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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

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, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

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, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
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 общей 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 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

УДК 537.621

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ZnO, СПЕЧЕННОЙ ИЗ НАНОПОРОШКОВ ZnO-Zn, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ИСПАРЕНИЕМ

В.Г. Ильвес[1,2], С.Ю. Соковнин[1,2], В.Р. Хрустов[1], С.В. Заяц[1],
С.В. Пряничников[3], М.Г. Зуев[2,4]
[1] *ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»*
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
[2] *ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет*
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[3] *ФГБУН «Институт Металлургии УрО РАН»*
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена 101
[4] *ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»*
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
ilves@iep.uran.ru

Аннотация: В работе исследованы свойства керамик ZnO, спеченных из нанопорошков $ZnO-Zn$, полученных импульсным электронным испарением разнородных мишеней. Поведение усадочных кривых нанопорошков $ZnO-Zn$ зависит от предыстории их получения. Эволюция свойств наночастиц $ZnO-Zn$ при отжиге на воздухе прослежена методами РФА и импульсной катодолюминесценции.
Ключевые слова: импульсный электронный пучок, нанопорошки $ZnO-Zn$, *керамика* $ZnO-Zn$, *катодолюминесценция керамики* $ZnO-Zn$.

На установке НАНОБИМ-2 [1] импульсным электронным испарением синтезированы аморфно-кристаллические нанопорошки (НП) $ZnO-Zn$. НП $ZnO-Zn$ № 1 (НП № 1) получен испарением в вакууме (остаточное давление 4 Па) оксидной мишени спрессованной из микронного порошка ZnO марки ХЧ; НП $ZnO-Zn$ № 2 (НП № 2) получен испарением жидкого Zn марки Ч из алундового тигля. Режимы испарения мишеней и методы диагностики описаны в [1]. Цель исследования заключалась в изучении механизмов спекания керамик из НП $ZnO-Zn$, полученных электронным испарением из разнородных (оксидной или металлической) мишеней и установлении влияния предыстории получения НП на свойства синтезированных из них керамик. Главная особенность НП и спеченных из них керамик заключалась в сильном подавлении ультрафиолетовой эмиссии (вплоть до полного отсутствия) и доминировании широкой видимой полосы в спектрах катодолюминесценции, связанной со структурными дефектами, по сути в наследовании керамиками дефектной структуры исходных порошков.

НП № 1 осаждали на стеклянные подложки. Пористый слой НП № 2 осаждали на стальной экран фокусирующей линзы, затем счищали и

размалывали в фарфоровой ступке. Изначально НП имели черный цвет. После отжига на воздухе (500 °С, 1 час) НП № 1 и № 2 приобретали светло-серый и темно-серый цвета, соответственно. Цвет НП подтверждает их неполное окисление. Прессовки из отожженных НП №№ 1, 2 диаметром 8 мм и толщиной 1 мм изготавливали в разборной пресс-форме. Поверхности пресс-формы, контактирующие с порошком, покрывались графитом (образцы №№ 45-50 и 54-56 в Таблице 1), в остальных случаях графит не использовался. Прессование производилось на одноосных прессах: статическом – ПРГ-70 (№№ 45-53, см. Таблицу 1) и магнитно-импульсном (№№ 54-55, см. Таблицу 1). При статическом прессовании (СП) давление варьировалось в пределах $600-1000$ МПа (усилие – $3-5$ т/см^2). Давление при магнитно-импульсном прессовании (МИП) достигало $1-1,5$ ГПа за счет изменения напряжения конденсаторной батареи $1,2-1,6$ кВ. СП проводилось на воздухе, МИП с дополнительной вакуумной дегазацией при температуре 300 К в течение 60 мин. Геометрическую и относительную плотности прессовок вычисляли из размеров и массы образцов. Спекание керамик производилось на воздухе с нагревом до 1200 °С за 60 мин. Результаты СП и МИП НП № 1и № 2 приведены в Таблице 1. Из Таблицы 1 следует, что прессовки из НП № 2 (СП) с использованием графитовой смазки (№№ 45-50) получились более плотными $3,99-4,16$ г/см^3, чем прессовки из НП № 1 (№№ 51-53) без графита $3,72-3,86$ г/см^3. Интересно, что после спекания при 1200°С плотность керамик из более плотных прессовок (образцы №№ 45-50) стала меньше исходной. Плотность керамик из менее плотных прессовок (№№ 51-53), наоборот, выросла на $7-10\%$. Отметим, что из темно-серого НП № 2 с высокой концентрацией Zn получились более светлые образцы керамик, чем керамики из НП № 1. Керамики из НП № 1 получились более темными, чем исходный порошок, с отдельными черными вкраплениями. Вероятно, что вкрапления – восстановленный при отжиге Zn. Образцы №№ 54-56 (МИП) показали закономерный рост плотности прессовок и соответствующий рост плотности керамик. Максимум плотности керамики (МИП) не превысил $81,25\%$ от теоретической плотности. Показатели плотности керамик, полученных СП (см. Таблицу 1) сопоставимы с показателями плотности нанокерамик, получаемых традиционными методами холодного прессования [2]. Получить полезную прозрачную нанокерамику ZnO с плотностью выше 99% из таких НП, без использования методов горячего прессования, вряд ли получится. Тем не менее, с учетом различия в поведении образцов при спекании, была прослежена предыстория НП $ZnO-Zn$ на всех стадиях получения от

