



УКРАЇНА

(19) UA (11) 92556 (13) C2
(51) МПК (2009)
B82B 3/00
C23C 14/24
C23C 14/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК СИСТЕМИ МЕТАЛ-КИСЕНЬ ІЗ ЗАДАНИМ СКЛАДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ ВИПАРОВУВАННЯМ І КОНДЕНСАЦІЄЮ У ВАКУУМІ

1

2

(21) а200905985

(22) 10.06.2009

(24) 10.11.2010

(46) 10.11.2010, Бюл.№ 21, 2010 р.

(72) ПАТОН БОРИС ЄВГЕНІЙОВИЧ, МОВЧАН БОРИС ОЛЕКСІЙОВИЧ, КУРАПОВ ЮРІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ, ЯКОВЧУК КОСТЯНТИН ЮВЕНАЛІЙОВИЧ

(73) АСТРОМОНТ ЛІМІТЕД, СУ

(56) UA 87177, C2, 12.01.2009

UA 82448, C2, 10.04.2008

RU 2297471, C1, 20.04.2007

US 2006/0269463, A1, 30.11.2006

US 6136156, A, 24.10.2000

JP 2003306319, A, 28.10.2003

(57) 1. Спосіб одержання наночастинок системи метал-кисень із заданим складом шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, що включає одночасне нагрівання і випаровування у вакуумній камері твердого вихідного матеріалу і твердого матеріалу носія із щонайменше двох окремих ємностей, змішування парових потоків вихідного матеріалу і носія, осадження в зоні конденсації змішаного парового потоку на підкладку з фіксуванням наночастинок вихідного матеріалу на підкладці матеріалом носія, що твердіє, й утворенням конденсату наночастинок у носії, який відрізняється тим, що вибирають твердий вихідний матеріал із групи, що включає метали і їхні сплави, вибирають матеріал носія з розчинних у рідині та випаровних у вакуумі без розкладання неорганічних речовин, вибраних із групи: хлориди натрію, калію, кальцію, магнію, оксид бору, метаборат натрію і їхні суміші, задають і дозовані охолодження підтримують температуру підкладки в інтервалі формування відкритої мікро- та нанорозмірної пористої структури матеріалу носія менше 0,5 його температури плавлення зі створенням відкритої мікро- та нанорозмірної пористої структури матеріалу носія на підкладці й одержанням у відкритій мікро- та нанорозмірній пористій структурі матеріалу носія конденсату наночастинок, що мають відкрити поверхню, здійснюють дозовану подачу кисню або кисневмісних газів, парів та їхніх сумішей в зону конденсації ва-

куумної камери і фізико-хімічну взаємодію відкритої поверхні наночастинок вихідного матеріалу з киснем з одержанням наночастинок системи метал-кисень з заданим складом.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють нагрів та випаровування вихідного матеріалу лазерним випромінюванням.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють радіаційний нагрів та випаровування вихідного матеріалу та матеріалу носія з керамічних ємностей.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють дозоване випаровування матеріалу носія шляхом зміни фізичної площі поверхні матеріалу носія, який розміщують у відкритій ємності.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють дозоване випаровування матеріалу носія, який розміщують в закритій ємності, крізь випускний отвір цієї ємності.

6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють іонізацію парового потоку вихідного матеріалу.

7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють дозовану подачу кисню або кисневмісних газів, парів та їхніх сумішей в зону конденсації вакуумної камери після процесу осадження змішаного парового потоку на підкладку.

8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють дозовану подачу кисню або кисневмісних газів, парів та їхніх сумішей в зону конденсації вакуумної камери у процесі осадження змішаного парового потоку на підкладку.

9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що здійснюють додаткову високотемпературну хіміко-термічну обробку конденсату метал-кисень у кисні або кисневмісних газах, парах та їхніх сумішах.

10. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що концентрація наночастинок у зазначеному конденсаті становить від 0,1 до 30 об. %.

12. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що додатково включає розмел і перемішування зазначеного одержаного конденсату.

13. Спосіб за п. 1-12, який відрізняється тим, що додатково конденсат розчиняють щонайменше в одній рідині, наночастинок стабілізують у зазначено-

(13) C2

(11) 92556

(19) UA

ній рідині розчиненою у зазначеній рідині поверхнево-активною речовиною з одержанням колоїдної

системи наночастинок системи метал-кисень.

Винахід належить до області синтезу нових наноматеріалів у вакуумі й одержання нанодисперсних порошків та колоїдних систем і може знайти застосування в медицині, хімічній технології, мікро і наноелектроніці, приладобудуванні.

Відомі способи одержання високодисперсних порошків шляхом вакуумної конденсації парів металів на підкладках, які нагрівають до певних температур, де умови взаємодії атомів і молекул металу з поверхнею відіграють основну роль при утворенні наночастинок. Такими є способи фізичного осадження з парової фази (PVD).

