

Казахский Национальный университет имени аль-Фараби

УДК 539.23:539.12.04

На правах рукописи

НАКЫСБЕКОВ ЖАСУЛАН ТУРСЫНКАЛИЕВИЧ

**Синтез наночастиц меди различными методами и радиационная
модификация их структуры**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант
кандидат физико-математических наук,
PhD, профессор Габдуллин М.Т.,

Зарубежный консультант
PhD, профессор Орлеанского
университета Буфенди Л.
(г. Орлеан, Франция)

Республика Казахстан
Алматы, 2021

Содержание	
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Обзор современного состояния методов синтеза и применения УДЧ и УД порошков меди.....	11
1.1.1 Методы получения УДЧ меди.....	11
1.1.2 Методы синтеза УДЧ	12
1.1.3 Физические методы синтеза УДЧ	13
1.1.4 Высокоэнергетические шаровые мельницы	14
1.1.5 Конденсация в среде инертного газа (КСИГ).....	14
1.1.6 Физическое осаждение из паровой фазы (PVD).....	16
1.1.7 Вакуумное распыление нанопорошков и УДЧ.....	17
1.1.8 Электрический взрыв проводника (ЭВП).....	18
1.1.9 Электронно-лучевое испарение (ЭЛИ).....	19
1.1.10 Синтез полиола.....	20
1.1.11 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD).....	21
1.1.12 Усиленное плазмой химическое осаждение из паровой фазы (PECVD).....	22
1.1.13 Биосинтез УДЧ меди.....	24
1.2 Применение УДЧ меди.....	26
1.3 Влияние облучения на УД материалы.....	27
1.3.1 Образование дефектов в твердых телах при ионном и электронном облучении.....	27
1.3.2 Создание дефектов в наноразмерных материалах при облучении.....	32
1.3.3 Воздействие энергетического иона на массивную металлическую мишень.....	33
1.3.4 Влияние обратного Оствальдовского созревания при облучении.....	34
1.3.5 Нуклеация и рост при облучении.....	39
1.3.6 Влияние дозы облучения	39
1.4 Теоретические расчеты влияния дефицита электронов на металлы.....	39

2 СИНТЕЗ УД ЧАСТИЦ МЕДИ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУР.....	46
2.1 Синтез УДЧ меди методом электролиза	46
2.2 Получение УД порошков и УДЧ меди методом катодного распыления в высокочастотной плазме	55
3 ОБЛУЧЕНИЕ УД ЧАСТИЦ МЕДИ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	67
3.1 Влияние электронного облучения на размеры электролитических порошков меди	72
3.2 Влияние электронного облучения на фазу оксида меди	73
3.2.1 Облучение УД порошка оксида меди электронами, сфокусированными электрическим полем.	78
3.3 Изменение параметра решетки УД порошков меди под действием импульсного электронного пучка	82
3.4 Изменения размеров частиц под действием различных электронных ускорителей	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

CVD – chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)

DC – direct current (постоянный ток)

PECVD – plasma-enhanced chemical vapor deposition (плазмохимическое осаждение)

PVD – physical vapour deposition (физическое газофазное осаждение)

RF – radio frequency (высокочастотный)

ВЧЕ разряд – Высокочастотный емкостной разряд

ВЭШИ – высокоэнергетическое шаровое измельчение

ГНЧ – гибридные наночастицы

КГр – килогрей

КСИГ – конденсация в среде инертного газа

Мрад – мегарад

НК – нанокластеры

НП – нанопорошки

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

УД – ультрадисперсный

УДЧ – ультрадисперсные частицы

ЭВП – электрический взрыв проводника

ЭЛИ – электронно-лучевое испарение

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

В диссертационной работе представлены результаты по технологии получения ультрадисперсных частиц (УДЧ) меди методами высокочастотного катодного распыления и электролиза, исследовано влияния электронного облучения на размеры и структуру синтезированных УДЧ. Для этой цели были собраны экспериментальные установки для облучения электронами УДЧ меди, синтезированных разными методами, осуществлены наладка и физический пуск установки для облучения. Исследовано влияние облучения электронами на структурные свойства УДЧ меди.

Актуальность темы

Ультрадисперсные (УД) материалы привлекают значительное внимание в течение последних десятилетий, поскольку они имеют потенциал для использования в качестве передовых материалов с новыми электронными, тепловыми и механическими свойствами для будущей революции технологий [1, 2]. К новым материалам относятся УД порошки металлов, полупроводников, керамики и полимеров с размерами от 10 до 1000 нм. Они могут быть классифицированы в разные классы на основе их форм, размеров или свойств. УД частицы могут обладать уникальными физическими и химическими свойствами из-за их высокой удельной площади поверхности и особенностей структуры. Оптические свойства металлических и полупроводниковых УД существенно зависят от их размера, изменение которого приводит к окрашиванию оптически прозрачных материалов из-за поглощения электромагнитного излучения в видимой области спектра свободными поверхностными электронами УД металлических частиц (локальный поверхностный плазмонный резонанс). Их реакционная способность, прочность и другие свойства также существенно зависят от их размеров, формы и структуры. Благодаря таким характеристикам они являются подходящими кандидатами для различных коммерческих и бытовых применений, которые включают катализ, медицинские применения, исследования в области энергетики и природоохранные приложения [3].

Огромное количество исследований было посвящено структурным характеристикам УД частиц, которые важны как для понимания их свойств, для оптимизации условий их изготовления и практического применения. Наиболее информативными современными методами изучения структуры УД являются такие методы как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновская дифракция и фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия. Следует отметить, что электронное и рентгеновское облучение УД частиц могут вызывать структурно-фазовые изменения в таких материалах в зависимости от таких параметров, как энергия и доза падающего пучка. Таким образом, эти методы могут использоваться не только как уникальные методы для исследования структуры УД материалов, но и для модификации их структуры и

физико-химических свойств для применения в различных отраслях промышленности [4]. Хотя влияние электронного облучения на твердое тело было предметом интенсивного изучения в течение длительного времени, систематические исследования УД частиц встречается редко [5].

Из большого многообразия УД металлических частиц особое место уделяется УДЧ меди. Такие УДЧ меди являются перспективными в области экологии и биомедицины. УДЧ обладают уникальными физико-химическими, структурными и морфологическими характеристиками, которые важны в широком спектре применений, связанных с электронными, оптоэлектронными, оптическими, электрохимическими, экологическими и биомедицинскими областями.

На сегодняшний день синтез УДЧ различных материалов является актуальной задачей. Исследования последних лет показали возможность получения УД частиц металлов и их оксидов, полупроводников, керамики, полимеров и т. д. Одними из перспективных методов синтеза УД частиц меди является катодное распыление медной мишени в плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда и метод электролиза. В настоящее время установлено, что изменения технологических параметров получения УД меди методами катодного распыления и электролиза можно получать УД с широким спектром физико-химических свойств, с другой стороны, структурно-фазовые превращения при электронном облучении УД частиц меди практически не изучены.

Цель работы

Получение УД частиц меди методами ВЧ катодного распыления и электролиза и изучении возможности радиационной модификации их структуры.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Оптимизировать технологии синтеза ультрадисперсных частиц меди методами высокочастотного катодного распыления и электролиза;
- Изучить структуру УД меди полученным методами ВЧ катодного распыления и электролиза;
- Собрать установку и разработать методику для облучения УДЧ меди электронами с энергией 15 – 30 кэВ;
- Провести исследования по влиянию электронного облучения с разными энергиями и дозами на структурные изменения в УДЧ меди.

Предметом исследования являются синтезированные и облученные электронами УДЧ меди.

Методы исследования

Для синтеза УДЧ меди применялись метод катодного распыления в плазме ВЧЕ-разряда и метод электролиза, основными методиками исследования синтезированных УДЧ меди являются энергодисперсионный анализ, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая и просвечивающая электронная

микроскопия, оптическая микроскопия, метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

Научная новизна работы. Научная новизна и оригинальность диссертационной работы заключаются в том, что в ней впервые:

– экспериментально установлено, что синтез ультрадисперсных частиц меди с развитой поверхностью происходит в узком диапазоне варьирования технологических параметров (давление аргона 40 – 53 Па, поток аргона $1 - 1,5 \cdot 10^{-6}$ м³/с и мощности ионно-плазменного разряда 150 – 200 Вт);

– впервые показано, что при облучении ультрадисперсных частиц окиси меди электронами с энергией 18 кэВ и плотностью тока 50 мкА/см² происходит химическая реакция при котором окись меди (CuO) → закись меди (Cu₂O) при дозе 0,8 МГр и закись меди (Cu₂O) → металлическую медь при дозе 3,2 МГр, что связано с перестройкой электронных оболочек приводящей к изменению типы химической связи;

– впервые показано, что при облучении ультрадисперсных частиц меди импульсным электронным пучком с энергией 0,5 МэВ и плотностью тока 60 А/см² при дозе 2,5 кГр наблюдается увеличение параметра решетки, в диапазоне доз от 12 до 50 кГр параметр решетки уменьшается;

– впервые установлено, что при облучении ультрадисперсных частиц меди электронным пучком с ускоряющим напряжением 20 кВ и плотностью тока 0,6 мкА/см² в диапазоне доз 40 – 60 кГр приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов в два раза.

Практическая значимость исследования.

Результаты исследования могут быть напрямую применены для дробления среднего размера кристаллитов в УДЧ меди методом облучения электронами, что подтверждает патент №34284 РК МПК В22F 9/04 (2006.01). Предложенные в работе технологические параметры метода катодного распыления в плазме ВЧ разряда могут быть применены для синтеза УДЧ меди с развитой поверхностью. Также экспериментальные результаты по облучению УДЧ меди электронами могут быть использованы для эффективного управления размером параметра ГЦК решетки меди. Кроме того, в работе предложен схема устройства для облучения электронами и параметры облучения, при которых можно эффективно управлять фазовым составом УДЧ оксида меди.

Положения, выносимые на защиту:

- I. При катодном распылении медной мишени в высокочастотном емкостном плазменном разряде в узком диапазоне технологических параметров: давление аргона 40 – 53 Па, поток аргона $1 - 1,5 \cdot 10^{-6}$ м³/с и мощность плазменного разряда 150 – 200 Вт, образуются ультрадисперсные частицы меди с развитой поверхностью.
- II. При электронном облучении ультрадисперсных частиц окиси меди электронами с энергией 18 кэВ и плотностью тока 50 мкА/см² наблюдаются химические реакции: окись меди (CuO) переходит в закись меди (Cu₂O), а

затем в металлическую медь (минуя проведения дополнительных процессов для восстановления ультрадисперсных частиц меди).

- III. Эффективное управление размером параметра решетки ультрадисперсных частиц меди достигается путем варьирования дозы импульсного электронного облучения (длительность импульса 100 нс, 1 импульс в 2 секунды) и фиксированной энергии электронов 0,5 МэВ, плотностью тока 60 А/см². При дозы облучения $D = 2,5$ кГр параметр решетки a_0 увеличивается на 0,04 %, в интервале доз $D = 12 - 50$ кГр параметр решетки a_0 уменьшается до 0,13 %.
- IV. При облучении ультрадисперсных частиц меди электронным пучком с энергией 20 кэВ и плотностью тока 0,6 мкА/см² в интервале доз от 40 до 60 кГр размеры кристаллитов уменьшаются с 55 до 25 нм.

Личный вклад автора заключается в том, что весь объем диссертационной работы, выбор метода исследования, решения задач, модернизация экспериментальной установки выполнены автором самостоятельно. Постановка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научными руководителями.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в журналах дальнего зарубежья с импакт-фактором и в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

Апробация диссертационной работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались:

– Nakysbekov Z. et al. The change in the lattice parameter of Cu nanopowders under the action of a pulsed electron beam //International Journal of Nanotechnology. – 2019. – Т. 16. – №. 1-3. – С. 115-121.

– Nakysbekov Zh. T. et al. Synthesis of Copper Nanoparticles by Cathode Sputtering in Radio – frequency Plasma //Journal of Nano – & Electronic Physics. – 2018. – Т. 10. – №. 3;

– Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Габдуллин М.Т., Айтжанов М.Б., Суюндыкова Г.С., Досеке У. Рентгеноструктурный анализ нанопорошка меди // Вестник КазННТУ. – 2018. – №. 2. – С. 503;

– Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Суюндыкова Г.С., Шаймуханова А.Т., Габдуллин М.Т. Влияния электронного пучка малой мощности на структуру нанопорошков меди // Вестник КазННТУ. – 2017. – №. 4. – С. 246;

– Накысбеков Ж.Т., Мухамадиев Д.К., Бибатырова Л.К., Даму А., Нұрғали Е.Е. Особенности различий синтеза медных порошков и покрытий электрохимическом методом // Вестник КазННТУ. – 2016. – №. 5. – С.586;

– Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Габдуллин М.Т. Изменение параметра решетки нанопорошка меди под действием импульсного

электронного пучка большой энергии // Сборник тезисов IX ежегодной конференции НОР. –М. Россия, 2018. – С. 29;

– Buranbaev M., Yar – Mukhamedova G., Bozheyev F., Nakysbekov Zh., Aitzhanov M. Phase transition of hexagonal Be nanocrystal into cubic superlattice under X – ray radiation // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2018. – Albena, Bulgaria, 2018. –P. 393;

– Nakysbekov Zh.T., Buranbaev M.Zh., Gabdullin M.T., Aitzhanov M.B., Suyundykova G.S. Influence of low power electron irradiation on the structure of copper nanopowder // 9th International conference on Advanced Nanomaterials, Aveiru, Portugal, 2017;

– Buranbaev M.Zh., Embergenova K.R., Nakysbekov Zh. The radiographik analysis of the copper nanopowder irradiated by fast electrons // International scientific and practical conference World Science, – Dubai, 2015. – P.62;

– Накысбеков Ж.Т., Айтжанов М.Б., Тоганбаева А.К., Бегманов С.М., Мәді Д.Ө., Получение нанопорошков меди катодным распылением // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Элемі». – Алматы, 2018;

– Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Мухамадиев Д.К., Габдуллин М.Т. Синтез УДЧ меди методом электролиза // IV Международная Научная Конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов» (Сарсембиновские чтения)", Алматы, 10 – 12 сентября 2016.– С. 171 – 174;

– Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Мухамадиев Д.К., Габдуллин М.Т. Особенности формирования электролитических порошков меди и влияние электронного облучения на их размеры // IV Международная Научная Конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов» (Сарсембиновские чтения)", Алматы, 10 – 12 сентября 2016. – С. 167 – 171.

– Способ радиационного дробления нанопорошков меди электронным пучком: пат. №34284 РК МПК В22F 9/04 (2006.01), В22F 1/00 (2006.01), В02С 19/18 (2006.01)/ Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Габдуллин М.Т. и др. Патентообладатель КазНУ; заявл. 2018/0705.1; бюл. № 16 – 24.04.2020

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ: 3 в журналах из Перечня ККСОН МОН РК для опубликования основных результатов диссертации на соискание ученой степени PhD и 2 статьи в журналах дальнего зарубежья с импакт-фактором, входящих в международный информационный ресурс Scopus (Elsevier, Нидерланды); 13 работ в материалах Международных научных конференций и 1 инновационный патент РК.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 разделов, заключения и списка использованных источников из 240 наименований, содержит 109 страниц основного компьютерного текста, включая 73 рисунка и 7 таблиц.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и постановке основной научной задачи. Здесь приводятся данные по общим характеристикам методов получения ультрадисперсных частиц меди. Также описывается современное состояние исследования по влиянию облучения на структуру ультрадисперсных материалов.

Во второй главе диссертации представлены эксперименты по синтезу частиц меди методами катодного распыления и электролиза, а также даны рекомендации выбора оптимальных технологических параметров для получения ультрадисперсных частиц меди.

Третья глава посвящена экспериментам по облучению синтезированных ультрадисперсных частиц меди и обсуждению полученных основных экспериментальных результатов, и их анализу.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Обзор современного состояния методов синтеза и применения УДЧ и УД порошков меди

В последние годы большое внимание исследователей уделяется разработке новых методов синтеза и модификации структуры ультрадисперсных частиц УДЧ и наноразмерных структур различных материалов. Например, показано, что физико-химические свойства металлических УДЧ с размерами меньше 100 нм отличаются от объемного металла, изготовленного из тех же атомов. Новые свойства УДЧ и наноразмерных структур представляют большой практический интерес при использовании их в качестве антибактериальных покрытий, для их включения в фармацевтические препараты и текстиль, в фотокатализе [6], электрических проводников [7], биохимических датчиков [8] и применение их в окислительных реакциях [9, 10] с целью изменения поверхностных свойств других материалов [11], таких как косметические пигменты [12].

Нанотехнология открыла широкие возможности в области материаловедения, и для лучшего понимания ее свойств потребовалось включение других отраслей, таких как фотохимия и электрохимия [13]. Легкая регулировка размера УД материалов [14] позволяет улучшать и изменять их свойства в широком диапазоне; поэтому их оптические и электрические свойства также модифицируются [15]. УДЧ меди (УДЧ Cu) в силу своих антибактериальных свойств и противогрибковой активности наряду с каталитическими, оптическими и электрическими свойствами были в значительной степени ориентированы на применение в процессах, связанных со здоровьем [16]. УДЧ Cu часто синтезируют путем диспергирования полимеров [17] и испарения растворителя [18]; для получения частиц меньшего нанометрового размера были предложены некоторые методы, например, использование ультразвука или разделения органики и использование растворителей для экстракции-испарения или диффузии [19]. В последние годы внедрение недорогих экологических систем для синтеза УДЧ Cu является проблемой из-за сложного получения металлических УДЧ вместо оксидов металлов [20, 21]. Развитие технологии синтеза УДЧ Cu находится в постоянном росте и развитии [22].

1.1.1 Методы получения УДЧ меди

Нанотехнология и УД материалы, обладающие уникальными физическими, химическими, биологическими, оптическими и электронными свойствами, помогли улучшить существующие технологии, а также открыли новые возможности для разработки новых научно-технологических областей [23].

«Там внизу еще много места», революционная лекция Ричарда Фейнмана в 1959 году дала новый толчок научному сообществу для миниатюризации и продвижения существующих технологий [24]. Вдохновленная этим видением и базирующаяся на огромном объеме исследовательских работ, возникла новая

отрасль науки, называемая нанотехнологией [25]. УД материалы имеют промежуточные размеры между отдельными атомами (молекулами) и большими объектами, и имеют уникальные свойства, непохожие на них [26, 27]. Благодаря этому УД материалы обладают широким спектром применений в медицине, энергетике, защите окружающей среды, информационных технологиях, аэрокосмической науке и т. д.

Свойства медных УДЧ зависят в первую очередь от метода их получения, так как способ получения УДЧ и УД порошков меди определяет основные характеристики: физические, химические и технологические [28]. Под понятием физические свойства понимается форма и морфология частиц, химические свойства нанопорошков или УДЧ описывают содержание доли основного элемента и примесей. Технологические свойства подразумевают насыпную плотность, текучесть, прессуемость и формируемость УДЧ. Разные требования и свойства диктуют разное прикладное использование нанопорошков. Кроме того, есть и другие не менее важные параметры, которые могут сыграть основополагающую роль при выборе методов синтеза УДЧ и нанопорошков меди. К таким критериям выбора методов получения относятся себестоимость, размер первичных вложений, трудоемкость процесса и другие. Поэтому выбор метода – компромисс различных критериев.

Методы получения УД порошков в целом можно разделить на две группы: механические и физико-химические [29].

1.1.2 Методы синтеза УДЧ

УДЧ с хорошими и контролируемыми качествами желательны в различных областях науки и техники. Существует два основных подхода, которые обычно используются для получения УД порошков [30]:

1) подход сверху-вниз, где синтез происходит с помощью массивного материала, который систематически измельчается, приводящий к появлению УДЧ. Фотолитография, электронно-лучевая литография, методы измельчения, анодирование, ионное и плазменное травление являются одними из широко используемых методов сверху вниз для массового производства УДЧ;

2) подход снизу-вверх, который включает в себя коалесценцию или сборку атомов и молекул для создания разнообразного спектра УДЧ. Примеры подхода снизу вверх включают самосборку молекул мономера / полимера, химическое или электрохимическое наноструктурное осаждение, золь-гель-обработку, лазерный пиролиз, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), синтез плазменного напыления и синтез пламени и биоусилительный синтез [31]. В общем, методы синтеза УДЧ можно разделить на три группы: 1) физические методы; 2) химические методы; 3) биоусиливающие методы (рисунок 1).

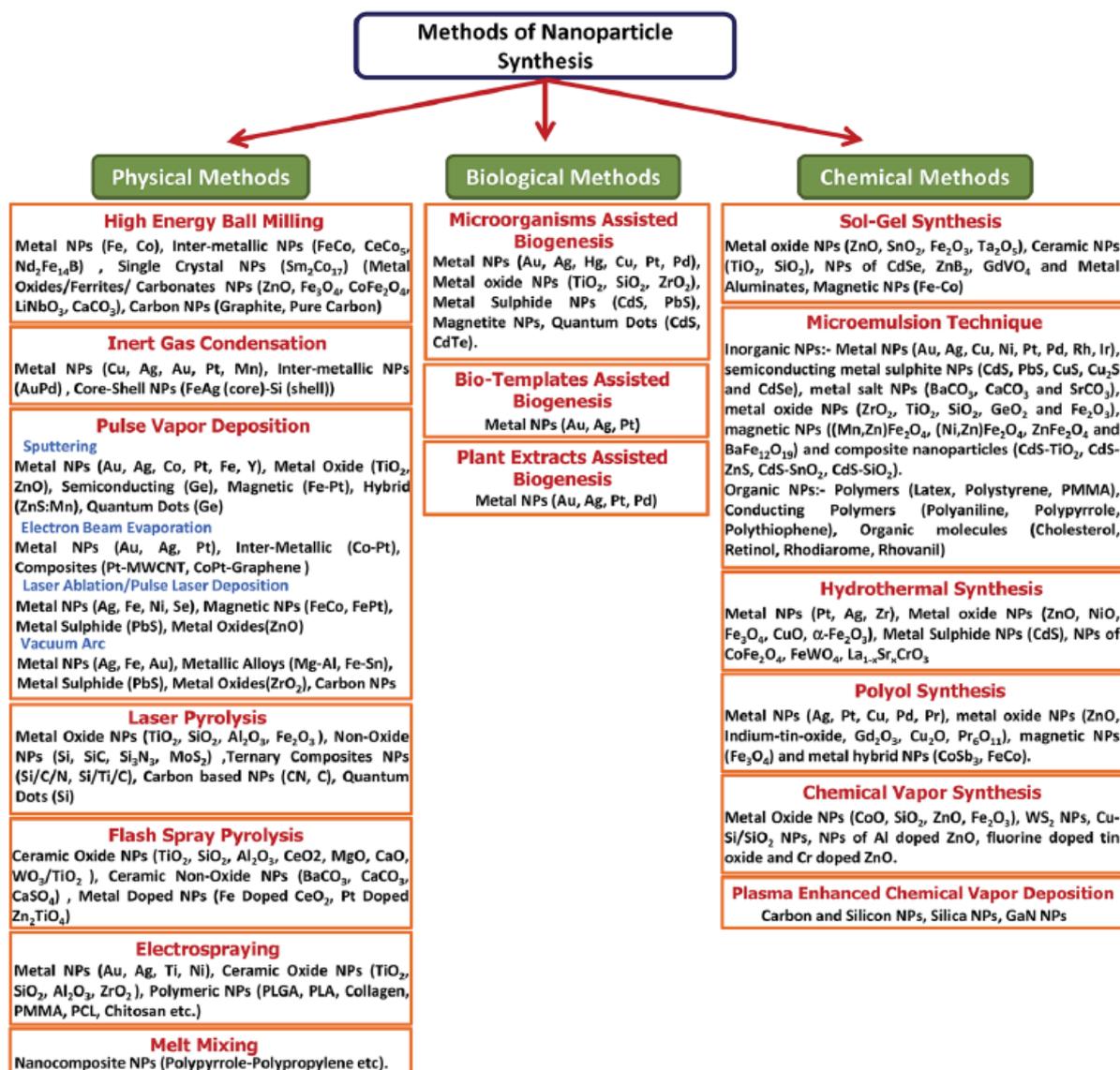


Рисунок 1 – Обзор различных методов синтеза для получения различных УДЧ [30, p. 105006]

1.1.3 Физические методы синтеза УДЧ

Физические методы включают: механическое давление, излучение высокой энергии, тепловую энергию или электрическую энергию для плавления, испарения или конденсации материала для получения УДЧ. Эти методы в основном работают по принципу «сверху вниз» и являются выгодными, поскольку они не содержат загрязнений от растворителей и производят однородные монодисперсные УДЧ. В то же время избыточные отходы, образующиеся при синтезе, делают физические процессы менее экономичными. Высокоэнергетическое шаровое фрезерование, лазерная абляция, электрораспыление, конденсация в атмосфере инертного газа, физическое осаждение из паровой фазы, лазерный пиролиз, пиролиз вспышки, смешивание

расплава являются одними из наиболее часто используемых физических методов для получения УДЧ [30, p. 105005].

1.1.4 Высокоэнергетические шаровые мельницы

Высокоэнергетическое шаровое измельчение (ВЭШИ), впервые разработанное Джоном Бенджамином в 1970 году для синтеза оксидных дисперсионно-упрочненных сплавов, способных выдерживать высокую температуру и давление, является надежным и энергосберегающим методом синтеза для создания УДЧ с различными формами и размерами [32]. В процессе ВЭШИ перемещающиеся шарики передают часть своей кинетической энергии на измельчаемый материал. Это приводит к разрушению химических связей материала и дроблению измельченных материалов на более мелкие частицы с вновь создаваемыми поверхностями (рисунок 2). Измельчаемая среда, скорость измельчения, весовое соотношение шариков и порошков, тип измельчения (сухой или мокрый), тип высокоэнергетической шаровой мельницы (вибрационная мельница, планетарная мельница, мельница для атритора, стальная шаровая мельница и т.д.), атмосфера и длительность измельчения регулирует количество передачи энергии между шарами и материалом во время процесса и, таким образом, влияет на физические и морфологические свойства полученных наноматериалов. Процесс ВЭШИ иногда включает очень высокую локальную температуру ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) и давление (несколько ГПа) и, следовательно, также рассматривается как процесс механохимического синтеза.

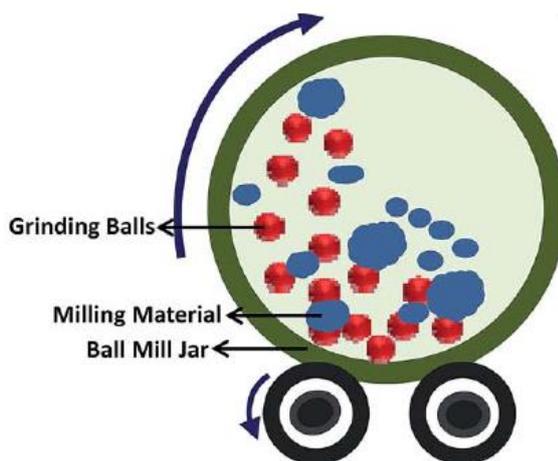


Рисунок 2 – Система высокоэнергетического измельчения шаров

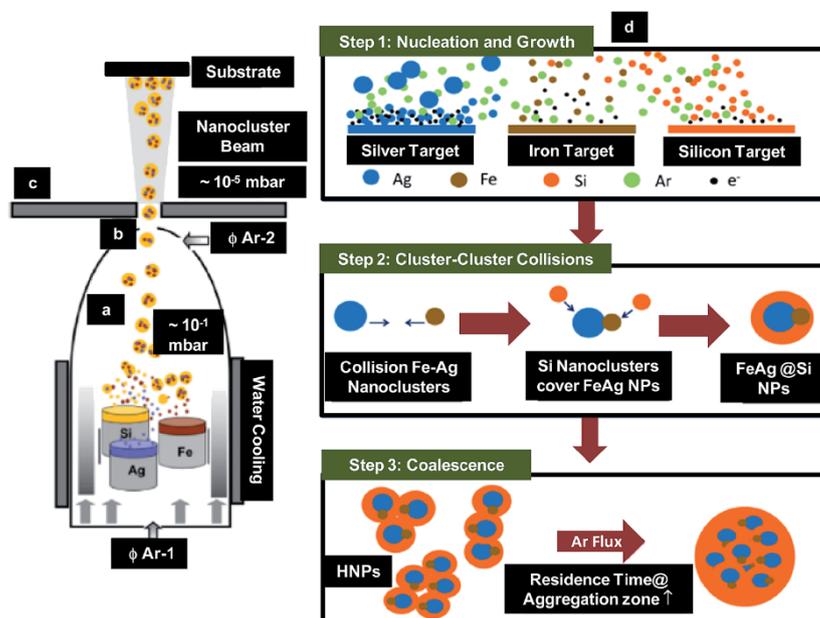
1.1.5 Конденсация в среде инертного газа (КСИГ)

Конденсация в среде инертного газа является одним из примитивных методов синтеза УДЧ, в котором используются инертные газы (например, He или Ar) и держатель подложки, охлаждаемый жидким азотом для получения УДЧ. Испаренные материалы транспортируются инертными газами и конденсируются на подложке, снабженной жидким азотом. Ward и другие использовали этот

метод для синтеза УДЧ Mn. [33] Perez-Tijerina и другие получили УДЧ AuPd с использованием процесса КИГ и изучали влияние отжига на структуру осажденных УДЧ [34]. Было обнаружено, что КИГ является высокоэффективным методом синтеза высококачественных серебряных и платиновых УДЧ [35]. Raffi и другие, также сообщили о синтезе УДЧ Ag методом КИГ и нашли сильную зависимость температуры испарения (измененной между 1123 К и 1423 К) и давления инертного газа (He) (варьируемого от 0,5 до 100 торр) на морфологию, кристалличность и распределения по размерам [36]. Было показано, что средний размер частиц увеличивается с увеличением температуры испарения и давления газа He и находится в диапазоне от 9 до 32 нм. Изготовление контролируемых размеров УДЧ Cu (1-5 нм) проводили с использованием метода КИГ в сочетании с распылением тлеющим разрядом в качестве источника нанопорошков Cu [37].

Benelmekki и другие сообщили о синтезе УДЧ-металл-диэлектрических многоядерных оболочек методом КИГ [38]. УДЧ FeAg были осаждены в оболочке Si (рисунок 3 а-с), где оболочка Si защищала УДЧ от окисления и сдерживала их слияние. Основным принципом синтеза таких гибридных УДЧ (ГНЧ) был основан на конденсации атомных паров, образующихся при распылении нескольких мишеней (Fe, Ag и Si) одновременно при высоком давлении. Рабочее давление аргона поддерживалось на уровне 10 мбар во время осаждения. Используя DC распыление, были получены пары атомов металла вблизи поверхности мишени и конденсированы в нанокластеры вдоль его пути распространения через зону агрегации, как показано на рисунке 3а. Эти нанокластеры затем экстрагировались и ускорялись из-за разницы в давлении между зоной агрегации (10 мбар) и блоком осаждения (10^{-5} мбар), а затем осаждались на подложку (рисунок 3 b и c). Механизм, ответственный за получение многоядерных ГНЧ, показан на рисунке 3d. Механизм был разделен на три этапа. Этап 1 был связан с зарождением и ростом УДЧ. Было обнаружено, что плотность плазмы является важным параметром, который влияет на зарождение, рост и кристалличность УДЧ. В случае Ag плотность плазмы и коэффициент распыления ($\sim 1,2$) были максимальными. Это привело к зарождению и росту кристаллических УДЧ Ag, которое затем осаждается в виде монокристаллических УДЧ в зоне агрегации. Так как плотность плазмы и результат распыления были ниже в случае Fe, чем Ag, их зарождение и рост имели место, когда атомы достигли зоны агрегации. Этот процесс транспортировки вызвал потерю энергии атомов, что привело к созданию аморфных нанокластеров / УДЧ. Плотность плазмы и коэффициент распыления (0,29) были самыми низкими в случае Si, что привело к образованию аморфных нанокластеров Si / УДЧ. Шаг 2 включает столкновения кластеров, в результате они сливаются друг с другом в зоне агрегации, что приводит к образованию более крупных УДЧ. Однако формирование основных / оболочечных или гантелиподобных структур было наиболее вероятным из-за большой положительной свободной энергии смешения Ag и Fe. Другими словами, во

время столкновения в зоне агрегации нанокластеры Ag и Fe не могли полностью слиться из-за недостатка энергии. Это привело к образованию гантеле-подобных структур в аморфной матрице Si. Наконец, во время их движения через зону агрегации обнаружено, что УДЧ с активной оболочкой из AgFe / Si сталкиваются друг с другом и частично агломерируют друг с другом, что приводит к образованию ГНЧ с многоядерной оболочкой на этапе 3. Изготовленные ГНЧ оказались многообещающими кандидатами для магнитооптических биоприложений.



(а) зона агрегации, (б) апертура, через которую перемещаются сформированные нанокластеры, (с) участок осаждения и (d) механизм, ответственный за синтез ГНЧ

Рисунок 3 – Схематическое изображение системы КИГ, используемая для синтеза ГНЧ [38, р. 9]

1.1.6 Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)

Физическое осаждение из паровой фазы представляет собой коллективный набор процессов, обычно используемых для получения УДЧ и для осаждения тонких слоев материала, обычно в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров. PVD - это метод вакуумного осаждения, состоящий из трех основных этапов: 1) испарение материала из твердого источника, 2) транспортировка испаренного материала, 3) зарождение и рост для получения тонких пленок и УДЧ [39]. Распространённые методы PVD для синтеза УДЧ:

- 1) распыление;
- 2) испарение электронным пучком;
- 3) импульсное лазерное осаждение;
- 4) вакуумная дуга.

На рисунке 4 показаны схематические представления различных методов PVD.

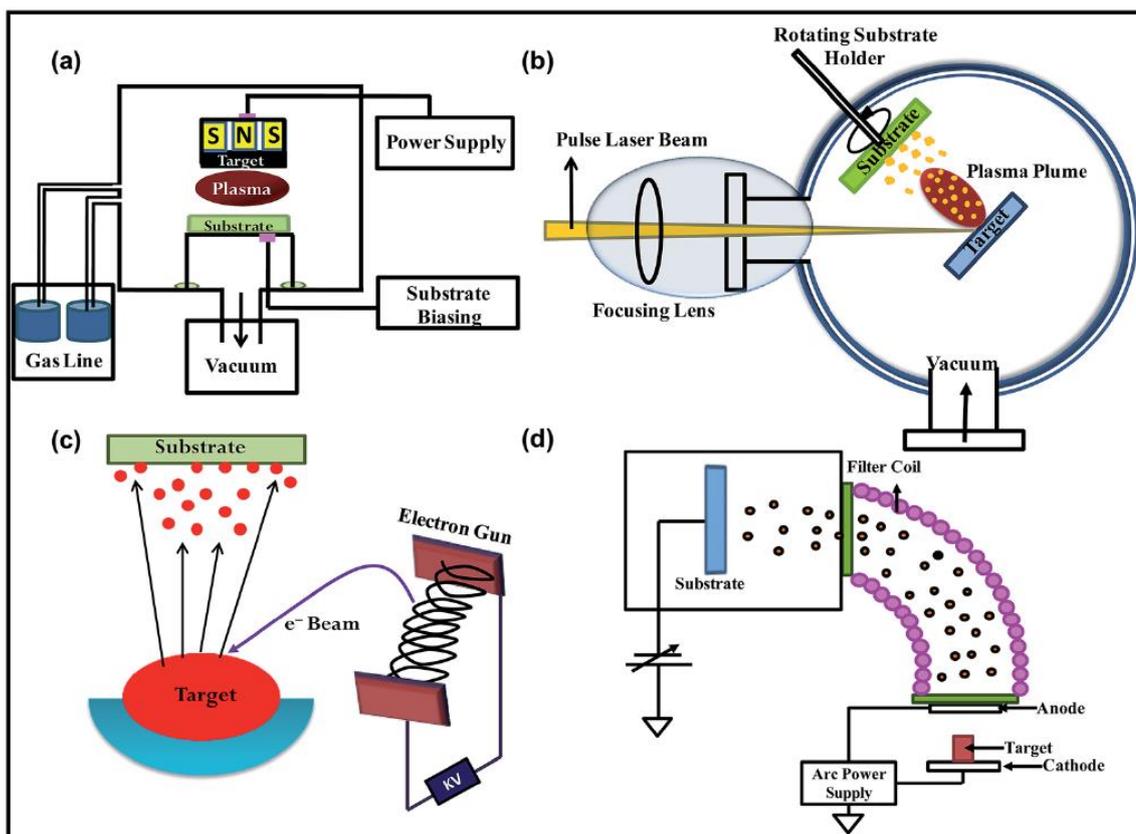


Рисунок 4 - Схематическое представление методов (а) плазменного напыления, (б) испарения электронным пучком, (в) импульсного лазерного напыления и (г) вакуумной дуги [30, р.8]

1.1.7 Вакуумное распыление нанопорошков и УДЧ

Распыление – это процесс PVD на основе вакуума, который часто используется для осаждения пленок и УДЧ (рисунок 4а). Распыление работает по принципу передачи импульса, в котором атомы из мишени (которые состоят из материала, подлежащего осаждению) выбрасываются ионной бомбардировкой. Осаждение материала путем распыления может быть достигнуто с использованием DC, импульсных DC и высокочастотных (RF) мощностей. Нанесение напыления происходит следующим образом:

- 1) плазма нейтральных газов, обычно Ar, генерируется между двумя электродами при столкновениях электронов с газообразными молекулами;
- 2) ионы, имеющиеся в плазме, ускоряются к мишени при помощи потенциала между двумя электродами;
- 3) эти ионы с определенной энергией, попадают в цель, что приводит к выбросу материала из мишени;
- 4) выталкиваемый материал затем транспортируют и осаждают на подложку.

Простое распыление и магнетронное распыление отличаются, разница между двумя процессами возникает из-за того, что простое распыление не содержит магнитов позади мишени, в то время как магниты всегда присутствуют в случае магнетронного распыления. Магнетронное распыление – это усовершенствованная версия простого распыления и имеет следующие преимущества перед предыдущим процессом:

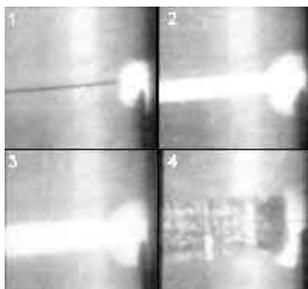
- более высокая скорость осаждения;
- предотвращение перегрева и повреждения мишени.

Более высокая скорость осаждения при магнетронном распылении получается из-за того, что под действием магнитного поля путь электронов становится изогнутым, т. е. они следуют по спиральному пути. Это приводит к большей ионизации газов, вызывая большее количество ионов, попадающих в мишень, и, следовательно, приводит к более высокой скорости осаждения. При напылении коэффициент распыления является важным параметром, который описывает количество выброшенных атомов на падающие ионы. Следует отметить, что DC распыление, может быть использовано для осаждения наноструктур проводящих материалов, в то время как осаждение изоляционного материала путем распыления затруднено. Однако для напыления изоляционных материалов можно использовать RF-распыление. Кроме того, когда реактивные газы вводят в камеру распыления, процесс напыления можно назвать реактивным распылением. Реактивное распыление используется для осаждения различных составных / гибридных материалов [30, p. 105011].

1.1.8 Электрический взрыв проводника (ЭВП)

Суть метода электрического взрыва проводов (ЭВП) состоит в том, что при прохождении через проводник импульса тока высокой плотности (10^4 - 10^6 А/мм²), проволока вскипает, вспыхивает яркий свет, и материал взрывается. В результате остывания перегретого пара и кипящих капель образуются наноразмерные частицы материала. Импульс тока высокой плотности обычно генерируется разрядом конденсатора [40].

Процесс взрыва проводников



- 1 - пробой с электрода на проводник; 2 - образование плазменного шнура; 3 - его расширение; 4 - разлёт расширяющихся продуктов взрыва.

Рисунок 5 – Этапы развития ЭВП [40, p. 542]

В результате взрыва металлической проволоки образуются пары и крошечные частицы металла, которые при взаимодействии с окружающей атмосферой могут образовывать сложные химические соединения.

Чтобы получить УДЧ различных металлов и сплавов, а также других химических соединений, необходимо выбрать материал проволоки и тип газа, окружающего проволоку.

Метод ЭВП одновременно относится к методам диспергации (проволока разрушается под действием электрического тока) и к методам испарения-конденсации (определенная часть материала проволоки в процессе взрыва переходит в парообразное состояние). Доля металла перешедшее в газообразное состояние зависит от величины плотности тока, введенной в проволоку.

