

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 3**

**ТВЕРЬ 2011**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,  
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

*В.А. Тихомиров*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. –  
284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной  
университет, 2011

УДК 621.3 621.7

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $Al_2O_3$ - $Al(Cu)$ , ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ИСПАРЕНИЕМ

С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес  
Институт электрофизики УрО РАН  
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106  
sokovnin@iep.uran.ru

**Аннотация:** С помощью испарения импульсным электронным пучком в газе низкого давления и конденсации на холодный кристаллизатор получены нанопорошки оксида алюминия и  $Al_2O_3-Al(Cu)$ . Удельная поверхность порошков достигает  $338 \text{ м}^2/\text{г}$ . Рентгенофазовым анализом установлено образование в порошках  $\alpha, \gamma, \theta$  фаз оксида алюминия, а также аморфной компоненты. Изучены фазовые превращения в порошках до температуры  $1400^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** оксид алюминия, нанопорошки, электронный пучок, фазовые превращения.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения с помощью испарения импульсным электронным пучком в вакууме [1] нанопорошков (НП) на основе  $Al_2O_3$ , легированных алюминием и медью и изучение их основных характеристик. Эти НП могут быть использованы для изготовления материалов оптоэлектронных приборов, в качестве ферромагнитного материала в устройствах спинтроники, в детекторах ионизирующих излучений.

НП получали при следующих параметрах установки Нанобим-2: ускоряющее напряжение – 40 кВ, ток пучка – 0,4 А, длительность импульса – 100 мкс, частота импульсов – 50-200 Гц, развертка пучка по поверхности мишени –  $2 \text{ см}^2$ , время испарения – 30 мин, остаточное давление в испарительной камере – 4 Па.

Мишени в форме круглых дисков изготавливали из порошков: А-1АМ ( $\alpha-Al_2O_3$ ) (США) с удельной поверхностью  $S_{\text{ВЕТ}} = 8,8 \text{ м}^2/\text{г}$  и НП алюминия и меди, полученных методом электрического взрыва проволоки. Легирующие компоненты (1-5 масс.%) и порошок оксида алюминия механически перемешивали и из смесей прессовали круглые мишени диаметром 60 мм и высотой 10-15 мм. Осаждение НП производили на неохлаждаемые стеклянные подложки. По результатам микроскопического (ПЭМ – микроскоп JEM-2100 высокого разрешения), рентгено-фазового (РФА – дифрактометр X'PERT PRO) и химического (индуктивно связанная плазма (ICP), спектрометр iCAP 6300 Duo) анализов определены основные параметры НП.  $S_{\text{ВЕТ}}$  НП оценена методом ВЕТ на установке TriStar 3000 V. Термический анализ НП методами дифференциально-сканирующей

калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) проводили на установке NETZSCH STA-409.

Анализы показали, что с увеличением концентрации меди в НП  $Al_2O_3 - Cu$  размер  $S_{BET}$  уменьшается (см. Таблицу 1). Наибольшая величина поверхности получена для слабо слаболегированного НП состава  $Al_2O_3 - 1,7$  масс. %  $Cu$ .

Таблица 1. Удельная поверхность НП  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3 - Al(Cu)$

Состав НП	$Al_2O_3$	$Al_2O_3 - Al$	$Al_2O_3$ -1,7 % $Cu$	$Al_2O_3$ -11,2 % $Cu$	$Al_2O_3$ -7,2 % $Cu$
$S_{BET}, m^2/g$	269,69	197,80	338,25	80,71	68,71

Результаты ICP (см. Таблицу 2) показали, что концентрация меди в НП оказалась выше, чем в 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.

Таблица 2. Состав мишеней и элементный состав НП  $Al_2O_3 - Al(Cu)$  установленный методом ICP

Состав мишени	Определяемый элемент в НП ИЭП (масс.%)				
	$Cu$	$Fe \times 100$	$Cr \times 100$	$N \times 100$	$Si$
$Al_2O_3$ чистый	<0,02	6,07±1	0,30±0,01	<0,1	0,3857±0,1
$Al_2O_3$ + 1 масс.% $Al$	0,0086±0,0008	3,87±0,4	0,05±0,01	0,05±0,01	0,46±0,1
$Al_2O_3$ + 1 масс.% $Cu$	1,72±0,3	13,35±3	0,18±0,03	<0,01	0,5080±0,1
$Al_2O_3$ + 3 масс.% $Cu$	11,19±1,1	5,09±0,5	0,09±0,01	0,09±0,01	0,10±0,03
$Al_2O_3$ + 5 масс.% $Cu$	17,22±1,7	6,28±0,6	0,15±0,02	0,08±0,01	0,31±0,03