Прикладом способу одержання оксидних наночастинок металів може служити метод одержання ультрадрібних оксидних порошків шляхом електронно-променевого випаровування вихідних речовин [J.D. Ramsay, R.G. Avery. Ultrafine oxide powder prepared by electron beam evaporation. Part 1 Evaporation and condensation processes. Journal of materials science, 9, 1974, 1681-1688]. Цей спосіб дозволяє осаджувати наночастинок на внутрішню нікельовану поверхню мідної водоохолоджуваної труби з наважки вихідної речовини, яку поміщають в обертовий тигель й нагрівають електронним променем через проріз у трубі. Тиском і типом газу, який напускають у камеру, регулюють структуру одержуваних нанопорошків, які згодом зчищають з нікельованої поверхні мідної водоохолоджуваної труби. Таким способом були одержані наночастинок окислів різних металів з розміром <10нм, які потім вводили у рідину - носій.

Однак при такому способі одержання оксидних наночастинок відбувається деяка агрегація їх при пливковій конденсації на підкладку, що вимагає значного зниження температури підкладки, а також додаткових операцій для подальшого диспергування конденсату. Крім того, такий спосіб одержання не дозволяє одержувати наночастинок дискретних розмірів, тому що в цьому випадку навіть при ретельному наступному диспергуванні конденсату створюються великі конгломерати пластинчастого типу. Тому дискретні наночастинок необхідно одержувати конденсацією їхніх потоків парів безпосередньо в дисперсному середовищі з одночасною стабілізацією. Основна особливість цього процесу полягає в тому, що обидві стадії повинні бути сполучені в часі, щоб запобігти злипанню часток під дією сил притягання.

Із публікацій Kimoto K., Kamiya Y., Nonoyama M., Uyeda R. // An Electron Microscope Study on Fine Metal Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas at Low Pressure. // Jpn. J. Appl. Phys., 1963, V.2, P.702-704. Nakataki I., Furubayashi T., Jakanashi T., Hanaoka H. // Preparation and magnetic properties of colloidal ferromagnetic metals. // J. Mag. Mag. Mat., 1987, V.65, №283, P.261-264 відомим є спосіб одержання колоїдних систем (магнітних рідин), що містять наночастинок магнітних металів, електронно-променевим випаром металів

і конденсацією у вакуумі в дисперсному середовищі, де об'єднується метод вакуумного випару металів з їхньою конденсацією в рідині. Джерело пару поміщали в центрі вакуумної камери, що представляла собою обертовий горизонтальний циліндр. На дні циліндра розташовувався розчин поверхнево-активної речовини (стабілізатора) у вуглеводневій рідині з низьким тиском насичених парів. При обертанні циліндра на його стінці утворювалася тонка плівка рідини, у якій і відбувалася конденсація пару металу. Присутній у розчині стабілізатор робив поверхню часток ліофільною, що різко обмежувало їхній ріст. Насичена частками плівка рідини внаслідок обертання камери перемінялася свіжою, у результаті чого конденсація часток у рідині безупинно росла. При швидкості обертання камери 2 обороти у хвилину й тиску в ній 0,03Па інтенсивність випару металу досягала 0,3г/хв. Використання даного способу одержання магнітних рідин дозволило одержати досить малі частки металів - заліза, кобальту й нікелю.

Недоліком зазначеного способу одержання колоїдних систем і самої магнітної рідини отриманої цим методом є досить мала ефективність фіксації розміру наночастинок за рахунок стабілізації їх поверхнево-активною речовиною в тонкій плівці, через відсутність конвективних потоків у рідині й ретельному обволіканні частки поверхнево-активною речовиною, у результаті чого здійснюється громіздка процедура наступної обробки колоїду для одержання настільки дрібних часток, тому що останній піддається відпалу в атмосфері аргону, потім флокульовані частки відділяються шляхом центрифугування й знову диспергуються в рідині в присутності стабілізатора. Крім того, в існуючому виді метод малопроодуктивний і непридатний для широкомасштабного виробництва колоїдних систем, тому що складно працювати з великою рідкою поверхнею у вакуумі. Важко також розмістити в горизонтальній, обертовій трубі досить велике джерело пару з електронно-променевим нагріванням, а з іншої сторони значне збільшення площі поверхні розплаву може сприяти випару або твердінню тонкої плівки рідини за рахунок великого потоку променистої енергії з нагрітої поверхні розплаву.

Найбільш близьким по сукупності ознак до заявленого винаходу і обраним як найближчий аналог є описаний в патенті України №82448 від 10.04.2008, Устінов А.І. та ін., спосіб одержання нанопорошків випаровуванням і конденсацією у вакуумі, який включає одночасне нагрівання і випаровування твердого вихідного матеріалу і твердого матеріалу носія із щонайменше двох окремих ємностей, змішування парових потоків вихідного матеріалу й носія, осадження змішаного парового потоку на підкладку з фіксуванням наночастинок вихідного матеріалу на підкладці матеріалом носія, що твердіє, й утворенням конденсату наночас-

тинок у носії. Більш конкретно, цей винахід відноситься до одностадійного способу виготовлення нанопорошків металів або сплавів на їх основі, а також хімічних сполук цих металів, інкапсульованих в оболонку солі за допомогою випаровування вихідного матеріалу та солі в замкнутому об'ємі та сумісної конденсації їхніх парових фаз на металеву підкладку.