Метод ЭВП имеют следующие основные характеристики:

- время взрыва – 10^{-10} с;
- величина развиваемой мощности превышает 10 Вт/кг;
- температура во время взрыва – 10^4 К и выше;
- давление – 10^9 Па;
- скорость разлета – от 1 до 5 км/с;
- одной из важнейших характеристик ЭВП является введенная в проводник энергия;

• УДЧ образуются вследствие конденсации газовой фазы и диспергирования жидкого металла;

• увеличение плотности тока в проводнике приводит к увеличению процента металла, который перешел в газообразное состояние, но считается невозможным достичь 100 процентов.

Универсальность метода ЭВП, то есть возможность получения нанопорошков металлов, сплавов, интерметаллидов и химических соединений с неметаллами на одном и том же оборудовании, является одним из его основных преимуществ [41].

1.1.9 Электронно-лучевое испарение (ЭЛИ)

Испарение электронным лучом представляет собой вакуумный метод PVD, который используется для изготовления тонких пленок и УДЧ. Система ЭЛИ состоит из вакуумного блока, источника электронного пучка и материалов-мишеней (рисунок 4 б). Источник электронного пучка состоит из нити, которая нагревается путем пропускания через нее тока, приводящего к генерации электронного пучка. Сгенерированный электронный луч фокусируется, а затем направляется на материал мишени с использованием магнитов. Осаждение пленок с помощью ЭЛИ происходит на следующих этапах:

- 1) электронный луч попадает в мишень и нагревает материал мишени;
- 2) материал мишени (атомы) испаряется, когда температура достигает температуры кипения;
- 3) затем пары транспортируются и;

4) конденсируется на подложке.

Преимуществом методов ЭЛИ является:

1) высокая скорость осаждения;

2) может использоваться для нанесения материалов, начиная от проводников до диэлектриков;

3) в отличие от термического испарения, ЭЛИ можно использовать для осаждения материалов с более высокой температурой кипения.

Выбирая оптимальные параметры и условия процесса ЭЛИ, можно осаждать УДЧ разных размеров и форм. Stellacci и другие сообщили об использовании ЭЛИ для получения УДЧ для 2D и 3D металлических конструкций [42]. Hsieh и другие синтезировали УДЧ Au и Pt на многослойных углеродных нанотрубках для образования композитных электродов для датчиков и приложений для хранения энергии [43]. Они отметили, что распределение многослойных углеродных нанотрубок на УДЧ Au лучше, чем на УДЧ Pt. Uhm и другие продемонстрировали изготовление антибактериальных УДЧ Ag на нанотрубках с контролируемым диаметром TiO_2 методом легкого ЭЛИ [44].

1.1.10 Синтез полиола

Полиольный процесс представляет собой синтез металлосодержащих соединений с использованием полифениленгликоля в качестве реакционной среды, которая одновременно играет роль растворителя, восстанавливающего вещества и комплексообразующего вещества, с растворенными стабилизирующими / защищающими веществами [45]. Этот химический процесс был использован при синтезе широкого спектра УДЧ на основе металлов (Ag, Pt, Pd, Pr, Cu), УДЧ оксидов металлов (ZnO , ИТО, Gd_2O_3 , Cu_2O), магнитных УДЧ и металлическо-гибридных УДЧ. Xia и другие сообщили о синтезе УДЧ Pt с использованием полиольного процесса при изменении молярного отношения NaNO_3 и H_2PtCl_6 [46]. Они также сообщили об изменении размера, морфологии и кристалличности УДЧ. Moon и другие описали синтез сферических УДЧ Cu (диаметр $\sim 45 \pm 8$ нм) в присутствии поливинилпирролидона в качестве защитного агента посредством полиольного метода [47]. Синтез сферических УДЧ Ag с контролируемым размером (17 ± 2 нм) и высокой монодисперсностью были получены в работе [48] с использованием полиольного процесса.

Xia и другие сообщили о синтезе поликристаллических УДЧ Cu_2O с использованием нитрата меди, этиленгликоля и поливинилпирролидона в качестве прекурсора, восстановителя и стабилизирующего агента соответственно [49]. Морфологическое превращение этих сферических УДЧ Cu_2O в нанокубы наблюдалось путем введения NaCl , что связано с тем, что добавленные ионы Cl^- играют роль в замедлении кинетики восстановления, стабилизируя плоскость $\{100\}$ кристаллов Cu_2O , которые индуцируют образование монокристаллических нанокубов, которые могут расти в размерах путем роста по Освальду. Низкотемпературный синтез УДЧ был проведен Jeyadevan и сотрудниками в полиолах и спиртах, включая этиленгликоль,

триметиленгликоль и 1-гептанол [50]. Было обнаружено, что характеристики УДЧ зависят от типа полиола, используемого в качестве реакционной среды. В другой работе, Moon и другие сообщили о получении УДЧ ZnO полиольным методом и показал, что количество воды и способ добавления прекурсора очень сильно влияет на характеристику УДЧ [51]. Аналогичным образом метод синтеза полиолов также использовался для синтеза УДЧ Gd_2O_3 и Pr_6O_{11} [52, 53].

1.1.11 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

CVD — это процесс, который часто используется для осаждения твердых пленок из паровой фазы посредством химических реакций, протекающих при очень высоких температурах. Тонкие пленки, полученные методом CVD в определенных условиях, также содержат ультра мелкие частицы. Следовательно, синтез УДЧ также может быть возможен с помощью этого метода, если система CVD модифицируется и оптимизируется для условий, указанных ниже:

- 1) высокие температуры (в реакторах с горячей стеной);
- 2) высокие пресыщения (высокое парциальное давление мономеров при низком давлении паров объемного твердого вещества);
- 3) длительное время пребывания (низкие потоки газа или длинные реакторы);
- 4) маленькие подложки.

Lahde и другие сообщили о синтезе УДЧ композита меди в аморфной двуокиси кремния (α - SiO_2), используя процесс CVD при атмосферном давлении, где УДЧ Cu либо были покрыты α - SiO_2 , либо встроены в матрицу α - SiO_2 [54]. Они синтезировали металлоорганический прекурсор $\{CuN(SiMe_3)_2\}_4$, также называемый Cu (I), используя стандартный процесс. Система для CVD, которая использовалась для синтеза композитных УДЧ, включала в себя различные зоны, такие как:

- 1) зона подачи прекурсоров;
- 2) зона нагрева;
- 3) зона растворения и охлаждения;
- 4) отбор проб и зона сбора частиц.

Используя ванну с нагревом, прекурсор Cu (I) испарялся при температуре между 100 и 250 °C. В качестве носителей использовали предварительно нагретый (100-250 °C) чистый азот или смесь водорода (10% об.) и азота, а скорость потока поддерживали равной 0,3 л мин⁻¹. После этого пары прекурсора транспортировали в зону нагрева системы и смешивали с азотом при скорости потока 1,8 л мин⁻¹ при температуре 800 °C. Однако в точке выхода зоны нагрева аэрозоль разбавляли азотом при скорости потока 10,4 л мин⁻¹ для охлаждения частицы. Наконец, сбор частиц осуществлялся из газовой фазы. Включение водорода в газообразный азот существенно повлияло на структуру композитного УДЧ. В чистой атмосфере азота защитное покрытие Si / SiO_2 было сформировано вокруг УДЧ меди. В среде с водородом / азотом медные УДЧ были встроены в

матрицу SiO₂. Схема, показывающая механизм образования композитных УДЧ в чистом азоте и смешанной атмосфере азота / водорода, показана на рисунке 6.

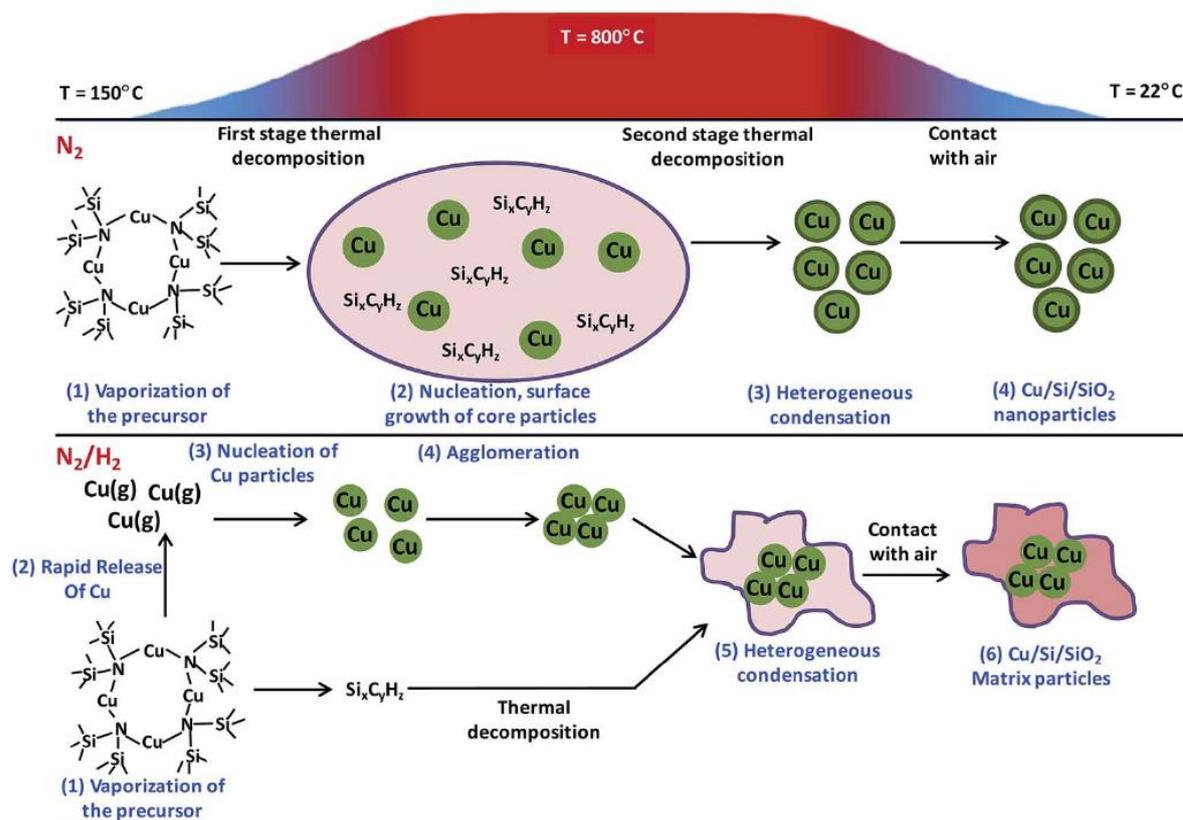


Рисунок 6 – Схематическое представление образования УДЧ-Cu-Si / SiO₂ УДЧ CVD-процесса [54, p. 20]

Далее Lee и другие сообщили о производстве фуллереноподобных УДЧ WS₂ с использованием CVD-процесса [55]. W(CO)₆ использовался в качестве прекурсора вольфрама (W), который разлагался при температуре между 420 и 1000 °С. Температура испарения изменялась от 80 до 110 °С при потоке газа He с изменяемой скоростью потока от 2000 см³ мин⁻¹ до 4000 см³ мин⁻¹. Для образования УДЧ WS₂, разложение вольфрамового гексакарбонила W(CO)₆ проводили в присутствии паров серы с парциальным давлением, изменяющимся от 0,02 до 0,04 атм. Наконец, в оптимизированных условиях в процессе CVC образуются фуллереноподобные УДЧ WS₂, имеющие средний размер частиц в диапазоне от 20 до 70 нм.

1.1.12 Усиленное плазмой химическое осаждение из паровой фазы (PECVD)

Плазмохимическое осаждение из паровой фазы, также называемое химическим парофазным осаждением осуществляется при помощи плазмы (PECVD), является популярным процессом CVD, который широко используется

для осаждения тонких пленок. Процесс PECVD также может быть использован для синтеза УДЧ. Как следует из названия, плазма усиливает химические реакции синтеза тонких пленок и УДЧ. Блок PECVD в основном включает: 1) систему вакуумной обработки, 2) газовые прекурсоры, 3) источник питания (АС или DC) и 4) нагреватель. В отличие от обычного CVD-процесса, синтез тонких пленок и УДЧ в PECVD происходит при сравнительно низкой температуре. Поскольку плазма является частично ионизированным газом, ионизированные радикалы участвуют в росте тонких пленок и УДЧ. PECVD продемонстрировал синтез УДЧ из нескольких типов материалов. Shimada и другие сообщили о синтезе УДЧ нитрида галлия (GaN) с помощью микропористого плазменного химического осаждения из паровой фазы (MPECVD) [56]. Схема системы MPECVD показана на рисунке 7 а. Для синтеза УДЧ GaN в качестве прекурсора для Ga использовался триметилгаллий (TMG), в то время как азот и аммиак (NH_3) были использованы для азотирования. Для оптимизации входных параметров были изменены различные параметры, такие как длина антенны, мощность и рабочее давление. Показано, что с использованием 5×10^{-4} об.% TMG при рабочем давлении 20 кПа было продемонстрировано уменьшение размера УДЧ GaN с увеличением мощности. Средний размер частиц 7,3 нм, 5,6 нм и 5,2 нм был достигнут с использованием микроволновых мощностей 800, 1000, 1200 Вт, соответственно.

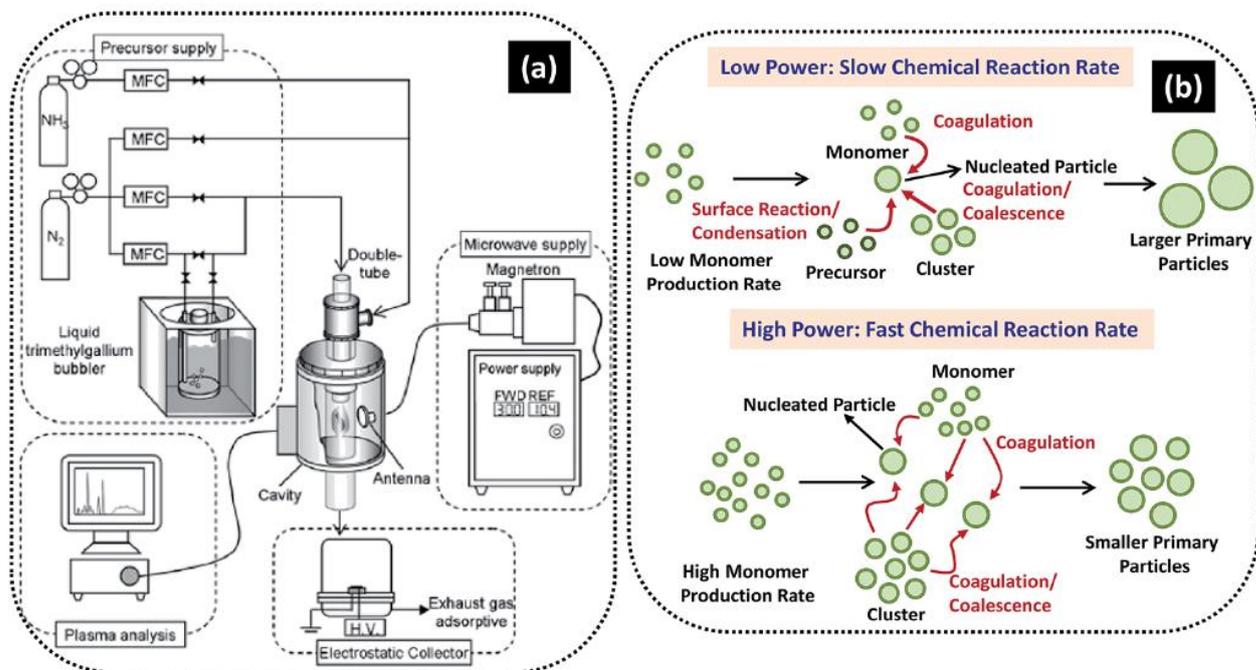


Рисунок 7 – (а) Схема системы MPECVD и (б) возможный механизм роста УДЧ при низких и высоких мощностях [56, p. 21]

1.1.13 Биосинтез УДЧ меди

В предыдущие десятилетия многие исследователи из всех стран старались изучить зеленые методы синтеза металлических УДЧ [57-59], и методы использующие микроорганизмы [60] были предпочтительнее, чем методы использующие растения и растительные экстракты [61]. Использование растений для синтеза металлических УДЧ может иметь больше преимуществ, чем другие биологические методы, путем устранения сложного хода поддерживающих клеточных культур. Точно так же важной частью использования растений является отсутствие патогенности. В этом обзоре описаны методы растительного экстракта, чтобы оптимизировать наиболее подходящий метод синтеза УДЧ меди. Основная схема синтеза показана на рисунке 8.

Многие ученые использовали различные растительные экстракты для получения УДЧ Cu с различными размерами и формами в зависимости от условий синтеза. Известно, что УДЧ Cu очень сильно окисляются; также были выявлены некоторые проблемы с устойчивостью, стойкостью к окислению и агрегацией. Поэтому синтез УДЧ Cu не был исследован в основном так же, как и для других металлов. Более поздние исследования [62] показывают, что УДЧ Cu просто окисляются с поверхности при комнатной температуре. С другой стороны, УДЧ с золотом и серебром выдерживают окисление [63], превосходящее Cu, но Cu по-прежнему является чрезвычайно привлекательным кандидатом для будущих проводящих материалов в результате его изобилия и рентабельности. Вопросы агрегации и окисления могут быть решены за счет использования различных покрывающих средств, например, полимеров и природных лигандов [64, 65].

В настоящее время акцент смещается в сторону синтеза УДЧ Cu с использованием растений и растительных экстрактов, чтобы получить преимущества этого метода. Например, интересное исследование, проведенное Renganathan и его коллегами, показало, что УДЧ Cu синтезировали с использованием экстракта листьев *Capparis zeylanica* в качестве восстановителя в водном растворе $CuSO_4$. УДЧ были получены кубической формы с размерами 50-100 нм за 12 ч. [66].

Subbaiya и Masilamani Selvain обнаружили, что экстракт листьев *Hibiscus* гибискус китайский можно использовать для восстановления раствора $CuNO_3$. Раствор помещали в темную комнату на 48 часов и получали сферические УДЧ Cu. УДЧ Cu показали хорошую противомикробную активность против клинически значимых патогенов. Показано, что синтезированные УДЧ Cu действовали как эффективный препарат для лечения рака легких [68]. Subhankari и Nayak сообщили о производстве УДЧ Cu с использованием водного экстракта *Syzygium aromaticum* (гвоздика). Медный сульфат восстанавливали водным раствором экстрактов гвоздики в течение 1 часа и получали 5-40 нм сферические УДЧ Cu [69].

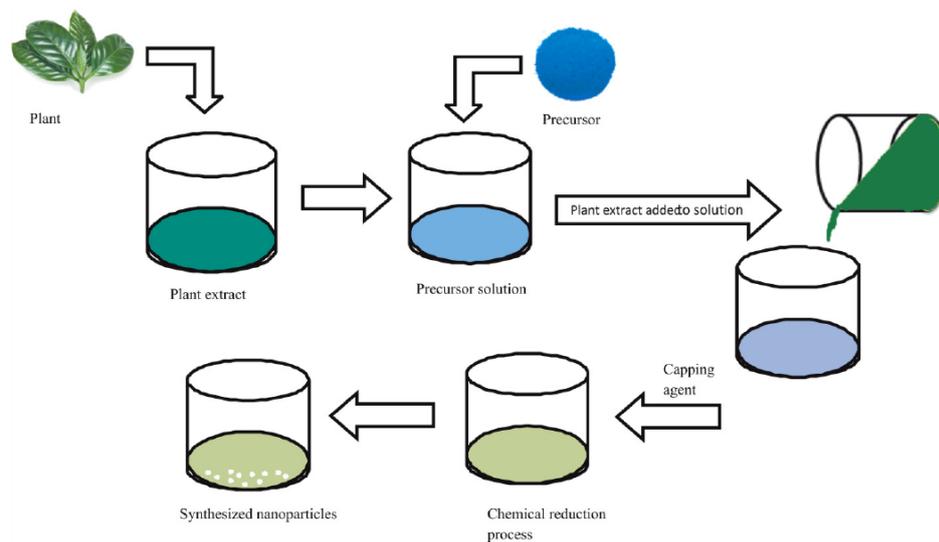


Рисунок 8 – Биологический синтез УДЧ [67]

Kulkarni и другие сообщили, что листовой экстракт *Ocimum sanctum* может сделать восстановление катионов Cu в УДЧ Cu в пределах 8-10 минут. Таким образом, этот метод может быть применен для быстрого и экологически чистого синтеза УДЧ Cu [70]. Sampath и его команда синтезировали шишкообразные УДЧ Cu, используя зеленый метод восстановления, где поливинилпирролидон (PVP), L-аскорбиновая кислота (AA) и изоникотиновая кислотный гидразид (INH) используют в качестве укупорочного средства, антиоксидантного агента и восстанавливающего агента, соответственно, и вода в качестве растворителя при 60-70 °C (pH-7) в присутствии воздуха. Средний размер частиц был 6,95 нм. Антибактериальное исследование УДЧ Cu было проанализировано путем измерения реакции против бактерий Gram-ve (*E. coli*) и Gram + ve (*S. aureus*) [71]. В другом исследовании Parikh и других было замечено, что экстракт листьев *daturarneta* может восстанавливать раствор CuSO_4 в УДЧ Cu с размером 5 нм за 8-10 мин. Эти УДЧ имеют превосходную противомикробную реакцию, следовательно, может использоваться как противомикробное средство [72]. Manikandan и Sathiyabama синтезировали УДЧ Cu путем добавления раствора кислотного хитозана в раствор CuSO_4 и перемешивания в течение 12 ч при 70°C. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) показала УДЧ со сферической формой и с размерами в диапазоне 20-30 нм и показала антибактериальные эффекты в отношении грамотрицательных, а также грамположительных бактерий [73]. Ханефа и соавторы синтезировали УДЧ Cu с использованием раствора лимона в качестве восстановителя и куркумина в качестве добавки при определенных условиях. Экспериментальные результаты показали, что размер УДЧ Cu наблюдается в диапазоне 60-100 нм с почти сферической формой. Противомикробная деятельность УДЧ меди лучше по сравнению со стандартным лекарством, как против бактериального, так и против грибкового вида [74].

Suresh и другие использовали экстракт папайи для синтеза УДЧ Cu при 50-60 °C при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Сделан вывод, что синтезированные зеленые УДЧ Cu являются почти сферическими и кристаллическими. Средний размер частиц Cu составляет около 20 нм [75, 76]. Шенде и коллеги сообщили о синтезе УДЧ Cu со средним размером 20 нм с использованием лимонного сока (*Citrus Rnedica* Linn.). Suresh и другие изучили зеленый синтез стабилизированных УДЧ меди чайного отвара при комнатной температуре, которые устойчивы к окислению в течение примерно 25 дней из-за тонкого слоя молекул чайного отвара, окружающих УДЧ. Средний размер частиц находится около 5 нм [77].

Синтез УДЧ Cu также проводили с использованием L-аскорбиновой кислоты. При увеличении концентрации L-аскорбиновой кислоты концентрация УДЧ Cu также повышалась при постоянной концентрации хлорида меди. Размер частиц лежит в пределах 50-60 нм [78]. УДЧ Cu также были синтезированы в результате восстановления CuSO_4 и сняты УФ-видимой спектроскопией с пиком поверхностного плазмонного резонанса (SPR) при 384 нм [79].

1.2 Применение УДЧ меди

УДЧ меди находят широкое применение из-за своих оптических, каталитических [80], механических и электрических свойств [81, 82]. Они также были использованы как замена для УДЧ золота, серебра и платины в различных областях (например, теплопроводящие материалы и применениях в микроэлектронике) [83, 84]. Считается, что УДЧ, синтезированные из растительного экстракта, обладают лекарственными свойствами растительного экстракта, которые могут быть использованы в качестве части лекарств, адресной доставки лекарств и косметических применений [85]. УДЧ Cu также привлекали внимание из-за их применений в бинтах из-за биоцидных свойств [86, 87], и имеют потенциальные промышленные использования, например, в датчиках газа, каталитическом процессе [88, 89] высокотемпературных сверхпроводниках и фотоэлементах [90-92].

УДЧ Cu из-за их блестящих физических свойств используются в антибиотиках. Из-за дезинфицирующих свойств и стабильности на матрице они используются в качестве бактерицидного агента для покрытия больничного оборудования, в качестве систем теплопередачи [93], в противомикробных материалах [94, 95], в сверхпрочных материалах [96, 97], в качестве сенсоров [98-100] и в катализаторах [101-103]. Из-за небольших размеров бактерицидный эффект УДЧ был увеличен. УДЧ Cu очень реакционноспособны из-за их высокого соотношения поверхности к объему, что позволяет им легко и тесно взаимодействовать с микробной мембраной. Вот почему они предпочтительнее других УДЧ [104]. Эти УДЧ увеличивают свою антимикробную активность, высвобождая ион металла в растворе. В предыдущих исследованиях коллоидные УДЧ Cu были эффективно использованы в качестве противомикробного агента. Было обнаружено, что УДЧ Cu также обладают большой антимикробной

активностью по сравнению со стандартным хлорамфениколом. Они продемонстрировали свое преобладающее противомикробное действие против различных бактериальных и грибковых штаммов из многочисленных исследований [105, 106]

Медь и ее сплавы в виде УДЧ широко используются в катализе (например, катализаторы переноса газа и катализаторы дезинтоксикации газ) [107, 108]. Каталитические свойства УДЧ можно регулировать путем изменения размера, формы и свойств поверхности [109, 110]. По сравнению с другими традиционными катализаторами УДЧ Cu дают больше выход и скорость отклика в мягких реакционных условиях [111].

1.3 Влияние облучения на УД материалы

Распространенным заблуждением является то, что облучение твердых тел энергичными электронами и ионами оказывает исключительно отрицательное влияние на свойства материалов-мишеней. В дополнение к известным случаям легирования объемных полупроводников и азотированием сталей ионным пучком эксперименты показывают, что облучение также может оказывать благотворное влияние на наноструктурные системы. Электронные или ионные пучки могут служить инструментами для синтеза УД кластеров и нанопроволок, изменяя их морфологию контролируемым образом и адаптируя их механические, электронные и даже магнитные свойства. Использование облучения в качестве инструмента для изменения свойств материала в наномасштабе требует наличия полной микроскопической картины производства дефектов и отжига в наномишенях [112].

Облучение твердых тел энергетическими частицами, такими как электроны или ионы, обычно приводит к образованию атомных дефектов в мишени и портит свойства материала. Исторически сложилось так, что необходимость понимания индуцированной облучением дегградации металлических и графитовых компонентов деления и, позднее, термоядерных реакторов была исходной движущей силой изучения эффектов облучения в твердых телах [113-115].

Однако, несмотря на ущерб, облучение в целом может оказать благотворное влияние на мишень. Хорошим примером в промышленности является ионная имплантация в полупроводниках [116]. Это приложение мотивировало дальнейшие исследования производства дефектов при облучении, поскольку каждый имплантированный атом создает много дефектов решетки в образце [117]. Другим важным примером положительного эффекта облучения, поступающего из биофизики, является лучевая терапия рака.

1.3.1 Образование дефектов в твердых телах при ионном и электронном облучении

Когда быстрая частица (ион или электрон) проникает в твердое тело, она сталкивается с ядрами и электронами мишени, так что энергия частицы

передается атомам мишени. Хотя низкоэнергетические ионы (eV или keV) быстро нейтрализуются путем захватывания электронов мишени, [118] в дальнейшем будут называться “ион”. Если атом мишени приобретает кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы покинуть свое положение в атомной решетке, в мишени могут появиться различные дефекты атомного масштаба. Многие точечные дефекты, например комбинация вакансии-междоузлия, исчезают сразу после воздействия (на пикосекундной шкале времени), но некоторые дефекты могут оставаться в системе или образовывать более сложные дефектные структуры.

Торможение движущегося иона в твердой мишени, можно разделить на два разных механизма: «электронное и ядерное торможение» [119, 120]. Ядерное торможение происходит от лобовых столкновений между ионами и ядрами атомов мишени, так что кинетическая энергия иона частично передается на атом мишени в целом, что приводит к его поступательному движению. Потери энергии определяются экранированными кулоновскими взаимодействиями и передачей импульса. Общей чертой для всех ионов является то, что ядерное торможение доминирует только для относительно медленных ($E_{кин} \gtrsim 100$ кэВ/аеи) ионов. Ядерные столкновения при более высоких энергиях обычно происходят как последовательность независимых бинарных столкновений атомов, между которыми ион движется почти по прямому пути, а его потери энергии обусловлены преимущественно столкновениями с электронами. Для того чтобы концепция независимых столкновений имела смысл, расстояния между последовательными столкновениями должны составлять по меньшей мере около двух межатомных расстояний, т.е. $\gtrsim 5\text{Å}$. На начальной стадии каскада система вообще не термодинамична, так как происходит движение атома намного быстрее, чем шкала времени термодинамической релаксации атомов (порядка 100 фс или более). Как только ион потеряет достаточную энергию, или если несколько столкновений произойдут близко друг к другу, концепция бинарного столкновения больше не работает, а каскад станет сложным явлением, что приводит к полному распаду решетки. Из-за высокой кинетической энергии область перекрывающихся столкновений в некотором смысле может считаться «горячей» [121] и, следовательно, называется «тепловым всплеском» или «тепловым пиком». В сыпучих материалах эта горячая область быстро охлаждается из-за теплопроводности решетки. Тепловые пики могут стать важными для тяжелых ионов в плотных материалах.

Электронное торможение определяется неупругими столкновениями между движущимся ионом и электронами мишени, которые могут быть либо связанными, либо свободными. Многие электронные процессы способствуют электронному торможению: ионизация атомов мишени, переход электронов в зону проводимости, коллективные электронные возбуждения, такие как плазмоны и т.д. [122-132].

Электронное торможение доминирует при высоких энергиях ионов (рисунок 9). Переход между ядерным и электронным торможением зависит от

массы ионов (в случае углеродной мишени 100 кэВ для ионов Ar и 1 МэВ для Xe). При низких энергиях ионов преобладает ядерное торможение, за исключением очень легких ионов, таких как H и He. Для ионов водорода (протонов) всегда доминирует электронное торможение.

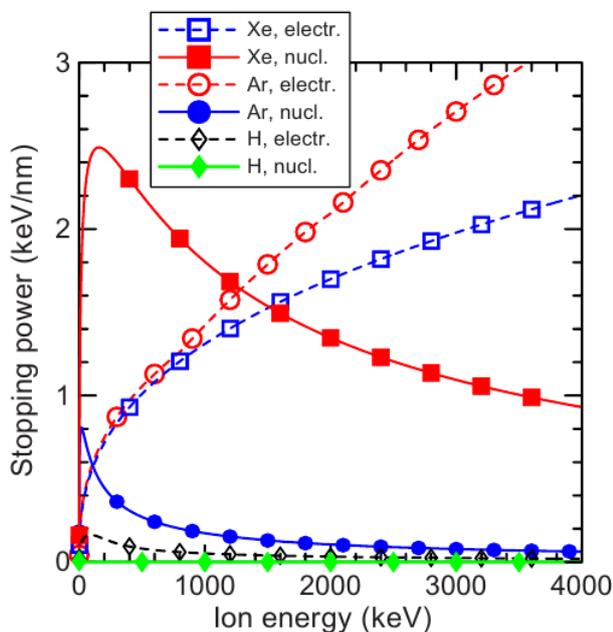


Рисунок 9 – Электронное и ядерное торможение как функция энергии ионов для H, Ar и Xe, движущихся в мишени C, как рассчитано в формализме Циглера-Бирсака-Литмарка [119, p. 28]

Благодаря различным механизмам преобразования электронных возбуждений в тепло, электронная структура мишени сильно влияет на исход ионного воздействия. В металлах электронные возбуждения делокализуются за счет наличия электронов проводимости. Поэтому возбуждения редко приводят к движению атомов, так что радиационное повреждение в основном происходит от выбитых атомов.

Быстрые тяжелые ионы могут приводить к так называемым «трекам» - аморфным областям, которые появляются вдоль траекторий иона высокой энергии. Тот же эффект наблюдается и в фуллеренах [134]. Обычно дорожки хорошо выровнены относительно направлений луча и сами по себе могут рассматриваться как наноструктуры внутри сыпучих материалов. Трековые сердечники могут быть вытравлены и заполнены каким-либо другим материалом, который позволяет производить длинные прямые нановолокна. Треки могут также иметь внутреннюю структуру, менее плотную в центре и чрезмерно плотную в окружении [135].

Что касается электронного облучения, то быстрые электроны взаимодействуют с ядрами и электронной оболочкой мишени. Из-за сохранения импульса только небольшая часть энергии падающего электрона может быть передана ядру, так что для смещения атома требуется довольно высокая энергия

электрона («пороговая энергия»). Передача энергии происходит путем электрон-ядерного рассеяния. Например, для передачи примерно 20 эВ в атом углерода необходима энергия электрона 100 КэВ. Это близко к порогу смещения атома из узла решетки в графитовой структуре. Электрон-электронное рассеяние, с другой стороны, уже возможно при низких энергиях электронов и может вызвать ионизацию или разрыв связи. Этот вид передачи энергии обычно не приводит к перемещениям атомов, но может повредить мишень из-за стимулируемых пучком локальных химических реакций [136-139].

Как электронные, так и ионные пучки можно сфокусировать на площади в несколько нанометров (и даже до 0,6 Å в некоторых ТЕМ), что позволяет создавать дефекты в заранее определенных областях образца. Подчеркнем, что даже при доступных максимальных токах (для сильно сфокусированных пучков электронов) токи в ТЕМ могут составлять около 10^5 А/см², так что можно достичь 100 смещений на атом углерода), типичное время между ударами частиц на одну и ту же площадь обычно на много превышает типичное время, в течение которого дополнительная энергия рассеивается в окружающую среду, так что можно пренебрегать временными корреляциями между каскадами столкновений и рассматривать первоначальный ущерб от ударов энергетических частиц «один за другим».

Влияние ионного или электронного воздействия на материал может выходить за пределы начальной области столкновений из-за нескольких физических эффектов. Дефекты (как точечные, так и протяженные), возникающие во время облучения, при развитии каскада могут (если только они не рекомбинируются) произвольно мигрировать далеко в образце.

Энергия торможения электронов может возбуждать электроны до относительно высоких энергий (кэВ), [140] и такие электроны (известные часто как δ-электроны) могут путешествовать вглубь решетки. Это, по крайней мере, в принципе может нанести ущерб вдали от области ядерных столкновений и, безусловно, является существенным фактором переноса энергии электронов [141, 142]. Также хорошо известно, что каскады ядерного столкновения, особенно в режиме теплового пика, также индуцируют звуковую/ударную волну в материалах [143, 144]. Такая ударная волна может вызывать излучение материала вдали от места воздействия, хотя на практике это может произойти, если материал вначале находится в неустойчивом состоянии [143, p. 175]. Более вероятно, что ударные волны или долговременные релаксации напряжения вызывают пластическую деформацию материала далеко от области столкновений [145].

Любое облучение может также генерировать фононы. Они имеют относительно низкую энергию и, таким образом, вряд ли могут вызвать какую-либо модификацию материалов. Однако было высказано предположение, что ангармонические продольные колебания могут значительно увеличить миграцию атомов азота в сталях [146].

Электронные возбуждения, связанные с облучением, могут, естественно, также вызывать излучение фотонов, когда электроны перескакивают в состояния с более низкой энергией. В материалах с запрещенной зоной фотоны могут удаляться далеко от места столкновения. Очень маловероятно, что такие фотоны могут нанести значительный ущерб материалу, поскольку они испускаются в случайных направлениях, а интенсивность излучения быстро уменьшается с расстоянием. Однако излучение света, известное как ионолюминесценция, может быть полезным в качестве источника информации при ионно-лучевом анализе материалов [147].

Вблизи поверхности все описанные процессы могут привести к распылению. Линейные каскады приводят к распылению, если отдача обратно рассеивается через поверхность. Тепловые всплески могут приводить к интенсивному распылению путем сочетания испарения и потока жидкого материала от теплового пика [148, 149]. Малая энергия может также распылять материал при энергиях ниже физического порога распыления через механизмы ослабления и разрушения связей [150]. Быстрые тяжелые ионы могут также приводить к интенсивному распылению через индуцированные в них тепловые выбросы [151]. Электронное облучение может естественным образом привести к распылению, если передача кинетической энергии от электрона к атомам образца выше пороговой энергии для распыления. Кроме того, гораздо более низкие энергии электронов могут приводить к распылению диэлектриков через продвижение электронов в химических связях в разрыхляющие состояния [152].

Типичная временная шкала для появления дефектов и распыления заключается в следующем. Энергетический электрон передает энергию в ядро по существу мгновенно (за 10^{-21} с) [153], а перенос большей части электронной энергии из быстрых тяжелых ионов в атомы образца через электрон-фононную связь (ЭФС) происходит на временных масштабах менее 10 фс [154]. Баллистическая фаза каскада столкновений после удара электрона или иона занимает порядка 100 фс, после чего в плотных материалах может образовываться тепловой всплеск. Эта «дополнительная» энергия рассеивается в окружающую среду (либо теплопроводностью, либо вблизи поверхностей также распылением) на наносекундных временных масштабах, после чего образуются дефекты. Эти дефекты будут полностью стабильными при 0 К, но при ненулевой температуре, начинают мигрировать и, таким образом, рекомбинировать или образовывать большие дефектные комплексы или адатомы на поверхностях.

Относительно короткий временной масштаб создания дефектов делает возможным динамическое атомистическое моделирование производства дефектов. Термический отжиг дефектов происходит в макроскопическом масштабе времени, так что следует использовать специальные методы, такие как ускоренная [155] и параллельная [156] модель молекулярной динамики или кинетический подход Монте-Карло [157].

1.3.2 Создание дефектов в наноразмерных материалах при облучении

Появление дефектов при облучении в наносистемах отличается от появления в объемных материалах. Это связано с небольшими размерами системы в одном или нескольких измерениях, что влияет на распределение энергии, приносимой энергетической частицей. Иллюстрация разницы в распределении энергии между трехмерной (3D) и одномерной (1D) системой представлена на рисунке 10 моментальными снимками профилей кинетической энергии атома («температура») [158], взятых за несколько фемтосекунд после ионной бомбардировки. Уменьшенная размерность может привести к более высокой локальной кинетической энергии после удара, так что локальная температура может превышать температуру плавления материала. Это особенно важно для объектов нулевой размерности [159].

Необходимо учитывать три других важных момента: 1) большая площадь поверхности наносистем приводит к высокому коэффициенту распыления, включая боковое и прямое распыление [160]; 2) высокое соотношение удельной поверхности может также приводит к усиленному отжигу; и 3) при высоких энергиях падающих частиц обычно на наносистему передается лишь малая часть энергии падающих частиц, вопреки случаю облучения объемных систем, когда вся энергия, в конечном счете, рассеивается в образце. Это связано с падением сечения образования дефектов при высоких энергиях частицы [161]. Соответственно, общее количество повреждений наноразмерного объекта уменьшается при увеличении энергии частиц, что противоречит ситуации в объемных твердых телах.