испарения до спекания и ее влияние на свойства промежуточных и конечных продуктов.

Таблица 1. Результаты прессования и спекания керамики из отожженных НП $ZnO-Zn$.

Номер образца	Номер НП	Параметры статического прессования и МИП			Параметры прессовок					Геометрическая плотность керамики*, г/см^3	Примечание**
		Давление, тс	Зарядное напряжение, кВ	Температра, К	Масса, г	Диаметр, мм	Толщина, мм	Геометрическая плотность, г/см^3	Относительная геометрическая плотность, %		
45	2	3		300	0,204	8,05	0,99	4,07	0,73	4,06	
46	2	3		300	0,227	8,05	1,12	3,99	0,71	–	
47	2	3		300	0,222	8,05	1,09	4,01	0,72	–	
48	2	4		300	0,230	8,05	1,10	4,10	0,73	3,90	
49	2	4,5		300	0,214	8,05	1,02	4,12	0,74	3,98	
50	2	5		300	0,204	8,05	0,96	4,16	0,74	4,08	
51	1	3		300	0,187	8,05	0,99	3,72	0,66	4,05	
52	1	4		300	0,214	8,05	1,10	3,81	0,68	4,06	
53	1	5		300	0,208	8,05	1,06	3,86	0,69	4,15	74,1
54	1	1,2		300	0,231	8,05	1,14	3,98	0,71	4,38	
55	1	1,4		300	0,252	8,05	1,19	4,16	0,74	4,48	
56	1	1,6		300	0,259	8,10	1,20	4,18	0,75	4,55	81,25

* – геометрическая плотность керамики после отжига при 1200 °С;

** – в столбце указаны максимальные относительные плотности (%), достигнутые при статическом и магнитно-импульсном прессовании.

В [1] показано, что при импульсном электронном испарении в вакууме разнородных мишеней (микронный порошок ZnO, двухфазный НП $ZnO-Zn$, либо их смеси), всегда образовывались двухфазные НП $ZnO-Zn$ с высокой концентрацией ($30-40$ масс. %) наночастиц Zn. Обычно в них присутствовала некоторая доля аморфной фазы. Испарение жидкого Zn в окислительной среде (30 Па) приводило к образованию нанокристаллической фазы ZnO, около 97 масс. %. Часть НЧ Zn (~$1-3$ масс. %) размером более 200 нм приходилось на дроплеты, образующиеся из-за разбрызгивания расплава Zn. Различные наноструктуры $ZnO-Zn$ с высокой концентрацией ($30-40$ масс. %) Zn также получали с использованием сильнонеравновесных методов: импульсного лазерного испарения [3], термического и электроразрядного распыления [4] и др. Дифрактограммы отожженных НП $ZnO-Zn$ № 1 и

№ 2, из которых изготавливались прессовки, представлены на рис. 1 а. Все пики на дифракторамах соответствуют вюрцитной структуре ZnO с пространственной группой P63mc (JCPDS карта № 36-1451). Небольшие пики при углах $38{,}9$ и $43{,}1$ на дифрактограмме НП № 2 подтверждают неполное окисление Zn в образце.

