

УДК 537.5

СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ, НИТРИДНЫХ И ОКСИНИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ Al/AlN, Al/Si₃N₄

© 2022 г. А. С. Соколов^{1,*}, В. Д. Борзосеков¹, Е. В. Воронова¹, Д. В. Малахов¹, В. Д. Степахин¹, Е. А. Образцова², О. Н. Шишилов^{1,3}

Представлено академиком РАН В.И. Коновым 07.02.2022 г.

Поступило 07.02.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принято к публикации 28.03.2022 г.

Представлен результат экспериментов по получению оксидных, нитридных и оксинитридных материалов в микродисперсном состоянии с заданным составом и сложной поверхностью с помощью разрядов мощного импульсного гиротрона в смесях порошков Al/AlN, Al/Si₃N₄. Продемонстрирован синтез частиц наноразмеров (>10 нм) и микрочастиц (от 1 до 100 мкм) со сложной поверхностью. Приведены микрофотографии поверхности полученных частиц и их морфологический состав. Полученные материалы рассматриваются в качестве носителей для катализаторов.

Ключевые слова: носители для катализаторов, гиротрон, плазмохимия, микроволновый разряды, синтез веществ, микроструктуры, микрочастицы, оксиды, нитриды, оксинитриды, сложная поверхность

DOI: 10.31857/S2686740022030130

Задачи современного материаловедения, связанные с синтезом частиц микро- и наноразмеров, как носителей для гетерогенных катализаторов, могут быть решены с помощью плазменных микроволновых методов с применением мощных импульсных гиротронов, которые позволяют синтезировать вещества в цепных плазмохимических процессах [1]. Например, возможно создание оксидных, нитридных и оксинитридных материалов в микродисперсном состоянии с заданным составом и сложной (возможно, фрактальной) поверхностью, являющихся высококачественными носителями для гетерогенных катализаторов платиновой группы [2].

Экспериментальные исследования проводились на плазмохимическом стенде, с использованием микроволнового излучения мощного импульсного гиротрона [3]. Элементы стенда представлены на рис. 1.

Описание плазмохимического реактора приведено в [4]. В реакторе смесь порошков металлы диэлектрик помещается на подложке со свободной верхней поверхностью, что обеспечивало разлет частиц в реактор. Внешний вид реактора ГР-1 представлен на рис. 1. Микроволновый разряд создавался при атмосферном давлении в воздухе и азоте.

Схема плазмохимического реактора с диагностиками, используемые в процессе синтеза материалов, представлена на рис. 2, а подробное описание методики представлено в [5].

Проведение плазмохимических исследований в разрядах, инициируемых излучением гиротрона, требует регистрации и обработки больших объемов различного типа данных. Для проведения корректных измерений нами был разработан аппаратно-программный диагностический комплекс. К программной части реализации относится электронный журнал, программные модули обработки данных и модули взаимодействия с аппаратурой. К аппаратной части относятся система видеонаблюдения, СВЧ-детекторы, блок высокоскоростных аналого-цифровых преобразователей, группа оптических спектрометров [6]. На рис. 3 представлена структурная схема диагностической части комплекса экспериментального стенда, с указанием моделей спектрометров и видеокамер.

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт биоорганической химии им. академиков
М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова
Российской академии наук, Москва, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Россия