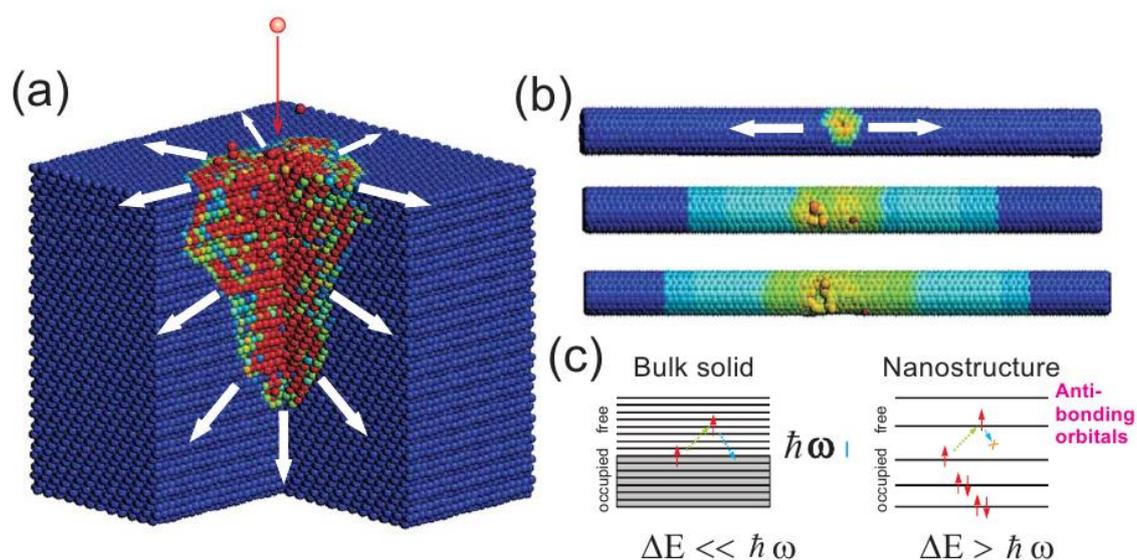


Рисунок 10 – Преобразование исходной кинетической энергии падающих частиц в тепловую энергию в объемном материале (а) и наносистемах (б) [159, p. 198]

1.3.3 Воздействие энергетического иона на массивную металлическую мишень

Ионная кинетическая энергия передается баллистически на атом мишени, что приводит к повышению температуры. Избыточная энергия рассеивается по существу в трехмерной системе. Атомы окрашены в соответствии с их кинетической энергией, от синей (нулевой энергии) до высоких (красных) энергий. Четверть цели была вырезана для лучшей визуализации, (б) Влияние иона на углеродную нанотрубку, систему квази-идентификаторов. Избыточная энергия рассеивается только в двух направлениях, что может влиять на температурный профиль и породить дополнительные дефекты, (с) эскиз электронной структуры объемных и наноразмерных объектов, иллюстрирующий проблему так называемого «проблемного узкого места» [159, р. 196]. Время релаксации увеличивается, когда расстояние между размерными квантованными энергетическими уровнями ΔE больше колебательной энергии $\hbar\omega$. Этот механизм обсуждается только для иллюстрации. В наносистеме существует много других безизлучательных релаксационных каналов, которые влияют на время жизни возбуждения.

Для ионного облучения применение традиционной теории ионного торможения к наносистеме несколько сомнительно, так как теория основана на усреднении по многим столкновениям иона с атомами мишени, что, очевидно, неверно для нанобъектов. Кроме того, обычное разделение потерь энергии ионов на две компоненты игнорирует возможную корреляцию между жесткими ядерными столкновениями и неупругими потерями из-за электронных возбуждений, что может быть особенно важно для нанобъектов. Было показано, что традиционный подход к взаимодействию ион-наносистема в некоторых случаях является недостаточным для фуллеренов [162] и очень тонких мишеней [119, р. 34] или, по крайней мере, его следует использовать осторожно, например, для кластеров LiF [163] или графена [164].

Размер системы также влияет на электронную структуру и, следовательно, механизмы преобразования электронных возбуждений на атомную кинетическую энергию [162, р. 5260]. Поскольку электронный спектр системы может быть дискретным с разделением уровней, превышающих типичные энергии фононов («проблема узких мест в фононах») [159, р. 202], время жизни возбуждений может быть больше, чем в объемных твердых телах, а когда локализованы возбуждения и заселяются разрыхляющие орбитали, это может привести к появлению дефектов. Однако, существуют и другие каналы (электрон-электронные взаимодействия, связанные с уменьшением динамического экранирования, оже-рекомбинация и т.д.) безизлучательной релаксации электронов в наноразмерных объектах, что, наоборот, может уменьшить время затухания возбуждения [165].

Исследованы радиационные эффекты в НК Cu и Li, внедренные в кварц [166]. Хорошо известно, что элементарные металлы никогда не могут быть превращены в аморфные даже при очень больших дозах облучения [167]. Но

было показано, что чистые НК Cu с диаметрами порядка 3 нм могут быть аморфизованы при облучение ионами с энергией 5 МэВ [166, р. 073124]. С другой стороны, НК Cu с диаметром 8 нм, как сообщается, не были аморфизованы, что хорошо показывает, где предел для эффектов конечного размера в отношении аморфизации [166, р. 073125].

Было также исследовано разупорядочение нанокластеров золота в кварце [168, 169], и было показано, что нанокластеры золота могут быть растворены в мономеры золота и очень маленькие кластеры (димеры, тримеры) в матрице SiO₂. С другой стороны, облучение трехмерных массивов УДЧ Co диаметром около 3 нм в диоксиде кремния с энергией 90 и 150 кэВ показали, что эти УДЧ обладают очень высокой устойчивостью к радиационному повреждению, до 33 смещений на атом [170]. Напротив, облучение с более высокой энергией и массой (9 МэВ Au), как сообщается, аморфизовывали нанокластеры Co, о чем свидетельствует очень хорошее согласие с радиальной функцией распределения.

1.3.4 Влияние обратного Оствальдовского созревания при облучении

Ключевым аспектом роста НК является процесс созревания Оствальда, где более мелкие частицы за счет своей высокой кривизны поверхности и удельной поверхности объединяются и это приводит к росту крупных частиц за счет малких (рисунок 11) [171]. Хотя этот процесс полезен для увеличения размера НК, он не приводит к распределению монодисперсного размера. Этот процесс был систематически рассмотрен с помощью экспериментов, аналитической теории и моделирования кинетики Монте Карло КМК [172, 173]. Было показано, что проводя облучение на нанокластерах, можно добиться обратного процесса созревания Оствальда. Облучение НК высокоэнергетическими ионами может, при подходящих условиях передачи энергии, использоваться для уменьшения размеров крупных нанокластеров. Это связано с тем, что конкуренция между радиационно-индуцированной отсложкой и миграцией приводит к устойчивому состоянию, когда система хочет достичь максимальной площади раздела для определенного количества вещества, которое достигается при распределении монодисперсного размера. Однако на практике, крупные кластеры, как правило, окружены маленькими спутниковыми кластерами [173, р. 80]. Было также показано, что ряд механизмов могут быть использованы для синтеза тонкого слоя нанокластеров чуть выше плоской границы в полупроводниковом устройстве [172, р. 21] (рисунок 12)

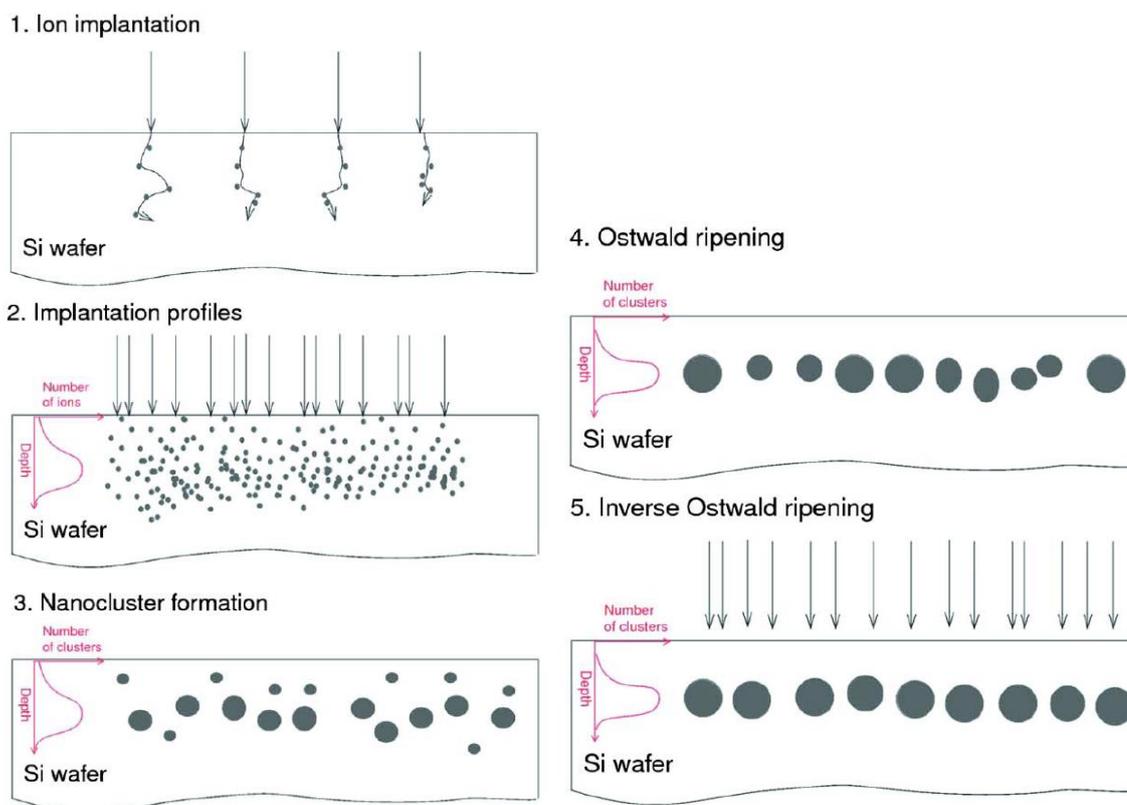


Рисунок 11 – Схема роста нанокластеров с помощью ионной имплантации, созревания Оствальда и обратного оствальдского созревания

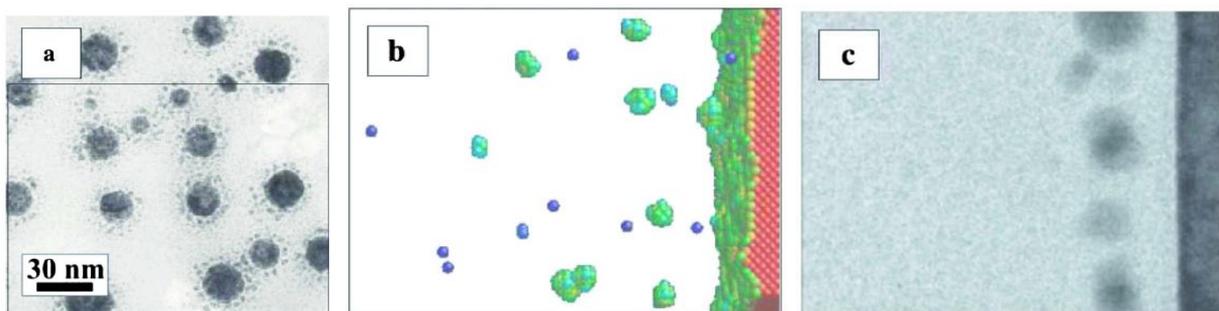
1-2) Имплантация примесей в кристалл до высоких доз;

3) Имплантированный материал не смешивается в матрице, он осаждается из него для образования кластеров. Этот процесс может ускоряться отжигом;

4) Если температура достаточно высокая, осажденные кластеры имеют некоторую вероятность также испускать атомы. Эта вероятность выше для меньших кластеров из-за более высокой кривизны поверхности, что приводит к росту больших кластеров и к исчезновению меньших;

5) Если высокоэнергетическое ионное облучение проводится во время или после роста, более крупные кластеры с большей вероятностью излучают атомы, чем меньшие, из-за большого поперечного сечения для распыления, что в идеале соответствует распределению размера монодисперсного кластера.

Обратное созревание Оствальда также наблюдалось в работе [168, p. 014207], где было показано, что начальное распределение размеров кластеров Au с диаметрами от 2 до 8 нм может быть сведено к кластерам размерами между 2 и 3 нм. Другое исследование этого процесса показало, что в качестве промежуточной стадии может быть достигнуто четкое распределение малых и больших нанокластеров по размерам [174]. Таким образом, обратное созревание Оствальда – это процесс, с помощью которого можно контролировать распределение нанокластеров по размерам и который достаточно хорошо изучен сочетаниями моделирования и экспериментов.



(а) ПЭМ изображение малых НК Au в SiO_2 , сформированное вокруг больших включений золота при облучении ионами Au на 4 МэВ, (b) моделирование КМК ионного облучения плоской поверхности. Малые НК появляются перед поверхностью, (c) ПЭМПС изображение слоя НК Sn в SiO_2

Рисунок 12 – Образование НК на слегка изогнутых или плоских поверхностях при ионном облучении

На основе экспериментальных исследований и моделирования, можно сделать вывод, что облучение наноструктур не обязательно оказывает только вредное воздействие на систему. Подобно объемным материалам, наносистемы могут быть легированы инородными атомами, а их свойства могут изменяться контролируемым образом. В большинстве случаев, рассмотренные в данном обзоре электронные, магнитные и оптоэлектронные свойства оказались очень чувствительными к наличию дефектов, но происхождение этой чувствительности является весьма нетривиальным и интересным вопросом.

Более того, при определенных условиях воздействие электронных или ионных пучков может вызвать множество интересных и неожиданных явлений, таких как упорядочение и отжиг ранее существовавших дефектов, появление новых фаз и, в широком смысле, самоорганизация в различных системах. Многие из этих эффектов могут быть использованы для проектирования различных наносистем и адаптации их свойств. Могут быть реализованы подходы «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

Что касается подхода сверху вниз, одним из наиболее непосредственных применений облучения будет использование электронных или ионных пучков в качестве «режущих инструментов» на наноуровне. Различные нанообъекты могут быть сформированы пучками, и их размеры могут быть значительно уменьшены. В частности, массивы взаимосвязанных углеродных нанотрубок с различными электронными свойствами могут быть изготовлены с использованием пространственно локализованного облучения, что может иметь важное значение для электроники на основе углерода [175]. Основным препятствием здесь является то, что дефекты могут непреднамеренно создаваться в других частях системы, но количество нежелательных повреждений может быть сведено к минимуму после высокотемпературного отжига. Дефекты, произведенные в преднамеренном положении, также могут

быть полезными, поскольку схемы на основе нанотрубок могут извлекаться из дефектных зон, специально созданных для работы в качестве туннелирующих электронов через нанотрубки и, таким образом, обеспечения желаемых функциональных возможностей устройства.

Другая заманчивая возможность включает использование пучков энергетических частиц для функционализации наноструктур. Химическая реактивность графитовых наноструктур может быть увеличена с помощью индуцированных облучением дефектов на поверхности. Это важно, потому что бездефектная плоскость графита химически почти инертна. Таким образом, функциональные группы могут быть присоединены к графену и нанотрубкам в предварительно выбранных областях, что должно быть важно для биологических и других применений. Благодаря облучению при наличии ковалентных связей между слабосвязанными частями наноструктурированных углеродных материалов, облучение может быть использовано для улучшения механических свойств макроскопических образцов, изготовленных из нанотрубок и углеродно-полимерных композиционных материалов.

Говоря об индуцированных облучением явлениях, приводящих к созданию наноструктур, которые можно отнести к реализации восходящего подхода, можно упомянуть обратное созревание Оствальда, при котором облучение используется для индуцирования эмиссии атомов из нанокластеров, которые затем балансом случайной миграции атомов и эмиссии стремятся к устойчивому состоянию равноразмерных кластеров.

Предусмотрено много других применений, таких как анализ распыления с использованием нанокластеров крупных органических молекул и компонентов электроники с хорошей радиационной стойкостью, и продолжающиеся исследования, вероятно, откроют новые возможности для использования облучения на наноуровне. В биологическом контексте в дополнение к функционализации, опосредованной дефектами, создание магнитных биосовместимых систем путем облучения фуллеренов, наноалмазов или нанотрубок с немагнитными ионами может быть еще одним интересным применением.

Исследовательская область индуцированной облучением модификации УДЧ еще более новая, чем у нановолокон. Тем не менее, благодаря согласованным экспериментальным и теоретическим работам, некоторые ключевые аспекты, такие как распыление и аморфизация НК, начинают хорошо анализироваться, но остается множество проблем и систем, которые еще не изучены вообще. Композиции между нанотрубками, НВ и / или УДЧ и другими материалами только начинают изучаться, и еще предстоит изучить чрезвычайно широкий спектр систем и вопросов.

В последние десятилетия революционные достижения науки и техники очень быстрыми темпами продвигаются к синтезу материалов в наноразмерной области с целью достижения уникальных свойств, существенно отличающихся от свойств отдельных атомов и их объемных аналогов [176-178]. Когда размер

частицы уменьшает до 100 нм, он показывает много необычных свойств, которые возникают главным образом от 2 физических влияний. Во-первых, становится очевидным квантование электронных состояний, приводящее к очень чувствительным размерно-зависимым эффектам, таким как оптические и магнитные свойства [179]. Во-вторых, высокое отношение поверхности к объему изменяет термические, механические и химические свойства материалов [180]. Существуют различные подходы к синтезу УДЧ, которые можно широко классифицировать на нисходящий и восходящий подходы [181]. В первой категории УДЧ могут быть получены с помощью таких методов, как дробление или литография, которые генерируют мелкие частицы из соответствующих объемных материалов [182, 183]. Однако при последнем подходе УДЧ могут образовываться атом за атомом в газовой, твердой или жидкой фазе [184]. В жидкой фазе УДЧ химически синтезируются в коллоидном растворе, содержащем прекурсоры, восстановитель, агент укупорки частиц и растворитель [185, 186]. Коллоидный синтез имеет потенциал производить большое количество УДЧ с хорошим контролем размера, формы, кристалличности, морфологии, состава и химии поверхности при разумно низких затратах.

Коллоидные металлические УДЧ

Коллоиды состоят из суспензий одной фазы, твердой или жидкой, во второй жидкой фазе [187]. Они очень привлекательны из-за их огромного отношения поверхности к объему и высокой удельной поверхности. Это обеспечивает контакт значительной части атомов частиц с окружающей жидкостью, образуя почти как растворимые макромолекулы, что приводит к большему взаимодействию или более быстрым реакциям [188].

Большинство методов приготовления коллоидов металлов основаны на восстановлении ионов предшественника металла в растворе (водном или ином) в присутствии стабилизирующего агента. Наиболее широко используемыми методами являются термолиз [189], химическое восстановление [190], сонохимический путь [191, 192] и методы облучения [193, 194]. Одним из больших преимуществ радиолитического синтеза по сравнению с другими доступными методами является то, что эксперимент может быть проведен в очень мягких условиях, таких как атмосферное давление и комнатная температура с высокой воспроизводимостью [195]. Другим важным преимуществом этого метода является то, что основным восстановителем в отсутствие кислорода является гидратированный электрон, который имеет очень отрицательный окислительно-восстановительный потенциал. Это позволяет восстанавливать любые ионы металлов до нулевых атомов металла без использования химических восстановителей. Таким образом, генерация первичных атомов происходит как независимое событие и в начале координат; атомы разделены и гомогенно распределены, как и ионные предшественники [188, р. 191, 196, 197]. Другими словами, двумя основными факторами, которые приводят к образованию равномерно диспергированных и высокостабильных УДЧ без нежелательных побочных продуктов восстановителей, являются

гомогенное образование ядер и устранение избыточных химических восстановителей. Выбор поглощенной дозы имеет решающее значение для контроля размера кластера и кристаллической структуры путем точной настройки зародышеобразования и ступеней роста, особенно для многометаллических кластеров. Таким образом, радиационная техника оказалась экологически чистым и недорогим методом для получения большого количества УДЧ, контролируемых размером и структурой металла [198-200].

1.3.5 Нуклеация и рост при облучении

Гидратированные электроны, возникающие в результате радиолиза воды, могут легко восстанавливать все ионы металлов вплоть до нулевых атомов (M^0). Кроме того, ионы многовалентных металлов могут быть уменьшены путем многоступенчатых сокращений, включая промежуточные валентности. Атомы, которые образуются по радиолитическому методу, распределены однородно по всему раствору. Это происходит в результате действия восстановителей, генерируемых излучением, которое может глубоко проникать в образец и случайным образом уменьшать ионы металлов в растворе. Эти вновь образованные атомы действуют как отдельный центр зарождения и дальнейшего слияния. Энергия связи между двумя атомами металла или атомами с нередуцированными ионами сильнее, чем энергия связи атом-растворитель или атом-лиганд [198, p. 149]. Поэтому атомы димеризуются, когда сталкиваются или связаны с избыточными ионами металлов.

1.3.6 Влияние дозы облучения

Процессы зарождения и скопления в образовании биметаллических УДЧ могут зависеть от изменения поглощенной дозы. Скорости роста могут быть определены вероятностями столкновений между несколькими атомами, между одним атомом и ядром и между двумя или более ядрами [201]. При низких дозах облучения концентрация невосстановленных ионов металлов больше из-за низкой скорости восстановления. Таким образом, невосстановленные ионы могут ионизовать биметаллические УДЧ с образованием больших биметаллических ионов до того, как они будут подвергаться процессам восстановления и агрегации с образованием еще более крупных биметаллических УДЧ. Однако в более высоких дозах большая часть ионов металла расходуется во время процесса зародышеобразования; поэтому концентрация ядра выше, чем концентрация невосстановленных ионов металлов. В результате биметаллические УДЧ имеют меньшие размеры при более высоких дозах облучения [202].

1.4 Теоретические расчеты влияния дефицита электронов на металлы

Около 80% всех известных элементов – металлы. Связь в них определяется динамическим равновесием между ионными остовами и электронном облаком, благодаря этому сохраняется электронейтральность системы, как в отдельных

элементарных ячейках, так и во всем объеме. Валентные электроны, называемые также электронами проводимости, обеспечивают связь между ионами и сохраняют кристаллическую решетку, определяют физико-химические свойства. Ионные остовы в свою очередь удерживают электронное облако внутри кристалла [203].

Если убрать часть электронов, то образуется дефицит электронов, который уменьшит силу связи и приведёт, в конечном счете, к разрушению кристалла, то есть к кулоновскому взрыву. В настоящее время в научном сообществе исследуют этот эффект на простых молекулах, фуллеренах, нанотрубках и др. материалах [204-205].

Главными параметрами металлов является полная энергия, которая определяется суммой энергии притяжения и отталкивания. В работах Ерохина и др. [206] была определена зависимость энергии кристаллической решетки при удалении электронов проводимости. В работе использовалась теорема Гельмана-Фейнмана, которую использовал Фейнман для определения энергии связи в молекулах в различных конфигурациях [207]. В работе [206, р. 1692] используется параметр λ , определяющий среднее число электронов в элементарной ячейке металла. Параметр λ ответственен за устойчивость решетки, так как от нее зависит полная энергия. Для упрощения задачи расчет проводили для ячейки Вигнера-Зейца, были определены энергии кристаллической решетки при дефиците электронов. Результаты хорошо согласовались с моделью «желе». Также в работе указывалось, что на основе решения уравнения Шредингера [206, р. 1693] можно оценить критическое число электронов, после которых будет происходить разрушение кристалла, то есть кулоновский взрыв.

На рисунке 13 показана зависимость q_c (относительное число электронов) от атомного номера, после критического q_c происходит кулоновский взрыв. Для кривой 2 q_c определено с помощью модели «желе» и решения уравнения Шредингера [208], а для кривой 1 относительное число электронов рассчитывалась с использованием теоремы Гельмана-Фейнмана [207, р. 343]. Используя этот же метод, была определена зависимость энтальпии атомизации металлов от среднего числа удалённых электронов ($q=1-\lambda$).

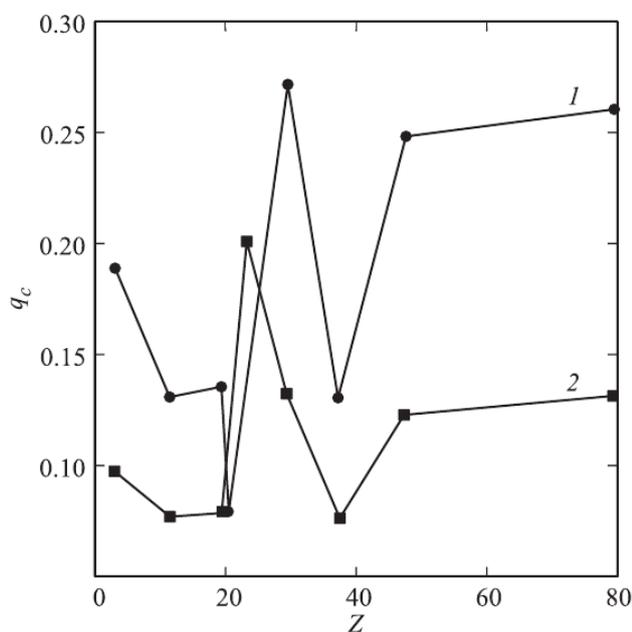


Рисунок 13 – Зависимость q_c от атомного номера [206, p. 1692]

На рисунке 14 показана энтальпия атомизации металлов второй группы. Эти результаты можно сравнить с работой Ерохина [208, с. 27], в которой также было определена энтальпия атомизации металлов в зависимости от удалённых электронов при помощи модели «желе». Это сравнение представлено на рисунке 15.

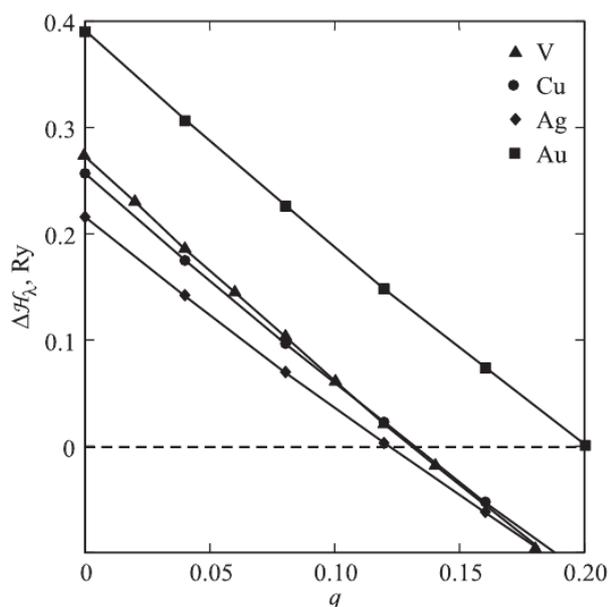
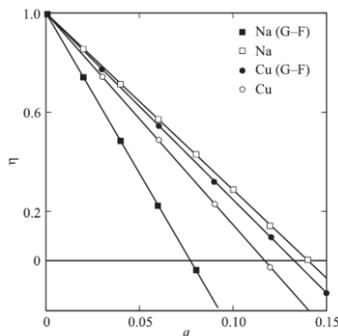


Рисунок 14 – Энтальпия атомизации металлов второй группы [206, p. 1692]

Энергия дна зоны проводимости металлов второй группы, которые имеют F решетку (за исключением ванадия), в 2 раза больше, чем для металлов первой группы, что приводит к большей устойчивости металла. Для нарушения устойчивости этих металлов требуется удалить большее число электронов (примерно в 1.8 раза). Это видно из рисунков 14 и 15.



□ и ○ — расчет на основе модели „желе“ для натрия и меди [208, р. 1693], ■ и ● — расчет работы [206, с. 1692] для натрия и меди соответственно.

Рисунок 15 – Зависимость энthalпии атомизации натрия и меди от относительного числа удаленных электронов

В работе Ерохина и др. [208, с. 28] был проведен расчет числа электронов, которых нужно удалить из металла, чтобы произошел кулоновский взрыв. При дефиците электронов общая электронейтральность кристалла теряется, электроны перестают играть роль «клея», который удерживает ионные остовы в узлах кристаллической ячейки, и полная энергия уменьшается и когда она достигнет нуля, произойдет кулоновский взрыв. Для того, чтобы найти минимальное количество электронов, которые надо убрать, нужно рассчитывать полные энергии и убирать электроны по одному. Так как прямой расчет этого невозможен из-за огромного количества частиц $>10^{22}$ (для расчета он не должен превышать 100 [209]) в работе использовался подход Вигнера-Зейца [210, 211] с квазиклассическим и квантовым приближением. Его суть заключается в использовании элементарной ячейки Вигнера-Зейца, которая для кубической ячейки имеет форму правильного многогранника, поэтому с некоторой погрешностью может быть заменен сферой с таким же объемом (рисунок 16).

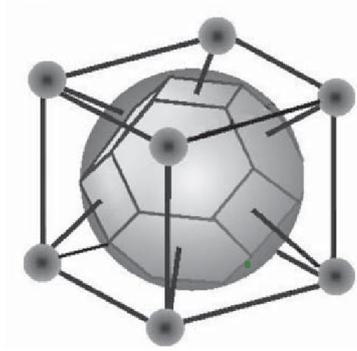


Рисунок 16 – Кубическая ячейка и аппроксимирующая сфера равного объема [208, с. 23]

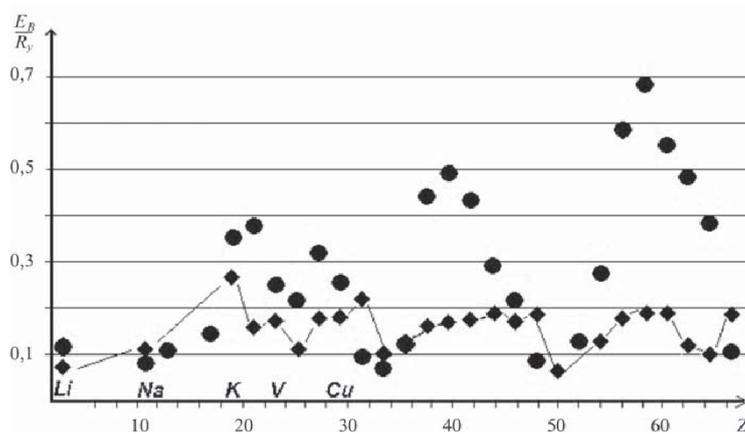


Рисунок 17 – Зависимость энергий связи от атомного номера элемента Z : \blacklozenge – расчетные значения; \bullet – экспериментальные значения [208, с. 24]

В другой работе Ерохина и других [212] рассматривается кулоновский взрыв щелочных и переходных металлов, в том числе меди, при удалении электронов проводимости, то есть при дефиците электронов. В работе дается ответ, какое количество электронов нужно убрать, чтобы произошел кулоновский взрыв и приводится теоретическое обоснование этих выводов.

Металлический кристалл является сложной системой, которая состоит из ионного остова в узлах кристаллической решетки и электронов проводимости, которые их удерживают. Для расчета энергии связи нужно учитывать корреляционные и обменные взаимодействия огромного числа электронов и ионов.

Для упрощения вычислений в работе, ионный остов заменялся положительно заряженным шаром r_0 с равномерной плотностью заряда, а электрон проводимости как отрицательно заряженный шар r . Потенциальная энергия системы упрощалась до формулы:

$$U(r_0, r) = -\frac{2}{r} \left\{ 1 - \frac{3}{5} \frac{r_0^2}{r^2} \right\} \quad (1)$$

Такое упрощение называется моделью электрон-ионного взаимодействия заряженных шаров, и эта модель показывает результаты, которые имеют хорошее соответствие с экспериментами [212, р. 68]. Также в работе использовалось упрощение методом ячеек. Суть его заключается в том, что ячейка Вигнера-Зейца, представляющая из себя правильный многогранник, заменяется на сферу с таким же объемом и радиусом r_c .

Энергия связи атомов – это энергия необходимая для разделения кристалл на отдельные атомы, то есть разность полной энергии и энергии валентных электронов в отдельных атомах:

$$E_B(\lambda) = E(\lambda, r_c^m) - E_a \quad (2)$$

Отсюда, дается условие сохранения устойчивости при нехватке электронов:

$$E_B(\lambda_m) = 0 \quad (3)$$

На основе модели электрон-ионного взаимодействия заряженных шаров, модели ячеек и по формулам 2 и 3 можно вычислить минимальное количество электронов и поведение металлов при удалении электронов проводимости. При удалении некоторой доли электронов ячейка заряжается положительно и взаимодействие между ионным остовом и электроном проводимости уменьшается. Ослабление взаимодействия приводит к уменьшению средней плотности электронов и, соответственно, к увеличению области вероятной локализации электронов проводимости, т.е. возрастанию объема ячейки V_c . Так как для нарушения устойчивости металлов надо удалить относительно небольшое число электронов ~14% (рисунок 18), то и относительное увеличение объема будет небольшим.

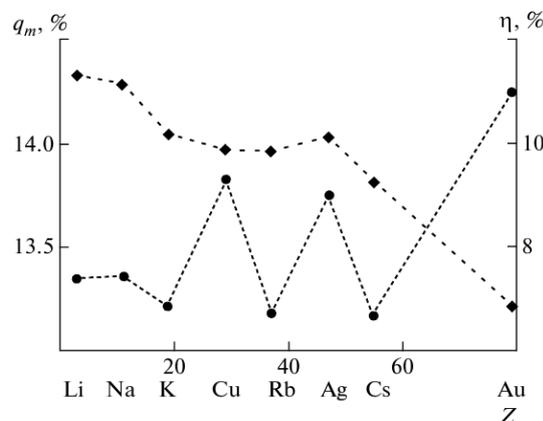
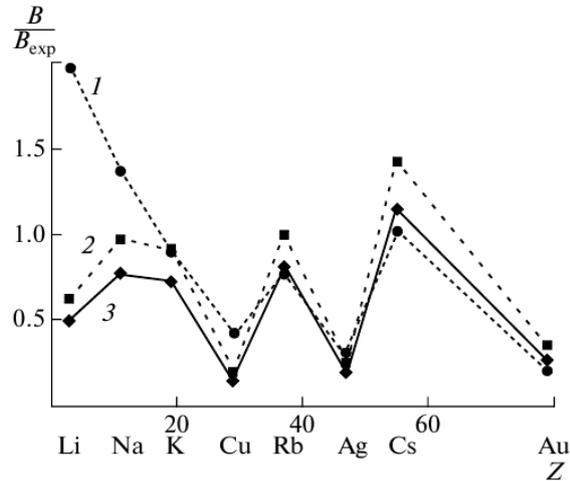


Рисунок 18 – Наименьшее среднее количество q_m электронов, недостаток которых приводит к неустойчивости металлов, и изменение относительного объема ячейки η [212, р. 69]



1 — расчет в модели свободных электронов; 2 — расчет в модели заряженных шаров нейтральной ячейки, $\lambda = 1$; 3 — расчет в модели заряженных шаров для критического значения среднего числа электронов $\lambda = \lambda_m$

Рисунок 19 – Отношение расчетного значения параметра сжимаемости B к соответствующему табличному значениям B_{exp} [212, р. 70] для одновалентных металлов

В работе [212, р. 70] также были вычислены значения модуля всестороннего сжатия при удалении свободных электронов. Сравнение этих данных с данными при нейтральной ячейке (то есть отсутствие дефицита электронов) [211, с. 53] и экспериментальными данными работы [213] показано на рисунке 19. Эти данные указывают на то, что при дефиците электронов модуль сжимаемости уменьшается и соответственно уменьшается и прочность металлов.

2 СИНТЕЗ УД ЧАСТИЦ МЕДИ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУР

2.1 Синтез УДЧ меди методом электролиза

Из множества методов синтеза порошков металлов одним из перспективных является электрохимический метод [214], который за счет варьирования выбора условий электролиза, в первую очередь, силы тока и напряжения между электродами дает возможность управления скоростью электрохимических реакций и за счет этого производительностью, химическим составом, размерами и формой получаемых продуктов.

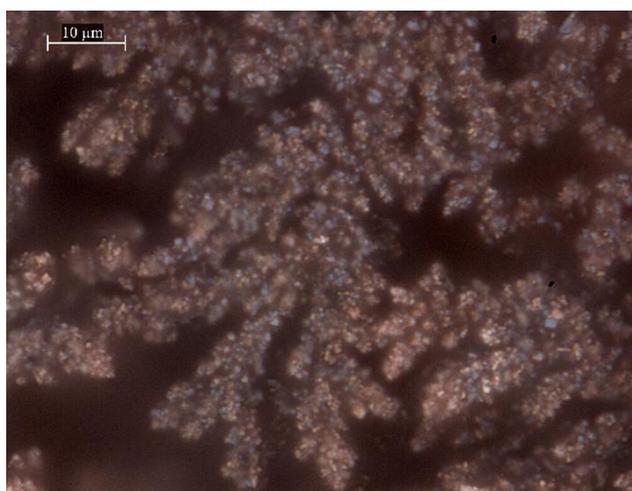
Электрохимические методы синтеза порошков и нанесения покрытий широко применяются и интенсивно развиваются. Процесс получения порошков меди и нанесения медных покрытий относительно прост и может быть осуществлен без применения сложного дорогостоящего оборудования. В то же время он включает ряд специфических химических и электрохимических явлений, не встречающихся в других областях материаловедения [215]. В то же время для успешного использования этой техники требуются достаточно обширная информация, как в области материаловедения, так и в области электрохимии. Даже слабые изменения параметров электрохимического процесса могут резко изменить механизм образования меди на катоде, от порошка до покрытия [216, 217].

Суть электрохимического процесса состоит в том, что изделие, обладающее электрической проводимостью, помещают в токопроводящий раствор, содержащий материал в виде ионов. В нашем эксперименте для синтеза порошков меди использовался электролит медного купороса: H_2O (900мл) + H_2SO_4 (100мл) + Cu_2SO_4 (70г). Анод – медный стержень с диаметром 4 мм, погруженный в электролит на 2 см (рабочая поверхность анода $2,5 \text{ см}^2$), катод – титановая пластина с системой охлаждения, покрытый диэлектриком с открытым окошком в форме квадрата с ребром 1 см (площадь открытой поверхности 1 см^2).

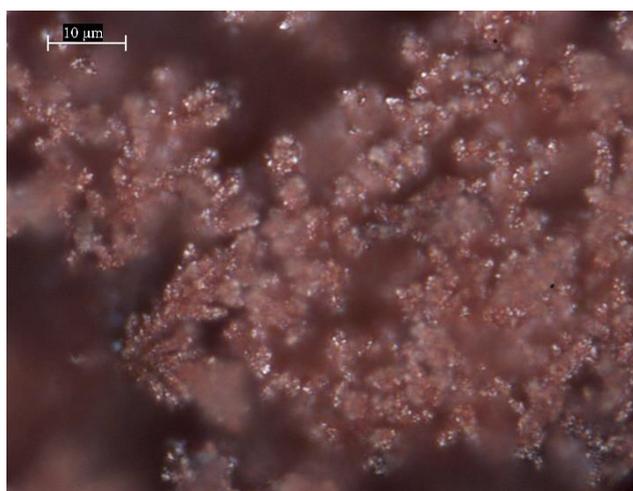
Электрическое напряжение, которое при этом обычно применяется, составляет от нескольких вольт до десятков вольт. Величина тока зависит от площади рабочей поверхности катода. Для простоты расчетов мы сделали катод с площадью рабочей поверхности 1 см^2 . Плотность тока в нашем эксперименте варьируется от 100 А/м^2 до 80000 А/м^2 . То есть сила тока от 0,01 А до 8А. В эксперименте подаваемое на электроды напряжение варьировались от 1 В до 11 В [218].

Было установлено, что при электролизе порошки меди растут в виде дендритных структур, которые состоят из частиц меди сферической формы.

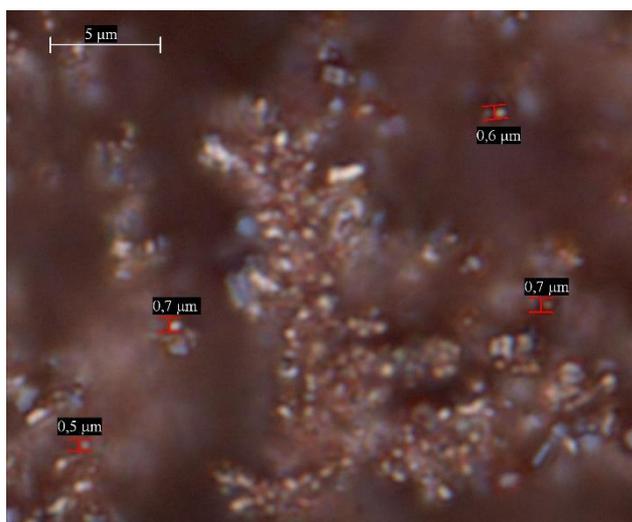
На рисунке 20 показана микрофотография субмикронных порошков меди, снятых на цифровом материаловедческом микроскопе Leica DM 6000. На рисунке 20 показано сравнение порошков меди, полученных при одинаковых напряжениях ($U=11.3\text{В}$), но при разной силе тока, методом электролиза.