Для сприяння утворенню щільної (без пористості) структури конденсованої солі, яка б захищала наночастинки вихідного матеріалу від окислювання в атмосфері вакуумної камери, а також в атмосфері повітря, в цьому винаході спеціально передбачений підігрів підкладки.

Таке рішення вирішує задачу виготовлення нанопорошків металів, сплавів або певних хімічних сполук, інкапсульованих в щільну інертну оболонку, що забезпечує їм захист від окислення в атмосфері та їхнє легке видалення шляхом розчинення оболонки.

Водночас, таке рішення виключає зміну хімічного складу матеріалу через хімічну взаємодію атомів, що входять до складу матеріалу, з газами, які знаходяться в атмосфері камери. Це означає, що з використанням цього винаходу неможливо одностадійно виготовити інкапсульовані в оболонку солі нанопорошки хімічних сполук багатьох металів з киснем через малу теплоту утворення цих хімічних сполук. Наприклад, такі хімічні сполуки, як Ag_2O , AgO , Cu_2O , CuO , NiO мають настільки малу теплоту утворення (6-60 ккал/моль), що при нагріванні і випаровуванні електронним променем розкладаються, при цьому на підкладці конденсується метал, а кисень видаляється вакуумними насосами. Тобто, при намаганні одержати нанопорошки вказаних хімічних сполук вказаним способом ми будемо мати в щільній оболонці солі нанопорошок чистого металу, а не хімічної сполуки, яка випаровується.

Крім того, вказаний підігрів підкладки і утворення щільної (без пористості) структури конденсованої солі, яка щільно захищає наночастинки метала від окислювання як в атмосфері вакуумної камери, так і в атмосфері повітря, обмежує мінімальні розміри одержуваних наночастинок, та одночасно робить неможливим подальше удосконалення складу, структури і форми наночастинок хіміко-термічною обробкою після отримання конденсатів.

В основу винаходу поставлена задача створити високопродуктивний спосіб одержання наночастинок системи метал-кисень з заданим складом випаровування і конденсацією у вакуумі, в якому, завдяки запропонованим змінам в технології його здійснення, в одному процесі забезпечується створення й зміна хімічного складу наночастинок вихідного матеріалу завдяки можливості фізико-хімічної взаємодії їхньої відкритої поверхні з киснем, який подають в вакуумну камеру/зону конденсації, тобто забезпечується можливість одностадійного одержання наночастинок системи метал - кисень із заданим складом.

Поставлена задача вирішена тим, що запропоновано спосіб одержання наночастинок системи метал - кисень із заданим складом електронно-

променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі, що включає, одночасне нагрівання і випаровування у вакуумній камері твердого вихідного матеріалу і твердого матеріалу носія із щонайменше двох окремих ємностей, змішування парових потоків вихідного матеріалу й носія, осадження в зоні конденсації змішаного парового потоку на підкладку з фіксуванням наночастинок вихідного матеріалу на підкладці матеріалом носія, що твердіє, й утворенням конденсату наночастинок у носії, у якому, відповідно до винаходу, вибирають вихідний матеріал із групи, що включає метали і їхні сплави (Me), вибирають матеріал носія з розчинних у рідині, та випарованих у вакуумі без розкладання простих та складних неорганічних речовин, обраних із групи, що включає хлориди натрію, кальцію, магнію, оксид бору, метаборт натрію і їхні суміші, задають і дозованим охолодженням підтримують температуру підкладки в інтервалі формування відкритої мікро- та нанорозмірної пористої структури матеріалу носія менше 0,5 його температури плавлення ($^{\circ}\text{K}$) для створення відкритої мікро- та нанорозмірної пористої структури матеріалу носія на підкладці й одержання відкритої мікро- та нанорозмірної пористої структури матеріалу носія конденсату наночастинок, що мають відкриту поверхню, здійснюють дозовану подачу кисню/кисеньвміщуючих газів, парів та їхніх сумішей в вакуумну камеру/зону конденсації для змінення, завдяки фізико-хімічній взаємодії відкритої поверхні наночастинок вихідного матеріалу з киснем, хімічного складу наночастинок і одержання наночастинок системи метал - кисень із заданим складом. Можлива також подальша хіміко-термічна обробка отриманого конденсату в повітрі, або інших кисеньвміщуючих газах, парах та їх сумішах.

Таке рішення дозволяє випаровувати одночасно будь-які метали (сплави) і речовини неорганічного носія, пористий конденсат котрого на підкладці утворить ефективну систему фізико-хімічних нанореакторів, здатних за допомогою технологічних параметрів осадження, таких як температура підкладки, швидкість конденсації, введення кисню/кисеньвміщуючих газів, парів та їхніх сумішей у вакуумну камеру/зону конденсації, іонізація парового потоку металів (сплавів), і других, а також наступних хіміко-термічних обробок конденсатів відділених від підкладки, тонко регулювати склад, форму, розміри і структуру наночастинок системи метал-кисень. Таким чином, таке рішення дозволяє реалізувати процес синтезу наночастинок системи метал - кисень із заданим складом. Здатність використовуваних в якості фіксуючого наночастинок матеріалу носія твердих, розчинних у рідині та випарованих у вакуумі неорганічних речовин та їхніх сумішей розчинитися в рідині значно спрощує процес виділення їх із носія.

