Синтез наночастиц вольфрама методом электронного лучевого испарения

Р.Х. Ашуров, Х.Б. Ашуров, В.Н. Арустамов, И.Х. Худайкулов, Д.Т. Усманов*

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан

Получена 25.08.2022, revised 18.11.2022

* Corresponding author: e-mail: usmanov@iplt.uz, Phone: +998 71 262 32 54

В работе обсуждается прямое получение наночастиц вольфрама от вольфрамового слитка методом электронного лучевого испарения. Синтез наночастиц осуществлен в высоковакуумной установке с физическим осаждением пара и электронно-лучевым испарением. Разработана система охлаждения подложки и схема сбора наночастиц после закалки. Охлаждение подложки осуществлялось с помощью проточной воды. Морфология и структурные свойства наночастиц вольфрама были исследованы сканирующей атомно-силовой микроскопией и методом рамановской спектроскопии. Размеры полученых наночастиц вольфрама варьируют от 50 нм до 120 нм. Найдено, что размер наночастицы вольфрама напрямую зависит от температуры подложки.

Ключевые слова: синтез, наночастицы вольфрама, электронно-лучевое испарение, атомно-силовая микроскопия, рамановская спектроскопия.

In the paper, the direct obtaining tungsten nanoparticles from a tungsten ingot by the electron beam evaporation method are discussed. The synthesis of nanoparticles was carried out in a high-vacuum equipment for physical vapor deposition with electron-beam evaporation. A substrate cooling system and a scheme for collecting nanoparticles after quenching have been developed. The substrate was cooled using running water. The morphology and structural properties of tungsten nanoparticles were studied by scanning atomic force microscopy and Raman spectroscopy. The sizes of the resulting tungsten nanoparticles vary from 50 nm to 120 nm. It was found that the size of a tungsten nanoparticle directly depends on the substrate temperature.

Keywords: synthesis, tungsten nanoparticles, electron beam evaporation, atomic force microscopy, Raman spectroscopy.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i4.380

I. Введение

Новые направления науки и технологии, такие как нанотехнология и наноматериалы, стали быстро развиваться в конце прошлого века. Большой интерес к этим направлениям обусловлен тем, что наночастицы (НЧ) и наноматериалы обладают уникальными физико-химическими свойствами [1], которые дают возможность миниатюризации приборов и служат для существенного улучшения их параметров. Тем не менее, резкое повышение физико-механических и химических свойств материалов ожидается только при использовании порошков нанометрового размера (менее 100 нм). Известно, что основными областями применения наноразмерных элементов являются электроника, приборостроение, медицина, химическая фармацевтика и биология [2-4]. Исходя из этого, можно подчеркнуть, что разработка и развитие технологий синтеза нанопорошков являются актуальной задачей в этой области.

В настоящее время, НЧ вольфрама и композиты широко используются в различных сферах, благодаря их уникальным свойствам [5]. Потенциальные практические применения оксида вольфрама и наночастиц вольфрама стимулируют исследования по развитию и разработке новых методов синтеза. НЧ металлического вольфрама могут быть получены рядом методов, таких как химическое осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление, сольва-термическое разложение, водный золь-гель метод, искровая абляция и инерционное осаждение, обратный микроэмульсионный синтез и с помощью импульсных лазерных абляций [6-13]. Абдулин и др. [14] получили нанопорошки оксида вольфрама и металлического вольфрама путем пиролиза метавольфрамата аммония. Авторы применили два метода для синтеза оксида вольфрама: матрицы из волокнистых материалов и пиролиз аэрозольных частиц. В работе сообщается, что НЧ оксида вольфрама образуются при проведении пиролиза на воздухе, а НЧ металлического вольфрама получены последующим термическим восстановлением оксида вольфрама в водороде. В работе [15] НЧ оксида вольфрама были получены путем контроля осаждения парапентагидрата вольфрамата аммония с азотной кислотой. Образованные НЧ имели средний размер 30 нм. Фазовый переход осадка WO_3 исследован с помощью термического анализа и дифракции рентгеновских лучей, при этом микроструктура наблюдалась с помощью сканирующего электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа. Ахмади и др. [16] синтезировали наночастицы вольфрама (WO_3H_2O) с использованием простого и недорогого метода гидротермического низкотемпературного и низкого давления. Термическая обработка при температуре не выше 300°C привела к фазовому превращению в моноклинный оксид вольфрама WO_3 с сохранением морфологии НЧ.