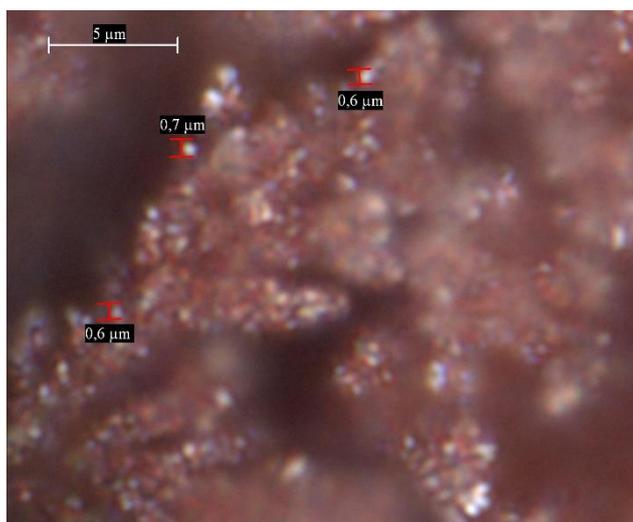
а)



б)



в)



г)

а) $I=4$ А, увеличение 10 мкм, б) $I=8$ А, увеличение 10 мкм, в) $I=4$ А, увеличение 5 мкм, с размерами частиц меди, г) в) $I=8$ А, увеличение 5 мкм, с размерами частиц меди

Рисунок 20 – Микрофотография субмикронных порошков меди

Как видно из рисунка 20, при одинаковых напряжениях (11.3В), но с разными силами тока (а-4А; б-8А) размеры порошков отличаются. При токе 4А размеры порошков 500 нм (есть и меньше, порядка 250-300нм), а при 8А размеры частиц меди около 600 нм.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что сила тока и размеры частиц, полученных при электролизе обратно пропорциональны. Это может быть обусловлено тем, что при электролизе через границу металл-электролит проходят электрические заряды, которые в результате электрохимической

реакций ионизируют атомы на поверхности анода и эти атомы под действием кулоновского взаимодействия осаждаются на катоде. Чем больше ток, тем больше зарядов и соответственно больше атомов ионизируются и осаждаются на катоде. Это приводит к увеличению размеров получаемых частиц.

Экспериментально было определено, что при определенном пороге силы тока, на поверхности катода растут не порошки, а покрытие. Это можно объяснить тем, что при низкой плотности тока ионы металла, которые осаждаются на катоде, не образуют дендритную структуру, вследствие чего ионы металлов упорядочиваются на катоде в виде кристаллической структуры (медной пленки) [219].

В процессе электролиза сила тока со временем растет, это можно объяснить тем, что после начального слоя порошков, поверхность катода меняется, площадь рабочей поверхности растет, так как поверхность катода перестает быть гладкой. Чем больше шероховатость меди на катоде, тем больше рабочая поверхность и больше сила тока. На рисунке 21 показано изменение силы тока от времени.

Полученные порошки меди имеют выраженную полидисперсность, вследствие нестабильности параметров процесса, в том числе электрических (рисунок 21). Для стабилизаций электрических параметров был использован реостат (потенциометр). Полученные порошки меди при стабильных электрических параметрах имеют более однородные по размерам частицы. На рисунке 22 показана микрофотография субмикронных порошков меди, снятая на многофункциональном растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

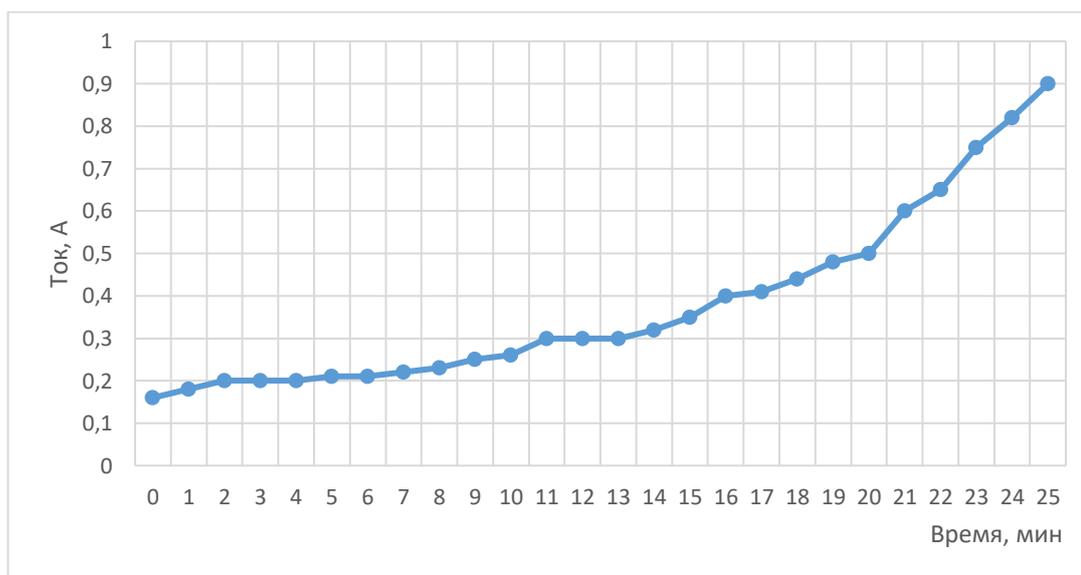
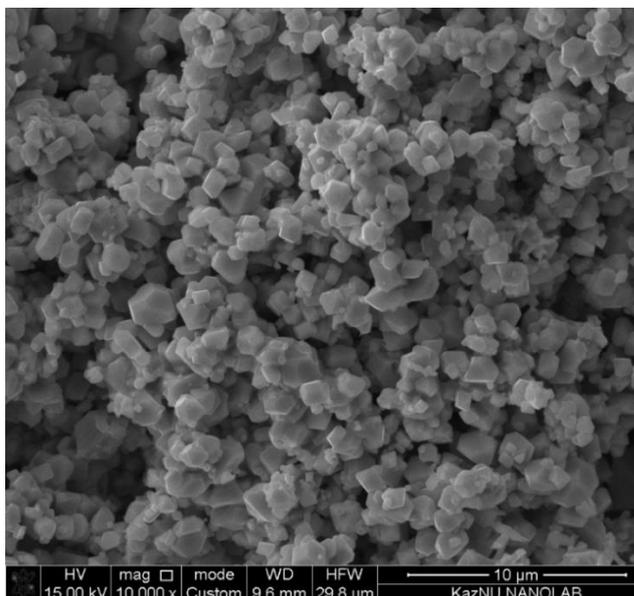
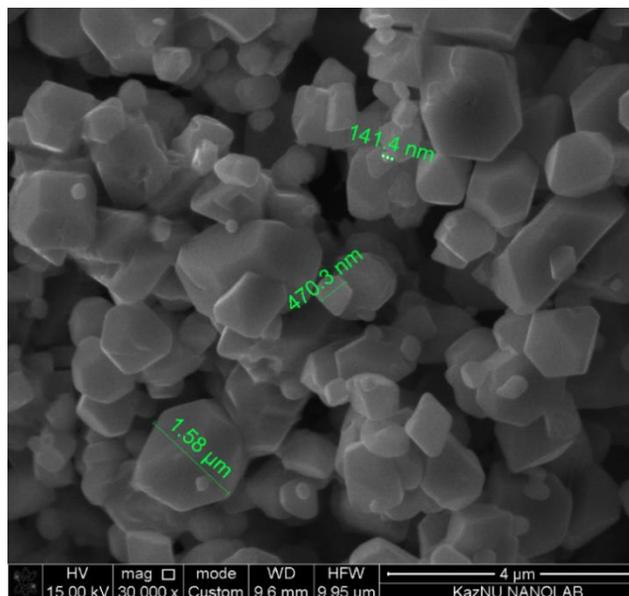


Рисунок 21 – Изменения силы тока по времени при стабильном напряжении $U=8$ В, время электролиза 25 минут



а)



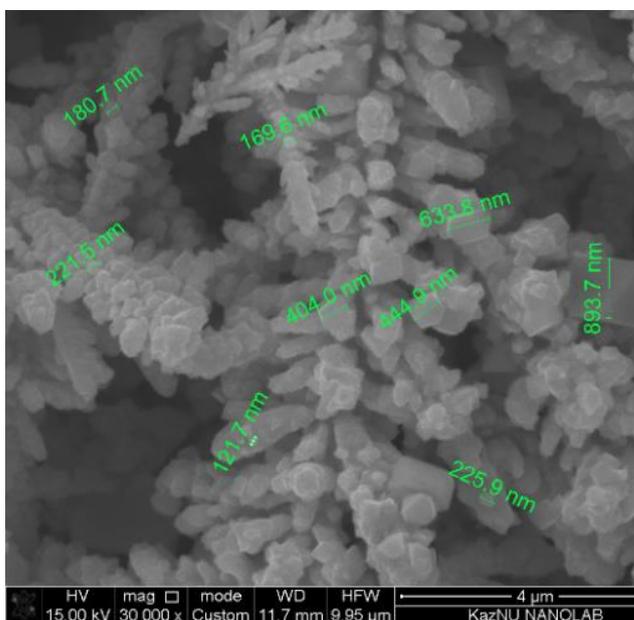
б)

а) увеличение 10 мкм, б) увеличение 4 мкм, показаны размеры частиц меди

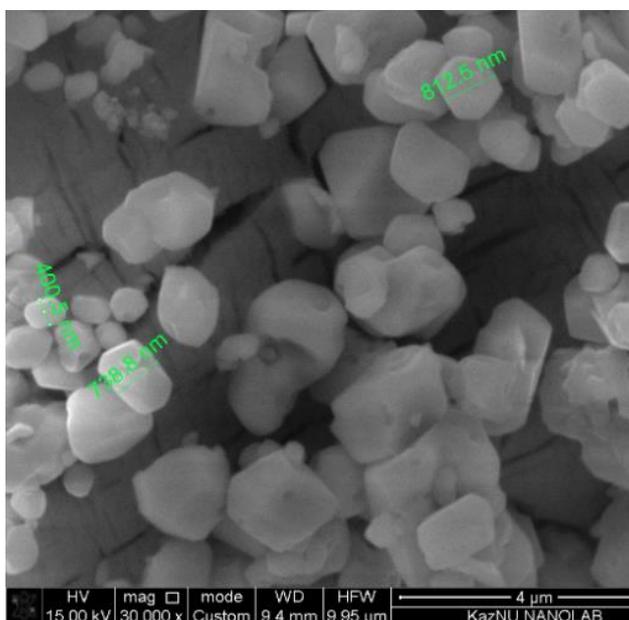
Рисунок 22 – СЭМ изображения электролитических порошков меди

На рисунке 22 изображены микрофотографии субмикронных порошков меди, полученных методом электролиза, при $U=30V$, $I=1A$. Как видно на рисунке 22, субмикронные порошки меди имеют частицы меди с размерами 100 нм и меньше.

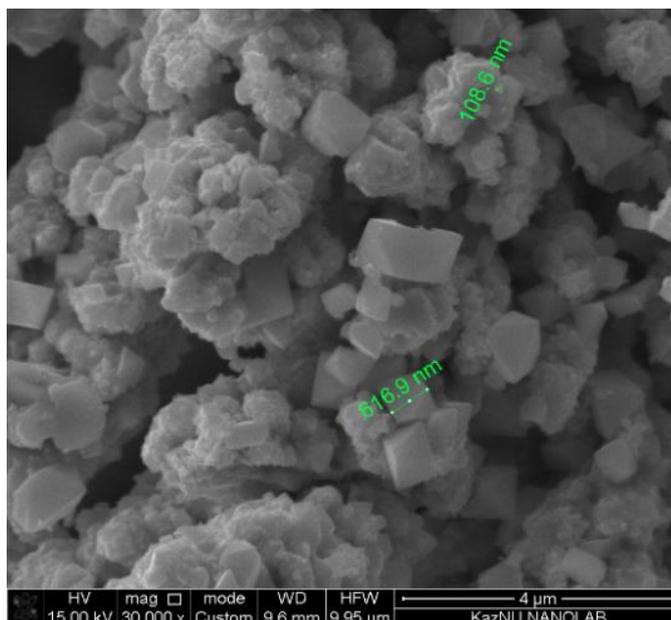
На рисунке 23 представлены микрофотографии порошков меди, полученных при разных концентрациях электролита, $U=11,3 V$.



а)



б)



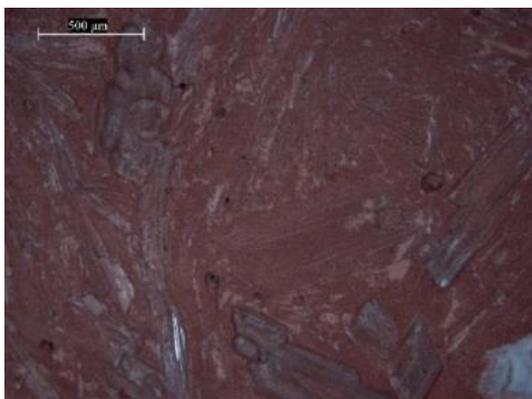
в)

а) H_2O (900ml) + H_2SO_4 (100ml) + Cu_2SO_4 (70g); б) H_2O (950ml) + H_2SO_4 (50ml) + Cu_2SO_4 (35g); в) H_2O (975ml) + H_2SO_4 (25ml) + Cu_2SO_4 (17,5g)

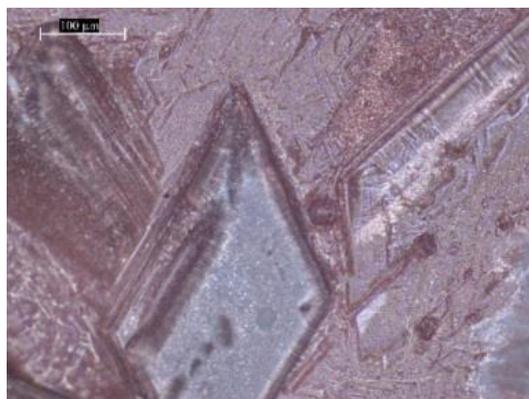
Рисунок 23 – СЭМ изображения электролитических порошков в зависимости от концентраций электролита

Снижение концентрации электролита в два раза (образец б) привело к увеличению размеров частиц меди, при снижении концентрации электролита в четыре раза (образец в) ухудшились геометрические формы получаемых порошков, но были частицы меньшие по размеру по сравнению с образцом б. Лучший показатель по размерам и форме порошков у образца а.

При уменьшении силы тока образование порошка меди на катоде замедляется, вплоть до прекращения синтеза порошка, начинается рост пленки. Это связано с тем, что при относительно маленьких плотностях тока, менее 2000 A/m^2 , ионы меди, находящиеся в непосредственной близости к поверхности катода, получают с него электроны и превращаются в атомы меди, которые кристаллизуются, образуя покрытие на поверхности (рисунок 24), а при увеличении силы тока число электронов растет, и соответственно растет и число атомов, которые осаждаются на катоде. Эти атомы собираются в частицы. При этом частицы меди образуют дендритную структуру (рисунок 25) [219, с. 588].



а



б



в

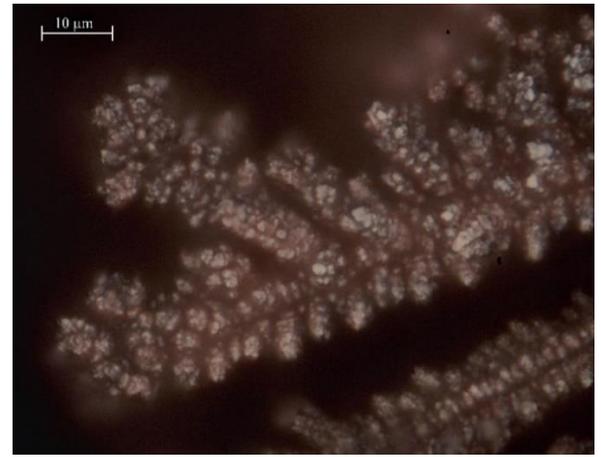
а) увеличение 500 мкм; б) увеличение 100 мкм; в) увеличение 10 мкм, $U=1$ В, $I=0,07$ А

Рисунок 24 – Снимки оптического микроскопа морфологии медного покрытия

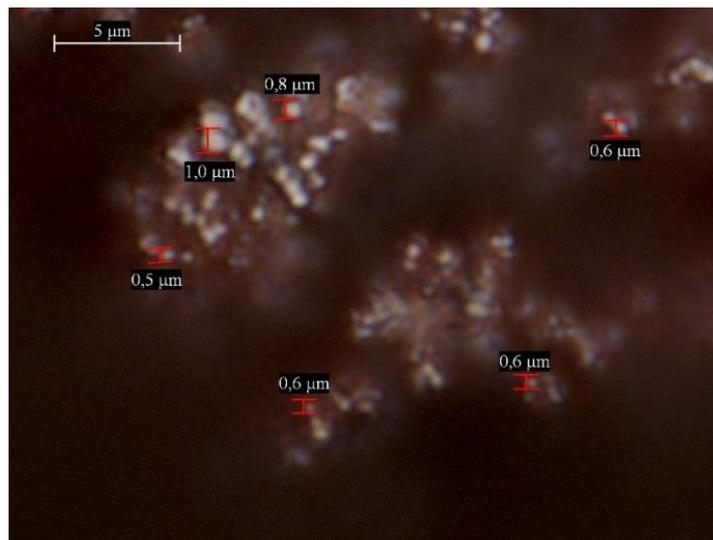
При увеличении силы тока на катоде образуются порошки меди, варьируя электрические параметры можно получать порошки с размерами от нескольких микрон до 200 нм. На рисунке 25 показаны микрофотографии порошка меди полученного электрохимическим методом (напряжение на электродах 2 В, сила тока 0,15 А), снятые на оптическом микроскопе.



а



б



в

а) увеличение 100 мкм; б) увеличение 10 мкм; в) увеличение 5 мкм, с размерами частиц меди

Рисунок 25 – Микрофотографии порошков меди, полученные на оптическом микроскопе

На рисунке 25 видно, что порошки имеют дендритную структуру, размер порошков в пределах 0,5... 1 мкм.

Рост покрытия и порошка меди линейно зависит от силы тока, для того чтобы получать покрытие из меди при плотностях тока выше 1000 A/m^2 можно проводить электрохимический процесс в ультразвуковой ванне. Эксперименты показали, что даже при плотности тока в 42000 A/m^2 получаются покрытие, если эксперимент проводить в ультразвуковой ванне. Это можно объяснить тем, что при ультразвуке атомы лучше упорядочиваются на пластине катода, благодаря чему образуют покрытие.

Чтобы получать порошок меди в ультразвуковой ванне, были использованы два метода. В первом методе катод был покрыт фильтровальной бумагой, благодаря тому что структура бумаги не кристаллическая, механизм роста меди изменился, и были получены порошки меди. Микрофотографии этих порошков показана на рисунке 26. Суть второго метода состоит в том, что была изменена рабочая поверхность катода с 1 см^2 до 1 мм^2 , что привело к увеличению плотности тока в 100 раз. Благодаря этому были получены порошки меди (рисунок 27).



Рисунок 26 – Микрофотография порошка меди, полученного в ультразвуковой ванне с катодом, покрытой фильтровальной бумагой

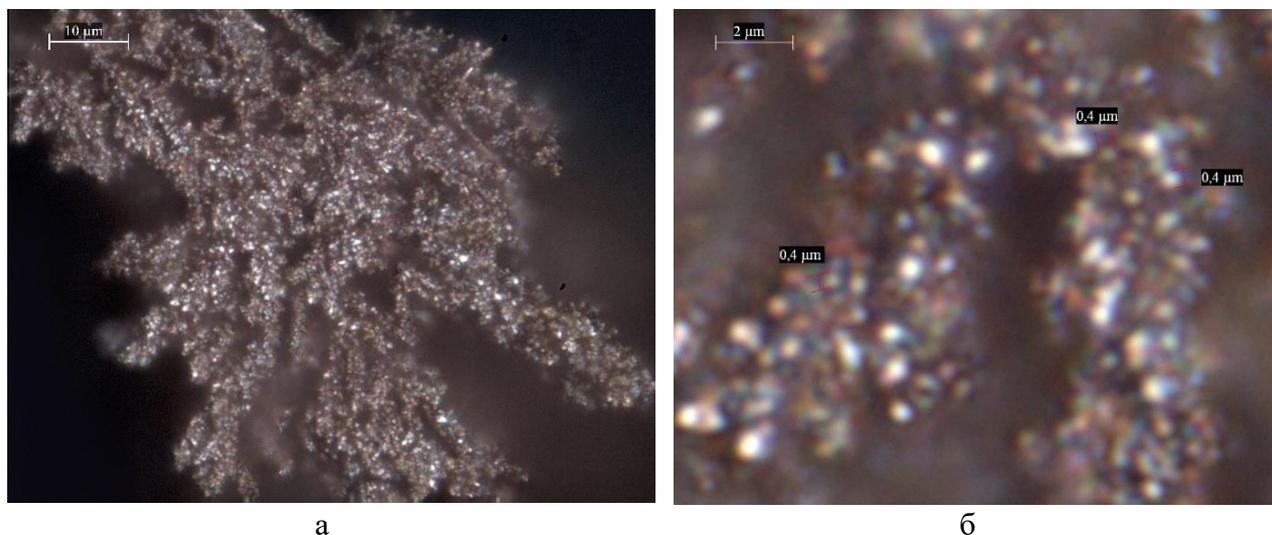
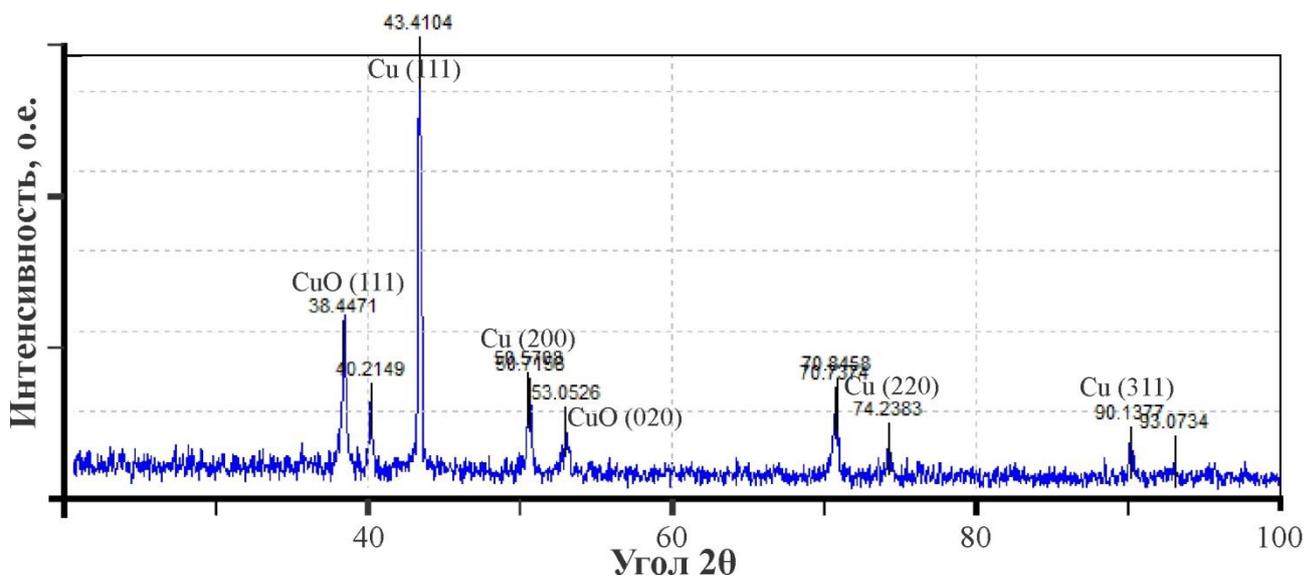
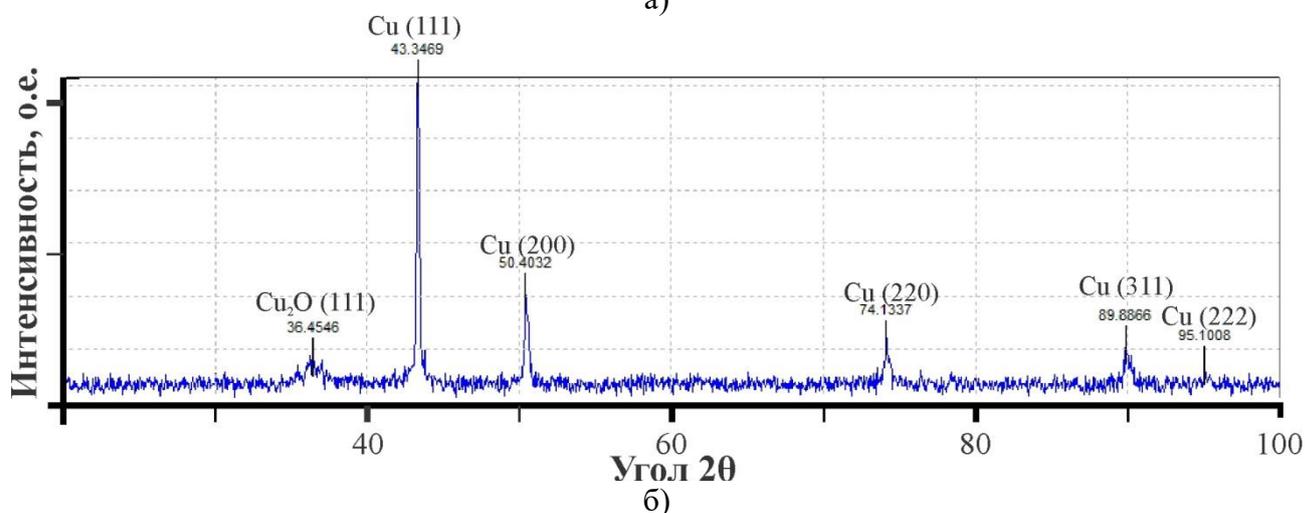


Рисунок 27 – Микрофотография порошка меди, полученная в ультразвуковой ванне методом электролиза, рабочая поверхность катода 1 мм^2

На рисунке 28 представлена рентгенограмма медного покрытия и медного порошка, снятая на дифрактометре Дрон-7.



а)



а) медное покрытие б) медный порошок

Рисунок 28 – Рентгенограмма меди

Как видно на рентгенограмме, параметры меди в пленке и в порошке почти одинаковые, и равны, $a=3,6104 \text{ \AA}$ и $a=3,6154 \text{ \AA}$ соответственно. Существенное отличие в рентгенограмме состоит в том, что на рентгенограмме медного покрытия оксидный пик более выражен, вероятно, из-за того, что оксидная пленка на медном покрытии сплошная [220].

Вышеперечисленные результаты показали, что порошки меди, получаемые методом электролиза, имеют дендритную структуру. Снижение концентрации

электролита ведет к увеличению размеров частиц и к ухудшению геометрической формы. При электролизе сила тока растет со временем, стабилизация электрических параметров увеличивает однородность частиц. При напряжениях 30 В и силе тока 1 А получают медные субмикронные порошки с УД частицами.

При электролизе сила тока влияет на механизм роста меди. При плотности тока меньше 500 А/м^2 образуется медное покрытие на поверхности катода. При плотности тока больше 1000 А/м^2 образуются частицы меди с диаметром от 100 нм до 10 мкм, в зависимости от параметров электрохимического процесса и объединяются в дендритную структуру. Когда плотности тока находятся в интервале от 500 А/м^2 до 1000 А/м^2 , то проявляются оба механизма, то есть в начале процесса идет рост покрытия, и так как толщина покрытия увеличивается неравномерно, это связано с тем что на катоде выделяется газообразный водород, медь неравномерно распределяется по поверхности, это приводит к тому, что на поверхности катода плотность тока становятся разной и там, где плотность выше начинается рост сферообразных частиц меди. В этих частицах плотность тока еще выше, и по направлению электрического тока начинается рост новых частиц. Таким образом, частицы меди растут ветвистой, дендритной структурой.

Электрохимический процесс в ультразвуковой ванне приводит к тому, что медь образует покрытие при больших плотностях токов, до 42000 А/м^2 . При изменении материала катода с кристаллического на аморфный происходит изменение механизма образования меди на катоде.

2.2 Получение УД порошков и УДЧ меди методом катодного распыления в высокочастотной плазме

Получение УДЧ в ВЧЕР плазме также является одним из перспективных методов для синтеза УДЧ из различных материалов. Магнетронное распыление было использовано Ханом и Авербаком для получения УДЧ чистых металлов, сплавов, бинарных интерметаллических соединений и керамики, которые не было возможно получить обычным термическим испарением [221].

В качестве распыляемого вещества был использован медный электрод цилиндрической формы с чистотой 99.999%.

Между двумя электродами образовывается высокочастотный емкостной разряд (ВЧЕР). Верхний электрод – медная мишень, которая имеет форму круглой пластины и подключен к высокочастотному генератору. Второй электрод имеет цилиндрическую форму и заземлен (рисунок 29). Плазма горит между электродами, плазма наблюдалось только в центральной части ~ 5-5.5 см диаметра. Высокочастотный генератор был соединен с верхним электродом через сеть согласования импеданса и соединительный конденсатор. Параметры плазмы: мощность 5-150 Вт, поток рабочего газа 20-200 sccm, давление 50 - 400 мТор.

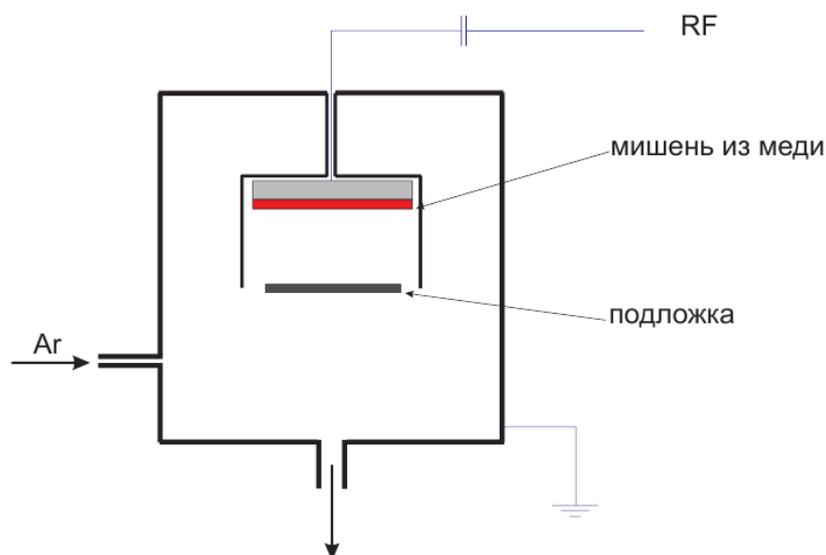


Рисунок 29 – Принципиальная схема катодного распыления

Этапы синтеза УД и микрочастиц следующие: через пьезонатекатель напускается рабочий газ Ar, газ проходя через сетку, образует ламинарный поток в области межэлектродного пространства, которое постоянно откачивается насосом, затем при подаче на электроды высокочастотного напряжения в газе образуется электрический пробой и зажигается плазма, далее в процессе ионизации ионы газа бомбардируют медную мишень и выбивают атомы меди. В ходе физических реакций образуются УДЧ по известному механизму, представленному на рисунке 30 [222, 223].

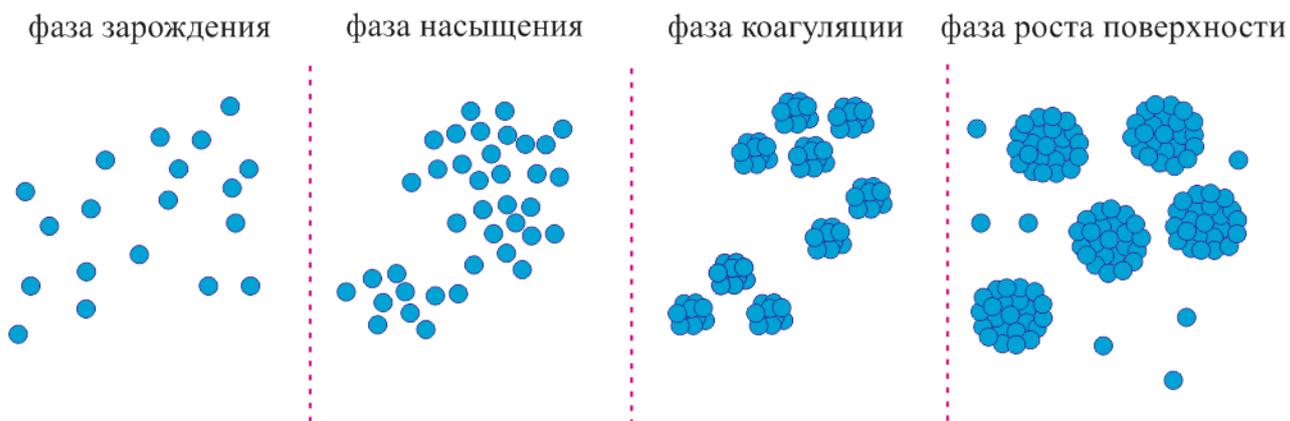
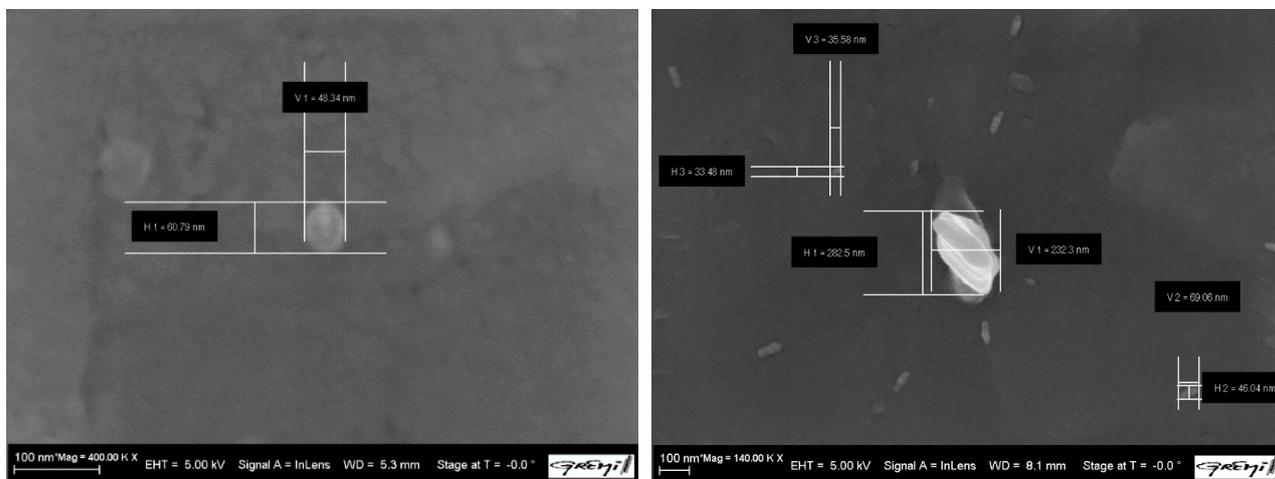


Рисунок 30 – Механизм роста УДЧ в плазме ВЧЕР

При синтезе медных УДЧ методом катодного распыления в ВЧЕР плазме наблюдаются два основных пути образования УДЧ. Первый более распространенный механизм роста, который наблюдается при большинстве параметров эксперимента (мощность плазмы, поток рабочего газа, давление в рабочей камере, время синтеза, интервалы синтеза): УД частицы

образовываются двумя этапами, фаза зарождения и фаза насыщения. Затем эти УДЧ оседают и прилипают на подложку, так как имеют большую удельную поверхность, соответственно большую активность. На рисунке 31 показаны такие УДЧ, которые были синтезированы при следующих параметрах: давление 40 Па, время 50 минут (5 раз по 10 минут), мощность 150 Вт, поток газа 200 сссм, напряжение 350 В.



а

б

Рисунок 31 – СЭМ изображения УДЧ меди

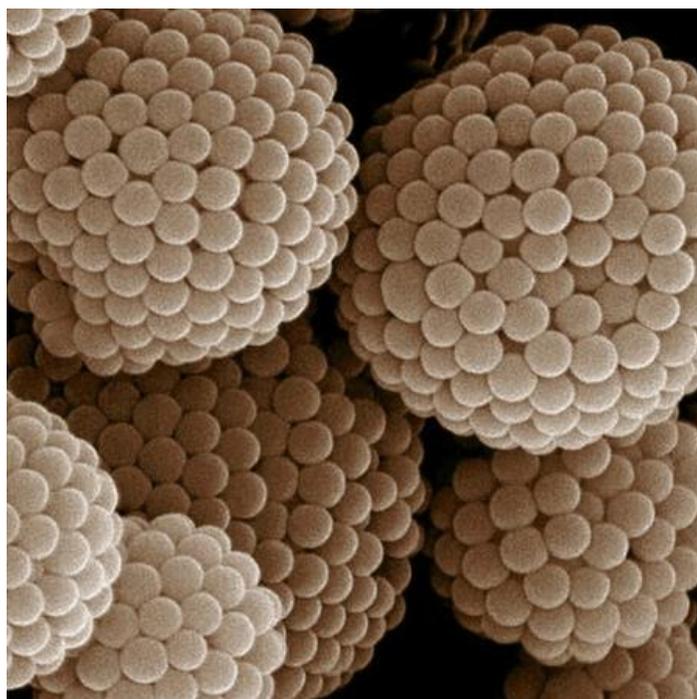


Рисунок 32 – Визуализация развитой фрактальной поверхности

Второй более редкий механизм роста УДЧ и более интересный в плане прикладного использования, потому как образуются УД порошки, которые не прилипают к подложке и их можно использовать в широком спектре прикладных задач. Механизм роста показан на рисунке 30, в отличие от первого механизма образование УДЧ не останавливаются на втором этапе, а имеют и третий этап роста, то есть агломерация скопления атомов в кластеры и фазу роста поверхности. Таким образом, образуются порошки, преимущественно сферической формы с развитой поверхностью как показано на иллюстрации (рисунок 32) [224, 225].

Для детального анализа были построены гистограммы распределения УДЧ меди при различных параметрах синтеза. На рисунке 33 показано СЭМ изображение и гистограмма распределения частиц по размерам.

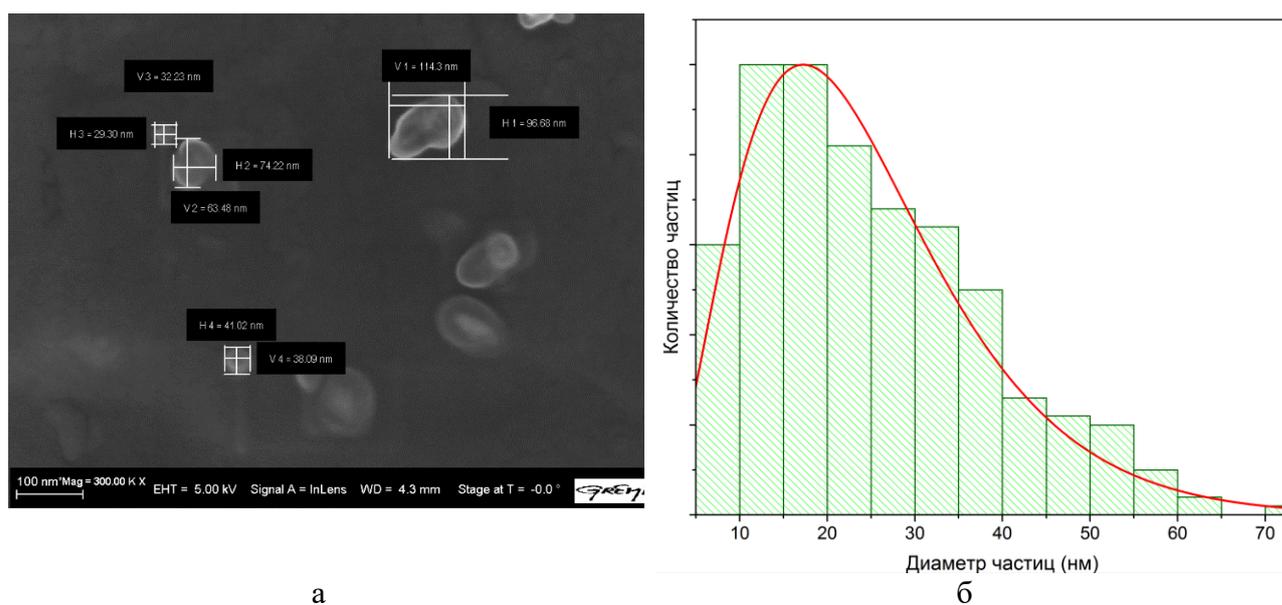


Рисунок 33 – P = 50 мТор, t=50 мин, W = 100 Вт, Q = 60 ссм

Как видно из гистограммы (рисунок 33 б), частицы имеют средний размер 20 нм, при повышении рабочего давления средний размер частиц увеличивается в два раза и достигает 40 нм (рисунок 34).