*E-mail: dmc63@yandex.ru

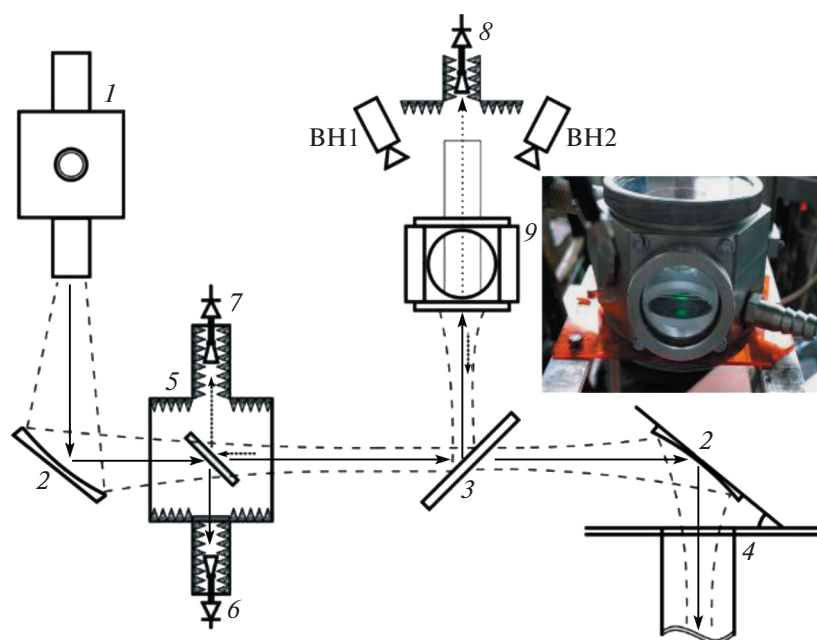


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – гиротрон, 2 – фокусирующие зеркала квазиоптического тракта, 3 – плоское зеркало, 4 – СВЧ-калориметр, 5 – квазиоптический СВЧ-ответвитель, 6–8 – СВЧ-детекторы падающего, отраженного и прошедшего излучения, 9 – плазмохимический реактор, ВН1 – промышленная камера, ВН2 – высокоскоростная видеокамера.

Для анализа структуры и элементного состава полученных материалов были использованы методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) [7–9]. Измерения проводились с помо-

щью растрового электронного микроскопа Zeiss Merlin. Для получения изображений были использованы ускоряющие напряжения от 1 до 15 кВ, что позволило получать качественные изображения полученных частиц в диапазоне увеличений от 100 до 30 000 раз. Аналитические возможности микроскопа Zeiss Merlin расширены с помощью дополнительной приставки для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act. Анализ химического состава исследуемых порошков был проведен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в ходе РЭМ-измерений.

В экспериментах по данной теме рассматривалось развитие цепных процессов в смесях порошков:

- Al + AlN в воздухе, соотношение по молям 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1,
- Al + Si₃N₄, в воздухе, соотношение Al: Si по молям 1 : 5, 2 : 4, 3 : 3, 4 : 2.

Для этих смесей порошков были найдены необходимые микроволновые энергии для перехода к цепным реакциям плазмохимического синтеза (от 0.8 до 2.4 кДж). Измерены проходящие, отраженные и рассеянные СВЧ-сигналы балансных измерений, что позволяет определять поглощенную энергию. Определен процент металла, необходимый для перехода в режим цепного плазмохимического синтеза [10] для всех смесей. Показано, что температура газовой смеси над поверхностью порошковой смеси в реакторе превышает 3500 К (по

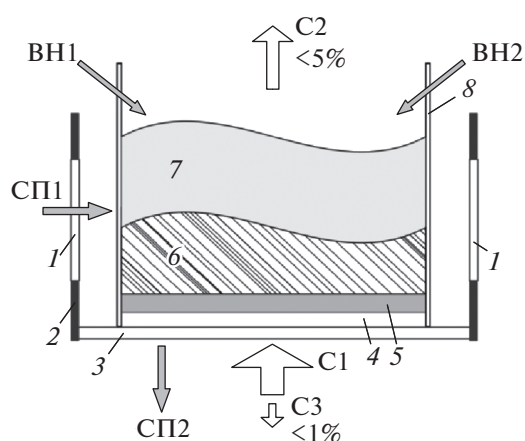


Рис. 2. Схема плазмохимического реактора: 1 – боковое смотровое кварцевое окно, 2 – стенка реактора, 3 – СВЧ-согласованное кварцевое окно, 4 – кварцевая подложка, 5 – реакционная смесь, 6 – плазменная фаза разряда, 7 – газовая фаза разряда, 8 – кварцевая труба, ВН1 – промышленная камера, ВН2 – высокоскоростная камера, СП1, СП2 – световоды спектрометров, C1 – падающее СВЧ-излучение, C2 – непоглощенное СВЧ-излучение, C3 – отраженное СВЧ-излучение.