РФА установлено, что все НП содержат по три кристаллические фазы:  $\alpha - Al_2O_3$  (корунд),  $\gamma - Al_2O_3$  (кубическая) и  $\theta - Al_2O_3$  (моноклинная) фазы (см. Таблицу 3). В НП, легированных  $Cu$  (11,19 и 17,22 масс.%  $Cu$ ), обнаружена кристаллическая закись меди. Граница растворимости  $Cu$  в решетке  $Al_2O_3$  не превышает 11,19 масс.%  $Cu$ . Во всех НП также присутствует аморфная компонента. По данным электронографии ПЭМ, аморфная компонента и кристаллические фазы распределены в НП  $Al_2O_3 - 1,7$  масс.%  $Cu$  приблизительно поровну.

Наличие концентрационной зависимости периодов кристаллических решёток выявленных фаз от содержания меди в НП показывает, что в НП

образуются твёрдые растворы замещения (ионные радиусы алюминия  $Al^{3+} = 0,59 \text{ \AA}$ ,  $Cu^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$ ) (см. Таблицу 2). Наиболее сильные изменения наблюдается для низкотемпературной метастабильной гамма фазы оксида алюминия. По абсолютной величине периоды решётки гамма фазы значительно меньше их известных значений (см. Таблицу 4), наименьшие соответствуют не легированному или легированному алюминием порошку. Это можно объяснить наличием в НП большого количества кислородных вакансий, так как синтез проходил в условиях вакуума.

Таблица 3. Относительное содержание (ОС) кристаллических фаз и средние значения областей когерентного рассеяния (ОКР). В скобках указаны погрешности определения содержания фаз и ОКР в последнем знаке

Образец	$\alpha - Al_2O_3$ (корунд)		$\gamma - Al_2O_3$ (кубическая)		$\theta - Al_2O_3$ (моноклинная)		$Cu_2O$
	ОС, масс.%	ОКР, нм	ОС, масс.%	ОКР, нм	ОС, 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	-
$Al_2O_3 - 1,72Cu$	28 (3)	75 (3)	45(3)	32 (2)	27 (3)	≈20	-
$Al_2O_3 - 11,19Cu$	60	45	23	28	15	≈25	2
$Al_2O_3 - 17,22Cu$	55	43	26	28	16	≈25	3

Таблица 4. Периоды решеток фаз в НП  $Al_2O_3-Al(Cu)$ . В скобках указаны погрешности определения периодов решетки(градусов) в последнем знаке

Образец	$\alpha - Al_2O_3$		$\gamma - Al_2O_3$	$\theta - Al_2O_3$			
	a, Å	c, Å	a, Å	a, Å	b, Å	c, Å	в, град
$Al_2O_3$	4,761 (2)	13,003 (5)	7,918 (4)	11,83 (7)	2,92 (1)	5,63 (2)	103,9 (1)
$Al_2O_3 - Al$	4,759 (2)	12,993 (5)	7,905 (4)	11,84 (7)	2,91 (1)	5,61 (2)	103,8 (1)
$Al_2O_3 - 1,72Cu$	4,759 (2)	12,987 (5)	7,909 (4)	11,96 (7)	2,92 (1)	5,58 (2)	103,8 (1)
$Al_2O_3 - 11,19Cu$	4,770 (5)	12,997 (7)	7,914 (6)	11,87 (7)	2,91 (1)	5,62 (1)	103,8 (1)
$Al_2O_3 - 17,22Cu$	4,761 (5)	13,024 (7)	7,930 (4)	11,88 (7)	2,92 (1)	5,63 (1)	103,8 (1)
Литературные данные	4,7587	12,9929	7,939	11,813	2,906	5,625	104,1
PDF-2 (№ карточки)	00-046-1212		00-050- 0741	00-023-1009			

По данным ПЭМ НП  $Al_2O_3 - Al(Cu)$  содержат в своем составе крупные бесформенные и сферические частицы размером до 10 микрон,

(скорее всего это осколки мишени), бесформенные аморфные частицы размером от 40 нм до 1 мкм, у которых картина электронной дифракции выделенной области представляет собой характерное гало, цепочки частиц размером 50-70 нм (рис. 1а, левый) каждая из которых представляет собой агрегаты из частиц размером около 5 нм (рис. 1, правый, на вставке показано увеличенное изображение выделенного фрагмента на рис. 1, левый), кристаллиты, покрытые аморфным слоем толщиной от 2 до 10 нм.