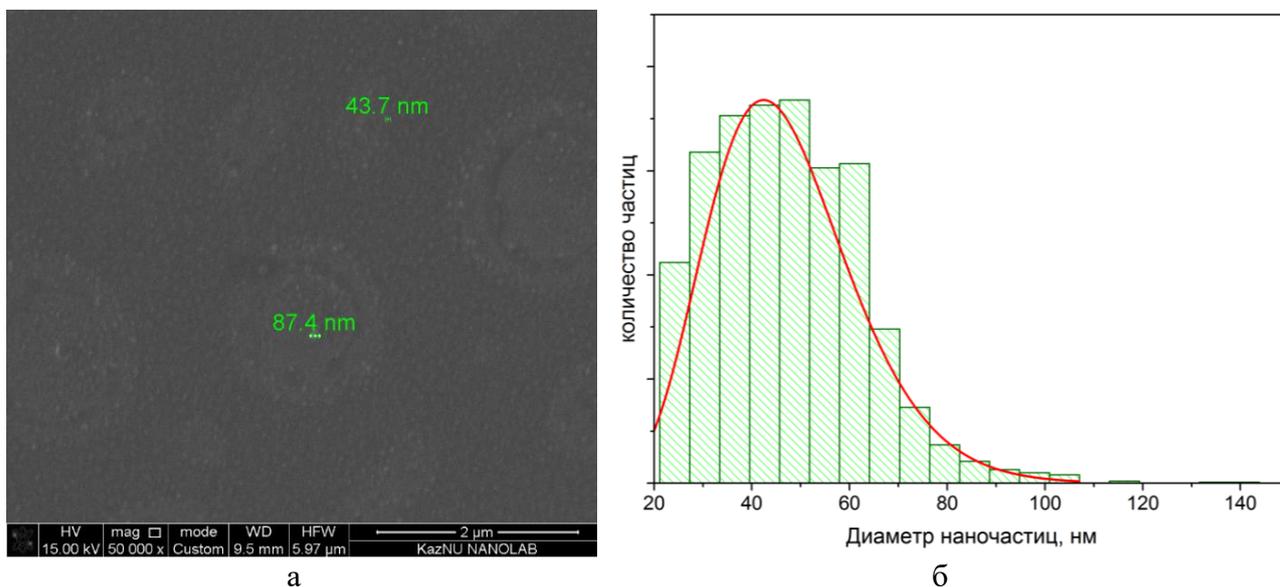


Рисунок 34 – $P = 100$ мТор, $t=50$ мин, $W = 100$ Вт, $Q = 60$ сссм

Дальнейшее повышение рабочего давления также приводит к увеличению средних размеров УДЧ, и средний диаметр УДЧ при давлении плазмы 200 и 400 мТор достигает 50 и 80 нм соответственно (рисунки 35 и 36).

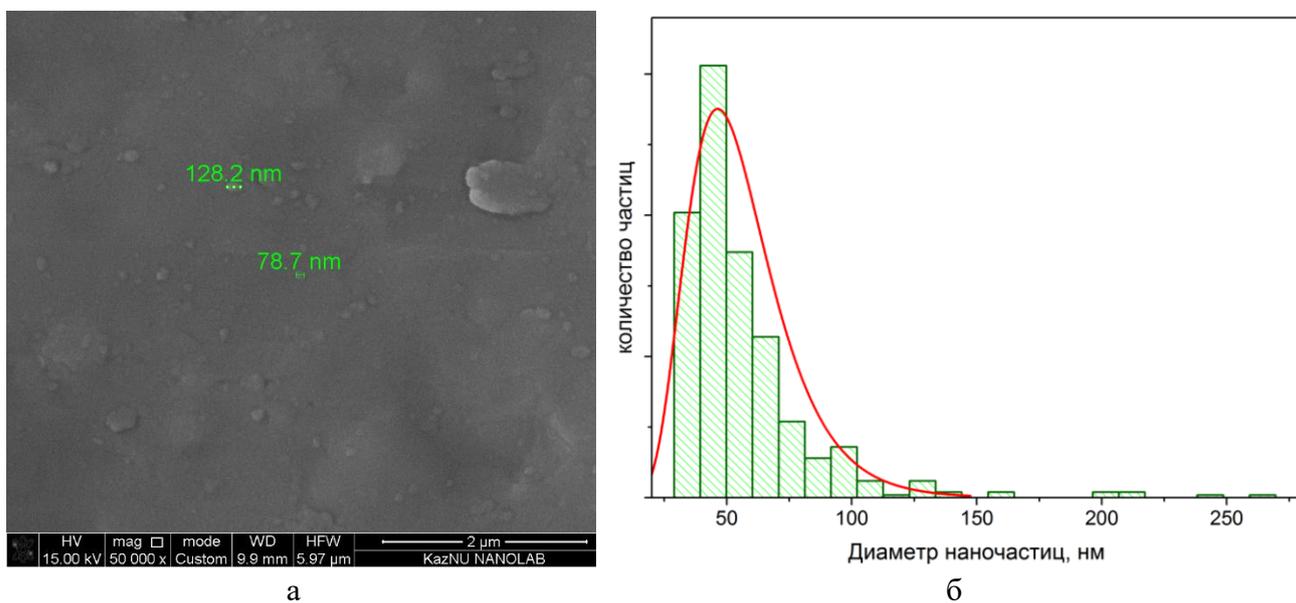
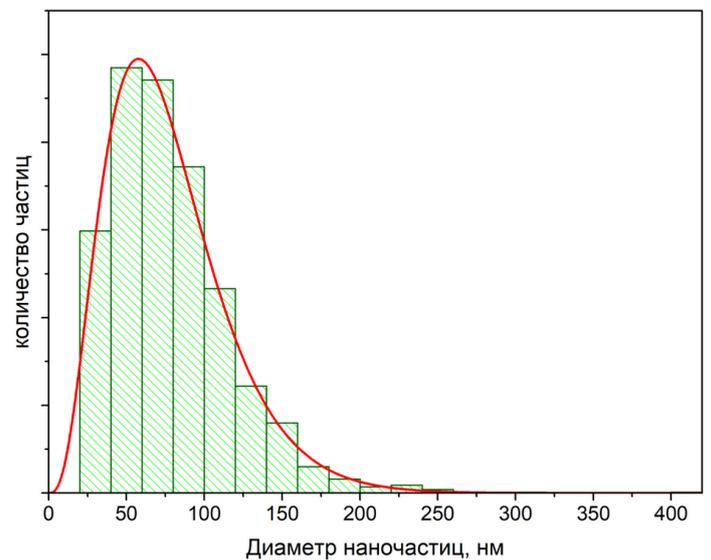
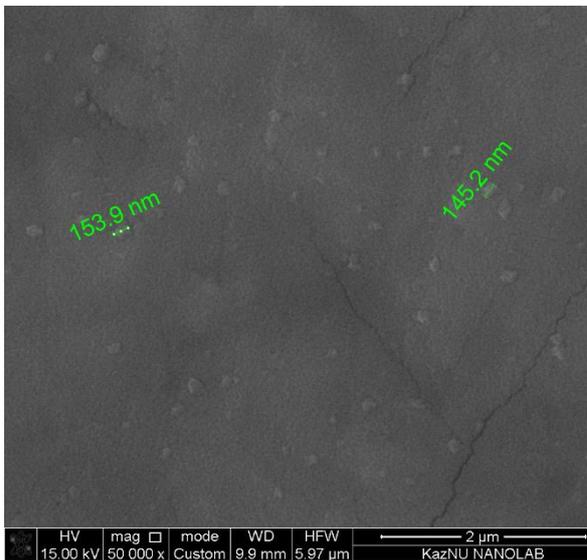


Рисунок 35 – $P = 200$ мТор, $t=50$ мин, $W = 100$ Вт, $Q = 60$ сссм

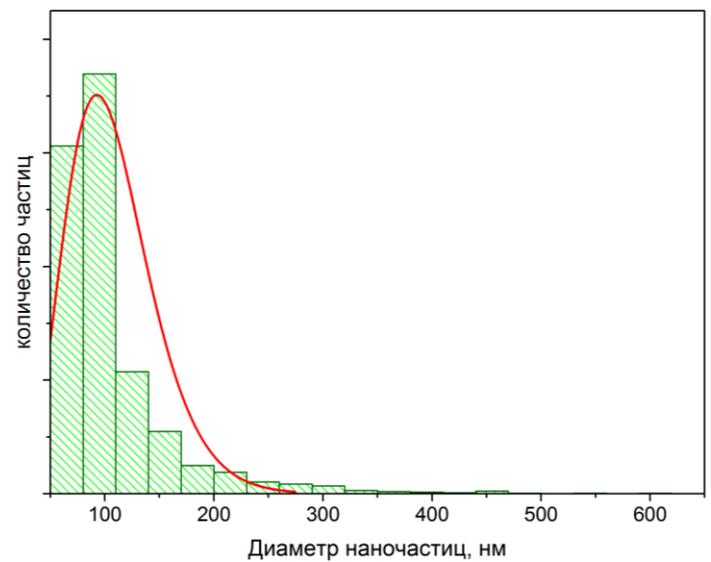
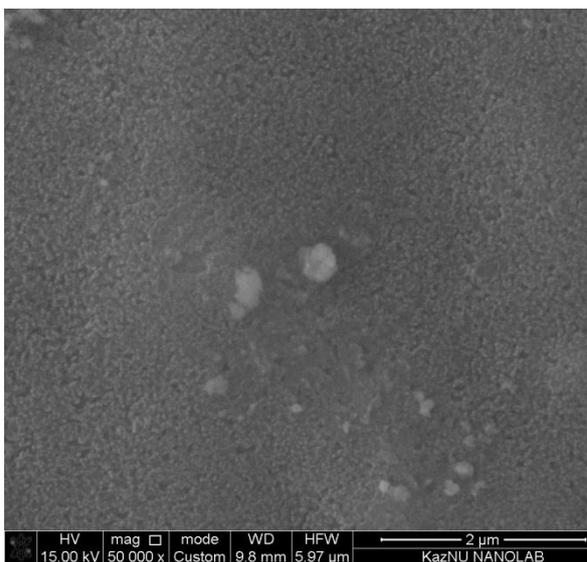


а

б

Рисунок 36 – P = 400 мТор, t=50 мин, W = 100 Вт, Q = 60 сссм

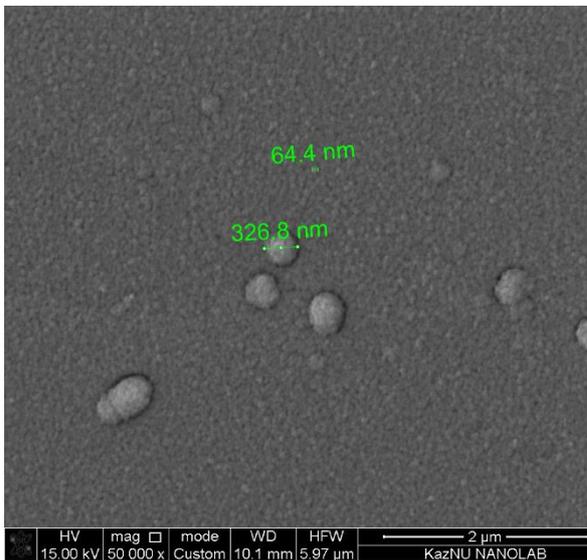
К увеличению размеров УДЧ приводит также рост мощности плазмы. При мощности плазмы 150 и 200 Вт средний диаметр УДЧ достигает 90 и 100 нм соответственно (рисунки 37 и 38), при 200 Вт количество частиц больше 100 нм значительно увеличивается.



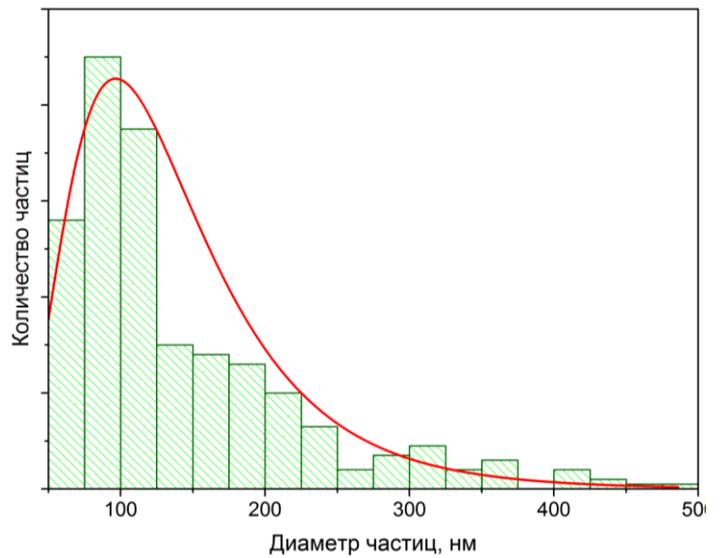
а

б

Рисунок 37 – P = 200 мТор, t=50 мин, W = 150 Вт, Q = 60 сссм



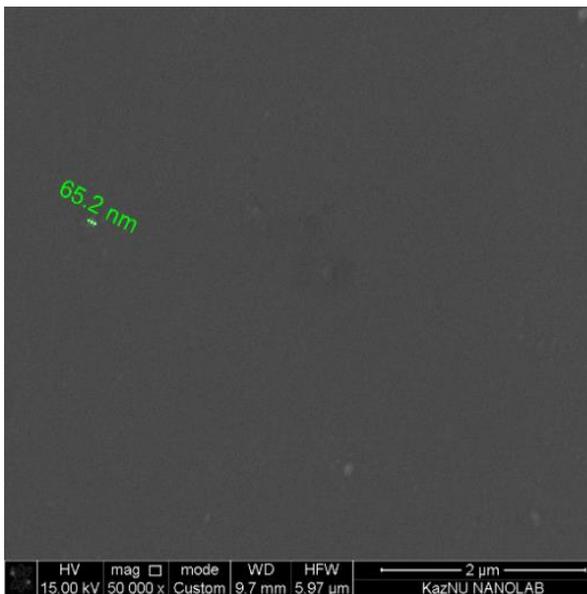
а



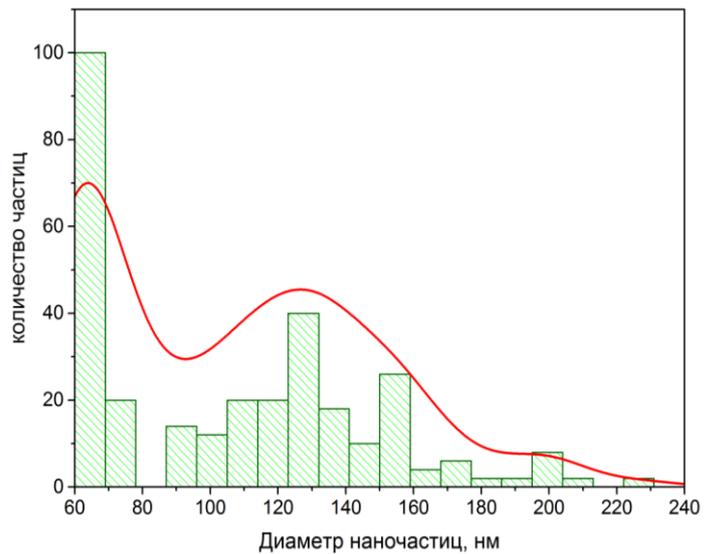
б

Рисунок 38 – $P = 200$ мТор, $t=50$ мин, $W = 200$ Вт, $Q = 60$ ссст

При увеличении одновременно мощности и давления плазмы обнаруживается интересный эффект: гистограмма распределения по размерам имеет бимодальный характер (рисунки 39 и 40). Первая мода появляется в УД размерной области, вторая мода в области от 100 до 200 нм.

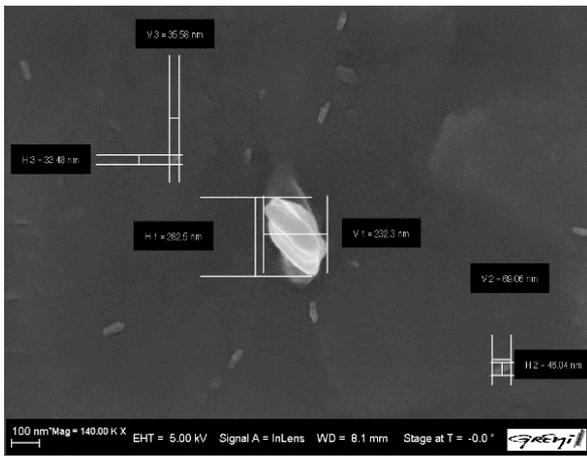


а

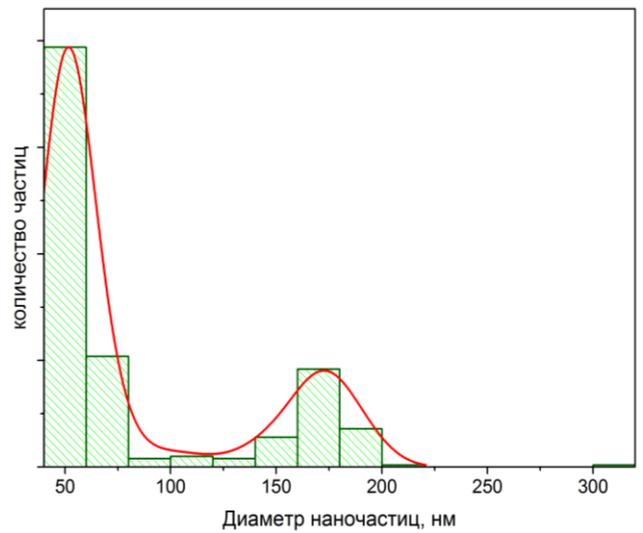


б

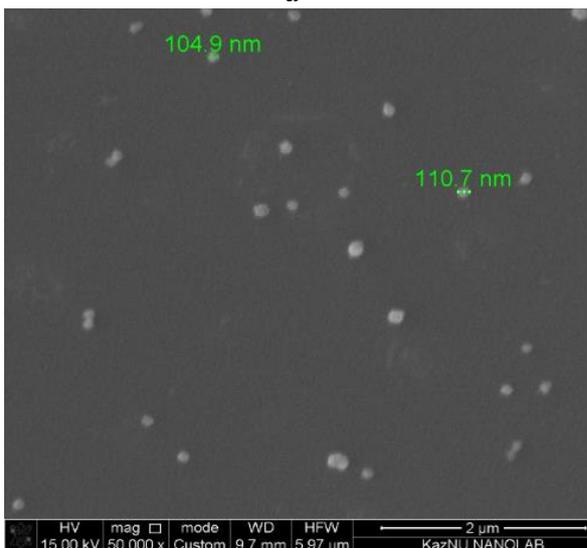
Рисунок 39 – $P = 400$ мТор, $t=50$ мин, $W = 150$ Вт, $Q = 60$ ссст



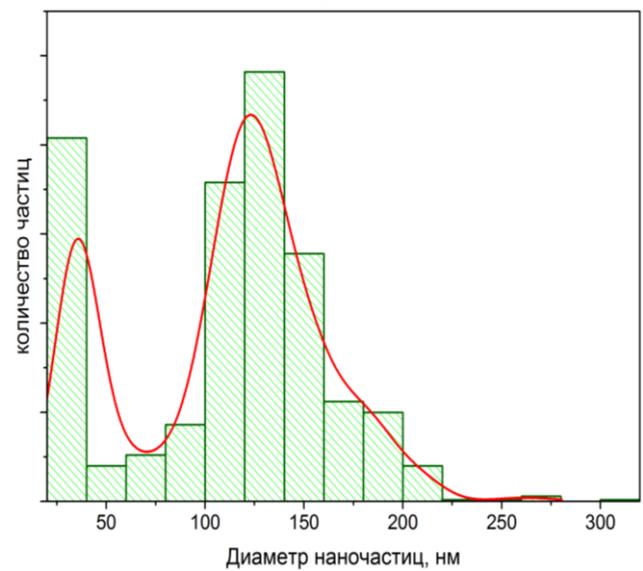
а



б



в



г

Рисунок 40 – P = 400 мТор, t=50 мин, W = 200 Вт, Q = 60 и 90 сссм, P = 400 мТор, t=50 мин, W = 200 Вт, Q = 60 и 90 сссм

Для получения отдельных (не прилипших к подложке) УДЧ меди с развитой поверхностью нужно очень тонко подобрать параметры эксперимента: поток рабочего газа, давление, время и мощность плазмы. Для этого нужно подобрать параметры синтеза, при которых будет расти вторая мода.

Были получены УДЧ меди с развитой поверхностью при нескольких параметрах. СЭМ изображение такого порошка показано на рисунке 41, как видно кластеры имеют размеры от 100 до 500 нм, кластеры образованы от агломерации УДЧ с размерами около 50 нм. УД порошки были синтезированы при следующих параметрах: давление 35 Па, время 5 раз по 10 минут с интервалом 5 минут, мощность 150 Вт, поток газа 120 сссм, напряжение 340 В. Как видно, для роста УД порошков важно не только давление, но и поток рабочего газа. Так как сильный поток газа может унести образованные внутри

плазмы кластеры меди из рабочей камеры, возможно, имеются и другие физические процессы, которые влияют на рост кластеров, которые еще предстоит выяснить при ходе исследования.

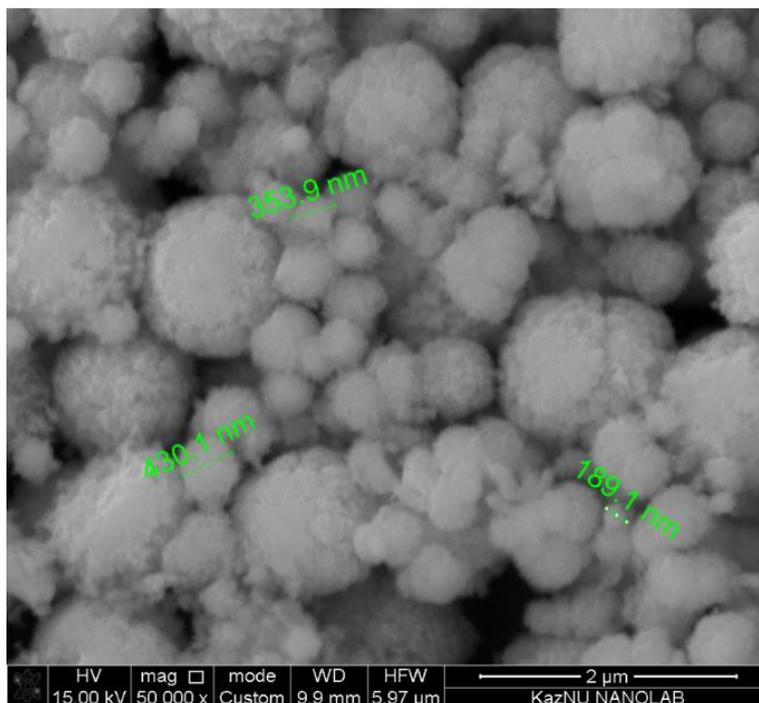


Рисунок 41 – СЭМ изображение УД порошка меди

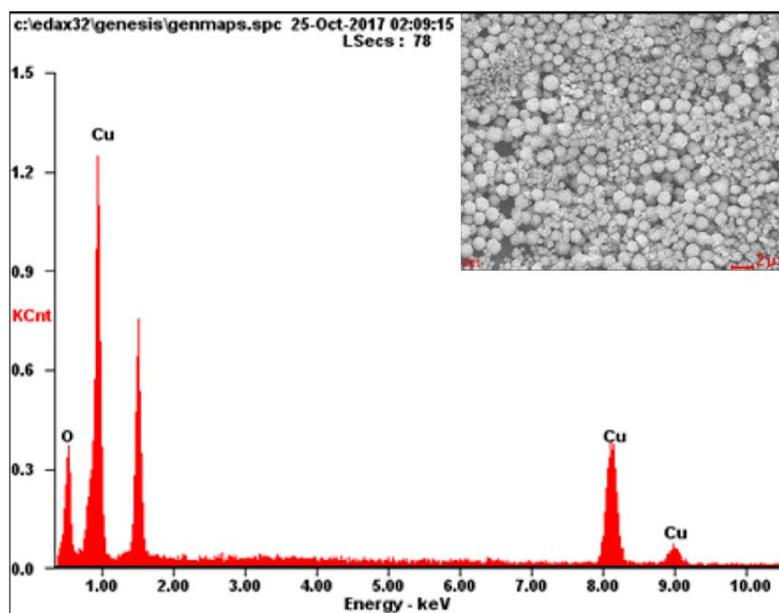


Рисунок 42 – Энергодисперсионный спектр УД порошков меди

Таблица 1 – Химический состав УД порошка меди

Element	Wt%	At%
O	18.82	47.94
Cu	81.18	52.06

На рисунке 42 показан энергодисперсионный спектр УД порошков меди, полученных методом катодного распыления, видно, что основной элемент медь 81,18 Wt % или 52,06 At %, остальное кислород (таблица 1). Оксид появляется на поверхности кластеров при открытии рабочей вакуумной камеры, это показывает также дифрактограмма отснятая на Дрон-7 (рисунок 43).

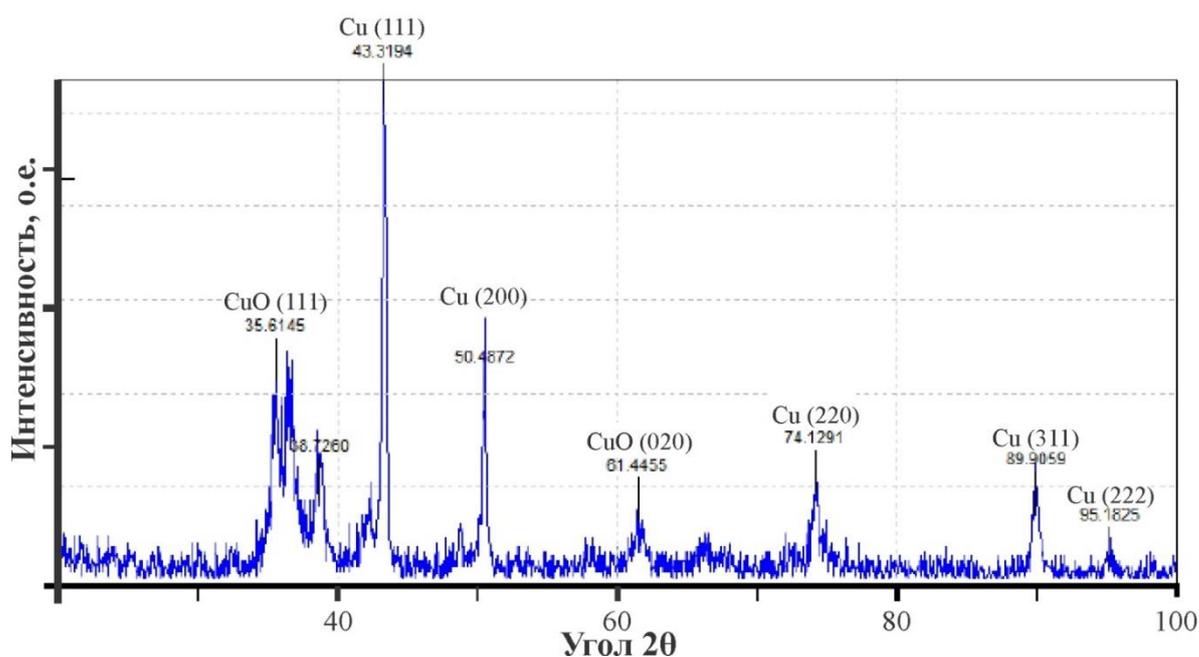


Рисунок 43 – Рентгенограмма УД порошка меди

В зависимости от подаваемой мощности разряда можно получить УДЧ определенного размера. С увеличением мощности разряда, энергия электронов повышается и увеличивается скорость ионизации газа, за счет этого концентрация ионов и энергия бомбардировки ионов выше, что ведет к быстрому росту УДЧ. Данный процесс хорошо описывается на кривых, представленных на рисунке 44.

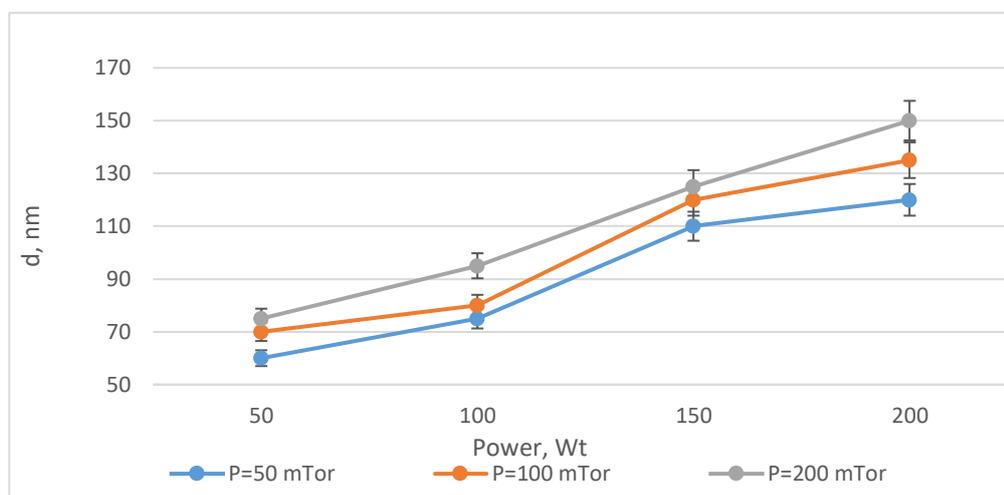


Рисунок 44 – Зависимость диаметра синтезированных частиц от мощности разряда

Также количество УДЧ зависит от давления газа и потока рабочего газа. Результаты показаны на рисунке 45, где можно заметить, что при малых мощностях количество частиц меньше, так как сам процесс ионизации требует определенного времени. После того как газ ионизирован, ионы в данной плазме начинают бомбардировать мишень и выбивать атомы меди в результате взаимодействия атомов появляются УДЧ. А при большой мощности процесс ионизации газа происходит быстрее и количество зарожденных частиц увеличивается. Также на количество частиц сильно влияет поток рабочего газа, потому что при сильном потоке некоторая часть частиц выдуваются из камеры. Эта зависимость показана на рисунке 35, мощность плазмы 150 Вт, а время 50 минут.

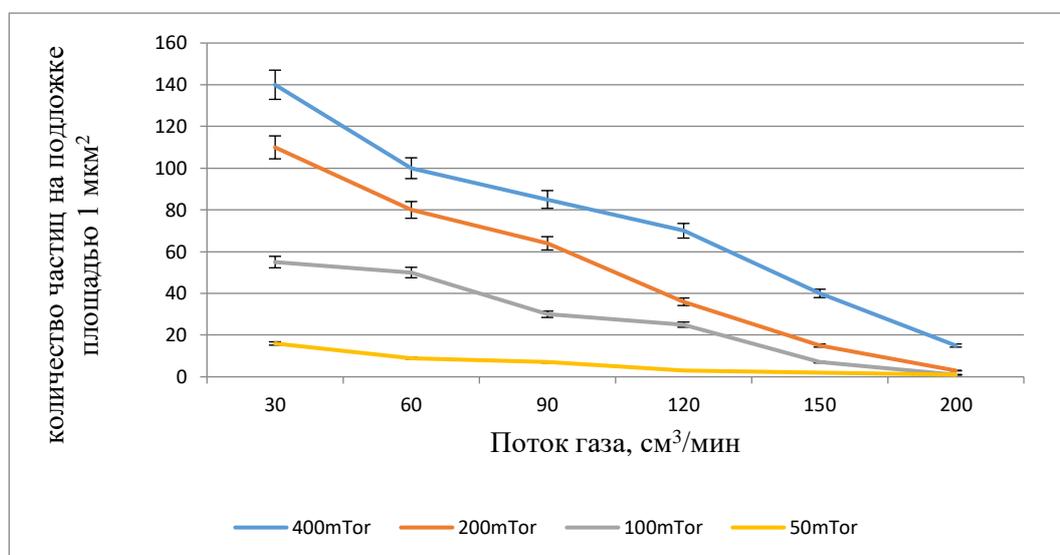


Рисунок 45 – Зависимость количества частиц от потока рабочего газа

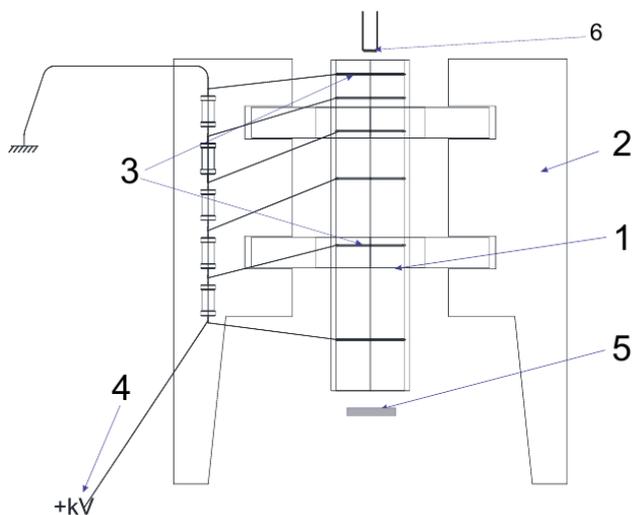
Как видно из кривой (рисунок 36), при малых мощностях зарождение частиц требует больше времени, так как сам процесс ионизации нуждается в определенном времени. А при большой мощности процесс ионизации газа происходит быстрее, и на зарождение частиц уходит меньше времени [226, 227].

Выше перечисленные результаты показали, что методом PVD в RF плазме были получены УДЧ и УД порошки меди. Количество УДЧ связано пропорционально с рабочим давлением, мощностью плазмы и обратно пропорционально с потоком рабочего газа. Была подобрана тонкая настройка параметров, при которых появляются отдельные частицы меди с развитой структурой.

3 ОБЛУЧЕНИЕ УД ЧАСТИЦ МЕДИ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для облучения УДЧ был собрано устройство для электронного облучения. Энергия электронного пучка 15 КэВ. Образцы были облучены в течение 30 и 60 минут.

Схема устройства для облучения образцов электронами показана на рисунке 46.



1 – кварцевая трубка, 2 – диэлектрический держатель, 3 – электроды, 4 – ввод высокого напряжения, 5 – образец, 6 – вольфрамовая спираль

Рисунок 46 – Схема устройства для электронного облучения

Устройство для электронного облучения расположено внутри вакуумной камеры. Устройство для электронного облучения является каскадным, внутри кварцевой трубки есть 6 электродов. Начиная с верхней напряжение поднимается и на последней, оно доходит до 15 кВ. Это достигается благодаря сопротивлениям. На вольфрамовую нить подается ток, нить накаливается и испускает термоэмиссионные электроны, которые ускоряются благодаря электрическому полю, которое создает напряжение на электродах.

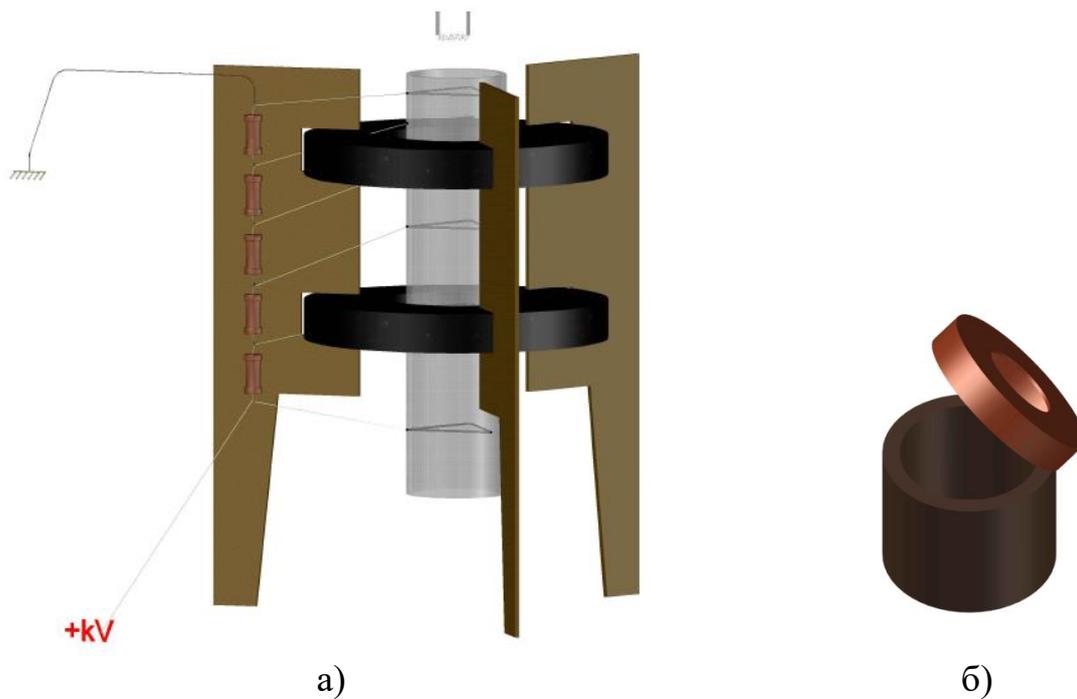


Рисунок 47 – Рисунок устройства для электронного облучения а), и контейнера, в котором облучаются образцы б)

Исследуемые УД порошки меди были сняты на малоугловом дифрактометре NECUS S3-Micro и исследовали распределение УДЧ по размерам, полученные результаты представлены на гистограмме (рисунок 48), из которой видно, что распределение УД порошков имеет бимодальный характер, в составе УД порошка преимущественно УДЧ с размером порядка 25 и 80 нм.

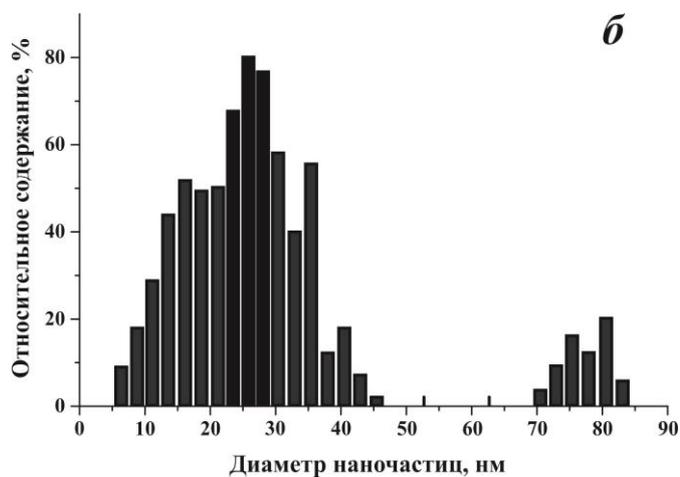


Рисунок 48 – Зависимость функции объемного распределения частиц по размерам

УД порошки меди были сняты на дифрактометре Дрон 7. Полученные рентгенограммы были индцированы, все пики определены. Основная часть пиков принадлежит чистой меди, кроме того, есть пики оксидов меди. На малых углах есть мелкодисперсное гало, которое соответствует области диффузного рассеяния (рисунок 49).

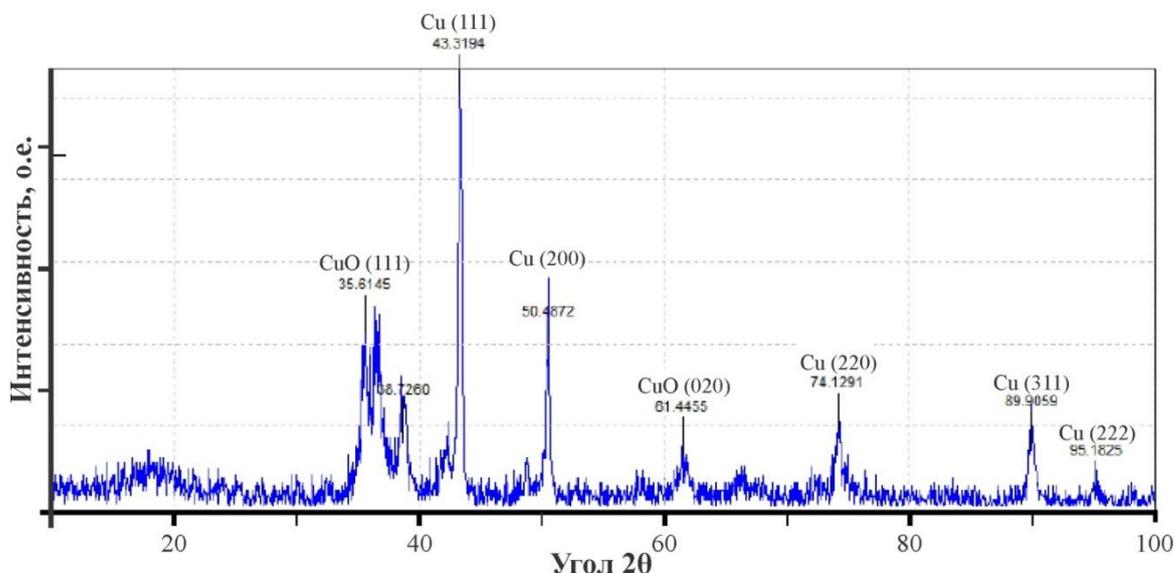


Рисунок 49 – Дифрактограмма необлученного УД порошка меди

Интенсивность рефлексов каждой фазы зависит от ее количества в исследуемой смеси. Так, из рисунка 49 видно, что наиболее интенсивными являются рефлексы Cu, а самыми слабыми – Cu₂O и CuO. Следовательно, в исследуемом образце меди содержится значительно больше, чем CuO и Cu₂O [228]. Расчеты параметров сведены к таблице 2.