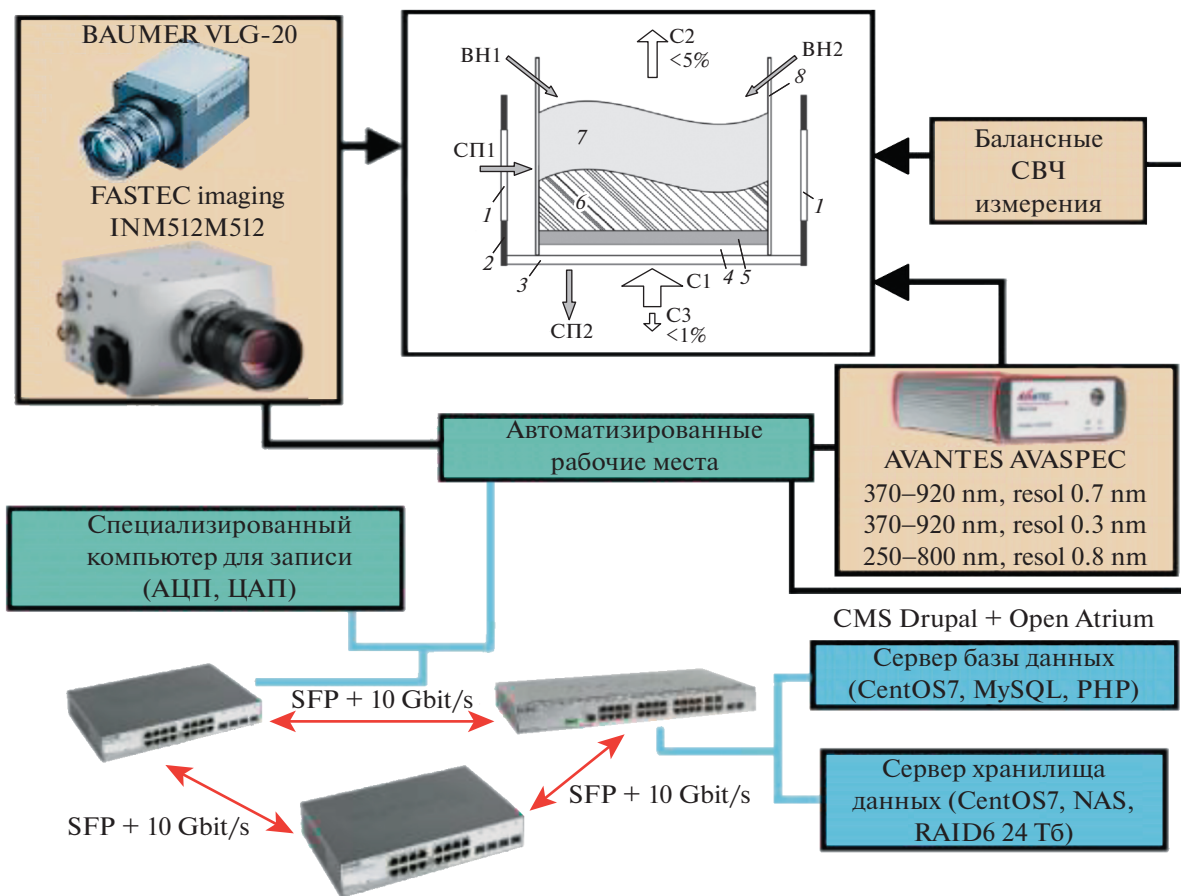


Рис. 3. Структурная схема диагностического комплекса плазмохимического стенда.