Доцільно нагрівати вихідний матеріал лазерним випромінюванням.

Таке рішення дозволяє випаровувати будь-які тугоплавкі метали та їхні сплави.

Доцільно застосовувати радіаційний нагрів та випар з керамічних тиглів.

Таке рішення дозволяє випаровувати будь-які легкоплавкі метали та їхні сплави.

Доцільно здійснювати дозоване випаровування матеріалу носія шляхом зміни фізичної площі поверхні матеріалу носія, розміщеного у відкритій ємності.

Таке рішення дозволяє додатково дозувати потік пару носія.

Доцільно також здійснювати дозоване випаровування матеріалу носія, розміщеного в закритій ємності (реакторі), крізь випускний отвір цієї ємності.

Таке рішення дозволяє виключити прямий променевий нагрів матеріалу носія при нагріві в закритій ємності будь-яким джерелом енергії, особливо матеріалу носія з низькою температурою плавлення, що запобігає його розбризкуванню, та забезпечує більш спрямований потік пару носія крізь отвір зазначеної ємності.

Доцільно здійснювати іонізацію парового потоку вихідного матеріалу.

Таке рішення дозволяє прискорювати паровий потік і поліпшувати умови конденсації наночастинок у відкритих порах носія.

Доцільно здійснювати дозовану подачу кисню/кисеньвміщуючих газів, парів та їхніх сумішей в вакуумну камеру/зону конденсації після процесу або у процесі осадження конденсату на підкладку.

Такі рішення дозволяють одночасно здійснювати фізико-хімічну взаємодію відкритої поверхні наночастинок, що створюються, з киснем, якій подають до вакуумної камери/зони конденсації.

Доцільно здійснювати додаткову високотемпературну хіміко-термічну обробку конденсату метал-кисень у кисні/кисеньвміщуючих газах, парах та їхніх сумішах.

Таке рішення дозволяє здійснювати додаткову обробку конденсату метал-кисень за рахунок підвищення температури, регулювання хімічного складу атмосфери та часу додаткової високотемпературної хіміко-термічної обробки.

Доцільно здійснювати процес так, щоб концентрація наночастинок у зазначеному конденсаті була в діапазоні від 0,1 до 30об. %.

Таке рішення дозволяє підвищити продуктивність процесу, здійснювати регулювання розміру наночастинок, але не допустити значний ріст розмірів наночастинок через створення їхніх великих агрегатів та комплексів.

Доцільно додатково включити розмел і перемішування зазначеного отриманого конденсату.

Таке рішення дозволяє підвищити однорідність складу отриманого конденсату.

Доцільно наночастинок вилучати із зазначеного конденсату розчиненням його щонайменше в одній рідині й стабілізувати їх розчиною в зазначеній рідині поверхнево-активною речовиною з одержанням колоїдної системи наночастинок.

Таке рішення значно спрощує процес виділення наночастинок з носія, тому що зафіксовані у твердому носії наночастинок можуть як завгодно довго зберігатися без порушення їх складу та їхньої розмірності, а процес стабілізації здійснюється на кінцевій стадії при розчиненні конденсату й готуванні колоїдної системи наночастинок.

Технічна сутність заявленого винаходу пояснюється нижче докладним описом і конкретними прикладами з посиланнями на додані креслення/малюнки, на яких:

Фіг.1 ілюструє схему електронно-променевої установки для реалізації способу одержання наночастинок системи метал - кисень випаровуванням і конденсацією у вакуумі.

Фіг.2 ілюструє приклад пористої структури NaCl при осадженні Ag.

Фіг.3 ілюструє розподіл розмірів наночастинок Ag у колоїдній системі, одержаний за допомогою лазерної кореляційної спектроскопії.

Фіг.4 ілюструє зміну маси конденсату NaCl - Ag впродовж нагріву та охолодження зразка у повітрі.

Фіг.5 ілюструє зміну маси конденсату NaCl - Cu впродовж нагріву та охолодження зразка у повітрі.

Фіг.6 ілюструє зміну маси конденсату KCl - Fe впродовж нагріву та охолодження зразка у повітрі.

Фіг.7 ілюструє зміну маси конденсату NaCl - Ti впродовж нагріву та охолодження зразка у повітрі.

