной от 2 до 10 нм.

Нами обнаружено, что почти все НП, полученные с помощью ИЭП, проявляют заметные магнитные свойства (НП притягиваются к магниту SmCo).

Обнаружение и исследование ферромагнетизма при комнатной температуре в полупроводниках и оксидах (разбавленных магнитных полупроводниках и оксидах), допированных магнитными и не магнитными примесями, а также исследование собственного ферромагнетизма полупроводниковых и оксидных структур, активно проводятся в последние годы с целью их применения в устройствах спинтроники [7,9].

Было проведено предварительное исследование магнитных свойств НП на основе ZnO , Al_2O_3 и YSZ с помощью весов Фарадея. Измерение магнитных свойств НП выполнил сотрудник ИФМ УрО РАН, к.ф.м.н. Уймин М.А. Исследование магнитных свойств НП показало: в НП ZnO удельная намагниченность при комнатной температуре достигает (2-2,3) $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$; в НП Zn-ZnO установлено наличие слабого ферромагнетизма порядка (0,017-0,025) $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$; в НП YSZ удельная намагниченность при комнатной температуре составляет 0,067 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$.

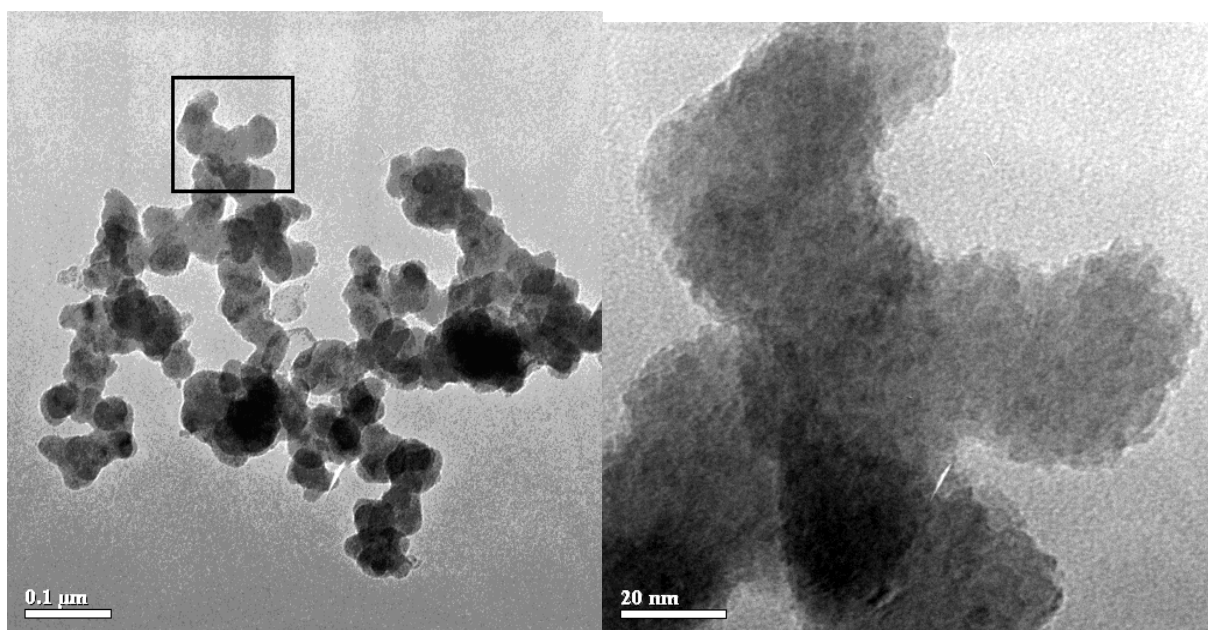


Рис.9. а)-цепочки аморфных частиц (НП Al_2O_3 -1,7 масс.%Cu) б)-увеличенное изображение выделенного фрагмента на рис.9а-агломераты частиц размером около 5 нм с очень узким распределением частиц по размеру.

Намагниченность НП Al_2O_3 -1,7 %Cu составила около $0,02 \text{ Гс см}^3/\text{г}$, что существенно больше, чем ферромагнитный сигнал от мишени ($0,001 \text{ Гс см}^3/\text{г}$), обусловленный, скорее всего, примесями. В целом величина намагниченности порошков Al_2O_3 -Cu на порядок выше намагниченности НЧ Al_2O_3 [15], полученных термическим нагревом гидроксида алюминия. Вероятнее всего это связано с наличием магнитных ионов Cu^{2+} , а также с большей дефектностью НП, образующихся в результате испарения ИЭП. При использовании химического метода [15] дефектность структуры существенно ниже. При увеличении концентрации Cu в составе НП удельная намагниченность возрастает. Ферромагнетизм при комнатной температуре в НП YSZ установлен впервые и наши данные подтверждают теоретические исследования [16] о возможности ферромагнетизма при комнатной температуре в моноклинной фазе ZrO_2 . Методами лазерного и электронного испарения получают НЧ в существенно большем неравновесном состоянии и с большей дефектностью структуры, по сравнению с методами «мокрой» химии, и полученные нами данные позволяют утверждать, что за ферромагнетизм веществ в наноразмерном состоянии в первую очередь отвечают дефекты кристаллической структуры.