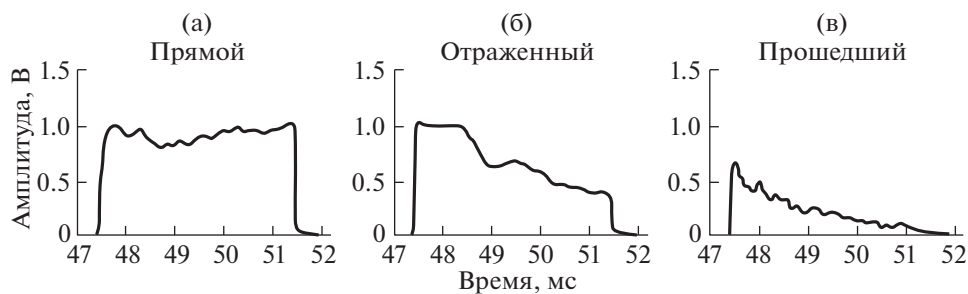


Рис. 4. Сигналы с СВЧ-датчика для падающего (а), отраженного (б) и прошедшего (в) излучения гиротрона в смеси AL + ALN при соотношении по молям 1:1 при инициации плазмохимической реакции.

регистрации молекулярных спектров AlO). По континууму спектров определены температуры нижней и верхней поверхностей порошков (2000–3000 К). В каждой системе был получен осажденный материал, который отправлен на электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ для определения морфологии и химического состава синтезированных частиц. Синтезированные частицы с развитой наноструктурированной поверхностью могут быть носителями для катализаторов на основе платиновых металлов.

Al + AlN в воздухе
(соотношение по молям 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1)

Первый эксперимент связан с получением микроволнового пробоя и цепных процессов синтеза оксидов, нитридов и оксинитридов – по возможности с контролируемым составом – в смесях порошков Al, AlN и Al + AlN в воздухе при соотношении по молям 1 : 4, 1 : 2 и 1 : 1. Предполагается, что будет происходить окисление алюминия до оксида и его дальнейшее взаимодействие с нитридом, а

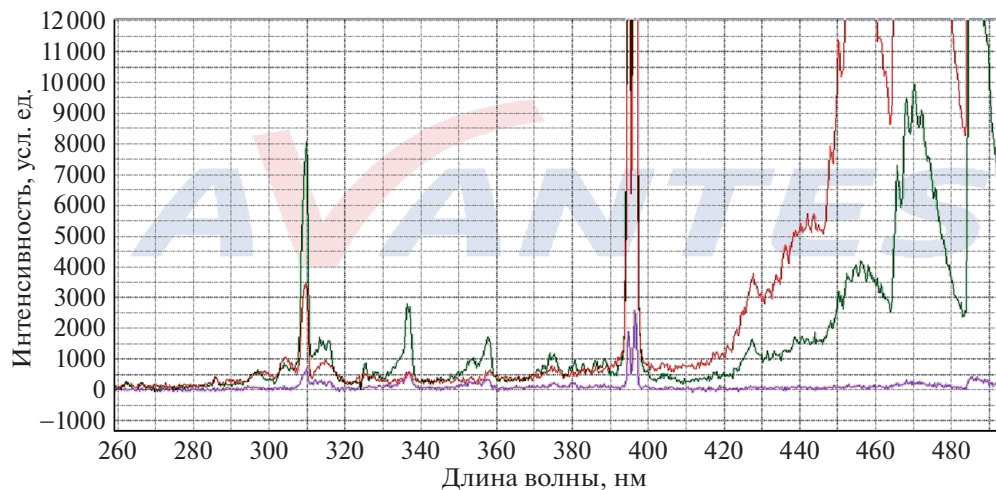


Рис. 5. Нарастание интенсивности оптических спектров в интервале 280–495 нм в реакторе ГР-1 для смеси порошков Al + AlN в соотношении 1 : 1.