Спосіб одержання наночастинок системи метал - кисень електронно-променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі здійснюють у вакуумній камері електронно-променевої установки (Фіг.1). В циліндричному водоохолоджуваному тиглі 1 розташовують пресований стрижень 2 неорганічного вихідного матеріалу, а в поруч розміщеному тиглі 3 розташовують стрижень 4 твердого розчинного в рідині матеріалу носія. У камері створюють вакуум порядку 10^{-4} торр (мм.рт.ст.). Поверхню обох стрижнів нагрівають електронно-променевими пушками 5 і 6 до розплавлення, у результаті чого формується змішаний паровий потік 7 вихідного матеріалу й носія, який осаджують на водоохолоджувану підкладку 8. Пористу структуру матеріалу носія 4 з відкритими порами при конденсації створюють тим, що задають і підтримують температуру підкладки 8 в інтервалі формування мікро- і нанорозмірної пористої структури матеріалу носія 4 з відкритими порами й нижче температури плавлення матеріалу носія 4 за рахунок регулювання температури та швидкості потоку охолоджуваної води. В результаті в мікро- і нанорозмірній пористій структурі матеріалу носія 4 з відкритими порами одержують конденсат наночастинок вихідного матеріалу 2, котрі мають відкриту поверхню. Після певного часу роботи, живлення електронно-променевих гармат 5 і 6 відключають і процес випаровування й конденсації завершують. Після завершення процесу здійснюють дозовану подачу кисню або кисеньвміщуючих газів, парів та їхніх сумішей (повітря) в вакуумну камеру/зону конденсації і тим самим змінюють хімічний склад наночастинок вже зафіксованих у пористій структурі матеріалу носія 4 з відкритими порами завдяки фізико-хімічній взаємодії їх відкритої поверхні з киснем або кисеньвміщуючими газами, парами та їхніми сумішами (повітрям). У результаті на підкладці одержують конденсат наночастинок систем метал - кисень вихідного матеріалу 2, заданого складу й розміру, зафіксованих у твердому носії 4. Цей конденсат може зберігатися довгий час без коагуляції наночастинок.

Якщо подачу кисню/кисеньвміщуючих газів, парів та їхніх сумішей у малих дозах в вакуумну камеру/зону конденсації здійснюють в процесі осадження змішаного парового потоку на підкладку, то тим самим частково змінюють хімічний склад наночастинок вихідного матеріалу 2, завдяки фізико-хімічній взаємодії їх поверхні з киснем і одержують наночастинок систем метал-кисень вже у процесі їх створення й фіксації у пористій структурі матеріалу носія 4.

Приклад 1

Спосіб одержання наночастинок на основі срібла здійснювали електронним променем з двох поруч розташованих мідних водоохолоджуваних тиглів діаметром 50мм. В циліндричний водоохолоджуваний тигель 1 (Фіг.1) поміщали пресований стрижень Ag 2 діаметром 48,5мм і висотою 60мм, а в поруч розташований тигель 3 поміщали NaCl 4. Поверхню обох стрижнів нагрівали електронно-променевими пушками 5 й 6 до розплавлювання. Змішаний паровий потік 7 осаджували на плоску залізну підкладку 8 при температурі $40 \pm 10^\circ\text{C}$ зі швидкістю 8-10мкм/хв. Вакуум в робочій камері при осадженні залишався на рівні 10^{-4} торр (мм.рт.ст.). Після 6 хвилин роботи живлення електронно-променевих гармат 5 й 6 відключали й процес завершували. Товщина конденсату дорівнювала приблизно 50мкм.

Після осадження, у момент розгерметизації камери відбувався контакт конденсату з повітрям. Хімічний склад конденсату, визначений за допомогою растрового електронного мікроскопу CamScan з рентгенівською приставкою INCA-200 Energy, був на рівні: Ag - 28,72мас.% (9,55ат.%); O_2 - 2,83мас.% (6,35ат.%); NaCl - інше. Відношення атомних процентів O_2 і Ag дорівнює 0,7, що дозволяє умовно представити склад конденсату як $\text{AgO}_{0,7}$.

На Фіг.2 показана характерна стовпчаста пориста структура перерізу (злому) конденсату, отримана за допомогою растрового електронного мікроскопу CamScan. На Фіг.3 приведено розподіл розмірів наночастинок Ag у воді з додаванням поверхнево-активної речовини (стабілізатора наночастинок), одержаний за допомогою лазерної кореляційної спектроскопії.

Рентгеноструктурний аналіз конденсатів фіксує тільки структуру NaCl. Друга фаза - рентгеноаморфна. Електроннограми тонких відколів конденсату, отримані за допомогою просвічуваної електронної мікроскопії на приладі HITACHI H-800, показують присутність NaCl і слабо інтенсивні дифракційні кільця кристалічної решітки Ag.

Нерівноважність хімічного складу розглянутих конденсатів демонструє відпал на повітрі зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. На Фіг.4 показана залежність відносної зміни маси конденсату від температури, отримана за допомогою термогравіметричного аналізатора "TGA-7". Звертає увагу мінімум на кривій при температурі $220-250^\circ\text{C}$, що відповідає хімічному складу Ag_2O . Поява мінімуму свідчить про послідовний розвиток при нагріві конденсату двох процесів: десорбції первісно сорбованих атомів кисню наночастинками срібла (фізичної адсорбції) і наступної хімічної адсорбції з подаль-

шим видаленням газоподібних продуктів дисоціації. При ізотермічному відпалі конденсату у повітрі при 360°C на протязі 1 години середній розмір часток срібла практично не змінюється відносно вихідних розмірів. З'являються тільки окремі частинки більшого розміру 300-400нм.