Термограммы ДСК (нагрев-охлаждение) и ТГ нанопорошков  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3 - Al(Cu)$  приведены на рис. 2-4. Скорость нагревания и охлаждения образцов во всех опытах составляла  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

На кривой нагрева ДСК (рис. 2) видно, что при температуре  $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_3$ ) с поверхности НП начинается испарение адсорбированной воды, которое завершается окончательно при температуре выше  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Рекристаллизация аморфной компоненты НП начинается при температуре около  $410\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_1$ ), далее идет ряд неидентифицированных полиморфных превращений, которые завершаются мощным эндотермическим пиком при температуре около  $1070\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_2$ ).

Вероятнее всего этот пик связан с превращением  $\theta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу  $Al_2O_3$ , так как на кривой охлаждения ДСК НП  $Al_2O_3$  (здесь не приводится) никаких превращений не обнаружено, что свидетельствует об окончательном превращении исходного многофазного порошка в порошок, состоящий только из  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$ . Общая потеря массы НП при нагреве до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  составила 18,9%.

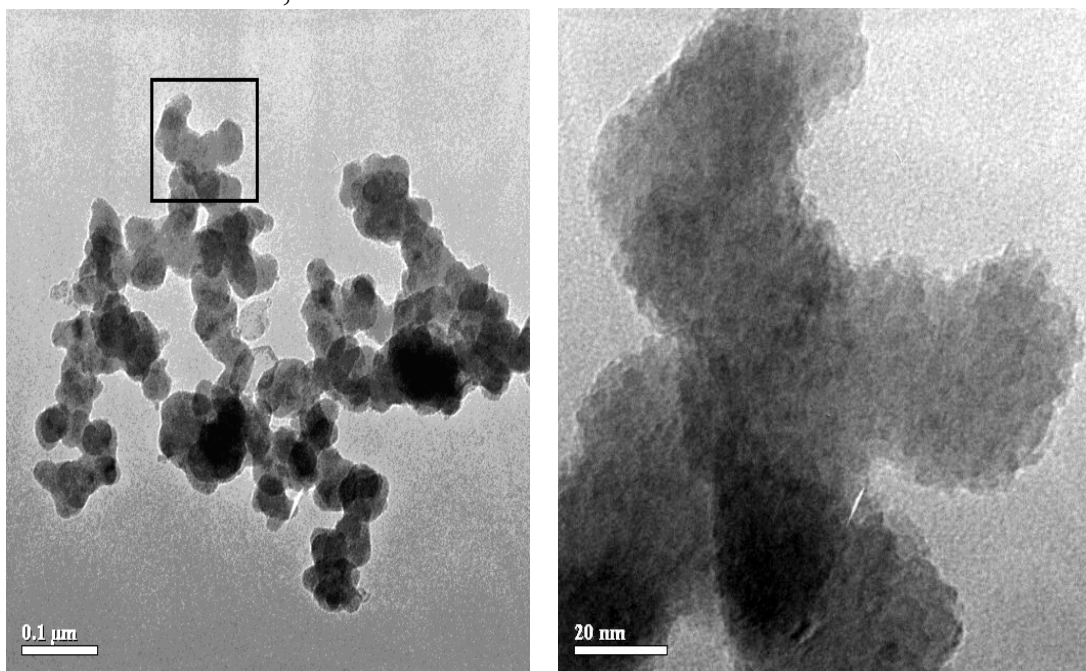


Рис. 1. Цепочки аморфных частиц (НП  $Al_2O_3 - 1,7\text{ масс.}\%Cu$ ) (слева), агрегаты частиц размером около 5 нм (НП  $Al_2O_3 - 1,7\text{ масс.}\%Cu$ ) (справа)

Из кривой ДСК (см. рис. 3) НП легированного  $Al$  видно, что испарение воды начинается при температуре около  $50\text{ }^{\circ}C$  ( $T_3$ ) и заканчивается при температуре около  $850\text{ }^{\circ}C$ , что подтверждается прекращением убыли массы образца на кривой ТГ ( $T_4$ ). Легирование  $Al$  приводит к снижению температуры рекристаллизации аморфной компоненты до  $370\text{ }^{\circ}C$  ( $T_1$  на кривой ДСК).

После ряда неидентифицированных полиморфных превращений, завершившихся при температуре выше  $1000\text{ }^{\circ}C$ , на кривой нагрева ДСК наблюдается слабый эндотермический пик при температуре около  $1070\text{ }^{\circ}C$  ( $T_2$ ), который, вероятнее всего, можно отнести к превращению  $\theta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу  $Al_2O_3$ , т.к. из кривой DSC охлаждения образца видно, что при охлаждении с образцом ничего не происходит, что подтверждает завершение превращения исходного многофазного образца в однофазный- $\alpha$ -фазу  $Al_2O_3$ . Изменение массы образца при нагреве до  $1400\text{ }^{\circ}C$  составило  $15,2\%$ .