Из краткого обзора видно, что в настоящее время для получения НЧ вольфрама применяются в основном химические способы и практически отсутствуют физические методы синтеза. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки, например, в химических методах всегда содержатся ионы и продукты реакций [17]. С другой стороны, физические методы синтеза нанопорошков отличаются дороговизной и требуют сложных установок. Однако получение наноразмерных структур физическим способом является перспективным направлением получения чистых наноматериалов. Одним из них является облучение вещества пучком электронов.

Целью настоящей работы является разработка синтеза наночастиц вольфрама методом физического осаждения пара с электронно-лучевым испарением (ЭЛИ) и изучение морфологических и структурных особенностей.

II. Экспериментальная часть

Синтез наночастиц вольфрама был осуществлен в высоковакуумной установке физического осаждения пара с электронно-лучевым испарителем. Упрощенная схема электронно-лучевого испарителя приведена на рис. 1.

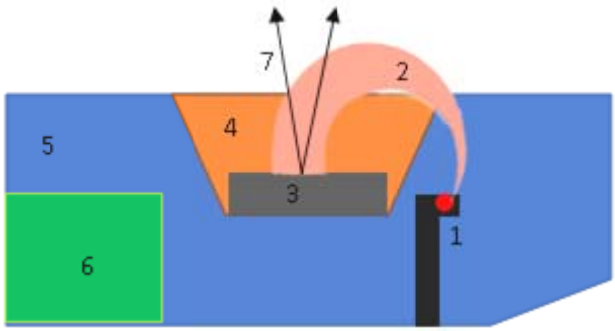


Рисунок 1. Упрощенная схема электронно-лучевого испарителя: 1 – катод электронной пушки, 2 – электронный луч, 3 – образец, 4 – тигель, 5 – проточная вода, 6 – магнит, 7 – наночастицы.

Во время эксперимента вакуум в камере синтеза поддерживали 2×10^{-6} Торр. Ускоряющее напряжение электронов было 10 кВ, а мощность варьировали от 3 до 6 кВ. Ток эмиссии составлял от 350 мА до 600 мА. Для получения НЧ оксида вольфрама WO_3 использовали слитки монокристаллов вольфрама чистотой 99.9999% диаметром 20 мм, весом 40 г (УзКСЖТМ), помещенные внутри тигля. Температура испарительного процесса составляла до 3600°C. В качестве подложки был выбран медный диск диаметром 400 мм. Температуру подложки во время эксперимента постоянно поддерживали комнатной, охлаждая с помощью проточной воды. Электронная пушка (Thermionics SEB-06, США) с водоохлаждаемым тиглем была использована для испарения вольфрама. Катод электронной пушки нагревали до температуры, достаточной для испускания электронов. Постоянные магниты, установленные по бокам испарителя, приводят к вращению траектории электронов. Электроны образуют пучок,

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

который отклоняется, ускоряется и фокусируется прямо на поверхности материала, находящегося в тигле. В результате воздействия электронного пучка на поверхность кинетическая энергия электронов преобразуется в тепловую энергию. При достижении температуры плавления материал начинает испаряться и образует паровое пространство в вакууме. Поэтому электроны не контактируются с тиглем и не нагревают его.

Тигель остается холодным и не загрязняет испаряющийся материал. Испарившийся материал собирается на поверхности медного диска. Благодаря системе охлаждения подложки, образованные НЧ вольфрама на поверхности диска не агломерируют. После завершения процесса, диск продувается параллельным малым газовым потоком кислорода для пассивации поверхностей наночастиц. Часть наночастиц собирается в фильтре, куда направляется газовый поток. Остальная часть смывается этиловым спиртом с поверхности диска. Структурные свойства НЧ вольфрама исследованы методом комбинационого рассеяния света (Renishaw, Great Britain).