В заключении формулируются основные результаты работы:

1. Разработан способ получения нанопорошков оксидов металлов с помощью импульсного электронного пучка, с конденсацией паров материала в газе низкого давления и осаждением нанопорошков на криогенный кристаллизатор и создана лабораторная установка. Указаны основные достоинства и недостатки метода импульсного электронного испарения и перспективы его развития.
2. Впервые с помощью импульсного электронного пучка, получены нанопорошки тугоплавких оксидов (YSZ, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, Al_2O_3) и полупроводниковых оксидов ZnO и Zn-ZnO с экстремально высокой удельной поверхностью в диапазоне от 70 до $338 \text{ м}^2/\text{г}$ и производительностью до 5 г/час для оксида цинка. Приведена оптимальная плотность мощности импульсного электронного пучка на поверхности мишени, при которой

получаются порошки с максимальной удельной поверхностью, которая составляет: для ZnO ($S_{уд} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$) - 1,8 МВт/см², для YSZ ($S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($S_{уд} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$) - 2,3 МВт/см², для Al_2O_3 ($S_{уд} = 338 \text{ м}^2/\text{г}$) - 1,5 МВт/см².

3. Впервые с помощью импульсного пучка электронов получена рентгено-аморфная фаза с ближним порядком, характерным для моноклинной формы ZrO_2 со средним размером областей когерентного рассеяния равным 1-2 нм.

4. Установлено образование θ -фазы Al_2O_3 в недопированных и допированных медью и алюминием нанопорошках на основе Al_2O_3 .

5. Обнаружено существенное увеличение содержания меди в нанопорошках Al_2O_3 -Cu относительно ее содержания в испаряемой мишени.

6. Установлен ферромагнетизм при комнатной температуре в нанопорошках ZnO, Zn-ZnO, Al_2O_3 -Cu и YSZ.

7. Показано, что при испарении литых металлических мишеней (на примере испарения Zn) в кислороде возможно получение нанопорошков ZnO с производительностью до 60 г/ч.

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

9. На примере получения нанопорошков ZnO показано влияние гранулометрического (микронный или наноразмерный порошок) и химического состава мишеней на производительность и химический состав нанопорошков, образующихся при испарении импульсным электронным пучком. Скорость испарения мишеней из наноразмерных порошков существенно выше, чем из микронных.

10. Установлено существенное влияние каталитического механизма испарения ZnO в парах Zn на скорость испарения, как при допировании мишеней из ZnO микронным порошком Zn, так и при испарении мишеней из наноразмерного порошка Zn-ZnO.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ.

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

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

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

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

5) Il'ves V.G., Sokovnin S.Yu., Kotov Yu.A.. Characteristics of ZnO and ZnS Nanopowders Production by a Pulsed Electron Beam Evaporation. Электротехника и Электроника.- 2009. – Т. 44. № 5-6. Р. 30-33.

6) Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Rhee С. К. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации. //Патент РФ № 2353573. Класс В82 В3/00. Опубликовано 27.04.2009. Бюл. № 12.