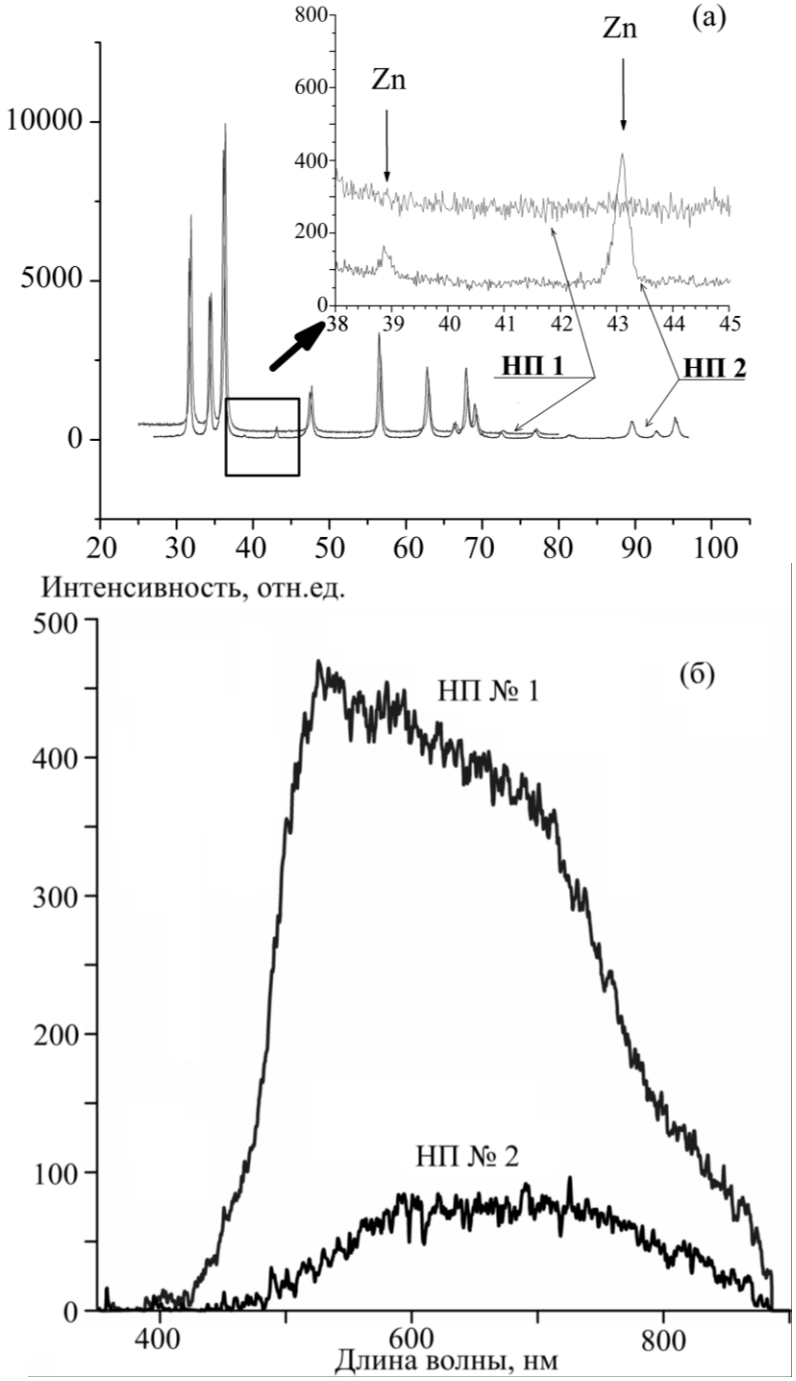

Рис. 1. Рентгеновские дифракторамы (а) и ИКЛ спектры (б) НП $ZnO-Zn$ после отжига на воздухе при температуре 500 °C (НП № 1 – мишень из ZnO; НП № 2 – мишень из Zn).