III. Результаты и обсуждение

Одной из самых сложных и нерешенных до сих пор проблем при синтезе НЧ металлов остается их сбор, особенно сбор из газовой среды представляет определенные трудности [18]. Синтез НЧ с физическим осаждением пара требует ряд особых условий, таких как вакуум, охлаждение жидким азотом, и сложных технологий [19]. Кроме этого, производительность этого способа не очень высокая. Поэтому в настоящей работе разработана система охлаждения подложки и схема сбора НЧ после закалки, чтобы уменьшить затраты и увеличить эффективность метода.

Исследование морфологии и средних размеров синтезированных НЧ вольфрама были проведены сканирующей атомно-силовой микроскопией (АСМ) на поверхности различных материалов.

На рис. 2а приведено изображение морфологии пленки из НЧ вольфрама на поверхности стекла. Из изображения видно, что размер НЧ вольфрама составляет 75–300 нм. С другой стороны, наблюдено слияние НЧ и рост крупных агрегатов. Предположительно слияние НЧ и рост крупных агрегатов происходит из-за того, что процесс пассивации НЧ был завершен заранее.

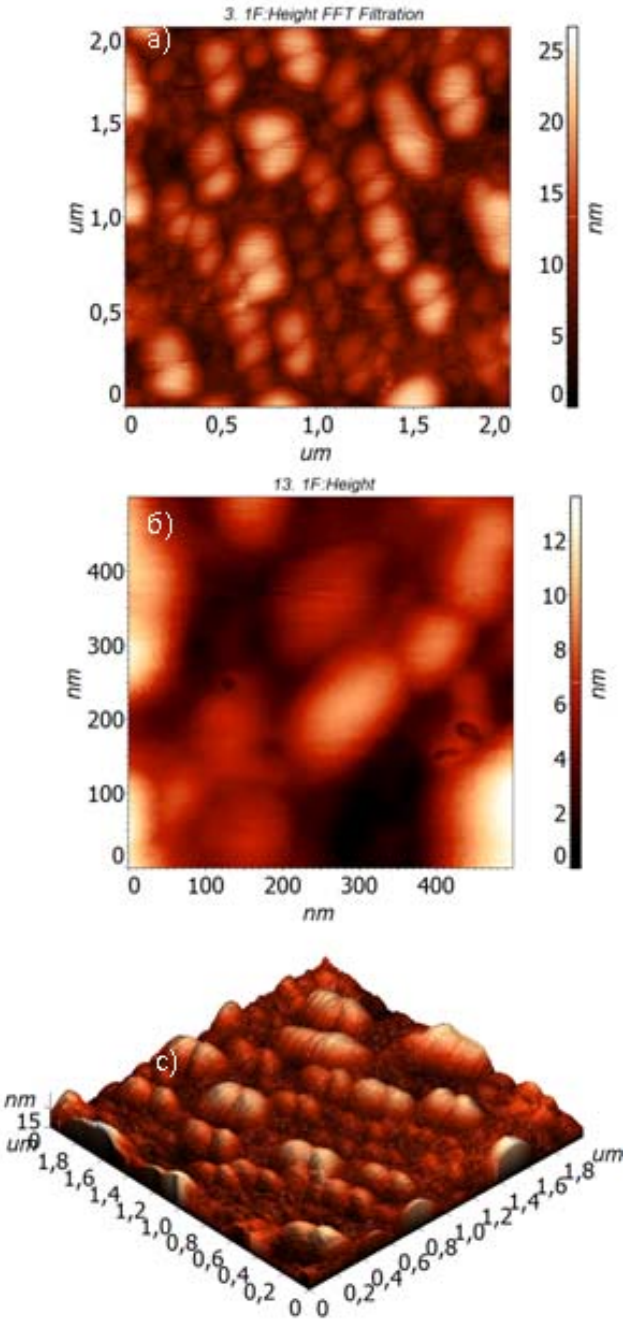


Рисунок 2. АСМ изображения НЧ вольфрама: а) на поверхности стекла, б) на поверхности меди, с) 3D изображение.