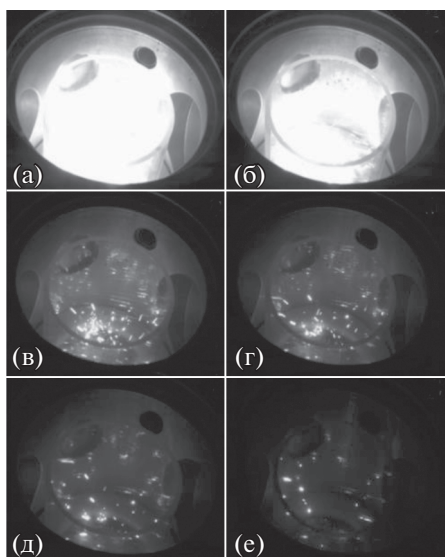


Рис. 6. Фотографии разлета заряженных частиц при высокоскоростной съемке через 0.024–0.044 с после инициации плазмохимической реакции.

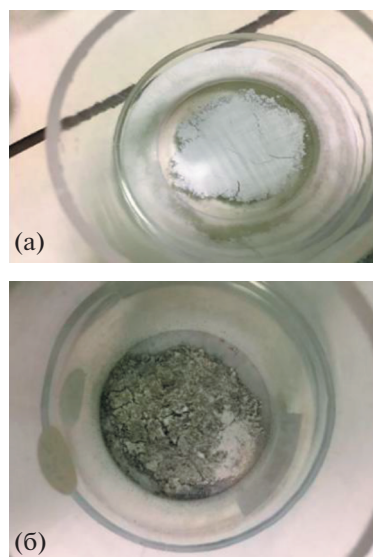


Рис. 7. Фотография поверхности порошка Al + AlN при соотношении по молям 1 : 1 до (а) и после (б) эксперимента.

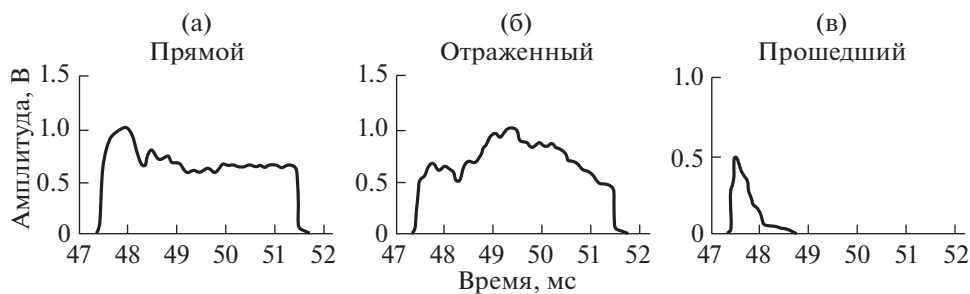


Рис. 8. Сигналы с СВЧ-датчика для падающего (а), отраженного (б), прошедшего (в) излучения гиротрона в смеси Al+Si₃N₄ (4 : 2) при инициации плазмохимической реакции.

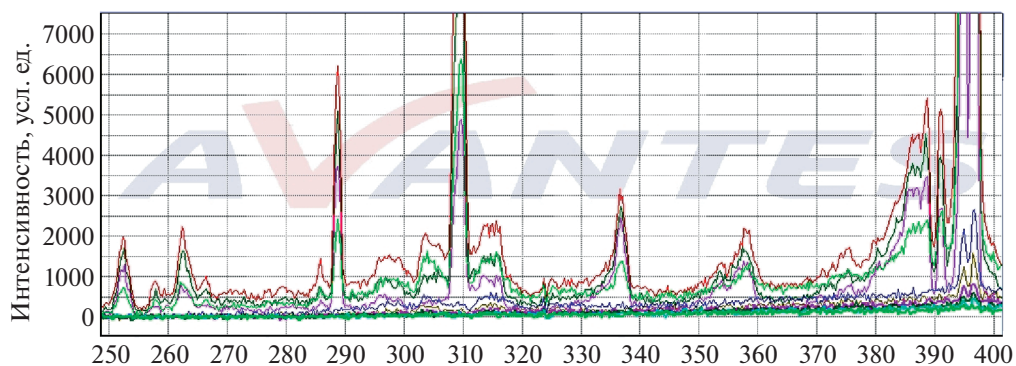


Рис. 9. Изменение интенсивности оптических спектров Al + Si₃N₄ при соотношении 4 : 2 в интервале 250–450 нм в реакторе ГР-1.