Таблица 2 – Расчеты дифрактограммы УД порошка меди

λ	2θ	θ	$\sin\theta$	$\sin^2(\theta)$	$\sin^2(\theta_i)/\sin^2(\theta_1)$		hkl	d	a
1.5406	43.3194	21.6597	0.369093	0.13623	1	3	111	2.087007	3.614802
1.5406	50.4872	25.2436	0.426468	0.181875	1.335059	4.005176	200	1.806233	3.612466
1.5406	74.1291	37.06455	0.602714	0.363265	2.666559	7.999676	220	1.278051	3.614875
1.5406	89.9059	44.95295	0.706526	0.499179	3.664242	10.99273	311	1.090264	3.615998
1.5406	95.1825	47.59125	0.738352	0.545164	4.0018	12.0054	220	1.043269	3.613989

Дифрактограмма облученных УД порошков меди представлены ниже (рисунки 50 и 51). Основные отражения на дифрактограмме были индцированы

и рассчитаны параметры УД порошка меди. Эти расчеты отражены в таблицах 3 и 4.

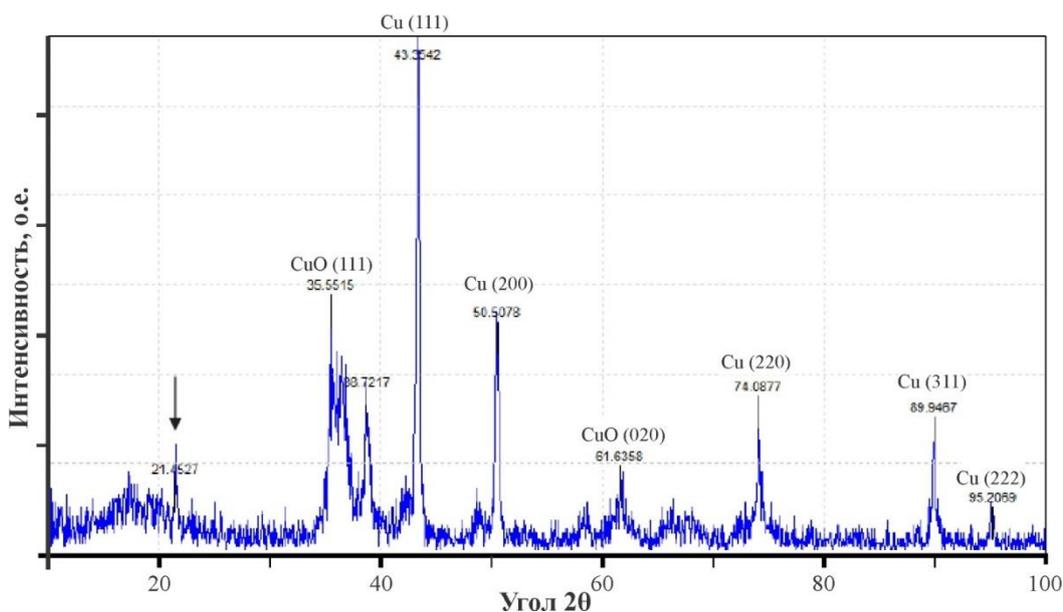


Рисунок 50 – Дифрактограмма облученного УД порошка меди (30 мин)

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что после облучения УД порошков меди, особые изменения наблюдаются на малых углах. На дифрактограмме облученного УД порошка в течении 30 минут (рисунок 50) видно, что области диффузионного рассеяния появляется пик на угле $2\theta=21,45^\circ$ с интенсивностью $I=24$ имп/с, этот пик не принадлежит меди или соединениям меди. Параметр межплоскостного расстояния $d=4,13 \text{ \AA}$, так как отражение появилось на малом угле, то параметры структуры, которая дала отражение, согласно уравнению Вульфа-Брегга (формула 4), имеет большой параметр, несоответствующий стандартным значениям меди и соединений меди.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (4)$$

Таблица 3 – Расчеты дифрактограммы облученного УД порошка меди (30 мин)

λ	2θ	θ	$\sin\theta$	$\sin^2(\theta)$	$\sin^2(\theta_i)/\sin^2(\theta_1)$		hkl	d	a
1.5406	43.3542	21.6771	0.369375	0.136438	1	3	111	2.085412	3.61204
1.5406	50.5078	25.2539	0.42663	0.182013	1.334036	4.002108	200	1.805545	3.611089
1.5406	74.0877	37.04385	0.602426	0.362917	2.659939	7.979816	220	1.278663	3.616606
1.5406	89.9467	44.97335	0.706778	0.499535	3.661255	10.98376	311	1.089876	3.614709
1.5406	95.2069	47.60345	0.738496	0.545376	3.997241	11.99172	220	1.043066	3.613287

Дифрактограмма УД порошков меди при облучении в течение 60 минут показан на рисунке 51. Как видно на дифрактограмме, пик, который появился на угле $2\theta=21,45^\circ$ чуть сместился в область больших углов и значительно уменьшилась интенсивность с 24 до 16 имп/с. Это обусловлено тем, что при длительном облучении образец сильнее нагревается и из-за нагрева структура, которая дала это отражение частично отжигается.

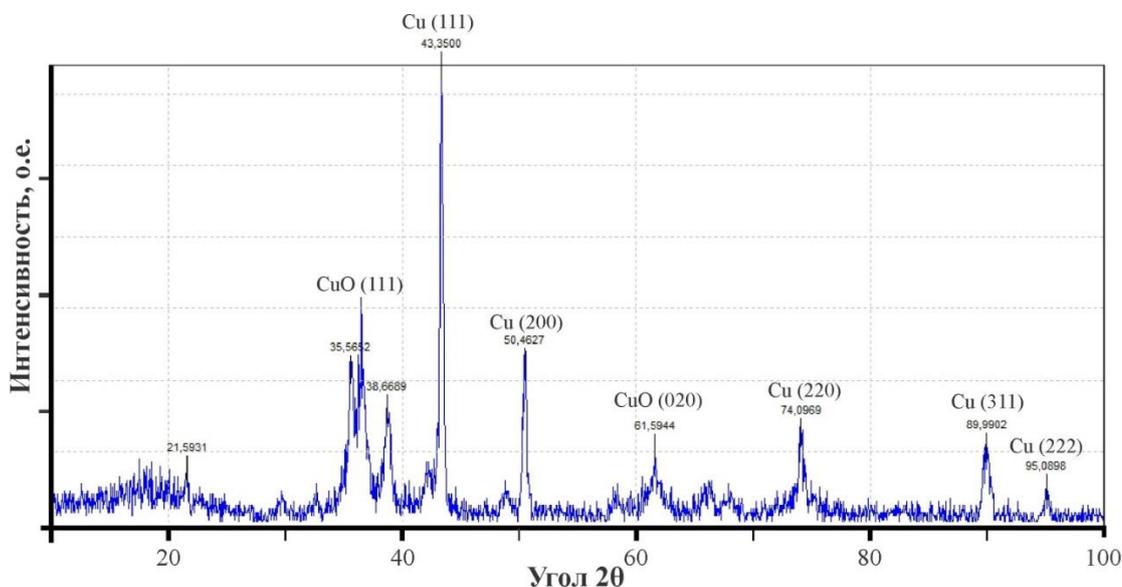


Рисунок 51 – Дифрактограмма облученного УД порошка меди (60 мин)

Таблица 4 – Расчеты дифрактограммы облученного УД порошка меди (60 мин)

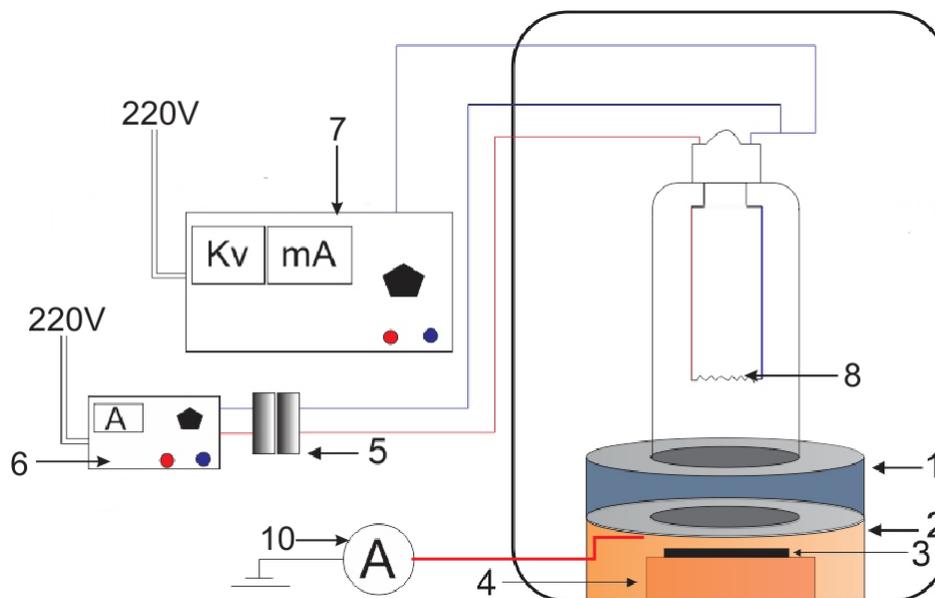
λ	2θ	θ	$\sin\theta$	$\sin^2(\theta)$	$\sin^2(\theta_i)/\sin^2(\theta_1)$		hkl	d	a
1,5406	43,35	21,675	0,369341	0,136413	1	3	111	2,085605	3,612373
1,5406	50,4627	25,23135	0,426274	0,18171	1,332056	3,996169	200	1,807052	3,614105
1,5406	74,0969	37,04845	0,60249	0,362994	2,660995	7,982986	220	1,278527	3,616221
1,5406	89,9902	44,9951	0,707046	0,499914	3,664713	10,99414	311	1,089462	3,613336
1,5406	95,0898	47,5449	0,737807	0,544358	3,990518	11,97155	220	1,044041	3,616663

Выше перечисленные результаты показали, что после облучения УД порошков пучком электронов с энергией 15 кэВ в течение 30 минут на дифрактограмме УД порошка меди в области диффузионного рассеяния появляется пик на угле $2\theta=21,45^\circ$ с интенсивностью $I=24$ имп/с, параметр межплоскостного расстояния $d=4,13\text{\AA}$, параметры структуры, которая дала отражение, согласно уравнению Вульфа-Брегга (формула 4), имеет больший параметр чем у стандартного значения меди и соединений меди. При облучении

в течение 60 минут интенсивность этого пика падает до 16 имп/с, то есть из-за термического эффекта новая структура частично отжигается.

3.1 Влияние электронного облучения на размеры электролитических порошков меди

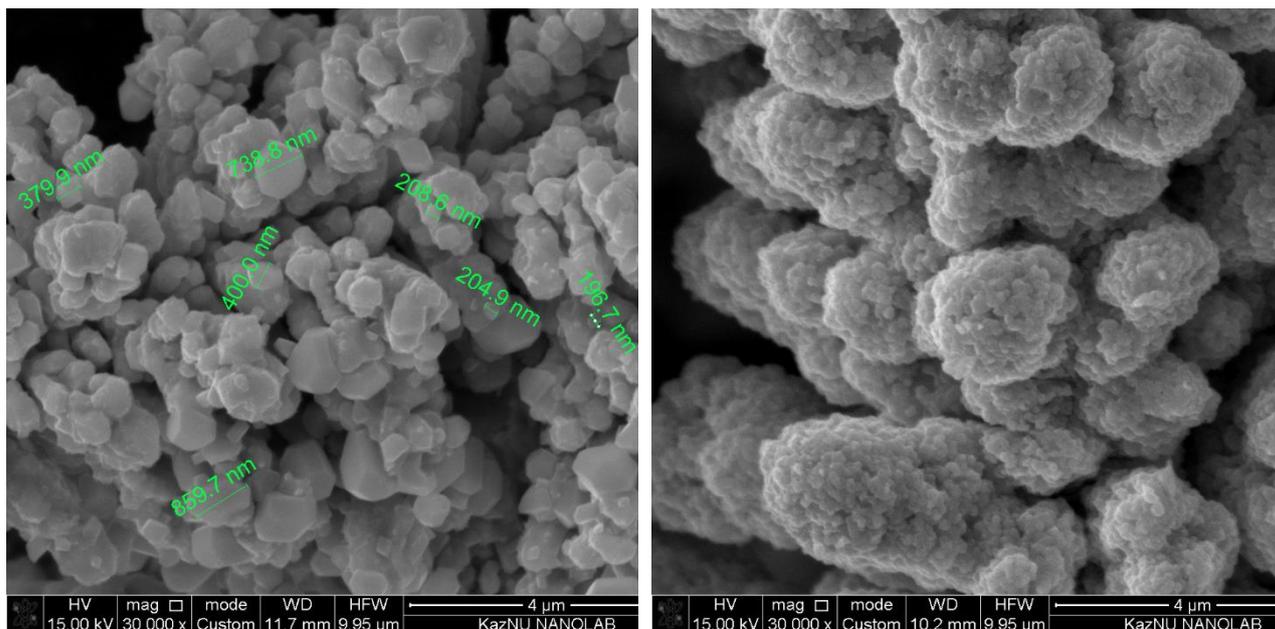
Порошки меди были облучены на экспериментальной установке (схема показано на рисунке 52). Экспериментальная установка собрана в вакуумной камере ВУП 5. Облучение электронами проводилась в высоком вакууме. На вольфрамовую нить подавался ток с напряжением 6 В, вследствие термоэлектронной эмиссии из вольфрама вырываются электроны. Электроны ускоряются вследствие отталкивания высоким отрицательным напряжением, подаваемого на нить накала. Электроны облучают образец, на порошке меди происходит переизбыток электронов, и частицы меди отталкиваются друг от друга. Это заметно по движению порошков меди. Чтобы порошки не разлетелись по камере, нужно помещать их в кварцевый цилиндр. Электроны покидают камеру через миллиамперметр в землю.



- 1-кварцевый цилиндр,
- 2-кварцевый диск с отверстием в центре,
- 3-облучаемый образец (порошок меди),
- 4-диэлектрик (фторопласт),
- 5-трансформатор низкого напряжения (состоит из двух обмоток которые отдалены друг от друга на 2 см для того чтобы не было пробоя высокого напряжения 9),
- 6-Латр (Лабораторный Автотрансформатор Регулируемый),
- 7-трансформатор высокого напряжения (напряжение постоянное),
- 8-вольфрамовая нить накала,
- 9-провод высокого напряжения (соединен с 8)

Рисунок 52 – Схема экспериментальной установки для облучения электронами

Порошки меди были получены методом электролиза. Порошки из рисунка 53а были получены при параметрах $U=4В$, $I=0,2А$.



а) порошок меди до облучения

б) порошок меди после облучения
электронами

Рисунок 53 – СЭМ изображения, облученного (а) и необлученного (б) порошка меди, полученных методом электролиза

Как видно из рисунка 53 до облучения средний размер порошков меди был 400-700 нм, после облучения средний размер частиц меди уменьшился до 100-200 нм, то есть 3-4 раза. Но появились агломераты больших размеров, 1-3 мкм. Агломераты появились из-за термического эффекта, то есть они спеклись вследствие высокой температуры. Порошки облучались в течение 30 минут, высокое напряжение было $U=5кВ$, поток электронов в секунду $n\sim 10^{19}$ ($I=1...2mA$) [229].

3.2 Влияние электронного облучения на фазу оксида меди

В этой главе излагаются результаты экспериментов по исследованию влияния электронного облучения на оксидную фазу в УД порошках меди. Оксиды меди являются перспективными для создания газочувствительных материалов, так как обладают химической стойкостью и обеспечивают стабильность газочувствительных и электрофизических характеристик во времени и широкий диапазон рабочих температур [230-232]. Как известно, оксиды меди могут существовать в двух полупроводниковых фазах р-типа: оксиде меди (CuO) и закиси меди (Cu_2O), имеющих моноклинную и кубическую кристаллические структуры соответственно. Для создания сенсорных устройств особую роль играет получение материалов, преимущественно содержащих

химически устойчивый оксид меди (II) CuO , в то время как формирование кристаллитов металлической меди и оксида Cu_2O , как предполагается, может ухудшать газочувствительные характеристики ввиду образования нестабильной структуры. Оксид меди (I) Cu_2O является устойчивым лишь при температурах выше 1025°C , а ниже этой температуры окисляется до CuO [233, 234].

УДЧ меди облучались в электронами с энергией 20 кэВ. Рисунок и схема устройства для электронного облучения показана на рисунке 52.

УД порошки меди были отсняты на электронном микроскопе (рисунок 54). Как видно на рисунке порошки имеют сферическую форму с размерами около 80-150 нм [235].

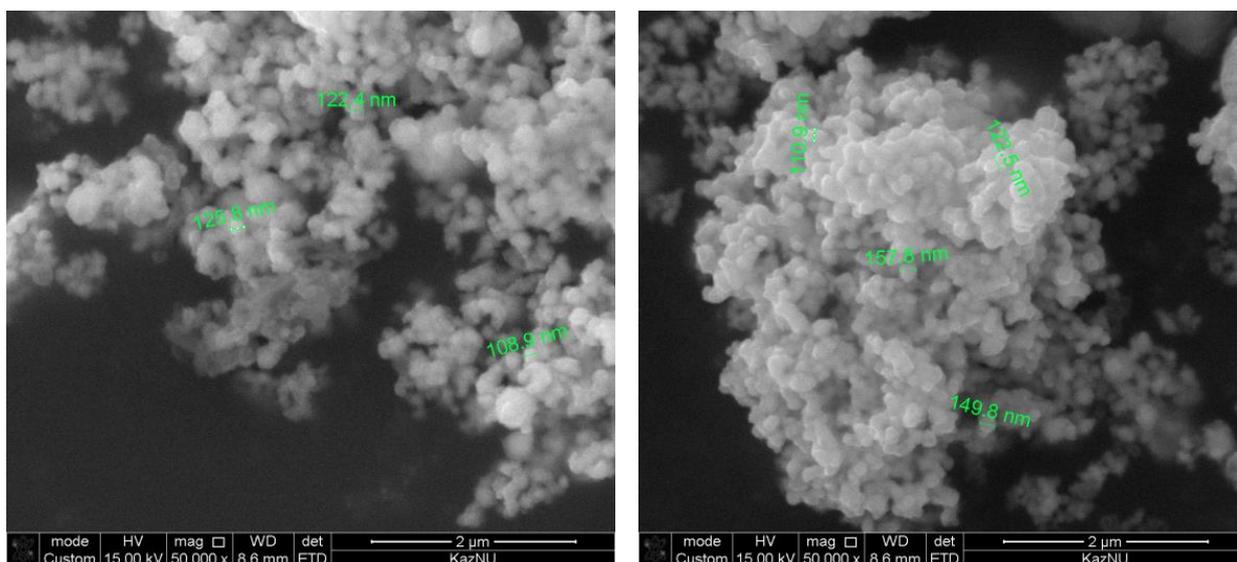


Рисунок 54 – СЭМ изображение УД порошков меди

Облученные и необлученные УДЧ меди были отсняты на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Фазовый анализ сделан с помощью базы данных PDXL2.

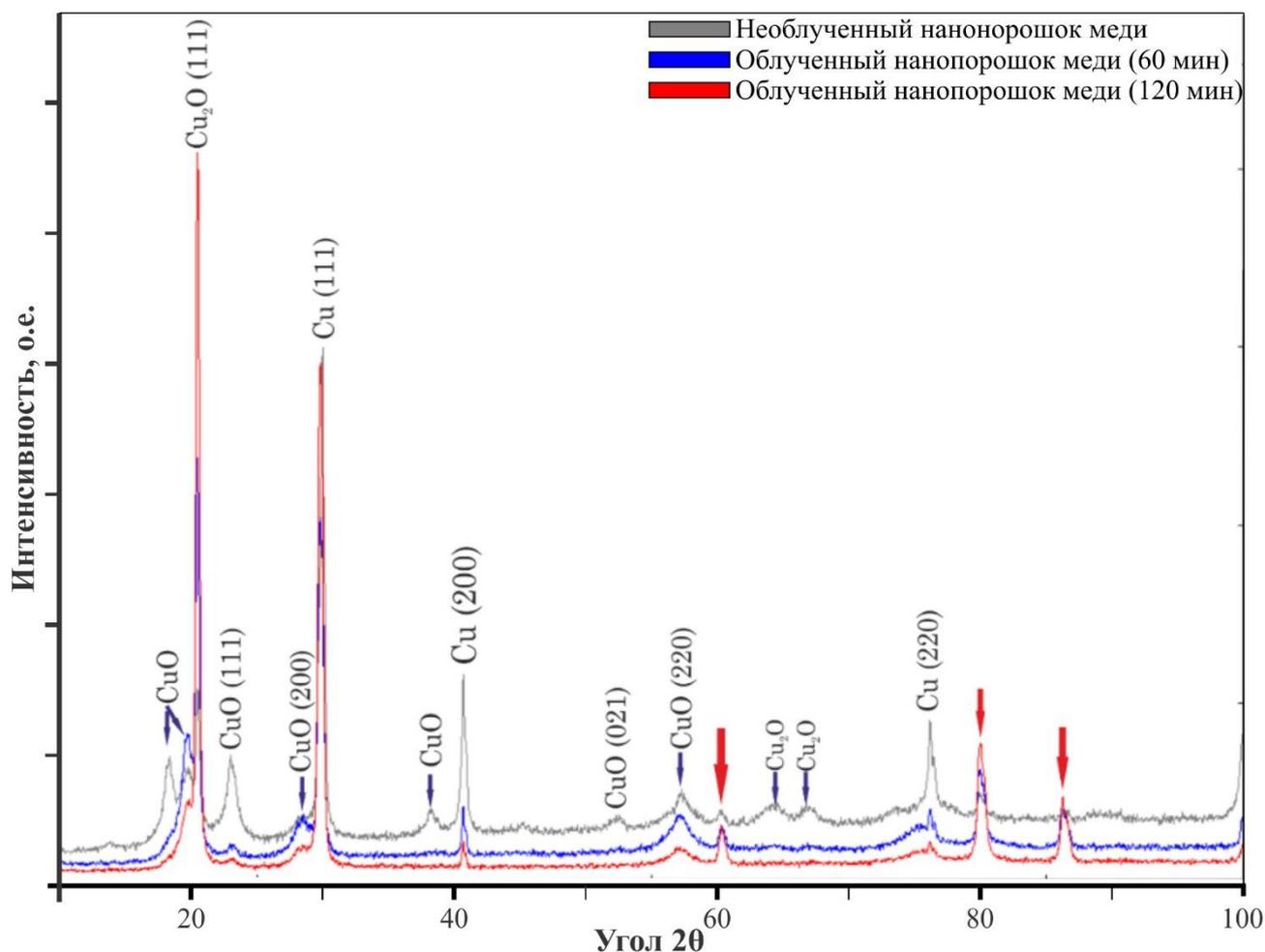


Рисунок 55 – Рентгенограмма УД порошков меди ($I = 100 \text{ мкА}$)

Рентгенограммы облученных и необлученных УДЧ меди были индцированы и определены параметры кристалла и фазы меди. В УД порошках меди имеются отражения от кристалла чистой меди и оксидов меди CuO и Cu_2O . Все индексы плоскостей отражения показаны на дифрактограмме (рисунок 55).

Облучение УД порошков меди сильнее всего влияет на оксидный состав и оксидную фазу. Это хорошо заметно на увеличенных пиках отражения облученного и необлученного УД порошка меди (рисунки 56 и 57).

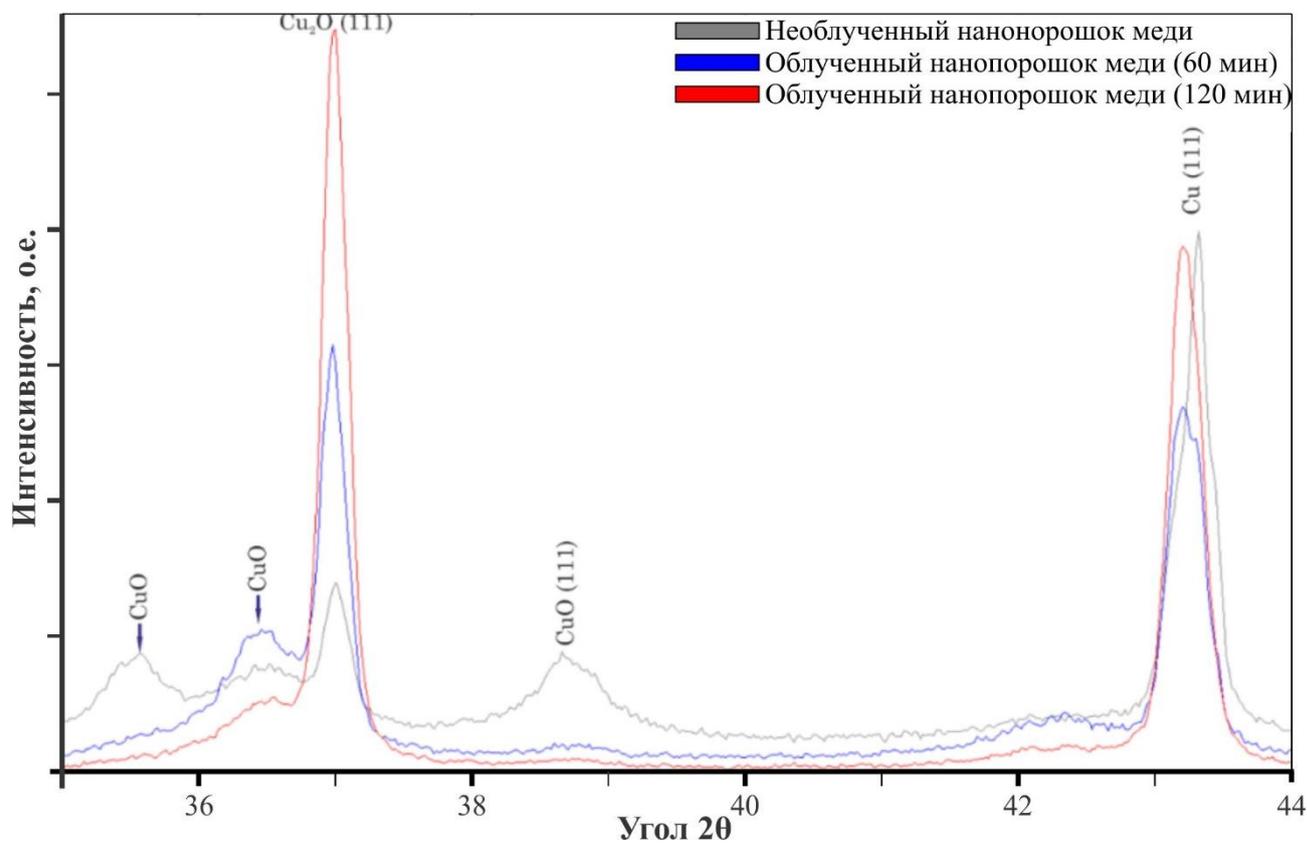


Рисунок 56 – Рентгенограмма УД порошков меди ($I= 100 \text{ мкА}$). Увеличенная область $2\theta=34\text{-}44^\circ$

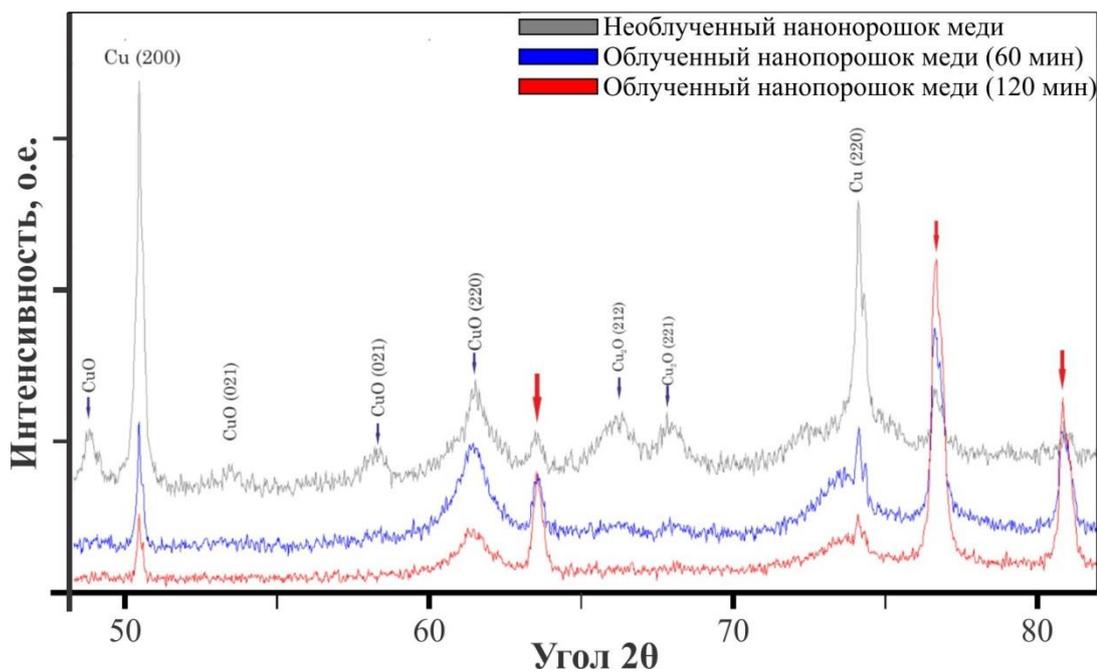


Рисунок 57 – Рентгенограмма УД порошков меди ($I= 100 \text{ мкА}$). Увеличенная область $2\theta=47\text{-}82^\circ$

При ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 100 мкА заметные эффекты видны на оксидных рефлексах. При длительности облучения в течении часа интенсивность отражения CuO понижается, а некоторые отражения вовсе исчезают (рисунки 55-57), интенсивность пиков меди также понижается. При этом отражения от Cu₂O становятся выше. Это свидетельствует о том, что облучение разрушает связи в CuO и фаза окиси меди перетекает в закись меди, то есть наблюдается фазовый переход 2 рода. При облучении в течение двух часов интенсивность отражений от Cu₂O продолжает расти, а рефлексы CuO падать, при этом интенсивность отражений закиси меди становятся выше, чем у меди от плоскости (111).

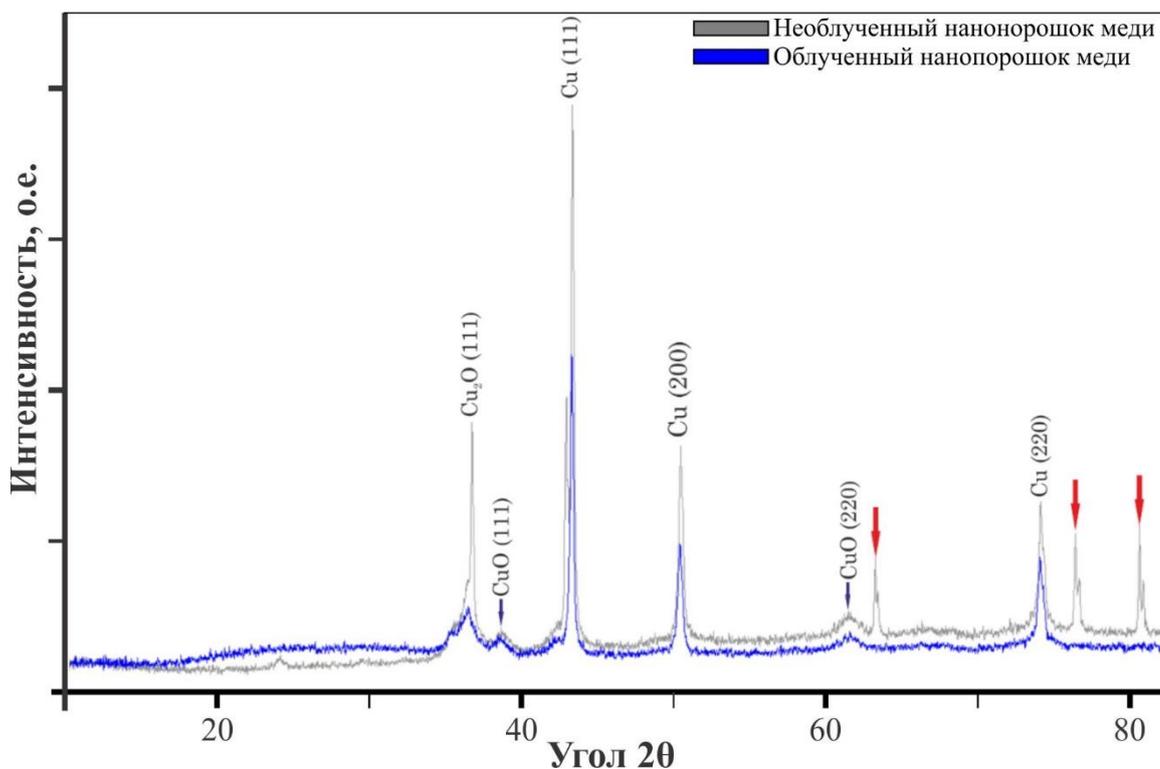


Рисунок 58 – Рентгенограмма УД порошков меди (I= 30 мкА)

При облучении УД порошков с ускоряющим напряжением 20 кВ и током 30 мкА в течение часа наблюдается уменьшение отражений от оксидов меди CuO и Cu₂O (рисунок 58). Это свидетельствует о том, что облучение разрушает связи между атомами меди и кислорода, при этом закись меди не образуется, а кислород высасывается в вакуум и покидает рабочую камеру. Таким образом, подобрав нужные параметры облучения можно избавиться от оксидных образований в УД порошках меди.

В результате проведенных экспериментов было показано, что при воздействии электронного пучка на УД порошки меди соединение CuO начинает разрушаться под действием облучения и частично превращаются в Cu₂O. Превращение в Cu₂O пропорционально зависит от тока и времени облучения.

Можно подобрать параметры облучения, при котором оксид меди разрушается и УД порошок становится химически более чистым.

3.2.1 Облучение УД порошка оксида меди электронами, сфокусированными электрическим полем.

УД порошки оксида меди были получены методом ЭВП. Основная доля УД порошков составляет фаза оксида меди II, в малых количествах присутствуют фаза меди и оксида меди I.

Для облучения УД порошков было собрано устройство для электронного облучения с фокусировкой электрическим полем и с ускоряющим напряжением 18 кВ (ток 20 мА). Длительность облучения составило 15, 30 и 60 минут. Все образцы были отсняты на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с медным рентгеновским излучением с длиной волны 1,5406 Å.

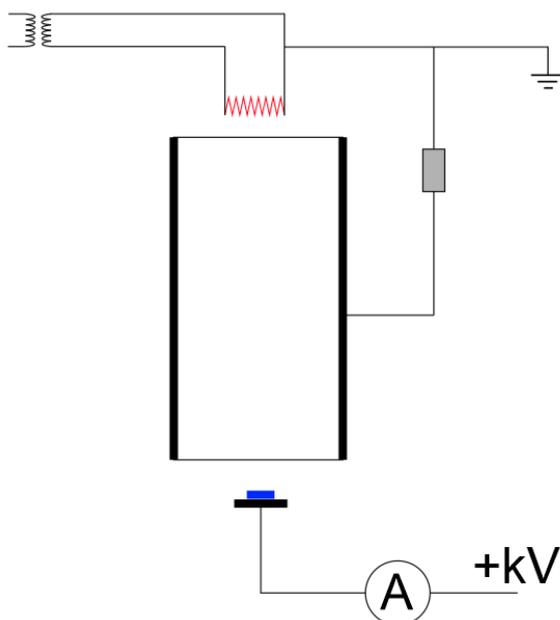


Рисунок 59 – Схема устройство для электронного облучения с фокусировкой электрическим полем.

Анализ дифрактограммы необлученного образца (рисунок 60) показывает, что в образце присутствует отражения от оксида меди II и отражения от чистой меди. Основной объем вещества приходится на оксид меди II. Все линии были индцированы и показаны на рисунке 60. Фон дифрактограммы высокий, что свидетельствует о неупорядоченности структуры и больших количествах дефектов, это подтверждает большая полуширина отражений от чистой меди.

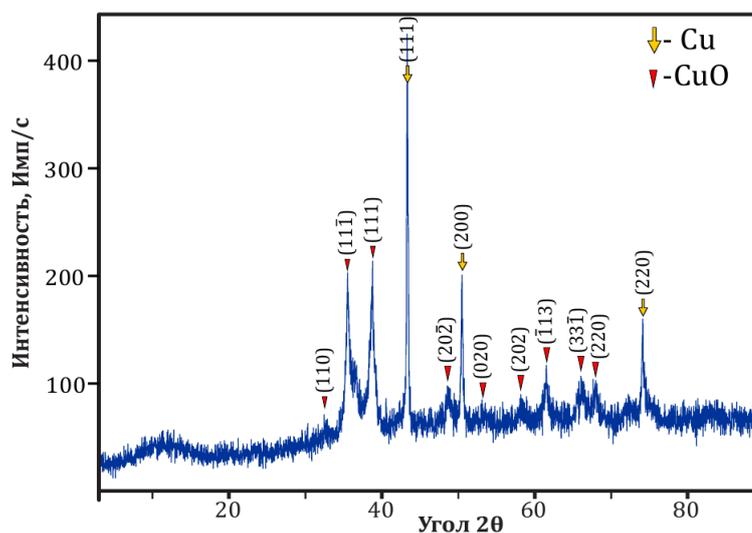


Рисунок 60 – Дифрактограмма УД порошка оксида меди

Дифрактограмма образца после облучения в течении 15 минут (рисунок 61) показывает резкое изменение фазового состава оксида меди: фаза оксида меди II перетекает в фазу оксида меди I, при этом отражения от чистой меди исчезает, фон становится ниже, а отражения выше с меньшей полушириной пиков. Это показывает, что структура становится более упорядоченной и мозаичной.

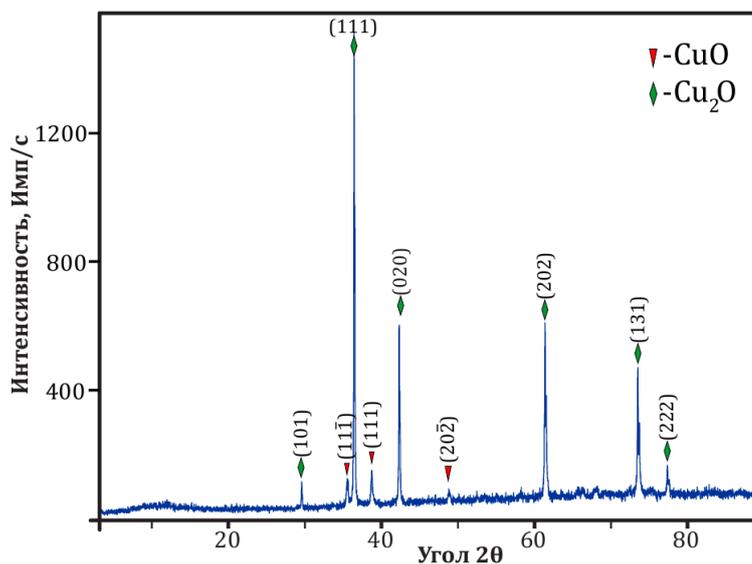


Рисунок 61 – Дифрактограмма УД порошка оксида меди, облученного 15 минут

Дифрактограмма образца после облучения в течении 30 минут (рисунок 62) показывает, что интенсивность отражений от оксида меди I продолжает расти, фаза оксида меди II полностью исчезает, весь объем образца переходит в фазу окиси меди.