Более сложная картина фазовых превращений (см. рис. 4) наблюдается в образце  $Al_2O_3$  легированном медью ( $1,7\text{ масс.}\% Cu$ ). При температуре  $T_3$  ( $\sim 50\text{ }^{\circ}C$ ) из НП начинается испарение адсорбированной воды, которое заканчивается при температуре  $T_7$  ( $930\text{ }^{\circ}C$  с прекращением потери массы на кривой ТГ. Далее, при достижении  $T_2$  ( $375\text{ }^{\circ}C$ ) наблюдается слабый эндотермический пик, который можно отнести, как к испарению воды, так и к началу процесса рекристаллизации аморфной компоненты.

Эндотермический пик при температуре  $T_1$  ( $\sim 545^{\circ}C$ ) однозначно относится к процессу рекристаллизации аморфной компоненты, так как температуры возможных полиморфных превращений у  $Al_2O_3$  существенно выше. Эндотермические пики при температурах  $T_4$  ( $\sim 885\text{ }^{\circ}C$ ) и  $T_5$  ( $1140\text{ }^{\circ}C$ ) вызваны неидентифицированными полиморфными превращениями.

Мощный экзотермический пик на кривой охлаждения ДСК при температуре  $T_7$  ( $930\text{ }^{\circ}C$ ) указывает на неполное превращение легированного медью НП в  $\alpha$ -фазу  $Al_2O_3$  и возможное образование неизвестной фазы в системе  $Al_2O_3 - Cu$ . После нагрева НП до  $1400^{\circ}C$  РФА установлено, что основной фазой в  $Al_2O_3 - Cu$  является корунд –  $\alpha - Al_2O_3$ . Его содержание  $>96\%$ , периоды решётки (в гексагональной установке)  $a = 4,759\text{ \AA}$ ,  $c = 12,991\text{ \AA}$ , средний ОКР  $> 200\text{ нм}$ . Содержание неидентифицированной фазы  $\approx 4\text{ масс.}\%$ , убыль массы порошка после нагрева составила  $20,2\%$ .

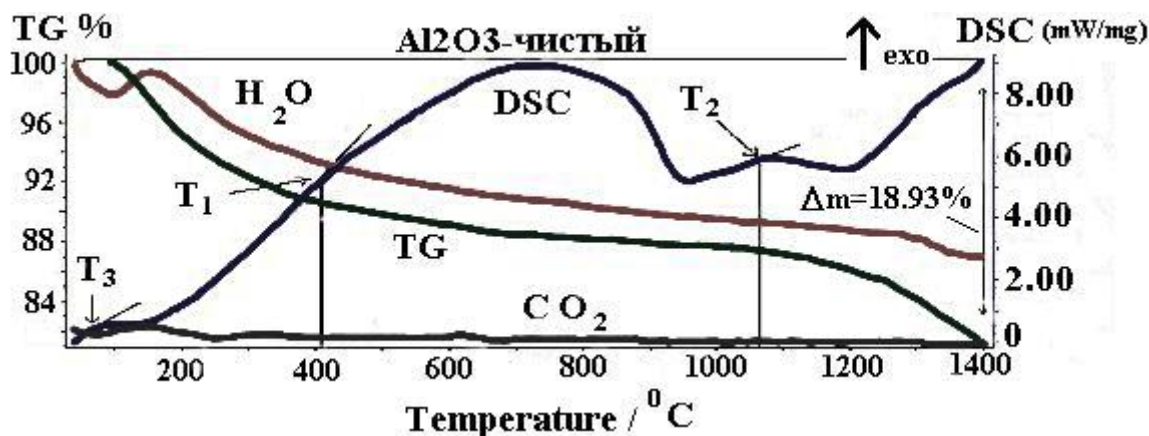


Рис. 2. Кривые нагрева синхронного DSC-TG анализа нанопорошка  $Al_2O_3$  в диапазоне 40-1400 °C