Следующее АСМ изображение НЧ получено на поверхности меди, размер НЧ – 50–120 нм (рис. 2б). Здесь не наблюдается никакого слияния НЧ вольфрама и роста крупных агрегатов. 3D изображение отчетливо показывает, что НЧ вольфрама имеют сферическую форму, хотя есть

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

несколько крупных частиц, нарушающих это правило (рис. 3c). Размеры частиц зависят от температуры подложки при осаждении НЧ. Чем больше температура, тем быстрее происходит процесс агломерации, следовательно, размер частиц становится больше. В диапазоне 3400–3600°C температура зоны плавления в тигле не влияла на размер частиц. При большей температуре частицы, осаждаемые на поверхности диска, образуют тонкую пленку.

Для изучения структурных свойств полученных НЧ вольфрама были проведены измерения рамановской спектроскопии. Спектры регистрировали с использованием лазера 785 нм и 532 нм. На рис. 3 приведен спектр комбинационного рассеяния НЧ вольфрама, полученного с использованием лазера 785 нм. При 10% интенсивности мощность лазера была 100 мВт, время облучения образца составляло 10 с.

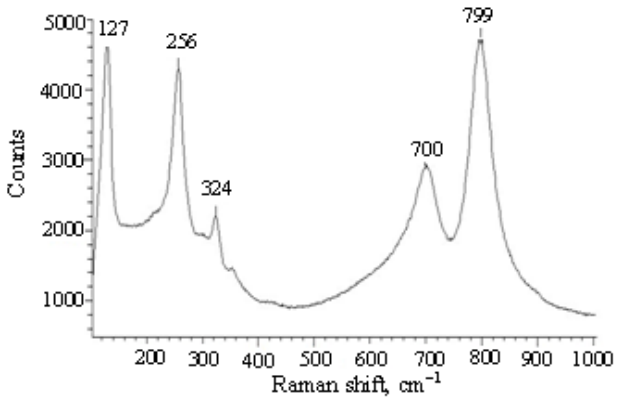


Рисунок 3. Спектры комбинационного рассеяния НЧ вольфрама с использованием лазера 785 нм.

Как известно, НЧ вольфрама окисляются на атмосферном воздухе [20]. Пики при частотах 700 и 799 см$^{-1}$ вызваны колебаниями растяжений связей в оксиде вольфрама WO_3, а пики при 256 и 324 см$^{-1}$ появляются за счет колебательных мод связей оксида вольфрама WO_2. Эти данные хорошо согласуются с литературными данными, незначительные смещения пиков можно объяснить размерами НЧ [17]. Интенсивный пик при частоте 127 см$^{-1}$ относится к колебательным модам связей Cu-O, которые являются примесями от подложки [17].

На рис. 4 приведен спектр комбинационного рассеяния НЧ вольфрама, полученного с использованием лазера 532 нм. При 0.1% интенсивности мощность лазера была 300 мВт и время облучения образца составляло 10 с. Видно, что интенсивность пиков оксида вольфрама WO_3 увеличивается, и наоборот интенсивность других пиков уменьшена. В спектре некоторые смещения пиков наблюдались при использовании лазера 532 нм, нежели 785 нм. Это может быть связано с мощностью лазера.

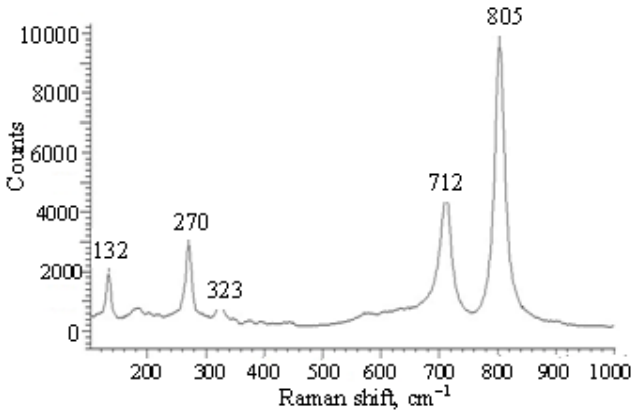


Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния НЧ вольфрама с использованием лазера 532 нм.