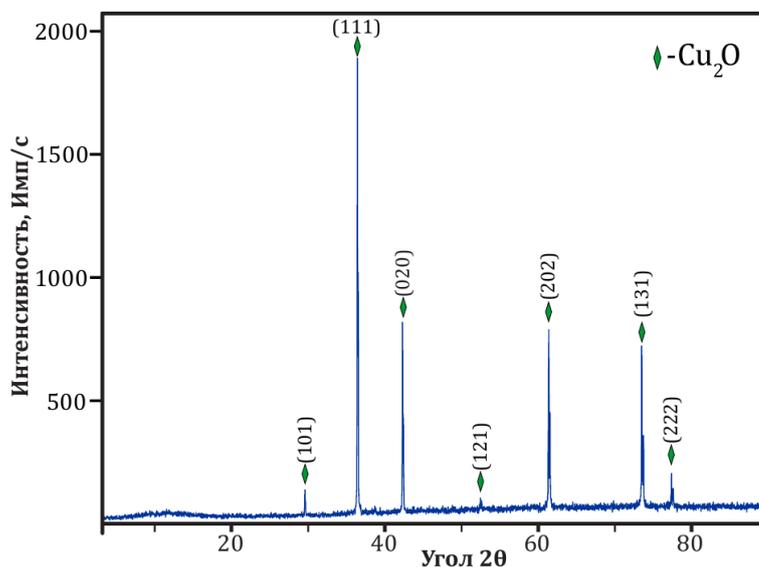


Рисунок 62 – Диффрактограмма УД порошка оксида меди, облученного 30 минут

Результаты облучения в течение 60 минут показаны на диффрактограмме на рисунке 63. Образец претерпевает резкое изменение фазового состава: отражения от оксида меди I практически исчезают, появляется отражение от структуры чистой меди. Интенсивность отражении уменьшается и фон поднимается, это показывает, что структура снова становится менее упорядоченной со множеством разупорядоченных кристаллитов, отражения от закиси меди практически на уровне шума.

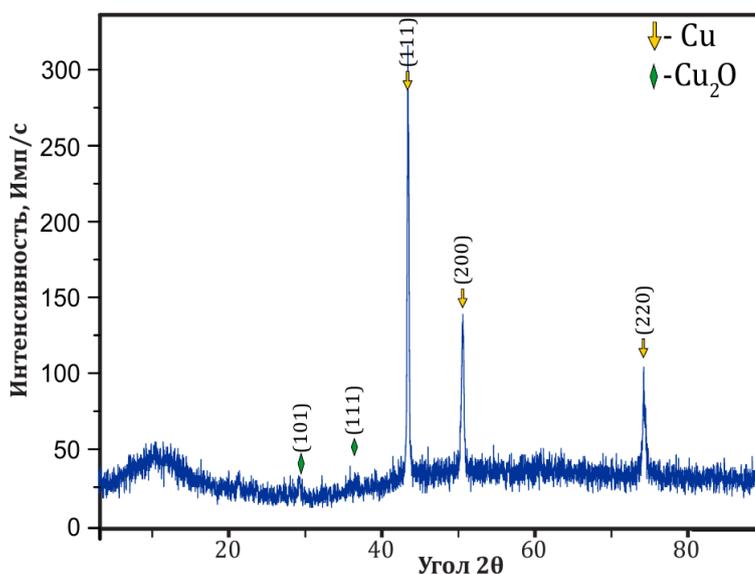


Рисунок 63 – Диффрактограмма УД порошка оксида меди, облученного 60 минут

Исходный УД порошок, полученный электровзрывом (ЭВ) медной проволоки, содержит три фазы – CuO, Cu₂O и Cu (рисунок 60). Характерной чертой этой дифрактограммы является высокий фон и широкая гала на углах $2\theta \sim 10^\circ \div 15^\circ$. Высокий фон свидетельствует о том, что все фазы неоднородны по размерам и неупорядочены. Гала говорит о том, что некоторая часть кристаллита порошка очень дефектна и находится в состоянии близком к аморфному. Структура CuO относится к моноклинной сингонии, связь между атомами кислорода и меди ионная.

После облучения в течение 15 мин происходит реакция восстановления



e^- - электрон с энергией Δ .

При этом мы полагаем, что процесс происходит по следующему механизму:

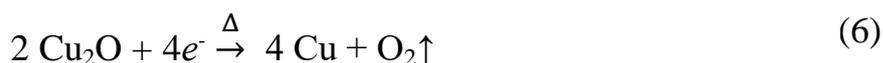
а) Электроны с энергией 18 кэВ разрывают связь Cu-O и нагревают образец, в результате чего между ионами кислорода происходит обменное взаимодействие с образованием ковалентной связи, молекулы кислорода отсасываются вакуумным насосом.

б) Ковалентная связь образуется между ионами меди и ионами кислорода (O^{2-}), оставшимся после удаления молекулы O_2 , но при этом образуется новая структура Cu_2O , которая имеет кубическую сингонию (рис. 6), связь между атомами меди (Cu) и кислорода (O) ковалентная.

При этом из-за высокой температуры подвижность атомов Cu и O очень высокая, а значит и скорость их диффузии в этих процессах тоже высокая, следствием чего является укрупнение кристаллитов Cu_2O , что хорошо видно на рентгеновской дифрактограмме: пики возрастают, а полуширина их уменьшается. Облучение и температура способствуют полному исчезновению CuO (рисунок 61), но время облучения еще недостаточно для образования фазы чистой меди (Cu).

Описанный процесс продолжается до экспозиции в 30 минут. После 30-ти минутного облучения на дифрактограмме остается только фаза Cu_2O .

Дальнейшее увеличение времени облучения до 60 минут приводит к тому, что происходит фазовый переход по схеме.



Теперь фаза Cu_2O переходит в фазу чистой меди.

На рисунке 63 все хорошо наблюдаемые пики принадлежат только фазе чистой Cu, при этом увеличение фона и появление на малых углах гало, пики Cu_2O на уровне фона. Появление гало указывает на сильное нарушение в кристаллитах, которые близки к аморфному состоянию, а фон говорит о

неупорядоченности некоторой части структуры. Наличие чистой меди свидетельствует об образовании металлической связи между атомами меди.

Механизм перехода аналогичен предыдущему $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$. Электроны с энергией 18 кэВ разрывают связи Cu-O , что способствует образованию ковалентной связи между ионами кислорода за счет обменного взаимодействия. Таким образом, при облучении ионы меди восстанавливаются избыточными электронами до состояния атома, между которыми возникает металлическая связь и образуется молекула кислорода за счет ковалентной связи.

Из вышесказанного следует, что при облучении УД порошка меди происходят фазовые переходы $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$.

Показано, что при фазовом переходе $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ионные связи переходят в ковалентные.

При фазовом переходе $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ ковалентная связь переходит в металлическую.

Переходы связей ионная \rightarrow ковалентная \rightarrow металлическая происходят за счет изменения структуры вещества и в результате перестроения его электронной структуры.

3.3 Изменение параметра решетки УД порошков меди под действием импульсного электронного пучка

В работах [206, р. 1689, 212 р. 67] не рассматривались методы создания электронного дефицита и изменение параметров решетки металла после удаления электронов. Эта задача экспериментально рассмотрена в данной главе.

Облучение медных УД порошков проводилось на электронном ускорителе ТЭУ-500 на 500кВ.

Таблица 5 – Параметры облучения УД порошка меди

Параметры пучка: испускающее напряжение	450-500 кВ
Длительность импульсов	100 нс
Ток пучка	5 кА
Плотность тока пучка	60 А/см ²
Скважность импульсов	0,5 имп/с (1 имп в 2 секунды)

Доза облучения варьировалась от 1 до 50 импульсов

1 образец – 50 импульсов

2 образец – 30 импульсов

3 образец – 20 импульсов

4 образец – 5 импульсов

5 образец – 1 импульс

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 XRD (Лаборатория рентгеноструктурного

анализа КазНУ им. аль-Фараби). Рентгеновские отражения образцов были получены с применением медного излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Режимы съемки образцов следующие: напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, ток трубки 15 мА, шаг движения гониометра 0.02° , скорость съемки 10° в секунду. Набор когерентных рефлексов на дифрактограмме свидетельствует о присутствии в составе продукта нескольких кристаллических фаз. Структурно-фазовый анализ проведен с помощью программного пакета PDXL2 и базы данных PDF2. Обработка дифрактограмм проводилась программой CorelDRAW Graphics Suite X7.

Все пики на дифрактограмме были индцированы, фазы, которые соответствуют отражениям, показаны на дифрактограмме: Cu и Cu_2O (рисунок 64)

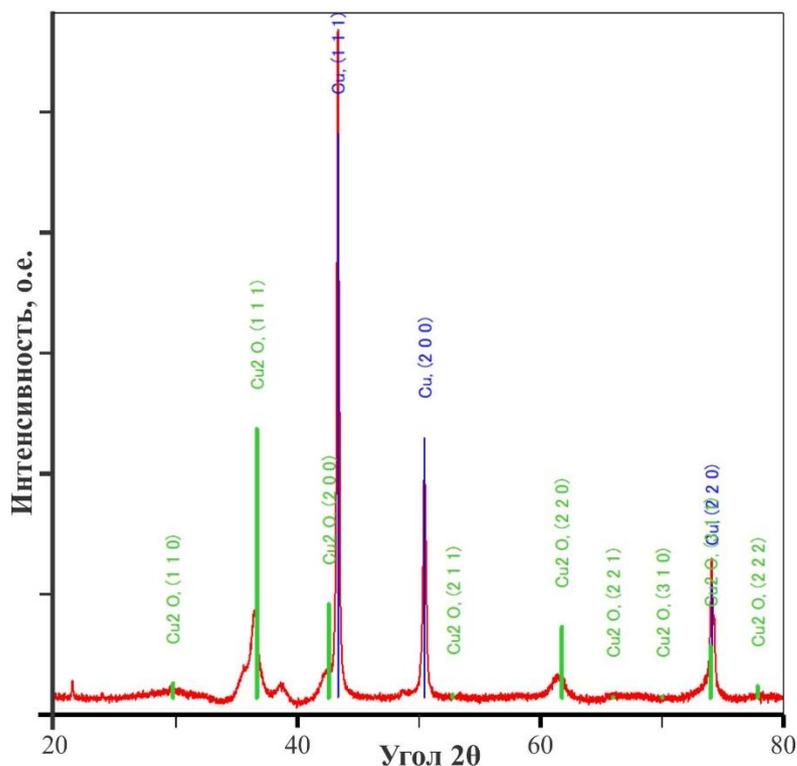


Рисунок 64 – Определение фаз первого образца и индексов Миллера по дифрактограмме (этот расчет справедлив для всех образцов)

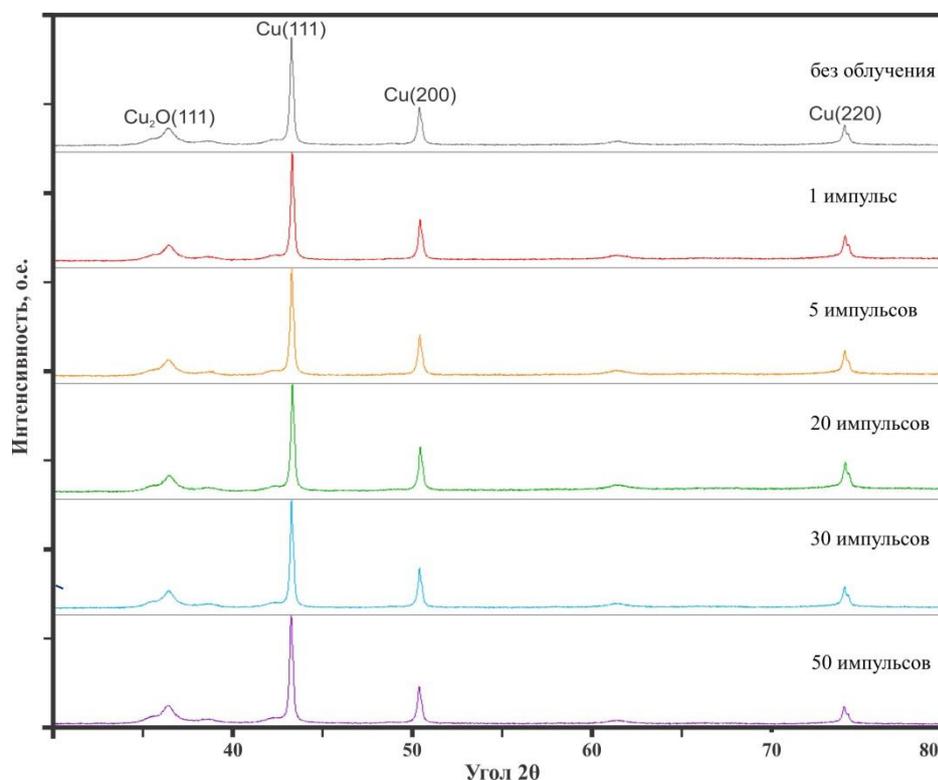


Рисунок 65 – Дифрактограммы облученных и необлученных УД порошков меди

Анализ облученных образцов показывает, что при мощности дозы в 1 импульс наблюдается смещение пиков меди влево (рисунок 6б), что говорит об увеличении параметров элементарной ячейки УД порошка меди (увеличение межплоскостного расстояния). Расчеты показывают, что параметр решетки меди увеличивается на 0,04% (погрешность измерения составляет 0,01%) по сравнению с исходным образцом. Такое увеличение межплоскостного расстояния объясняется дефицитом электронов, которые создаются за счет облучения [236, 237].

При мощности дозы в 5 импульсов межплоскостные расстояния уменьшаются. Большой дефицит электронов приводит к тому, что корреляционное взаимодействие начинает играть существенную роль, за счет чего энергия кристаллической решетки увеличивается и кристаллическая решетка сжимается. Также на уменьшение параметра кристаллической решетки связано с тем, что при дозах больше 5 импульсов амплитуда колебания кристаллической решетки увеличивается, что приводит к рекомбинациям точечных дефектов (концентрация точечных дефектов уменьшается). Это также приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки.

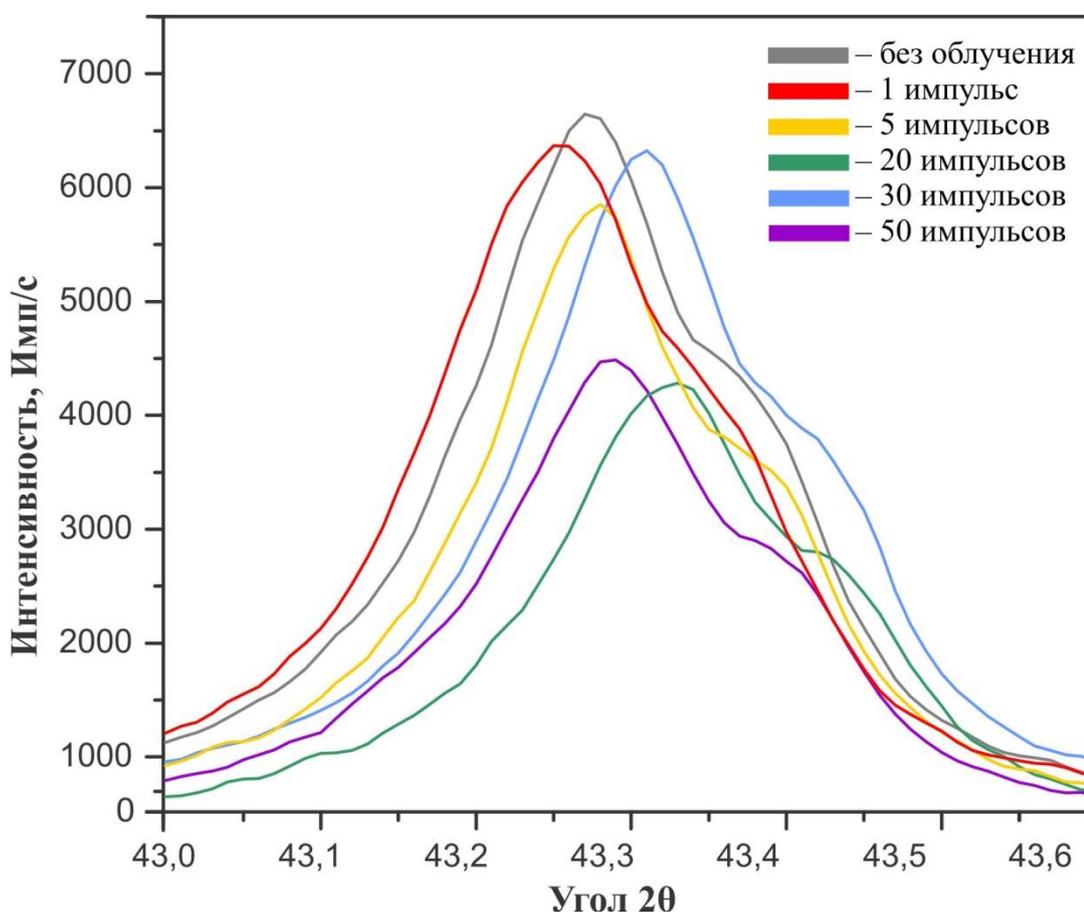


Рисунок 66 – Увеличенный рисунок первого отражения (111) для всех образцов

Увеличение дозы до 20 импульсов приводит к следующему: пики смещаются в правую сторону (уменьшение параметров ячейки на 0,13%), расширяется полуширина пика и увеличивается интегральная интенсивность. Расширение полуширины пика свидетельствует о том, что размеры частиц уменьшаются, что свидетельствует о радиационном дроблении. Увеличение интегральной интенсивности показывает, что количество частиц с меньшими размерами увеличивается.

Таблица 6 – Расчеты размеров частиц и параметров решетки

Образец	Размеры частиц, нм	Параметр решетки, a [\AA]
необлученный	51,2	3,6185
1 импульс	36,86	3,62009
5 импульсов	31,8	3,61786
20 импульсов	28,8	3,61373
30 импульсов	25,4	3,61532
50 импульсов	27,52	3,61722

При облучении УД порошков меди до 30 импульсов, наблюдается следующее: пик начинает смещаться в левую часть, но еще не достигает угла как

в исходном образце, параметр ячейки меньше исходного образца на 0,09%, интенсивность пика достигает максимума (как в исходном образце) в силу того, что весь объем образца подвергся эффекту (уменьшение параметров ячейки и уменьшение размеров частиц). При дозе 50 импульсов тенденция смещения пика влево продолжается, на до исходного положения не доходит. Параметр ячейки меньше исходного на 0,03%. Изменения параметра решетки проиллюстрированы на графике снизу (рисунок 67). Размеры частиц увеличиваются по сравнению с дозой в 30 импульсов, потому что вместе с радиационным дроблением идет конкурирующий процесс агломерации частиц вследствие высокой температуры.

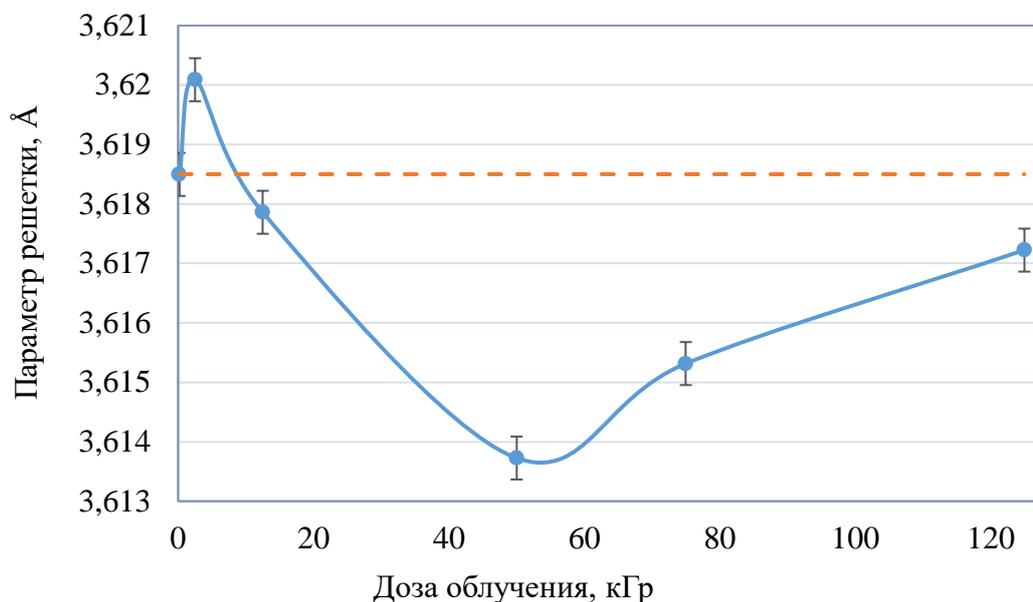


Рисунок 67 – График изменения параметра решетки при импульсном электронном облучении

Резюмируя, облучение УД порошков меди импульсным электронным пучком приводит к дефициту плотности электрона в УДЧ меди и при малых дозах облучения это приводит к увеличению параметров кристаллической решетки, вследствие уменьшения металлической связи. Этот эффект хорошо наблюдаются на пиках отражения рентгеновского излучения на дифрактограммах. Пики смещаются влево. Дальнейшее повышение дозы облучения приводит к тому, что силы корреляционного взаимодействия начинают играть существенную роль, пик отражения смещается вправо. При количестве импульсов от 20 до 50 корреляционное и обменные взаимодействия сжимают кристалл, и параметр элементарной ячейки уменьшается по сравнению с исходным образцом. При всех дозах облучения наблюдается уменьшение размеров кристаллита, происходит радиационное дробление.

3.4 Изменения размеров частиц под действием различных электронных ускорителей

УДЧ меди были облучены на различных ускорителях: линейный электронный ускоритель ЭЛУ4, импульсный электронный ускоритель ТЭУ500 и собранное устройство для электронного облучения с энергией до 40 кэВ.

В эксперимент по облучению УДЧ меди электронами малой мощности включает электронное облучение частиц, которые находятся внутри вакуумной камеры на фторопластовой подложке, окружённой металлическим цилиндром с положительным электрическим потенциалом. Пучок электронов облучает порошки через окошко в цилиндре (рисунок 68).

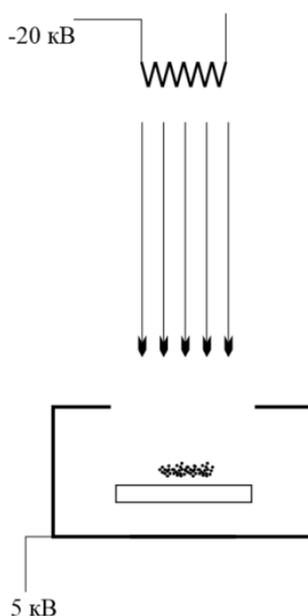


Рисунок 68 – Схема облучения электронным пучком УД порошков меди

На рисунках 46, 47 и 52 показаны изображения и схемы устройства для облучения электронами малой мощности. Устройство содержит: вакуумную камеру, внутри которой происходит облучение и дробление, вольфрамовую спираль для эмиссии электронов $U = -20$ кВ, цилиндр с положительным электрическим потенциалом $U = 5$ кВ, фторопластовую подложку на которой находятся УД порошки меди. Источник электронного пучка выполнен с магнитной системой доставки и фокусировки электронов. В эксперименте используются УД порошки меди, полученные методом ЭВП.

Причиной дробления УД порошков является способ создания контролируемого дефицита электронов в порошках меди, благодаря которой металлическая связь ослабевает, и УДЧ дробятся за счет кулоновского отталкивания. Недостатком этого способа являются относительно долгий процесс и малая производительность, как следствие, большие затраты энергии

при дроблении в больших количествах. Ускоряющее напряжение составило 20 кВ, ток 80 мкА.

По расширению линий на дифрактограммах можно определить размер блоков, то есть кристаллитов. Истинная ширина линии β , дает возможность определить тонкую кристаллическую структуру исследуемого материала. Под тонкой кристаллической структурой вещества понимается обычно дисперсность блоков и величина микронапряжений (искажений II рода). Для разделения эффектов дисперсности и микронапряжений используется их различная зависимость от угла θ . Расширение линий за счет дисперсности пропорционально секансу угла скольжения θ , а расширение за счет микронапряжений пропорционально тангенсу этого угла [238].

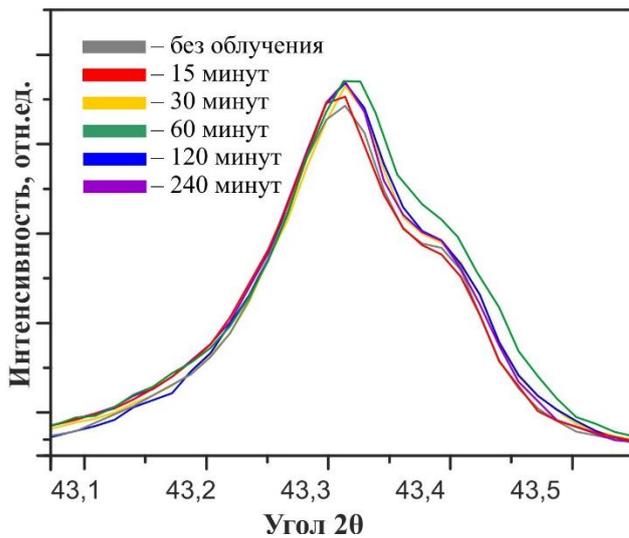
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \sin\theta} \quad (7)$$

β — истинная ширина линии на рентгенограмме исследуемого образца;

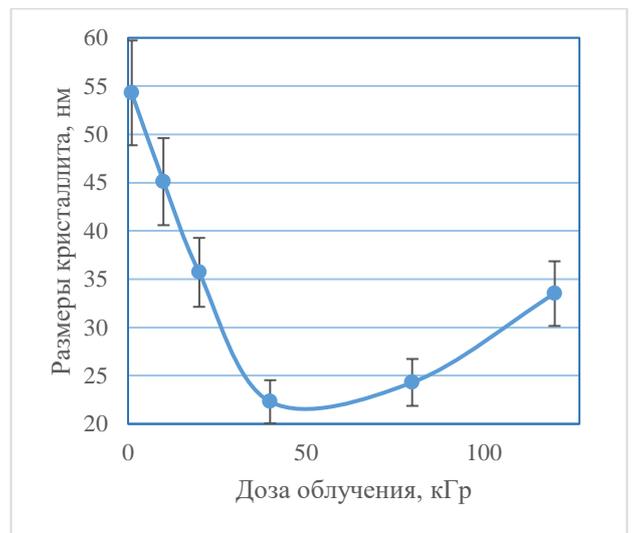
λ — длина волны применяемого излучения;

k — постоянная, величина которой приблизительно равна единице и зависит от ряда факторов, в том числе от формы частиц и индексов отражения для исследуемой атомной плоскости. В нашем случае было равно 0,94.

Для определения влияния облучения на размеры кристаллитов, все образцы после облучения были сняты на рентгеновском дифрактометре, увеличенный первый пик показан на рисунке 69. По ширине пика были определены размеры кристаллитов.



а



б

Рисунок 69 – Увеличенный рисунок первого отражения (111) для образцов, облученных электронами с энергией 18 кэВ (а) и график зависимости размеров кристаллитов от дозы облучения (б)

Примеры уменьшения размеров УД порошков меди сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Влияние облучения электронным пучком на размеры частиц УД порошков меди

ТЭУ500		ЭЛУ4		Маломощный ускоритель	
количество импульсов	Размер кристаллитов	Доза облучения, Мрад	Размер кристаллитов	время, мин	Размер кристаллитов
0	51,2	0	55,3	0	54,3
1	36,86	2,5	44,9	15	45,1
5	31,8	3,5	37,5	30	35,7
20	28,8	5	34,2	60	22,3
30	25,4	7	26,8	120	24,3
50	27,52	10	27	240	33,5

Из вышеприведенной таблицы видно, что данным способом дробления частиц меди уменьшен средний размер частиц УД порошка меди, причем уменьшение размеров и длительность облучения пропорциональны до определенного времени, после которой происходит обратный процесс – агломерация. Оптимальное время облучения составляет 60 минут.

Для сравнения УД порошки меди были облучены на линейном электронном ускорителе ЭЛУ4 (рисунок 70), после были отсняты на рентгеновском дифрактометре, увеличенный рисунок отражении (111) показаны на рисунке 71.

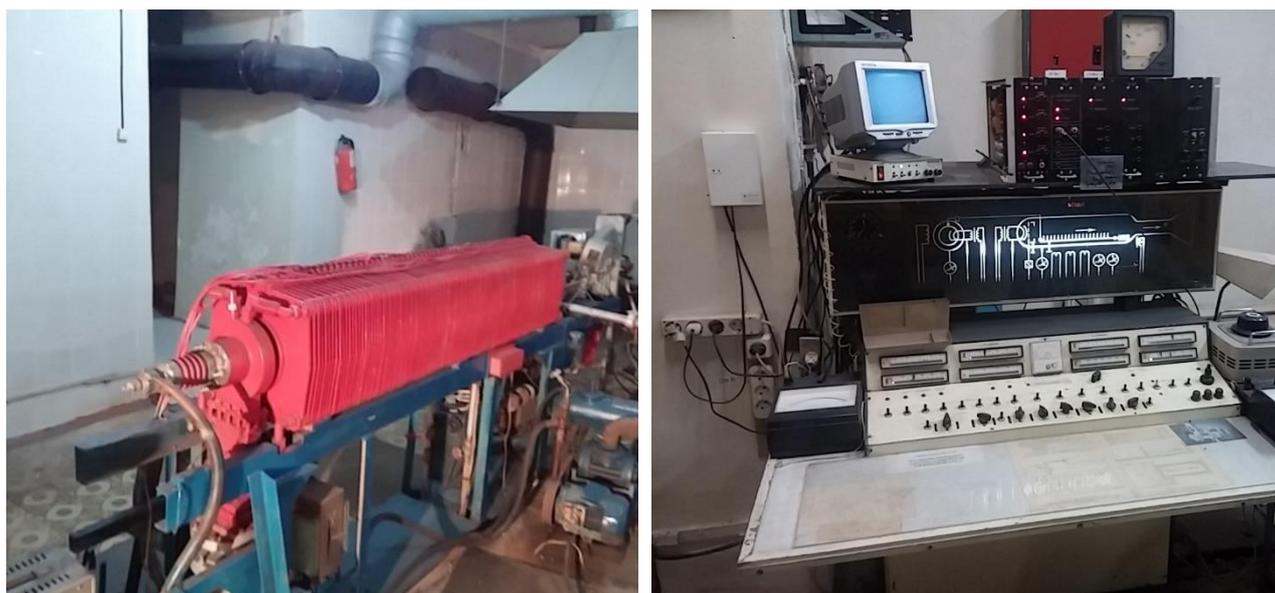


Рисунок 70 – Линейный электронный ускоритель ЭЛУ4

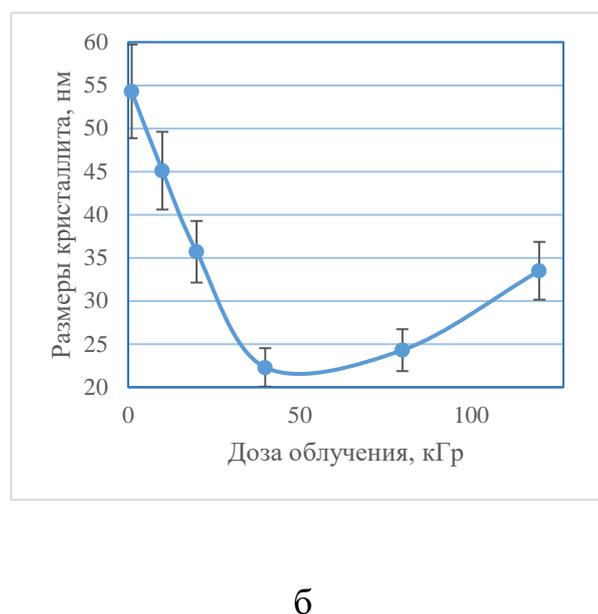
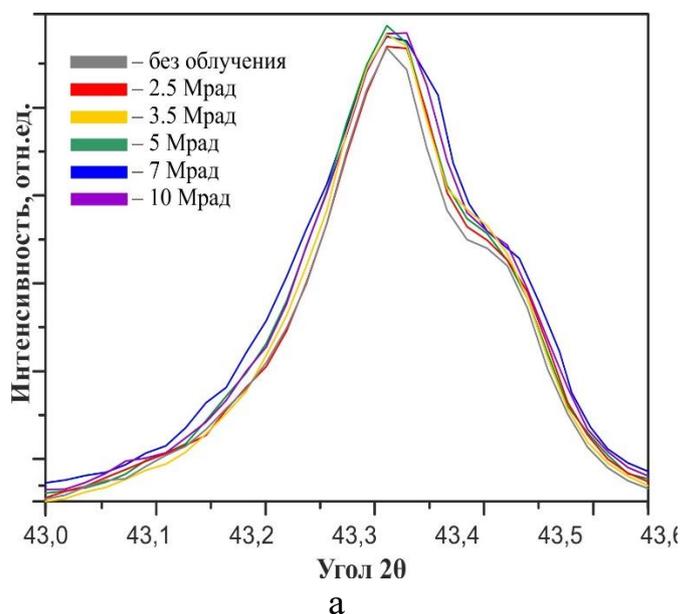


Рисунок 71 – Увеличенный рисунок первого отражения (111) для образцов, облученных на ЭЛУ 4 (а) и график зависимости размеров кристаллитов от дозы облучения

Образцы УД порошков также были облучены на импульсном электронном ускорителе ТЭУ 500 (рисунок 72), увеличенный снимок рентгеновского отражения показан на рисунке 6б.



Рисунок 72 – Импульсный электронный ускоритель ТЭУ500

График на основе таблицы 7 для сравнения изменения размеров кристаллитов в зависимости от времени и типа ускорителя показан на рисунке 73

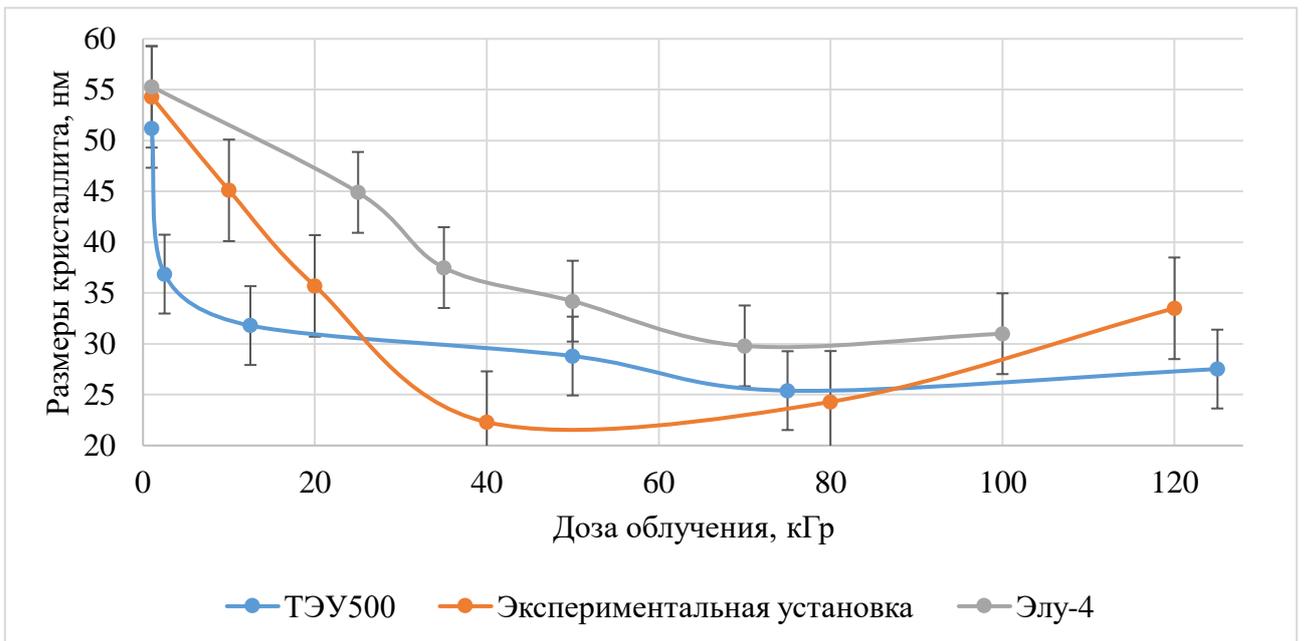


Рисунок 73 – Влияние облучения на размеры кристаллита

Облучение на различных ускорителях приводит к уменьшению размеров УД порошков меди, а при больших дозах происходит обратный процесс – агломерация, то есть увеличение размеров частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предложены параметры метода для получения УД и микрочастиц в плазме высокочастотного разряда. Для этих целей была собрана и осуществлена наладка и запуск PVD установки для синтеза УДЧ и УД порошков. Были подобраны параметры для получения УДЧ методом электролиза, были исследованы влияние параметров синтеза на рост частиц и найдены оптимальные параметры для получения УДЧ. Была проведена серия экспериментов по облучению УД и микрочастиц меди электронами различной энергии и исследовано его влияние на структурные параметры УД и микрочастиц меди.

Основные результаты работы:

1) при синтезе УДЧ меди катодным распылением в плазме высокочастотного емкостного разряда с мощностью 150 – 200 Вт и потоке аргона $1 - 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ в диапазоне давлении 40 – 53 Па выращиваются УДЧ меди с развитой поверхностью;

2) Экспериментальные данные по облучению УД порошков меди электронами с энергией 18 кэВ показывает, что основная доля исходного образца фаза оксида меди II переходит в фазу оксида меди I. При этом, изменяя экспозицию облучения можно контролировать фазовый состав облучаемого материала. При облучении образца в интервале 15 – 30 минут оксид меди II (CuO) полностью переходит в фазу оксида меди I (Cu_2O). Дальнейшее облучение приводит к появлению и росту чистой меди.

3) Облучение УД порошков меди импульсным электронным пучком приводит к дефициту плотности электрона в УДЧ меди и при малых дозах облучения это приводит к увеличению параметров кристаллической решетки, в следствии уменьшение химической связи. Этот эффект хорошо наблюдаются на пиках отражения рентгена на дифрактограммах. Пики смещаются влево. Дальнейшее повышение дозы облучения приводит к тому, что силы корреляционного взаимодействия начинают играть существенную роль, и силы взаимодействия увеличиваются, пик отражения смещается вправо. Также уменьшению параметра решетки способствует уменьшение концентрации точечных дефектов. При дозе 30 и 50 импульсов корреляционное и обменные взаимодействия сжимают кристалл и кристаллический параметр уменьшается по сравнению с исходным образцом;

4) При облучении наночастиц меди электронным пучком с энергией 20 кэВ и плотностью тока $0,6 \text{ мкА}/\text{см}^2$ интервале доз от 40 до 60 кГр приводит к дроблению частиц с уменьшением средних размеров кристаллитов в два раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Murdoch M. et al. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles //Nature Chemistry. — 2011. — Vol. 3, №. 6. — P. 489.
- 2 Luther J. M. et al. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots //Nature materials. — 2011. — Vol. 10, №. 5. — P.361.
- 3 Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities //Arabian journal of chemistry. — 2019. — Vol. 12. — №. 7. — P. 908 – 931.
- 4 Kiritani M. Microstructure evolution during irradiation //Journal of Nuclear materials. — 1994. — Vol. 216, — P.220 – 264.
- 5 Lee J. G. et al. Electron – irradiation – induced Phase Change in Nanomaterials //The Twenty – first International Offshore and Polar Engineering Conference. — Hawaii, 2011, — P.192.
- 6 Du S. Y., Li Z. Y. Enhanced light absorption of TiO₂ in the near – ultraviolet band by Au nanoparticles //Optics letters. — 2010. — Vol. 35, №. 20. — P.3402 – 3404.
- 7 Ferry V. E., Munday J. N., Atwater H. A. Design considerations for plasmonic photovoltaics //Advanced materials. — 2010. — Vol. 22, №. 43. — P.4794 – 4808.
- 8 Parab H. J. et al. Biosensing, cytotoxicity, and cellular uptake studies of surface – modified gold nanorods //The Journal of Physical Chemistry C. — 2009. — Vol. 113, №. 18. — P.7574 – 7578.
- 9 Carvalho H. W. P. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂–Cu thin films: Theoretical and experimental study //Journal of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 184, №. 1 – 3. — P.273 – 280.
- 10 Ping J. et al. Copper oxide nanoparticles and ionic liquid modified carbon electrode for the non – enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide //Microchimica Acta. — 2010. — Vol. 171, №. 1 – 2. — P.117 – 123.
- 11 Zhao Z. et al. The study of microstructure, optical and photocatalytic properties of nanoparticles (H₂S) – Cu/TiO₂ films deposited by magnetron sputtering //Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 652, — P.307 – 312.
- 12 Moritz M., Geszke – Moritz M. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles //Chemical Engineering Journal. — 2013. — Vol. 228. — P.596 – 613.
- 13 Moritz M., Geszke – Moritz M. The application of nanomaterials in detection and removal of environmental pollutants //Przemysl Chemiczny. — 2012. — Vol. 91, №. 12, — P.2375 – 2381.
- 14 Park J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals //Angewandte Chemie International Edition. — 2007. — Vol. 46, №. 25, — P.4630 – 4660.