также окисление нитрида в условиях высоких температур.

Пробой в смеси порошков Al + AlN в воздухе произошел при соотношении по молям 1 : 1 при мощности гиротрона 300 кВт и длительности импульса СВЧ 4 мс (при энергии СВЧ 1.2 кДж). При меньших количествах металла переход к цепным реакциям не наблюдался.

При увеличении мощности СВЧ до 350 кВт и такой же длительности импульса (при энергии СВЧ 1.4 кДж) произошел переход к развитию плазмохимических процессов. Это видно на рис. 4, на котором уровень прошедшего сигнала резко уменьшается. В этом случае происходит выброс с верхней поверхности порошка частиц, которые при развитии процессов становятся центрами кристаллизации микро- и наночастиц. В случае поглощения микроволнового излучения и развития плазмохимических процессов с выделением энергии над порошком в реакторе появляется ин-

тенсивное свечение (свечение реагентов в процессе синтеза).

В экспериментах проводились измерения спектров свечения над порошком и под порошком. На рис. 5 приведены части спектра над порошком с интервалом по времени 1.1 мс. Отметим появление спектров алюминия AlI (310 и 395 нм), а также молекулярных спектров AlO (с максимумами в молекулярной полосе – 316, 337.5, 358 и 375.5 нм). Эти спектры нарастают в первые 3 мс после выключения СВЧ-импульса, а потом спадают после 10 мс на фоне роста общей яркости.

На всех спектрах фиксируется континуум. По нему возможна оценка температуры верхней и нижней поверхности порошковых смесей. Отметим, что регистрация молекулярного спектра AlO в объеме реактора указывает на высокую температуру газовой фазы, превышающую 3500 К (анализ произведен с использованием спектроскопической базы данных NIST – <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>, обр. 19.01.2022).

На рис. 6 приведены фотографии процесса синтеза в смеси порошков Al + AlN в соотношении 1 : 1 после инициации плазмохимической реакции. Для наработки синтезированного материала были проведены последовательные 70 разрядов, в течение которых весь материал порошка был переработан на нижней поверхности, а также перенесен на стенки и верхнюю крышку реактора. На рис. 7 приведены фотографии поверхности смеси порошков до и после эксперимента.

Al + Si₃N₄ в воздухе (1 : 5, 2 : 4, 3 : 3, 4 : 2)

Следующий эксперимент проводился в смеси порошков Al + Si₃N₄ в воздухе (1 : 5, 2 : 4, 3 : 3, 4 : 2). Микроволновый пробой и инициация цепных плазмохимических реакций произошли при максимальном содержании металла в порошке при мощности гиротрона 200 кВт и длительности им-

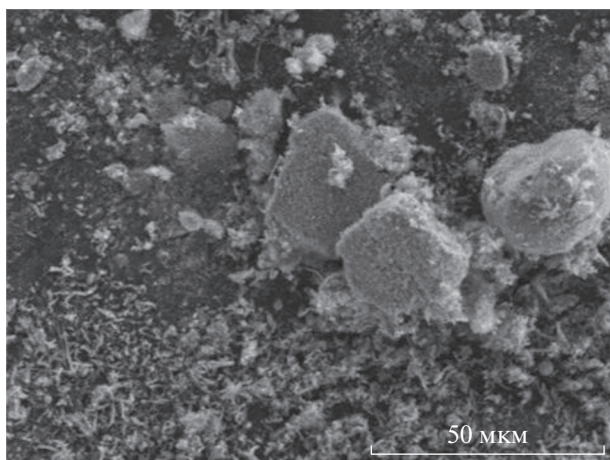


Рис. 10. Изображение поверхности микрочастиц Al и Si₃N₄ (4 : 2) синтезированных в воздухе.