IV. Заключение

Показана возможность прямого синтеза наноразмерных частиц вольфрама, при физическом осаждении пара с электронно-лучевым испарением. Разработанная система охлаждения подложки и схема сбора наночастиц после закалки позволяет снизить затраты синтеза НЧ вольфрама. Размеры полученных НЧ вольфрама варьируют в пределах 50–120 нм. Найдено, что размер НЧ вольфрама напрямую зависит от температуры подложки.

Спектры комбинационного рассеяния показывают, что полученные НЧ в основном состоят из оксидов вольфрама. Исходя из этого, можно сказать, что синтез наноразмерных структур методом электронно-лучевого испарения является перспективным направлением получения чистых наноматериалов.

Благодарности. Авторы благодарны д.ф.-м.н. В.М. Ротштейну за помощь в получении КРС спектров образца.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках проекта № ФЗ-201907092 Министерства Инновационного Развития Республики Узбекистан.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Метаданные

Synthesis of tungsten nanoparticles by electron beam evaporation

R.Kh. Ashurov, Kh.B. Ashurov, V.N. Arustamov, I.Kh. Khudaykulov, D.T. Usmanov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon Yoli street 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

In the paper, the direct obtaining tungsten nanoparticles from a tungsten ingot by the electron beam evaporation method are discussed. The synthesis of nanoparticles was carried out in a high-vacuum equipment for physical vapor deposition with electron-beam evaporation. A substrate cooling system and a scheme for collecting nanoparticles after quenching have been developed. The substrate was cooled using running water. The morphology and structural properties of tungsten nanoparticles were studied by scanning atomic force microscopy and Raman spectroscopy. The sizes of the resulting tungsten nanoparticles vary from 50 nm to 120 nm. It was found that the size of a tungsten nanoparticle directly depends on the substrate temperature.

Keywords: synthesis, tungsten nanoparticles, electron beam evaporation, atomic force microscopy, Raman spectroscopy

Литература (References)