- 7) Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. Получение нанопорошков ZnS-Al(Cu) и их люминесцентные характеристики. //Межвузовский сборник научных трудов «Проблемы спектроскопии и спектрометрии». Екатеринбург: УГТУ. – 2010. В.26.-230-236.
- 8) Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnS, полученных с помощью импульсного электронного пучка. //Межвузовский сборник научных трудов «Проблемы спектроскопии и спектрометрии». Екатеринбург: УГТУ. – 2010 – В. 26.-с.237-242.
- 9) Базарный В.В., Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. Исследование биологического действия нанопорошков ZnO, полученных испарением импульсным пучком электронов. //Тезисы Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам: НАНО-2009. Екатеринбург. – 2009. – С. 872-873
- 10) Ильвес В.Г., Каменецких А.С., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю. Модернизация установки для получения нанопорошков оксидов металлов с использованием импульсного электронного пучка. //Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008. Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: УрО РАН. - 2008. - ISBN 5–7691–1998–5. С.158.
- 11) Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Тимошенкова О.Р. Получение нанопорошков ZnO и Zn-ZnO методом испарения импульсным электронным пучком с конденсацией в газе низкого давления. //Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008. Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: УрО РАН. - 2008. - ISBN 5–7691–1998–5. С.157.
- 12) Il'ves V.G., Kamenetskikh A.S., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. and Medvedev A.I. Modernization of the Installation for Production of Nanopowders of Metal Oxides using pulsed electron beam /in 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. - 2008. P. 734. ISBN 978-5-94458-090-0. Pp. 680-683.
- 13) Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. // Production of nanopowders of ZnO and Zn-ZnO using evaporation by a pulsed electron beam and condensation in a low-pressure gas / in 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. 734pp. ISBN 978-5-94458-090-0, pp. 645-648.
- 14) Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. Modernization of the Installation for Production of Nanopowders of Metal Oxides using pulsed electron beam // in 15th International Symposium on High-Current Electronics: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. - 2008. - 545 p. ISBN 978-5-94458-089-4. P. 512-514.
- 15) Il'ves V.G., Kamenetskikh A.S., Kotov Yu.A., Medvedev A.I., Sokovnin S.Yu. Production of nanopowders of ZnO and Zn-ZnO using evaporation by a pulsed electron beam and condensation in a low-pressure gas.// in 15th International Symposium on High-Current Electronics: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. - 2008. - 545p. ISBN 978-5-94458-089-4. P. 312-314.
- 16) Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Spirina A.V., Uimin M.A. Production of Al₂O₃-Al(Cu) nanopowders by pulsed electron beam evaporation and their basic characteristics // in 10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. - 2010. P. 783. ISBN 978-5-94458-112-9. P. 700-704.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. Ramsay J.D.F., Avery R.G. Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation. //J. Mater.Sci. - 1974. - Part 1. V.9. - P.1689-169. - Part 2. V.9. - P. 1689-1695.
2. Gunther B., Kumppmann.A.Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation/ //J. Nanostructured Materials. - 1992. - V.1. - P. 27-30.
3. Estman J.A., Tompson L.J., Marshall D.J. Synthesis of nanophase material by electron beam evaporation. //J. Nanostructured Materials. – 1993. – V..2 - P. 377-382.
4. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении. //Доклады Академии Наук.- 2006. - Т. 409. - № 3. - С. 320-323.
5. Платонов В.В. Исследование процессов получения наночастиц при помощи излучения импульсно-периодического CO₂ лазера. //Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Екатеринбург.- 2008. - С.113.
6. Иванов В.В., Кайгародов А.С., Хрустов В.Р. и др. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнито-импульсного прессования композитных нанопорошков. //Российские нанотехнологии.- 2006.- Т.1. - № 1-2.- С.201-207.
7. Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. //J.Appl. Phys.- 2005.- V. 98. 041301. - P. 1-103.
8. Кокшаров Ю.А., Юрков Г.Ю., Баранов Д.А.и др. Спектры электронного магнитного резонанса в аморфных наночастицах Fe_{1-x}Mn_x. //Физика твердого тела.- 2006.- Т. 48. - Вып.5.- С.693-700.
9. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. //Успехи химии.- 2005. - Т.74. - № 6.- С.539-574.
10. Мохов С.Н.Синтез и люминесцентные свойства гетерофазной системы на основе сульфидов цинка и меди. //Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Ставропольский государственный университет.- 2005 - С.142.
11. Eustis S., Meier D.C., Beversluis M.R. et al. Analysis of copper incorporation into zinc oxide nanowires. ACS Nano Articles ASAP, published online Jan. – 2008. V.12.
12. Kotov Yu.A., Osipov V.V., Ivanov M.G. et al. Properties of YSZ and CeGdO nanopowders prepared by target evaporation with a pulse-repetitive CO₂-laser. //Rev.Adv.Mater.Sci.-2003.- V.5.- P.171-177.
13. Котов Ю.А.Электрический взрыв проволоки - метод получения слабоагрегированных нанопорошков.// Российские нанотехнологии.- 2009. - Т.4. - № 1-2.- С.30-39.
14. Yatsui K. , Yukawa T. , Grigoriu C. et al. Synthesis of ultrafine γ -Al₂O₃ powders by pulsed laser ablation. //J. of Nanoparticles Research.- 2000.- V. 2.- P.75-83.
15. Sandaresan A Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles./Sandaresan A, Rao C.N.R. //Nano Today .- 2009.- № 4.- P.96-106.
16. Archer T., Pemmaraju C. D., Sanvito S. Magnetic properties of ZrO₂-diluted magnetic semiconductors. //Journal of Magnetism and Magnetic Materials.- 2007.- V. 316.- P.188–190.
17. Орликов Л.Н., Орликов Н.Л. Геометрическое и параметрическое управление газовым потоком в газодинамическом окне. //ПТЭ.- 2002.- № 6.- С.60-66.
18. Gushenets V.I., Oks E.M., Yushkov G.Yu, Rempe N.G. Current Status of the Plasma Emission Electronics: I. Basic Physical. //Processes.Laser and Particle Beams.-2003.-.V.21. - № 2.- P.123-138.