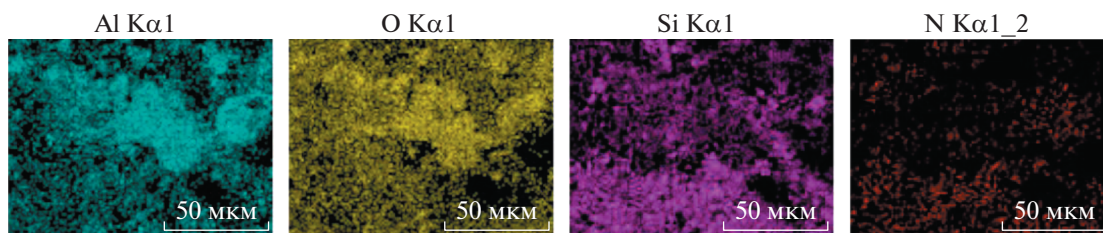


Рис. 11. Фотография и морфологический состав оксинитридных микрочастиц, синтезированных в смесях порошков Al и Si_3N_4 (4 : 2) при разряде в воздухе.

пульса 4 мс (энергии СВЧ 0.8 кДж). СВЧ-сигналы показаны на рис. 8.

Эволюция во времени оптических спектров в диапазоне частот 250–450 нм и 450–750 нм представлена на рис. 9. В них вместе с линиями AlI (310 и 395 нм) присутствуют линии SiI (252, 288 и 390.5 нм), а также 4 канта с фиолетовым сдвигом AlO (316, 337.5, 358 и 375.5 нм, как и в порошке Al + AlN). Таким образом, температура газовой фазы в реакторе при синтезе превышает 3500 К.

На рис. 10 и 11 приведены частицы с размерами до 100 мкм. Микроэлектронные фотографии и морфологический состав представлены на рис. 12 для смесей порошков Al и Si_3N_4 (4 : 2). На рисунках видна сложная поверхность синтезированных микрочастиц размером в несколько десятков микрон.

На рис. 12 приведена фотография синтезированных наноразмерных частиц (от 10 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения научно-исследовательской работы развит метод получения оксидных, нитридных и оксинитридных материалов в микродисперсном состоянии с заданным составом и сложной (возможно, фрактальной) поверх-

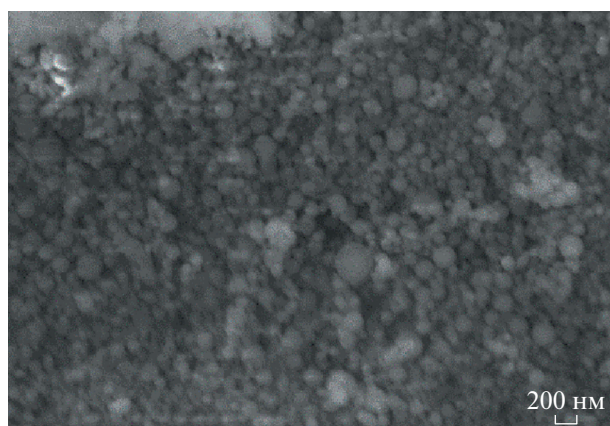


Рис. 12. Пример синтезированных наноструктур, полученных в смесях порошков Al и Si_3N_4 (4 : 2) в воздухе.

ностью. Определены пороги перехода к цепным реакциям в обеих смесях по содержаниям металлов в смесях (1 : 1 по молям) и по микроволновому излучению мощного импульсного гиротрона (мощностью до 0.4 МВт, длительностью импульса до 6 мс).