Треба відзначити, що ускладнення процесу осадження конденсату з введенням у вакуумну камеру у процесі випару і конденсації кисню у кількості 140мл/хв. збільшує вміст кисню у конденсаті після розгерметизації камери. Відношення атомних процентів O_2 і Ag досягає 1,1, тобто еквівалентно $\text{AgO}_{1,1}$.

Приклад 2

Техніка експерименту по одержанню наночастинок на основі міді подібна прикладу 1. Випарювання NaCl і Cu здійснювали електронним променем з двох незалежних джерел. В циліндричний водоохолоджуваний тигель 1 (Фіг.1) із внутрішнім діаметром 50мм поміщали пресований стрижень Cu 2 діаметром 48,5мм і висотою 110мм, а в поруч розташований тигель 3 поміщали NaCl 4. Поверхню обох стрижнів нагрівали електронно-променевими пушками 5 і 6 до розплавлювання, у результаті чого був сформований змішаний паровий потік 7 Cu й NaCl. Конденсація змішаного парового потоку здійснювалась на плоскій залізній підкладці 8 при температурі $T_s=50-60^\circ\text{C}$ у вакуумі 10^{-4} торр. (мм.рт.ст.). Швидкість конденсації дорівнювала 4,5-5,0мкм/хв. Товщина конденсату 100-120мкм.

Окислювання конденсату відбувалося у повітрі в момент розгерметизації вакуумної камери. Склад конденсату: мідь - 25,3мас.% (12,9ат.%), кисень - 4,34мас.% (8,8ат.%) NaCl - інше. Співвідношення атомних процентів кисню і міді дорівнює 0,68, що дозволяє умовно представити склад конденсату як $\text{CuO}_{0,68}$. Рентгеноструктурний аналіз фіксує фази NaCl і Cu_2O . Середній розмір частинок Cu_2O у водному розчині з добавкою стабілізатора дорівнює 27нм. Десорбція кисню (відносний збиток маси) при нагріві конденсату зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. у повітрі показана на Фіг.5. Зниження вмісту адсорбованого кисню завершується приблизно при 350°C , досягаючи величини 1,4мас.% (2,03ат.%). Тобто у конденсаті залишається 6,78ат.% кисню і первісний вміст міді - 12,9ат.%, що відповідає складу $\text{CuO}_{0,53}$ або Cu_2O . Ізотермічний відпал вихідних конденсатів у повітрі при 300°C і 400°C впродовж 1 години забезпечує утворення часток CuO з середнім розміром 35-40нм.

Вміст адсорбованого кисню у конденсатах знижується з підвищенням температури конденсації до $150-200^\circ\text{C}$.

Приклад 3

Спосіб одержання наночастинок на основі заліза здійснювали подібно прикладу 1. В циліндричний водоохолоджуваний тигель 1 (Фіг.1) із внутрішнім діаметром 50 мм поміщали пресований стрижень Fe 2 діаметром 48,5мм і висотою 80мм, а в поруч розташований тигель 3 поміщали KCl 4. У камері створювали вакуум 10^{-4} торр (мм.рт.ст.). Поверхню обох стрижнів нагрівали електронно-променевими пушками 5 й 6 до розплавлювання, у результаті чого був сформований змішаний паро-

вий потік 7 Fe й KCl, який конденсували зі швидкістю 15-16мкм/хв на водоохолоджувану плоску підкладку 8, де підтримували температуру 40-50°C. Товщина конденсату дорівнювала 250-260мкм.

Окислювання конденсату відбувалося у повітрі під час розгерметизації камери. Склад конденсату Fe - 20,1мас.% (10,5ат.%); O₂ - 13,3мас.% (24,0ат.%); KCl - інше. Відношення атомних процентів кисню і заліза дорівнює 2,29, що дозволяє умовно представити склад конденсату як FeO_{2,29} або Fe₂O_{4,58}. Рентгеноструктурний аналіз фіксує дифракцію яка належить тільки KCl. Електронномікроскопічний аналіз тонких сколів конденсату виявив розмиті дифракційні кільця Fe₃O₄. Середній розмір частинок цієї фази дорівнює 3-4нм.

Термогравіметрична крива цих зразків, що описує десорбцію кисню, показана на Фіг.6. Зниження вмісту кисню завершується приблизно при 550°C досягаючи величини 5,6мас.% (10,08ат.%), тобто у конденсаті залишається 13,9ат.% кисню і первісний вміст заліза 10,5ат.%. Співвідношення 13,9/10,5=1,32 відповідає формулі Fe₃O₄. Ізотермічний відпал вихідних конденсатів у повітрі при 200°C впродовж 1 години збільшує середній розмір часток Fe₃O₄ до 5-6нм. При відпалі 400°C крім фаз KCl і Fe₃O₄ з'являється також фаза Fe₂O₃. Середній розмір часток 5-7нм, але зустрічаються і більш крупні частки у 30-40нм. Відпал 650°C на протязі 10 хвилин фіксує фази KCl, Fe₃O₄ і Fe₂O₃. Середній розмір часток збільшується до 8-12нм, а крупні частки збільшуються до 20-60нм.