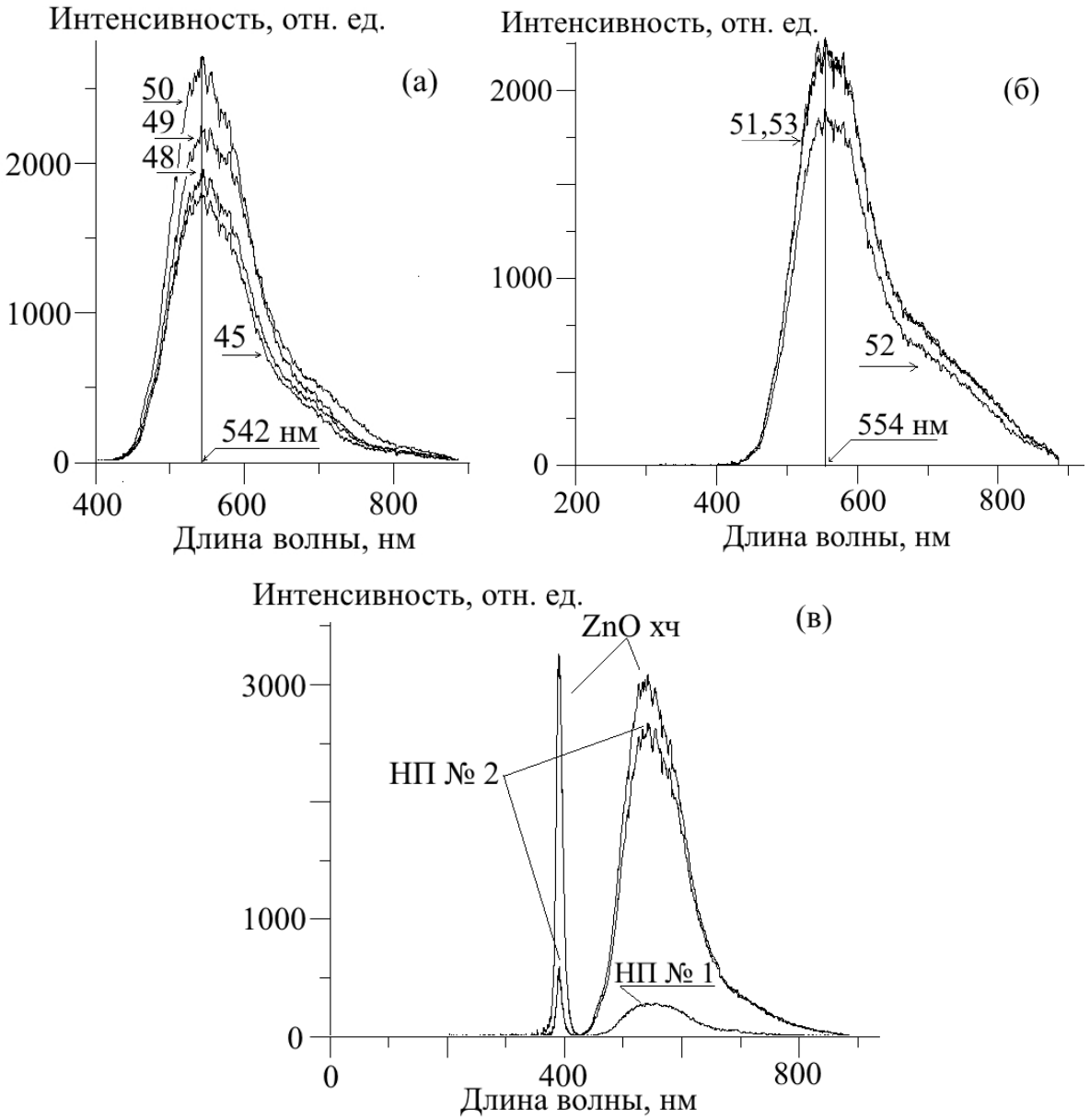

Рис. 2. ИКЛ спектры керамик спеченных из: (а) НП № 2, (б) НП № 1, (в) НП №№ 1, 2 и микронного порошка *ZnO* хч (номера спектров на рис. 2 а, 2 б совпадают с номерами образцов в Таблице 1).