Синтезированные микро- и наноматериалы — это новые функциональные материалы с технологически интересными свойствами и широким спектром применений в промышленности: создание гетерогенных катализаторов, допирование керамических материалов и др.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив выражает благодарность руководителю исследовательской работы Н.Г. Гусейн-заде, ведущему научному сотруднику профессору Н.Н. Скворцовой, а также другим членам исследовательской группы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЗ БВ10-2021, федерального проекта “Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий”, комплексной программы “Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года” НИР “Изучение инновационного синтеза микро- и наночастиц с контролируемым составом и структурой на основе микроволнового разряда в гиротронном излучении” 2021–2024 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skvortsova N.N., Shishilov O.N., Akhmadullina N.S. et al. *Ceramics International*. 2021. V. 47. P. 3978–3987. *Ceramics International* Volume 47. Issue 3. 1 February 2021.
2. Шишилов О.Н., Скворцова Н.Н., Гусейн-заде Н.Г. и др. *Материалы V Всероссийской научной конференции “Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов”*. Иваново. 30 июня – 2 июля 2021 г. С. 467–470.
3. Kharchev N.K. et al. *Optimization of operation of a three-electrode gyrotron with the use of a flow-type*

- calorimeter // Review of Scientific Instruments. 2013. V. 84. № 1. P. 013507.
4. Skvortsova N.N. et al. Synthesis of micro- and nano-structured materials via oscillating reactions initiated by high-power microwave pulses // Ceramics International. 2020. P. S0272884220329813.
 5. Скворцова Н.Н., Ахмадуллина Н.С., Батанов Г.М., Соколов А.С., Степахин В.Д., Шишилов О.Н. Синтез микро- и наноструктур в цепных плазмохимических реакциях, инициируемых микроволновым излучением гиротрона в смесях порошков металла и диэлектрика // XV Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ Иваново. 10–15 сентября 2018 г.
 6. Malahov D.V. et al. Data registration and analysis system of the GR-1 plasma chemical reactor // PPPT-8. Minsk. 2015. P.161.
 7. Goldstein J.I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 4th ed. 2018. N.Y.: Springer New York : Imprint: Springer, 2018. 1 p.
 8. Малви Т. и др. Количественный электронно-зондовый микроанализ // Под ред. В. Скотта, Г. Лава. Пер. с англ. А.И. Козленкова. М.: Мир, 1986. 351 с.
 9. Козлов В.В. Системы рентгеноспектрального микроанализа Inca Energy и Inca Wave // Матер. конф. “Перспективные технологии, оборудование и системы для материаловедения и наноматериалов” / Под ред. Л.В. Кожитова. М.: Интерконтакт Наука; Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. С. 106–122.
 10. Скворцова Н.Н. и др. Инициация пылевых структур в цепных реакциях под воздействием излучения гиротрона на смесь порошков металла и диэлектрика с открытой границей // Письма в ЖЭТФ. 2017. № 15–16. С. 240–246.

SYNTHESIS OF OXIDE, NITRIDE AND OXYNITRIDE MATERIALS OF MICRO- AND NANO-SIZES BASED ON Al/AlN, Al/Si₃N₄ POWDERS

A. S. Sokolov^a, V. D. Borzosekov^a, E. V. Voronova^a, D. V. Malakhov^a,
V. D. Stepakhin^a, E. A. Obratsova^b, and O. N. Shishilov^{a,c}

^aProkhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bShemyakin–Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^cMIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

Presented by Academician of the RAS V.I. Konov

Presented information about experiments on obtaining oxide, nitride and oxynitride materials in a microdispersed state with a given composition and a complex surface using high-power pulsed gyrotron discharges in mixtures of Al/AlN, Al/Si₃N₄ powders. The synthesis of nano-sized particles (>10 nm) and micro-particles (from 1 to 100 microns) with a complex surface is demonstrated. Micrographs of the surface of the obtained particles and their morphological composition are presented. The obtained materials are considered as carriers for catalysts.

Keywords: carriers for catalysts, gyrotron, plasma chemistry, microwave discharges, synthesis of substances, microstructures, microparticles, oxides, nitrides, oxynitrides, complex surface