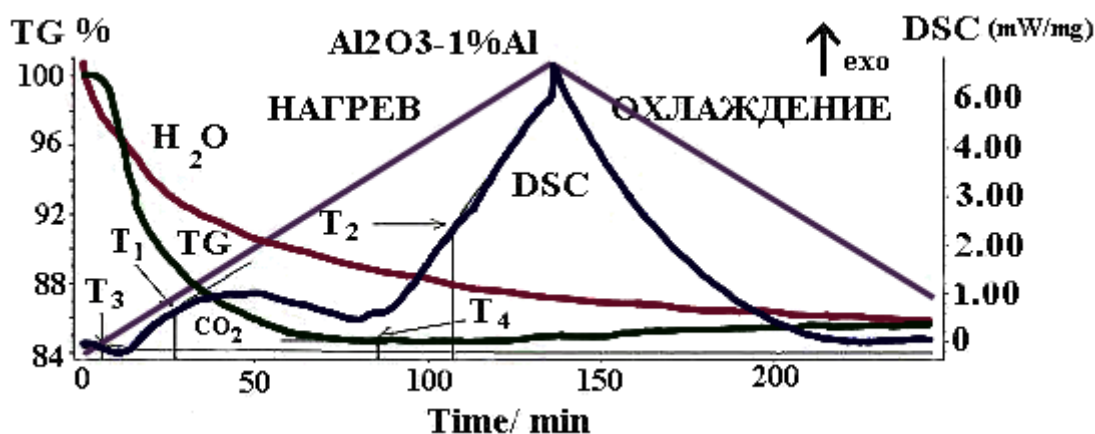


Рис. 3. Кривые нагрева и охлаждения синхронного ДСК-ТГ анализа нанопорошка  $Al_xO_y - Al$  в диапазоне 40-1400 °C

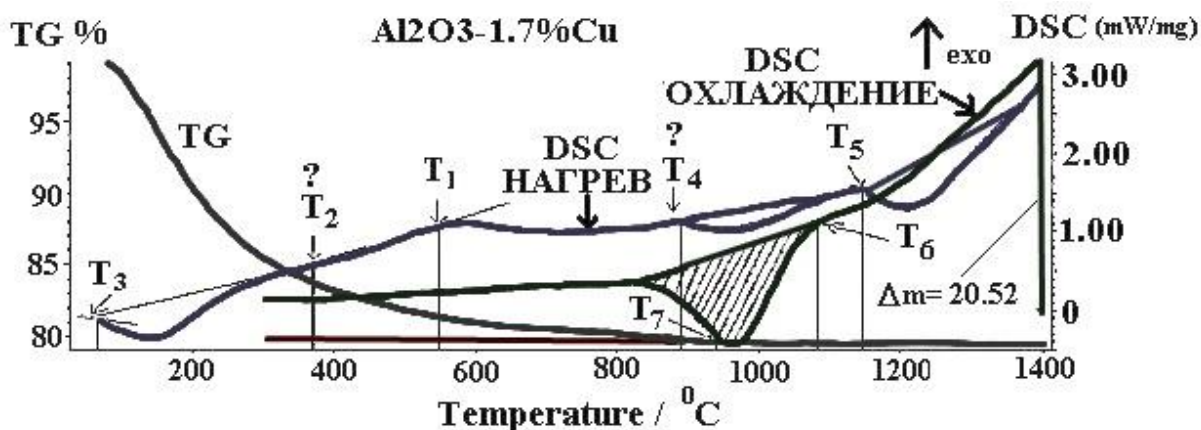


Рис. 4. Кривые нагрева и охлаждения синхронного ДСК-ТГ анализа нанопорошка  $Al_2O_3 - Cu$  (1,7 масс.%) в диапазоне 40-1400 °C

Таким образом, после отжига до 1400 °C полное превращение в корунд наблюдается в порошках чистого  $Al_2O_3$  и легированном  $Al$ . В НП



легированном медью происходит частичная стабилизация корунда с образованием неизвестной фазы. Кроме того, легирование существенно влияет на значения температуры рекристаллизации аморфной компоненты порошков: алюминий снижает на  $40^{\circ}\text{C}$ , а медь повышает на  $135^{\circ}\text{C}$  температуру рекристаллизации НП по сравнению с нелегированным порошком.

Отметим, что наноразмерное состояние НП  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}(\text{Cu})$  отразилось также на их магнитных и катодолюминесцентных характеристиках, что показано нами ранее в [2].

*Авторы признательны м.н.с. Деминой Т.М. за измерение удельной поверхности, к.х.н. Москаленко Н.И. за проведение химического анализа, к.ф-м.н. Медведеву А.И. за РФА анализ НП.*

#### Библиографический список:

1. Ильвес, В.Г. Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов / В.Г. Ильвес, Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, С.К. Rhee // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №9-10. – С. 96-101.
2. Ильвес, В.Г. Физические характеристики нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}(\text{Cu})$ , полученных электронно-лучевым испарением мишени / В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, С.Ю. Соковнин, А.В. Спирина, М.А. Уймин // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – №2. – С. 65-70.