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) отожженных НП №№ 1, 2 на рис. 1 б также подтверждают неполное окисление *Zn*. Различие в форме и интенсивности ИКЛ спектров образцов №№ 1 и 2 указывают на корреляцию между цветом исходных НП и концентрацией частиц *Zn*; свечение НП *ZnO – Zn* № 2 с высокой долей *Zn* нарастает медленнее. До отжига оба НП *ZnO – Zn* не люминесцировали вообще; разгорание люминесценции происходило только после отжига при температуре 500 °С. Отметим, что спектры ИКЛ керамик, спеченных из НП №№ 1, 2 при 1200 °С имеют схожую форму и незначительно отличаются

местоположением максимумов кривых ИКЛ в зеленой полосе (см. рис. 2 а, 2 б).

Исследования усадки НП проводились с помощью автоматического дилатометра DIL 402 C (Netzsch) со скоростью нагрева 5 град/мин в диапазоне температур 20–1100 °C с расходом воздуха около 100 л/ч.

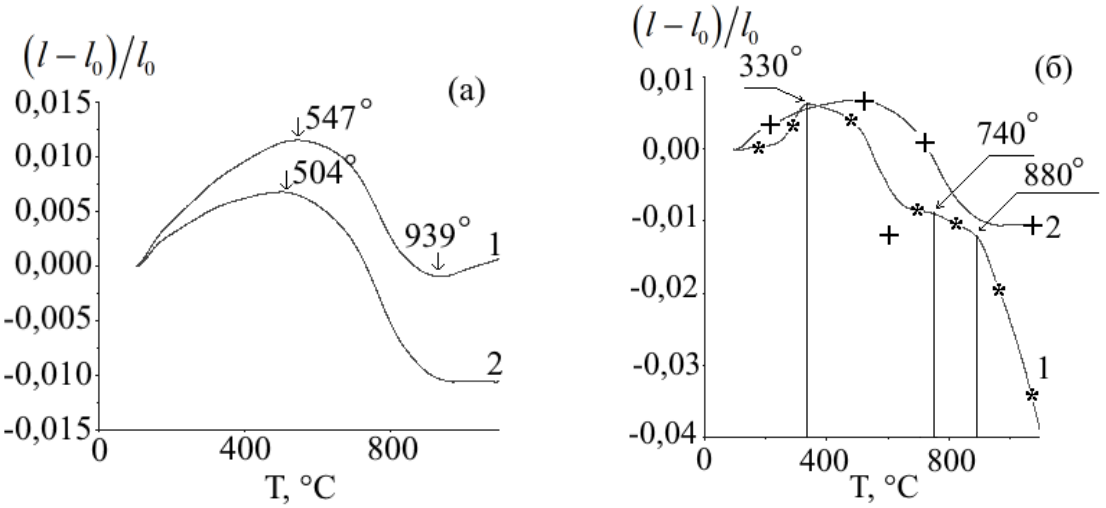

Рис. 3. (а) усадочные кривые отожженного НП $ZnO-Zn$ (№ 2 в Таблице 1) при нагреве со скоростью 5 °C /мин (кривая 1) без учета линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) и (кривая 2) с учетом ЛКТР; (б) сравнение усадочных кривых НП № 1 и № 2.

Усадочные кривые НП № 2 показаны на рис. 3 а. При нагреве до температуры около 500 °C образец расширялся, затем происходила его усадка, закончившаяся при температуре 939 °C. С дальнейшим ростом температуры на кривой 1 (см. рис. 3 а) наблюдалось лишь увеличение длины образца связанное с термическим расширением. В температурном диапазоне 950–1100 °C расчетная величина ЛКТР образца составила $11{,}3\times10^{-6}$ град$^{-1}$.

Таблица 2. Дилатометрические характеристики образцов НП.

Образец	ρ_{green}	ρ_{cer}	Δm	$\Delta l/l_0$	$\Delta\rho/\rho_0$
НП № 2	4,07	4,34	–	0,6	6,6
НП № 1	3,63	4,091	-0,0019	-0,63	12,5
ZnO хч	4,06	–	-0,0005	-5,37	–

где ρ_{green} – плотность прессовки неотожженного образца; ρ_{cer} – плотность образца после отжига при дилатометрии; Δm – изменение массы прессовки после дилатометрии; $\Delta l/l_0$ – относительное изменение длины образца; $\Delta\rho/\rho_0$ – относительное изменение плотности образца.