Приклад 4

Техніка експерименту подібна попереднім прикладам. Випарювання NaCl і Ti здійснювалось електронним променем з двох незалежних джерел. Конденсація змішаного парового потоку здійснювалась на плоску залізну підкладку при температурі 40-50°C у вакуумі 5·10⁻⁵торр.(мм.рт.ст). Швидкість конденсації дорівнювала 8-9мкм/мін. Товщина конденсату дорівнювала приблизно 100мкм.

Окислювання конденсату відбувалося у повітрі в момент розгерметизації вакуумної камери. Склад конденсату: титан - 14,9мас.% (8,3ат.%), кисень - 18,1мас.% (30,2ат.%) NaCl інше. Співвідношення атомних процентів кисню і титану дорівнює 3,6, що дозволяє склад конденсату умовно представити як TiO_{3,6}. Рентгеноструктурний аналіз фіксує тільки структуру NaCl. Трансмісійний електронномікроскопічний аналіз тонких сколів конденсату

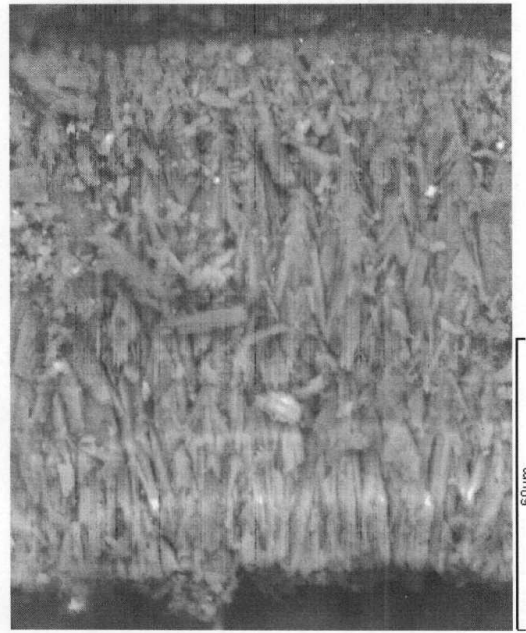
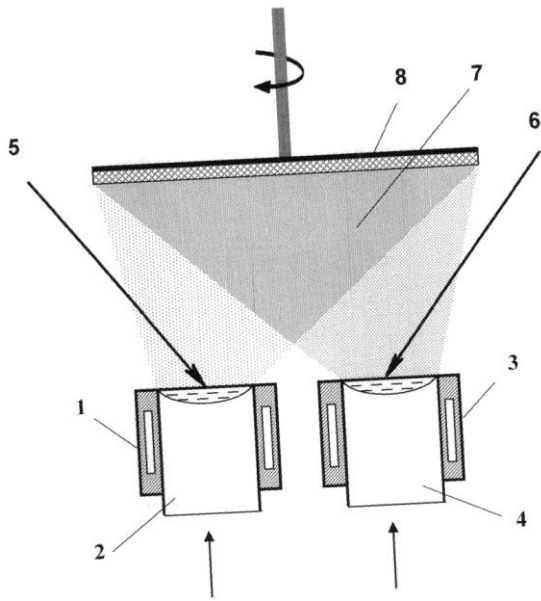
виявив також мілкі частинки Ti Середні величини часток 2-3нм.

Десорбція кисню при відпалі конденсату у повітрі показана на Фіг.7. Зниження вмісту кисню закінчується приблизно при 650°C досягаючи біля 7,0мас.% (11,7ат.%) при вихідному вмісту кисню 30,2ат.%. Таким чином у конденсаті залишається 18,5ат.% кисню і вихідний вміст титану - 8,3ат.%, тобто відповідає складу TiO_{2,2}. Ізотермічний відпал вихідного конденсату у повітрі при 200°C супроводжується появою фази TiO₂ (рутилу). При відпалі 400°C крім фаз NaCl і рутила з'являється анатаз. При наявності мілкої фракції часток, в окремих зонах є більш крупна фракція до 20-30нм. Відпал у 650°C фіксує наряду з титаном чіткі дифракційні кільця полікристалічної структури анатазу, а більш крупна фракція часток збільшується до розмірів 30-70нм.