[1] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah. Beilstein J Nanotechnol. **9**, 1050-1074 (2018). doi:10.3762/bjnano.9.98.
[2] O. Salata. J Nanobiotechnol. **2**, 1-6 (2004). doi.org/10.1186/1477-3155-2-3.
[3] J.E. Contrerasa, E.A. Rodriguez, J. Taha-Tijerina. Electric Power Systems Res. **143**, 573-584 (2017). doi.org/10.1016/j.epsr.2016.10.058.
[4] N.F. Singh. Environ Chem. Lett. **15**, 185-191 (2017). doi.org/10.1007/s10311-017-0612-8.
[5] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh. Adv. Funct. Mater. **21**, 2175-2196 (2011). doi.org/10.1002/adfm.201002477.
[6] O.V. Tolochko, O.G. Klimova, S.S. Ordanian, D.I. Cheong, Y.M. Kim. Rev. Adv. Mater. Sci. **21**, 192-199 (2009).
[7] T. Acsente, R.F. Negrea, L.C. Nistor, C. Logofatu, E. Matei, R. Birjega, C. Grisolia, G. Dinescu. Eur. Phys. J. D **69**, 161 (2015). doi: 10.1140/epjd/e2015-60097-4.
[8] P.K. Sahoo, K.S.S. Kalyan, M. Premkumar, K.T. Jagadeesh, B. Sreedhar, A.K. Singh, S.K. Srivastava, S.K. Chandra. Int. J. Refractory Met. & Hard Mater. **27**, 784-791 (2009). doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.01.005.
[9] M. Breedon, P. Spizzirri, M. Taylor, J. du Plessis, D. McCulloch, J. Zhu, L. Yu, Z. Hu, C. Rix, W. Wlodarski, K. Kalantarzadeh. Crystal Growth & Design **10**, 430-439 (2010). doi: 10.1021/cg9010295.
[10] N.A. Isaak, M. Valenti, A. Schmidt-Ott, G. Bisko. ACS Appl. Mater. Interf. **8**, 3933-3939 (2016). doi: 10.1021/acsami.5b11078.
[11] L. Xiong, T. He. Chem. Mater. **18**, 2211-2218 (2006). doi.org/10.1021/cm052320t.
[12] Z. Famili, D. Dorranian, A.H. Sari. Opt. Quant. Electr. **52**, 305 (2020). doi.org/10.1007/s11082-020-02425-2.
[13] T.O. Shekunova, A.E. Baranchikov, A.D. Yapryntsev, P.G. Rudakovskaya, O.S. Ivanova, Yu.A. Karavanova, M.A. Kalinina, M.N. Rumyantseva, S.G. Dorofeev, V.K. Ivanov. J Mater Sci. **53**, 1758-1768 (2018). doi 10.1007/s10853-017-1668-3.
[14] X.A. Abdullin, A.A. Azatkaliyev, M.T. Gabdullin, J.K. Kalkozova, B.N. Mukashev, A.S. Serikkanov. Fizika Tverdogo Tela **61**, 163-168 (2019).
[15] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak. Ceramics Intern. **33**, 931-936 (2007). doi:10.1016/j.ceramint.2006.02.007.
[16] M. Ahmadi, R. Younesi, M.J-F. Guinel. J. Mater. Res. **29**, 1424-1430 (2014). doi: 10.1557/jmr.2014.155.
[17] I.A. Novosyolova, Ye.P. Nakoneshnaya, N.A. Karpushin, V.N. Bikov, G.I. Dovbeshko, A.D. Rinder. Metallofiz. Noveyshiye Texnol. **36**, 491-508 (2014).
[18] K.V. Germanovich, S.M. Viktorovich, S.A. Novopashin, Patent na izobreteniya RU 2 685 564 C1 (2019).
[19] H.W. Sheng, G. Wilde, E. Ma. Acta Materialia **50**, 475-488 (2002). doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00374-3.
[20] Y.S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ilyin, A.A. Ditts, J.S. Kim, S.H. Park, M.H. Hong. Intern. J. of Refr. Metals & Hard Mater. **22**, 235-241 (2004). doi:10.1016/j.ijrmhm.2004.06.005.

Вольфрам нанозарраларини электрон нурли буғланиш усулида синтез қилиш

Р.Х. Ашуров, Х.Б. Ашуров, В.Н. Арустамов, И.Х. Худайкулов, Д.Т. Усманов

ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, Тошкент, Ўзбекистон

Мақолада вольфрам слиткасидан тўғридан-тўғри вольфрам нанозарраларини электрон нурли буғланиш усули билан олиш муҳокама қилинган. Нанозаррачалар синтези электрон-нурли буғланиш билан буғларни физик ўтиргизувчи юқори вакуумли қурилма орқали амалга оширилди. Тагликни совутиш тизими ва нанозаррачаларни тоблашдан кейин йиғиш схемаси ишлаб чиқилди. Таглик оқар сув ёрдамида совутилди. Вольфрам нанозарраларининг морфологияси ва структуравий хоссалари сканерланган атом-кучли микроскопияси ва Раман спектроскопияси ёрдамида ўрганилди. Олинган вольфрам нанозарраларининг ўлчамлари 50 нм дан 120 нм гача ораликда эканлиги топилди. Вольфрам нанозарраларнинг ўлчами тўғридан-тўғри таглик ҳароратига боғлиқ эканлиги аниқланди.

Калит сўзлар: синтез, вольфрам нанозарралари, электрон нурли буғланиш, атом-кучли микроскопия, раман спектроскопияси.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.