Расширение образца НП № 2 при нагреве до 500 °С (относительное изменение объема составило около 20%) может быть вызвано окислением *Zn* в исходном порошке. Линейное расширение составило 0,6% (см. Таблицу 2). Усадочная кривая НП № 1 (см. кривую 1 на рис. 3b) значительно отличается от усадочной кривой НП № 2 (см. кривую 2 на рис. 3 б). Механизм спекания НП № 1 (см. кривую 1 на рис. 3 б) можно представить следующим образом: 220 – 330 °С – расширение образца из-за окисления *Zn*, 330 – 740 °С – быстрая усадка образца с выходом на насыщение при температуре около 740 °С; 740 – 875 °С – повторное медленное восстановление *Zn* в результате разложения наночастиц *ZnO*; 875 – 1100 °С – ускоренная усадка вследствие одновременного протекания двух реакций – восстановления и сублимации *Zn* с поверхности образца (температура кипения *Zn* составляет 900°С). Отметим, что убыль массы образца № 1 в четыре раза превышала соответствующую потерю массы образцом из субмикронного порошка *ZnO* хч (см. Таблицу 1) после дилатометрии, что, в частности, поддерживает сублимационный механизм поведения усадочной кривой 1 на рис. 3 б в диапазоне 875 – 1100 °С. Выход на насыщение усадочной кривой НП № 1 происходил при более низкой температуре 740 °С по сравнению с НП № 2 902 °С и субмикронным порошком *ZnO* хч, который не насыщался вплоть до 1100 °С). К тому же, более темный цвет и бóльшая концентрация черных вкраплений в керамике из НП № 1 в сравнении с керамикой из НП № 2 также подтверждают усиленное восстановление/сублимацию *Zn* в НП № 1. Отметим, что керамика *ZnO* хч после нагрева до 1100 °С сохранила наиболее светлый цвет по сравнению с керамическими образцами из НП и ее спектры ИКЛ содержат обе полосы – ультрафиолетовую и видимую, как и исходный порошок *ZnO* хч (см. рис. 2 в). Из рис. 2 в видно, что отношение интенсивностей ультрафиолетовой и дефектной полос у керамик из НП №№ 1, 2 очень мало или стремится к нулю, по сравнению с отношением этих интенсивностей у керамик из порошка *ZnO* хч. Следовательно, температура отжига НП *ZnO – Zn*, полученных электронным испарением, при превышении которой на интенсивность люминесценции начинает оказывать негативное влияние процесс восстановления *Zn*, в первую очередь зависит от концентрации *Zn* в осажденных НП *ZnO – Zn*. А концентрация *Zn* в НП *ZnO – Zn* напрямую зависит от рода испаряемой мишени. Из рис. 3 а видно, что отжиг образца НП № 2 оптимально проводить при температуре 940 °С, а температура отжига НП № 1 не должна превышать 740 °С. Подавление ультрафиолетовой эмиссии в НП, полученных электронным испарением, и спеченных из них керамиках, возможно, связано с уменьшением числа

экситонов, возникающих в образцах. Сохранение дефектов глубокого уровня в керамиках из НП $ZnO-Zn$ создает потенциал для получения излучения белого цвета.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0005, при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006, ключевой центр превосходства «Радиационные и ядерные технологии» и частичной поддержке проектов РФФИ № 15-08-01381, № 16-54-76026 ЭРА_а, № 13-03-00119-а.

Библиографический список:

1. **Соковнин, С.Ю.** Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов / С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2011. – 318 с.

2. **Рempель, А.А.** Материалы и методы нанотехнологий: учебное пособие / А.А. Рempель, А.А. Валеева. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2015. – 136 с.

3. **Zhang, X.** Evidence for high-T_c ferromagnetism in $Zn_x(ZnO)_{1-x}$ granular films mediated by native point defects / X. Zhang, Y.H. Cheng, L.Y. Li, Hui Liu, X. Zuo, G.H. Wen, L. Li, R.K. Zheng, S.P. Ringer // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – I. 17. – P. 174427-1-174427-6.

4. **Бураков, В.С.** Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления / В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – Вып. 2. – С. 89-97.