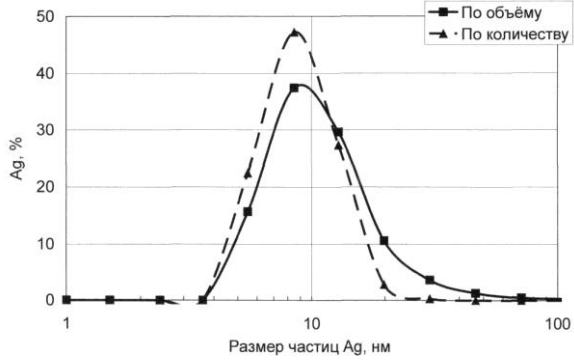
З прикладів видно, що конденсація наночастинок у твердому пористому середовищі дозволяє чітко фіксувати й зберігати їхню розмірність та одержувати наночастинок з великим співвідношенням кисню до металу, де кисень знаходиться у стадії фізичної та хімічної адсорбції. Подальша термічна обробка дозволяє видалити залишки фізично адсорбованого кисню та сформувати нові фазові системи. У той же час зміна температури підкладки та температури подальшої термічної обробки дозволяє регулювати й вибирати склад та розмір одержуваних наночастинок.

Заявлений спосіб одержання наночастинок системи метал - кисень із заданим складом електронно-променевим випарюванням і конденсацією у вакуумі дозволяє здійснити його технічно простими прийомами на існуючому обладнанні для електронно-променевого випару металів і сплавів і не вимагає додатково особливо дорогих пристосувань. У той же час заявлений спосіб одержання наночастинок системи метал - кисень електронно-променевим випарюванням і конденсацією у вакуумі й одержані з його допомогою нанопорошки та колоїдні системи потрібні медицині, екології, харчовій промисловості, хімічній технології, мікро- та наноелектроніці.

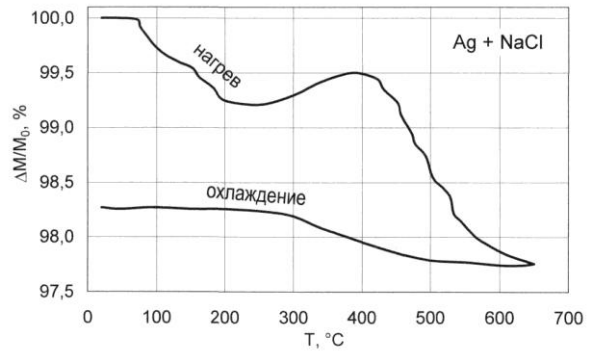
Крім того, використання запропонованого способу одержання наночастинок системи метал - кисень із заданим певним складом електронно-променевим випарюванням і конденсацією у вакуумі дозволяє істотно спростити процеси зберігання, транспортування й готування розчинів без порушення розмірності наночастинок із часом.



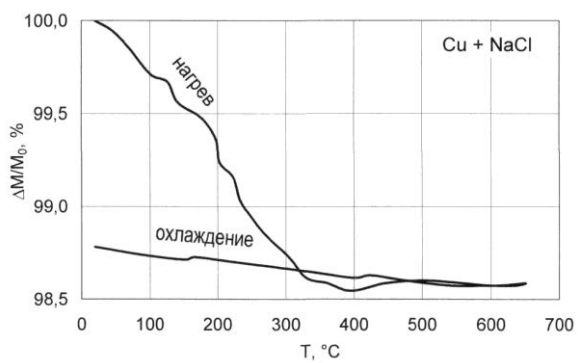
Фиг. 1



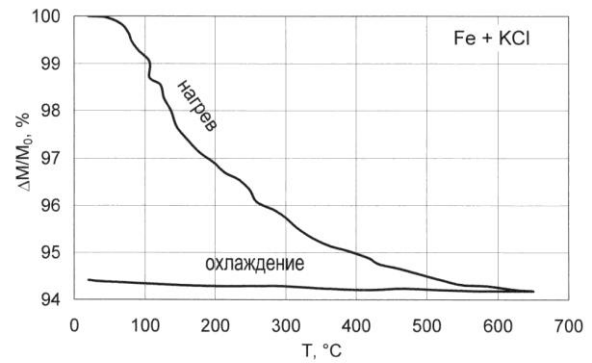
Фиг. 2



Фиг. 3

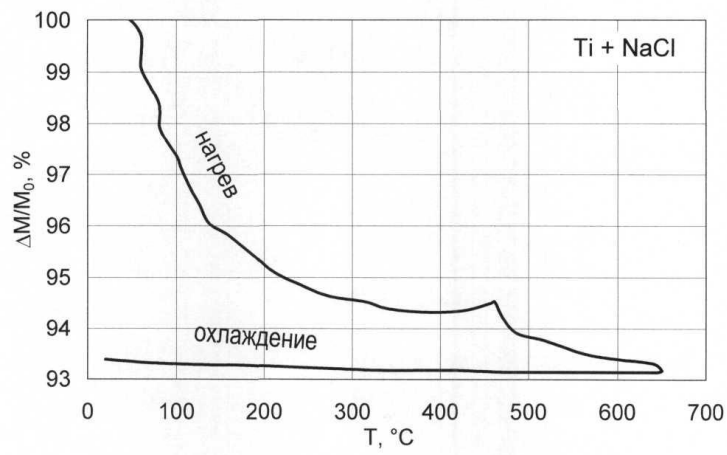


Фиг.4



Фиг. 5

Фиг. 6



Фіг.7