- 15 Dai J. et al. Particle size controlled synthesis of CdS nanoparticles on a microfluidic chip //Chemical Engineering Journal. — 2015. — Vol. 280, — P.385 – 390.
- 16 Argueta – Figueroa L. et al. Synthesis, characterization and antibacterial activity of copper, nickel and bimetallic Cu–Ni nanoparticles for potential use in dental materials //Progress in Natural Science: Materials International. — 2014. — Vol. 24, №. 4. — P.321 – 328.
- 17 Altay M. C. et al. Facile synthesis of CuS nanoparticles deposited on polymer nanocomposite foam and their effects on microstructural and optical properties //European Polymer Journal. — 2015. — Vol. 68. — P.47 – 56.
- 18 Karan S., Basak D., Mallik B. Copper phthalocyanine nanoparticles and nanoflowers //Chemical Physics Letters. — 2007. — Vol. 434, №. 4 – 6. — P.265 – 270.
- 19 Kwon H. Y. et al. Preparation of PLGA nanoparticles containing estrogen by emulsification–diffusion method //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2001. — Vol. 182, №. 1 – 3. — P.123 – 130.
- 20 Calvo P. et al. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers //Journal of Applied Polymer Science. — 1997. — Vol. 63, №. 1. — P.125 – 132.
- 21 Chandra S., Kumar A., Tomar P. K. Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent //Journal of Saudi Chemical Society. — 2014. — Vol. 18, №. 2. — P.149 – 153.
- 22 Bensebaa F. Nanoparticle fundamentals //Interface Science and Technology. — Elsevier, 2013. — Vol. 19. — P.1 – 84.
- 23 Nie S. et al. Nanotechnology applications in cancer //Annu. Rev. Biomed. Eng. — 2007. — Vol. 9. — P.257 – 288.
- 24 Feynman, Richard P. There's Plenty of Room at the Bottom // Engineering and Science, — 1960. — Vol. 23, №. 5. — P.22 – 36.
- 25 Ramsden J. Essentials of nanotechnology. — London: BookBoon, 2009. — 126 p.
- 26 Lee J., Mahendra S., Alvarez P. J. J. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations //ACS nano. — 2010. — Vol. 4, №. 7. — P.3580 – 3590.
- 27 Smith D. M., Simon J. K., Baker Jr J. R. Applications of nanotechnology for immunology //Nature Reviews Immunology. — 2013. — Vol. 13, №. 8. — P.592.
- 28 Кипарисов Р.Р., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия: учебник для вузов. 2 – е изд. — М.: Металлургия, 1991. — P.45 – 47.
- 29 Колпашников А.И., Ефремов А.В. Гранулированные материалы. — М.: Металлургия, 1977. — 240 с.
- 30 Dhand C. et al. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview //Rsc Advances. — 2015. — Vol. 5, №. 127. — C. 105003 – 105037.

31 Daraio C., Jin S. Synthesis and patterning methods for nanostructures useful for biological applications //Nanotechnology for Biology and Medicine. — Springer. — New York, 2012. — P.27 – 44.

32 Xing T. et al. Ball milling: a green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles //Nanoscale. — 2013. — Vol. 5, №. 17. — P.7970 – 7976.

33 Ward M. B., Brydson R., Cochrane R. F. Mn nanoparticles produced by inert gas condensation //Journal of Physics: Conference Series. — IOP Publishing, 2006. — Vol. 26, №. 1. — P.296.

34 Pérez – Tijerina E. et al. Effect of temperature on AuPd nanoparticles produced by inert gas condensation //The Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — Vol. 114, №. 15. — P.6999 – 7003.

35 Maicu M. et al. Synthesis and deposition of metal nanoparticles by gas condensation process //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 2014. — Vol. 32, №. 2. — P.02B113.

36 Raffi M. et al. Studies of the growth parameters for silver nanoparticle synthesis by inert gas condensation //Journal of Materials Research. — 2007. — Vol. 22, №. 12. — P.3378 – 3384.

37 Gracia – Pinilla M. et al. Deposition of size – selected Cu nanoparticles by inert gas condensation //Nanoscale research letters. — 2010. — Vol. 5, №. 1. — P.180.

38 Benelmekki M. et al. On the formation of ternary metallic – dielectric multicore – shell nanoparticles by inert – gas condensation method //Materials Chemistry and Physics. — 2015. — Vol. 151. — P.275 – 281.

39 Okuyama K., Lenggoro I. W. Preparation of nanoparticles via spray route //Chemical engineering science. — 2003. — Vol. 58, №. 3 – 6. — P.537 – 547.

40 Kotov Y. A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders //Journal of Nanoparticle Research. — 2003. — Vol. 5, №. 5 – 6. — C. 539 – 550.

41 Ильин А. П. и др. Особенности физико – химических свойств нанопорошков и наноматериалов. — Томск: Изд – во ТПУ, 2012. — 217 с.

42 Stellacci F. et al. Laser and electron-beam induced growth of nanoparticles for 2D and 3D metal patterning //Advanced Materials. — 2002. — Vol. 14, №. 3. — P.194 – 198.

43 Hsieh T. F. et al. Fabrication of nanoparticles on vertically aligned multi – wall carbon nanotubes by e – beam evaporation //Materials & Design. — 2010. — Vol. 31, №. 4. — P.1684 – 1687.

44 Uhm S. H. et al. E – beam fabrication of antibacterial silver nanoparticles on diameter – controlled TiO₂ nanotubes for bio – implants //Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 228. — P.S360 – S366.

45 Rahman P., Green M. The synthesis of rare earth fluoride based nanoparticles //Nanoscale. — 2009. — Vol. 1, №. 2. — P.214 – 224.

- 46 Herricks T., Chen J., Xia Y. Polyol synthesis of platinum nanoparticles: control of morphology with sodium nitrate //Nano Letters. — 2004. — Vol. 4, №. 12. — P.2367 – 2371.
- 47 Park B. K. et al. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method //Journal of colloid and interface science. – 2007. — Vol. 311, №. 2. — P.417 – 424.
- 48 Kim D., Jeong S., Moon J. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection //Nanotechnology. – 2006. — Vol. 17, №. 16. — P.4019.
- 49 Kim M. H. et al. Polyol synthesis of Cu₂O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology //Journal of Materials Chemistry. — 2008. — Vol. 18, №. 34. — P.4069 – 4073.
- 50 Joseyphus R. J., Jeyadevan B. Low temperature synthesis of ITO nanoparticles using polyol process //Journal of Physics and Chemistry of solids. — 2011. — Vol. 72, №. 11. — P.1212 – 1217.
- 51 Lee S. et al. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis //Superlattices and Microstructures. — 2008. — Vol. 43, №. 4. — P.330 – 339.
- 52 Ahrén M. et al. A simple polyol – free synthesis route to Gd₂O₃ nanoparticles for MRI applications: an experimental and theoretical study //Journal of nanoparticle research. — 2012. — Vol. 14, №. 8. — P.1006.
- 53 Quievryn C., Bernard S., Miele P. Polyol – based synthesis of praseodymium oxide nanoparticles //Nanomaterials and Nanotechnology. — 2014. — Vol. 4, №. 2014. — P.4 – 7.
- 54 Lähde A. et al. Preparation of copper–silicon dioxide nanoparticles with chemical vapor synthesis //Journal of Nanoparticle Research. — 2011. — Vol. 13, №. 9. — P.3591 – 3598.
- 55 Lee D. W. et al. Synthesis and Characterization of WS₂ Nanoparticles by Chemical Vapor Condensation //Nanoscience and Nanotechnology. — 2009. — Vol. 9. — P.1 – 6.
- 56 Shimada M., Wang W. N., Okuyama K. Synthesis of Gallium Nitride Nanoparticles by Microwave Plasma-Enhanced CVD //Chemical Vapor Deposition. — 2010. — Vol. 16, №. 4. — P.151 – 156.
- 57 Raveendran P., Fu J., Wallen S. L. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles //Journal of the American Chemical Society. — 2003. — Vol. 125, №. 46. — P.13940 – 13941.
- 58 Iravani S., Zolfaghari B. Green synthesis of silver nanoparticles using Pinus eldarica bark extract //BioMed research international. — 2013. — Vol. 2013.– P.
- 59 Mittal A. K., Chisti Y., Banerjee U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts //Biotechnology advances. — 2013. — Vol. 31, №. 2. — P.346 – 356.

- 60 Mandal D. et al. The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application //Applied microbiology and biotechnology. — 2006. — Vol. 69, №. 5. — P.485 – 492.
- 61 Thakkar K. N., Mhatre S. S., Parikh R. Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles //Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. — 2010. — Vol. 6, №. 2. — P.257 – 262.
- 62 Pedersen D. B., Wang S., Liang S. H. Charge – Transfer – Driven Diffusion Processes in Cu@ Cu – Oxide Core– Shell Nanoparticles: Oxidation of 3.0±0.3 nm Diameter Copper Nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. — 2008. — Vol. 112, №. 24. — P.8819 – 8826.
- 63 Rafique M. et al. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications //Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology. — 2017. — Vol. 45, №. 7. — P.1272 – 1291.
- 64 Crooks R. M. et al. Dendrimer – encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis //Accounts of chemical research. — 2001. — Vol. 34, №. 3. — P.181 – 190.
- 65 Balogh L., Tomalia D. A. Poly (amidoamine) dendrimer – templated nanocomposites. 1. Synthesis of zerovalent copper nanoclusters //Journal of the American Chemical Society. — 1998. — Vol. 120, №. 29. — P.7355 – 7356.
- 66 Saranyaadevi K. et al. Synthesis and characterization of copper nanoparticle using Capparis zeylanica leaf extract //Int J Chem Tech Res. — 2014. — Vol. 6, №. 10. — P.4533 – 4541.
- 67 Rafique M. et al. A review on synthesis, characterization and applications of copper nanoparticles using green method // Nano: Brief Reports and Reviews. — 2017. — Vol. 12, №. 04. — C. 1750043.
- 68 Subbaiya R., Selvam M. M. Green Synthesis of Copper Nanoparticles from Hibiscus Rosasinensis and their antimicrobial, antioxidant activities //Research journal of pharmaceutical biological and chemical sciences. — 2015. — Vol. 6, №. 2. — P.1183 – 1190.
- 69 Subhankari I., Nayak P. L. Synthesis of copper nanoparticles using Syzygium aromaticum (Cloves) aqueous extract by using green chemistry // World J Nano Sci Technol. — 2013. — Vol. 2, №. 1. — P.14 – 17.
- 70 Kulkarni V.D., Kulkarni P.S. Green synthesis of copper nanoparticles using Ocimum sanctum leaf extract // Int J Chem Stud. — 2013. — Vol. 2, №. 1. — P.1 – 4.
- 71 Sampath M. et al. Green synthesis of novel jasmine bud – shaped copper nanoparticles //Journal of Nanotechnology. — 2014. — Vol. 2014. — P.1 – 7.
- 72 Parikh P., Zala D., Makwana B. Biosynthesis of copper nanoparticles and their antimicrobial activity //Inst Post Studies Res KSV Uni. — New Delhi, 2014. — P.1 – 15.
- 73 Manikandan A., Sathiyabama M. Green synthesis of copper – chitosan nanoparticles and study of its antibacterial activity //Journal of Nanomedicine & Nanotechnology. — 2015. — Vol. 6, №. 1. — P.1 – 5.

- 74 Jayandran M., Haneefa M. M., Balasubramanian V. Green synthesis of copper nanoparticles using natural reducer and stabilizer and an evaluation of antimicrobial activity //J Chem Pharm Res. — 2015. — Vol. 7, №. 2. — P.251 – 259.
- 75 Suresh Y. et al. Copper Nanoparticles: Green Synthesis and Characterization //International Journal of Scientific & Engineering Research. — 2014. — Vol. 5, №. 3. — P.156 – 160.
- 76 Shende S. et al. Green synthesis of copper nanoparticles by Citrus medica Linn.(Idilimbu) juice and its antimicrobial activity //World Journal of Microbiology and Biotechnology. — 2015. — Vol. 31, №. 6. — P.865 – 873.
- 77 Suresh Y. et al. Green synthesis and characterization of tea decoction stabilized copper nanoparticles //Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. — 2014. — Vol. 3, №. 4. — P.11265 – 11270.
- 78 Umer A. et al. A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L – ascorbic acid //Matéria (Rio de Janeiro). — 2014. — Vol. 19, №. 3. — P.197 – 203.
- 79 Angrasan J., Subbaiya R. Biosynthesis of copper nanoparticles by Vitis vinifera leaf aqueous extract and its antibacterial activity //Int J Curr Microbiol Appl Sci. — 2014. — Vol. 3, №. 9. — P.768 – 774.
- 80 Nasrollahzadeh M. et al. Natrolite zeolite supported copper nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the 1, 3 – dipolar cycloaddition and cyanation of aryl iodides under ligand – free conditions //Journal of colloid and interface science. — 2015. — Vol. 453. — P.237 – 243.
- 81 Kim M. H. et al. Polyol synthesis of Cu₂O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology //Journal of Materials Chemistry. — 2008. — Vol. 18, №. 34. — P.4069 – 4073.
- 82 Salavati – Niasari M., Davar F., Mir N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition //Polyhedron. — 2008. — Vol. 27, №. 17. — P.3514 – 3518.
- 83 Eastman J. A. et al. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol – based nanofluids containing copper nanoparticles //Applied physics letters. — 2001. — Vol. 78, №. 6. — P.718 – 720.
- 84 Lu L., Sui M. L., Lu K. Cold rolling of bulk nanocrystalline copper //Acta materialia. — 2001. — Vol. 49, №. 19. — P.4127 – 4134.
- 85 Mallikarjuna K. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using Ocimum leaf extract and their characterization //Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. — 2011. — Vol. 6, №. 1. — P.181 – 186.
- 86 Borkow G., Gabbay J. Copper, an ancient remedy returning to fight microbial, fungal and viral infections //Current Chemical Biology. — 2009. — Vol. 3, №. 3. — P.272 – 278.
- 87 Rubilar O. et al. Biogenic nanoparticles: copper, copper oxides, copper sulphides, complex copper nanostructures and their applications //Biotechnology letters. — 2013. — Vol. 35, №. 9. — P.1365 – 1375.

- 88 Atarod M., Nasrollahzadeh M., Sajadi S. M. Green synthesis of a Cu/reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite using *Euphorbia wallichii* leaf extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of 4 – nitrophenol and rhodamine B //RSC Advances. — 2015. — Vol. 5, №. 111. — P.91532 – 91543.
- 89 Nasrollahzadeh M., Maham M., Sajadi S. M. Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of *Gundelia tournefortii* and evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N – monosubstituted ureas and reduction of 4 – nitrophenol //Journal of colloid and interface science. — 2015. — Vol. 455. — P.245 – 253.
- 90 Li Y. et al. CuO particles and plates: synthesis and gas – sensor application //Materials Research Bulletin. — 2008. — Vol. 43, №. 8 – 9. — P.2380 – 2385.
- 91 Carnes C. L., Klabunde K. J. The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. — 2003. — Vol. 194, №. 1 – 2. — P.227 – 236.
- 92 Yuhas B. D., Yang P. Nanowire – based all – oxide solar cells //Journal of the American Chemical Society. — 2009. — Vol. 131, №. 10. — P.3756 – 3761.
- 93 Li C. H., Peterson G. P. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids) //Journal of Applied Physics. — 2006. — Vol. 99, №. 8. — P.084314.
- 94 Wang Y. et al. High tensile ductility in a nanostructured metal //Nature. — 2002. — Vol. 419, №. 6910. — P.912.
- 95 Guduru R. K. et al. Mechanical behavior of nanocrystalline copper //Materials Science and Engineering: A. — 2007. — Vol. 463, №. 1 – 2. — P.14 – 21.
- 96 Kang X. et al. A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube – modified glassy carbon electrode //Analytical biochemistry. — 2007. — Vol. 363, №. 1. — P.143 – 150.
- 97 Male K. B. et al. Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes //Analytica Chimica Acta. — 2004. — Vol. 516, №. 1 – 2. — P.35 – 41.
- 98 Xu Q. et al. Preparation of functionalized copper nanoparticles and fabrication of a glucose sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. — 2006. — Vol. 114, №. 1. — P.379 – 386.
- 99 Kantam M. L. et al. Alumina supported copper nanoparticles for aziridination and cyclopropanation reactions //Catalysis Communications. — 2007. — Vol. 8, №. 12. — P.1963 – 1968.
- 100 Vukojević S. et al. Quasi-homogeneous methanol synthesis over highly active copper nanoparticles //Angewandte Chemie International Edition. — 2005. — Vol. 44, №. 48. — P.7978 – 7981.
- 101 Rodriguez J. A., Liu P. JA Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, and M. Pérez, Water gas shift reaction on Cu and Au nanoparticles supported on CeO₂ (111) and ZnO (001): Intrinsic activity and importance of support interactions, Angew.

Chem. Int. Ed. 119, 1351 (2007) //Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — Vol. 119. — P.1351.

102 Athanassiou E. K., Grass R. N., Stark W. J. Large – scale production of carbon – coated copper nanoparticles for sensor applications //Nanotechnology. — 2006. — Vol. 17, №. 6. — P.1668.

103 Pecharrómán C. et al. Monodisperse and Corrosion Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications //Journal of the American Ceramic Society. — 2006. — Vol. 89, №. 10. — P.3043 – 3049.

104 Narayanan R., El – Sayed M. A. Effect of nanocatalysis in colloidal solution on the tetrahedral and cubic nanoparticle shape: electron – transfer reaction catalyzed by platinum nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry B. — 2004. — Vol. 108, №. 18. — P.5726 – 5733.

105 Cioffi N. et al. Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties //Chemistry of Materials. — 2005. — Vol. 17, №. 21. — P.5255 – 5262.

106 Ramyadevi J. et al. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles //Materials letters. — 2012. — Vol. 71. — P.114 – 116.

107 Barrabés N. et al. Catalytic reduction of nitrate on Pt – Cu and Pd – Cu on active carbon using continuous reactor: The effect of copper nanoparticles //Applied Catalysis B: Environmental. — 2006. — Vol. 62, №. 1 – 2. — P.77 – 85.

108 Bracey C. L., Ellis P. R., Hutchings G. J. Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives //Chemical Society Reviews. — 2009. — Vol. 38, №. 8. — P.2231 – 2243.

109 Niu Y., Crooks R. M. Dendrimer – encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis //Comptes Rendus Chimie. — 2003. — Vol. 6, №. 8 – 10. — P.1049 – 1059.

110 Hoover N. N., Auten B. J., Chandler B. D. Tuning supported catalyst reactivity with dendrimer – templated Pt– Cu nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry B. — 2006. — Vol. 110, №. 17. — P.8606 – 8612.

111 Phong N. T. P. et al. Green synthesis of copper nanoparticles colloidal solutions and used as pink disease treatment drug for rubber tree //Proceedings of IWNA. — 2011. — Vol. 288. — P.10 – 12.

112 Krasheninnikov A. V., Nordlund K. Ion and electron irradiation – induced effects in nanostructured materials //Journal of applied physics. — 2010. — Vol. 107, №. 7. — P.3.

113 Brinkman J. A. On the nature of radiation damage in metals //Journal of Applied Physics. — 1954. — Vol. 25, №. 8. — P.961 – 970.

114 Koehler J. S., Seitz F. Radiation disarrangement of crystals //Zeitschrift für Physik. — 1954. — Vol. 138, №. 3 – 4. — P.238 – 245.

115 Seeger A. The nature of radiation damage in solids //IAEA Symposium of Radiation Damage in Solids and Reactor Materials. — 1962. — Vol. 1. — P.101.

- 116 Mayer J. W., Lau S. S. *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs.* — New York: Macmillan Publishing Company, 1990. — P.190.
- 117 Chason E. et al. Ion beams in silicon processing and characterization // *Journal of applied physics.* — 1997. — Vol. 81, №. 10. — P.6513 – 6561.
- 118 Briand J.P. et al. Production of hollow atoms by the excitation of highly charged ions in interaction with a metallic surface // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65. — P.159.
- 119 Ziegler J., Biersack J., Littmark U. *The stopping of ions in matter* // Pergamon, New York. — 1985. — Vol. 11. — P.32.
- 120 Nastasi M. et al. *Ion – solid interactions: fundamentals and applications.* — Cambridge: Cambridge University Press, 1996. — P.540.
- 121 Stuchbery A. E., Bezakova E. Thermal – spike lifetime from picosecond – duration preequilibrium effects in hyperfine magnetic fields following ion implantation // *Physical review letters.* — 1999. — Vol. 82, №. 18. — P.3637.
- 122 Fermi E., Teller E. The capture of negative mesotrons in matter // *Physical Review.* — 1947. — Vol. 72, №. 5. — P.399.
- 123 Bonderup E., Hvelplund P. Stopping power and energy straggling for swift protons // *Physical Review A.* — 1971. — Vol. 4, №. 2. — P.562.
- 124 Brandt W., Kitagawa M. Effective stopping – power charges of swift ions in condensed matter // *Physical Review B.* — 1982. — Vol. 25, №. 9. — P.5631.
- 125 Golovchenko J. A., Cox D. E. JA Golovchenko, DE Cox and AN Goland, *Phys. Rev. B* 26, 2335 (1982) // *Phys. Rev. B.* — 1982. — Vol. 26. — P.2335.
- 126 Oddershede J., Sabin J. R. Orbital and whole – atom proton stopping power and shell corrections for atoms with $Z \leq 36$ // *Atomic data and nuclear data tables.* — 1984. — Vol. 31, №. 2. — P.275 – 297.
- 127 McGuire E. J. Ion – atom inelastic scattering cross sections and energy loss in the plane – wave Born approximation // *Physical Review A.* — 1997. — Vol. 56, №. 1. — P.488.
- 128 Lifschitz A. F., Arista N. R. Velocity – dependent screening in metals // *Physical Review A.* — 1998. — Vol. 57, №. 1. — P.200.
- 129 Ziegler J. F. Stopping of energetic light ions in elemental matter // *Journal of applied physics.* — 1999. — Vol. 85, №. 3. — P.1249 – 1272.
- 130 Wang J. et al. Momentum – density effects upon the electronic stopping of elemental solids // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1999. — Vol. 11, №. 20. — P.3973.
- 131 Juaristi J. I. et al. Unexpected behavior of the stopping of slow ions in ionic crystals // *Physical review letters.* — 2000. — Vol. 84, №. 10. — P.2124.
- 132 Nazarov V. U. et al. Time – dependent density – functional theory for the stopping power of an interacting electron gas for slow ions // *Physical Review B.* — 2005. — Vol. 71, №. 12. — P.121106.

- 133 Trautmann C., Klaumünzer S., Trinkaus H. Effect of stress on track formation in amorphous iron boron alloy: Ion tracks as elastic inclusions //Physical review letters. — 2000. — Vol. 85, №. 17. — P.3648.
- 134 Kumar A. et al. Synthesis of confined electrically conducting carbon nanowires by heavy ion irradiation of fullerene thin film //Journal of applied physics. — 2007. — Vol. 101, №. 1. — P.014308.
- 135 Kluth P. et al. Fine structure in swift heavy ion tracks in amorphous SiO₂ //Physical review letters. — 2008. — Vol. 101, №. 17. — P.175503.
- 136 Spaepen F., Turnbull D. Crystallization processes //Laser annealing of semiconductors. — 1982. — P.15 – 42.
- 137 Jencic I. et al. Electron-beam-induced crystallization of isolated amorphous regions in Si, Ge, GaP, and GaAs //Journal of Applied Physics. — 1995. — Vol. 78, №. 2. — P.974 – 982.
- 138 Bench M. W. et al. Production of amorphous zones in GaAs by the direct impact of energetic heavy ions //Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 87, №. 1. — P.49 – 56.
- 139 Frantz J. et al. Mechanism of electron – irradiation – induced recrystallization in Si //Physical Review B. — 2001. — Vol. 64, №. 12. — P.125313.
- 140 Aprile E., Ku W. H., Park J. Delta electron production and the ultimate energy resolution of liquid argon ionization detectors //IEEE Transactions on Nuclear Science. — 1988. — Vol. 35, №. 1. — P.37 – 41.
- 141 Szenes G. Amorphous track formation in SiO₂ //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1997. — Vol. 122, №. 3. — P.530 – 533.
- 142 Toulemonde M. et al. Experimental phenomena and thermal spike model description of ion tracks in amorphisable inorganic insulators //Mat. Fys. Medd. — 2006. — Vol. 52. — P.263 – 292.
- 143 Guinan M. Shock wave interactions arising from near surface displacement cascades //Journal of Nuclear Materials. — 1974. — Vol. 53. — P.171 – 178.
- 144 Nordlund K. et al. Cluster ion–solid interactions from meV to MeV energies //Applied Physics A. — 2008. — Vol. 91, №. 4. — P.561 – 566.
- 145 Samela J. et al. Origin of complex impact craters on native oxide coated silicon surfaces //Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, №. 7. — P.075309.
- 146 Abrasonis G., Möller W., Ma X. X. Anomalous ion accelerated bulk diffusion of interstitial nitrogen //Physical review letters. — 2006. — Vol. 96, №. 6. — P.065901.
- 147 Yang C. et al. Ionoluminescence: a new tool for nuclear microprobes in geology. Discussion //Scanning microscopy. — 1995. — Vol. 9, №. 1. — P.43 – 62.
- 148 Bouneau S. et al. Very large gold and silver sputtering yields induced by keV to MeV energy Au_n clusters (n= 1–13) //Physical Review B. — 2002. — Vol. 65, №. 14. — P.144106.

- 149 Samela J., Nordlund K. Origin of nonlinear sputtering during nanocluster bombardment of metals //Physical Review B. — 2007. — Vol. 76, №. 12. — P.125434.
- 150 Küppers J. The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material //Surface Science Reports. — 1995. — Vol. 22, №. 7 – 8. — P.249 – 321.
- 151 Toulemonde M. et al. Electronic sputtering of metals and insulators by swift heavy ions //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2003. — Vol. 212. — P.346 – 357.
- 152 Nakayama K., Weaver J. H. Electron – stimulated modification of Si surfaces //Shinku. — 1999. — Vol. 42, №. 10. — P.905 – 909.
- 153 Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures //Reports on progress in physics. — 1999. — Vol. 62, №. 8. — P.1181.
- 154 Meftah A. et al. Track formation in SiO₂ quartz and the thermal – spike mechanism //Physical Review B. — 1994. — Vol. 49, №. 18. — P.12457.
- 155 Voter A. F., Montalenti F., Germann T. C. Extending the time scale in atomistic simulation of materials //Annual review of materials research. — 2002. — Vol. 32, №. 1. — P.321 – 346.
- 156 Uberuaga B. P., Stuart S. J., Voter A. F. Parallel replica dynamics for driven systems: derivation and application to strained nanotubes //Physical Review B. — 2007. — Vol. 75, №. 1. — P.014301.
- 157 Kotakoski J., Krasheninnikov A. V., Nordlund K. Kinetic Monte Carlo simulations of the response of carbon nanotubes to electron irradiation //Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. — 2007. — Vol. 4, №. 6. — P.1153 – 1159.
- 158 De La Rubia T. D. et al. Role of Thermal Spikes in Energetic Displacement Cascades //Physical Review Letters. — 1988. — Vol. 60, №. 1. — P.76.
- 159 Nozik A. J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots //Annual review of physical chemistry. — 2001. — Vol. 52, №. 1. — P.193 – 231.
- 160 Järvi T. T. et al. Enhanced sputtering from nanoparticles and thin films: Size effects //EPL (Europhysics Letters). — 2008. — Vol. 82, №. 2. — P.26002.
- 161 Krasheninnikov A. V., Nordlund K. Irradiation effects in carbon nanotubes //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2004. — Vol. 216. — P.355 – 366.
- 162 Kunert T., Schmidt R. Excitation and fragmentation mechanisms in ion – fullerene collisions //Physical review letters. — 2001. — Vol. 86, №. 23. — P.5258.
- 163 Pruneda J. M. et al. Electronic stopping power in LiF from first principles //Physical review letters. — 2007. — Vol. 99, №. 23. — P.235501.
- 164 Krasheninnikov A. V., Miyamoto Y., Tománek D. Role of electronic excitations in ion collisions with carbon nanostructures //Physical review letters. — 2007. — Vol. 99, №. 1. — P.016104.
- 165 Quijada M., Muino R. D., Echenique P. M. The lifetime of electronic excitations in metal clusters //Nanotechnology. — 2005. — Vol. 16, №. 5. — P.S176.

- 166 Johannessen B. et al. Amorphization of embedded Cu nanocrystals by ion irradiation //Applied physics letters. — 2007. — Vol. 90, №. 7. — P.073119.
- 167 Averback R. S., de La Rubia T. D. Displacement damage in irradiated metals and semiconductors //Solid State Physics. — Academic Press, 1998. — Vol. 51. — P.281 – 402.
- 168 Kluth P. et al. Disorder and cluster formation during ion irradiation of Au nanoparticles in Si O 2 //Physical Review B. — 2006. — Vol. 74, №. 1. — P.014202.
- 169 Kluth P. et al. Ion irradiation effects on metallic nanocrystals //Radiation Effects & Defects in Solids. — 2007. — Vol. 162, №. 7 – 8. — P.501 – 513.
- 170 Jacobsohn L. G. et al. Effects of ion irradiation on cobalt nanocomposite //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2006. — Vol. 250, №. 1 – 2. — P.201 – 205.
- 171 Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper //Zeitschrift für physikalische Chemie. — 1897. — Vol. 22, №. 1. — P.289 – 330.
- 172 Heinig K. H. et al. Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures //Applied Physics A. — 2003. — Vol. 77, №. 1. — P.17 – 25.
- 173 Rizza G. C. et al. Ion irradiation of gold inclusions in SiO₂: Experimental evidence for inverse Ostwald ripening //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2001. — Vol. 178, №. 1 – 4. — P.78 – 83.
- 174 Rizza G. et al. Ion beam irradiation of embedded nanoparticles: Toward an in situ control of size and spatial distribution //Journal of applied physics. — 2007. — Vol. 101, №. 1. — P.014321.
- 175 McEuen P. L. Nanotechnology: carbon – based electronics //Nature. — 1998. — Vol. 393, №. 6680. — P.15.
- 176 Petit C., Taleb A., Pileni M. P. Cobalt nanosized particles organized in a 2D superlattice: synthesis, characterization, and magnetic properties //The Journal of Physical Chemistry B. — 1999. — Vol. 103, №. 11. — P.1805 – 1810.
- 177 Wang L., Zhang Z., Han X. In situ experimental mechanics of nanomaterials at the atomic scale //HCG Asia Materials. — 2013. — Vol. 5, №. 2. — P.e40.
- 178 Buzea C., Pacheco I. I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity //Biointerphases. — 2007. — Vol. 2, №. 4. — P.MR17 – MR71.
- 179 Chen S., Sommers J. M. Alkanethiolate – protected copper nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and solid – state morphological evolution //The Journal of Physical Chemistry B. — 2001. — Vol. 105, №. 37. — P.8816 – 8820.
- 180 Burda C. et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes //Chemical reviews. — 2005. — Vol. 105, №. 4. — P.1025 – 1102.
- 181 Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications //New Journal of Chemistry. — 1998. — Vol. 22, №. 11. — P.1179 – 1201.
- 182 Haynes C. L., Haes A. J., Van Duyne R. P. Nanosphere lithography: synthesis and application of nanoparticles with inherently anisotropic structures and

surface chemistry //MRS Online Proceedings Library Archive. — 2001. — Vol. 635. —P. 631 – 636

183 Marques – Hueso J. et al. Resist – based silver nanocomposites synthesized by lithographic methods //Microelectronic Engineering. — 2010. — Vol. 87, №. 5. — P.1147 – 1149.

184 Madou M.J. From MEMS to Bio – MEMS and Bio – NEMS: Manufacturing Techniques and Applications. — Boca Raton: CRC Press, 2011. — P.650.

185 Brust M. et al. Synthesis of thiol – derivatised gold nanoparticles in a two – phase liquid–liquid system //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. — 1994. — №. 7. — P.801 – 802.

186 Rodriguez A. et al. Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles. ligand – dependent structures //Chemistry of materials. — 1996. — Vol. 8, №. 8. — P.1978 – 1986.

187 Seifert G. Clusters and Colloids. From Theory to Applications //Zeitschrift fur Kristallographie. — 1995. — Vol. 210. — P.816 – 816.

188 Belloni J. Metal nanocolloids //Current opinion in colloid & interface science. — 1996. — Vol. 1, №. 2. — P.184 – 196.

189 Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J. Recent advances in the liquid – phase syntheses of inorganic nanoparticles //Chemical reviews. — 2004. — Vol. 104, №. 9. — P.3893 – 3946.

190 Long N. N. et al. Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles //Journal of Physics: Conference Series. — IOP Publishing, 2009. — Vol. 187, №. 1. — P.012026.

191 Chen W. et al. Sonochemical processes and formation of gold nanoparticles within pores of mesoporous silica //Journal of Colloid and Interface Science. — 2001. — Vol. 238, №. 2. — P.291 – 295.

192 Darroudi M. et al. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles by sonochemical method //Materials Letters. — 2012. — Vol. 66, №. 1. — P.117 – 120.

193 Scaiano J. C. et al. Photochemical routes to silver and gold nanoparticles //Pure and Applied Chemistry. — 2009. — Vol. 81, №. 4. — P.635 – 647.

194 Akhavan A. et al. Radiation synthesis and characterization of protein stabilized gold nanoparticles //Chemical Engineering Journal. — 2010. — Vol. 159, №. 1 – 3. — P.230 – 235.

195 Kharisov B.I., Kharissova O.V., Méndez U.O. Radiation synthesis of materials and compounds. — Boca Raton: CRC Press, 2016. — P.586.

196 Henglein A. Physicochemical properties of small metal particles in solution:" microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom – to – metal transition //The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — Vol. 97, — №. 21. — P.5457 – 5471.

197 Henglein A. Electronics of colloidal nanometer particles //Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. — 1995. — Vol. 99, №. 7. — P.903 – 913.

198 Belloni J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis //Catalysis today. — 2006. — Vol. 113, №. 3 – 4. — P.141 – 156.

199 Marignier J. L. et al. Microaggregates of non – noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation – induced reduction //Nature. — 1985. — Vol. 317, №. 6035. — P.344.

200 Lee K. P. et al. Gamma radiation induced distribution of gold nanoparticles into carbon nanotube – polyaniline composite //Composites Science and Technology. — 2007. — Vol. 67, №. 5. — P.811 – 816.

201 Wu M. L., Chen D. H., Huang T. C. Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles in reverse micelles //Langmuir. — 2001. — Vol. 17, №. 13. — P.3877 – 3883.

202 Abedini A. et al. Influence of dose and ion concentration on formation of binary Al–Ni alloy nanoclusters //Radiation Physics and Chemistry. — 2012. — Vol. 81, №. 10. — P.1653 – 1658.

203 Weisskopf V. F. Search for Simplicity: The metallic bond //American Journal of Physics. — 1985. — Vol. 53, №. 10. — P.940 – 942.

204 Растунков В.С., Крайнов В.П. Релятивистские эффекты взаимодействия сверхсильного фемтосекундного лазерного импульса с атомарными кластерами // Квантовая электроника. — 2005. Т. 35, № 6. — С. 489 – 495.

205 Liu G. et al. Coulomb explosion: a novel approach to separate single – walled carbon nanotubes from their bundle //Nano letters. — 2008. — Vol. 9, №. 1. — P.239 – 244.

206 Erokhin K. M., Kalashnikov N. P. Dependence of the binding energy of the metal crystal lattice on the average number of conduction electrons //Physics of the Solid State. — 2017. — Vol. 59, №. 9. — P.1689 – 1694.

207 Feynman R. P. Forces in molecules //Physical Review. — 1939. — Vol. 56, №. 4. — P.340.

208 Ерохин К. М., Калашников Н. П., Ольчак А. Р. Разрушение металлов при нарушении условия суммарной нейтральности зарядов //Машиностроение и инженерное образование. — 2010. — Т. 1, №. 22. — С. 22 – 30.

209 Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности //Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172, №. 3. — С. 336 – 348.

210 Займан Д. Принципы теории твердого тела. — М.: Мир, 1974. — 472с.

211 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир. — 1979. — 399 с.

212 Erokhin K. M. et al. Coulomb explosion of alkali and transition metals under the condition of partial removal of conduction electrons //Doklady Physics. — 2011. — Vol. 56, №. 2. — P.67 – 72.

213 Григорьев И. Р., Мейлихов В. З. Физические величины: справочник/под ред. И.С. Григорьева, В.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат. — 1991. — 1231 с.

214 Parthasarathy P., Virkar A. V. Electrochemical coarsening of copper powder in aqueous media //Journal of The Electrochemical Society. — 2010. — Vol. 157, №. 5. — P.В768 – В775.

215 Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: справочник по применению. — М.: Техносфера, 2006. — 216 с.

216 Номберг М. И. Производство медного порошка электролитическим способом //Металлургия. — 1971. — С. 1587 – 1595.

217 Внуков А.А. Оптимизация состава электролита для получения медных порошков / А.А. Внуков, И.Г. Рослик, В. Кабацкая // XXXIV Miedzynarodowa studenska sesja naukowa. — Czestochowa, 2010. — S. 56–70.

218 Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Габдуллин М. Vol. Синтез УДЧ меди методом электролиза // Сб. тр. IV Междун. науч. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов (Сарсембиновские чтения)». — Алматы, 2016. — С. 171.

219 Накысбеков Ж.Т., Мухамадиев Д.К., Бибатырова Л.К., Даму А., Нұрғали Е.Е. Особенности различий синтеза медных порошков и покрытий электрохимическом методом // Вестник КазНИТУ. — 2016. — №. 5. — С.586.

220 Накысбеков Ж.Т., М.Ж. Буранбаев, М.Т. Габдуллин, М.Б. Айтжанов, Г.С. Суюндыкова, У. Досеке. Рентгеноструктурный анализ нанопорошка меди // Вестник КазНИТУ. — 2018. — №. 2. — С. 503.

221 Hahn H., Averbach R. S. The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering //Journal of Applied Physics. — 1990. — Vol. 67, №. 2. — P.1113 – 1115.

222 Bouchoule A., Boufendi L. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon – silane RF discharge //Plasma Sources Science and Technology. — 1993. — Vol. 2, №. 3. — P.204.

223 Boufendi L. et al. Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon–silane capacitively coupled radio – frequency discharge //Applied physics letters. — 2001. — Vol. 79, №. 26. — P.4301 – 4303.

224 Nakysbekov Zh. T. et al. Synthesis of Copper Nanoparticles by Cathode Sputtering in Radio – frequency Plasma //Journal of Nano – & Electronic Physics. — 2018. — Vol. 10, №. 3. — P 1 – 4.

225 Накысбеков Ж.Т., Айтжанов М.Б., Тоганбаева А.К., Бегманов С.М., Мәді Д.Ө. Получение нанопорошков меди катодным распылением // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі». — Алматы, 2018. — С. 213.

226 Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Gabdullin M.T., Dosbolayev M.K., Batryshev D.G. Synthesis of nano – and microparticles from gaseous phase in the

RFCD plasma// Book of Abstracts of the 6th International Conference on Advanced Nanomaterials, (ANM). – Aveiro, 2015. — P.110.

227 Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Gabdullin M.T., Batryshev D.G., Silamiya M. Synthesis of nanoparticles and nanofilms in dusty plasma for obtaining of composite materials // Book of Abstracts of the 7th International Conference on the Physics of Dusty Plasmas (ICPDP). – New Delhi, 2014. — P.99.

228 Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Суюндыкова Г.С., Шаймуханова А.Т, Габдуллин М.Т. Влияния электронного пучка малой мощности на структуру нанопорошков меди // Вестник КазННТУ. — 2017. — №. 4. — С. 246 – 251.

229 Накысбеков Ж.Т. , Буранбаев М.Ж. , М.Б. Айтжанов, Суюндыкова Г.С. , Габдуллин М.Т. Особенности формирования электролитических порошков меди и влияние электронного облучения на их размеры // Сб. тр. IV Междун. научн. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов (Сарсембиновские чтения)». –Алматы, 2016. — P.167.

230 Fergus J. W. A review of electrolyte and electrode materials for high temperature electrochemical CO₂ and SO₂ gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. — 2008. — Vol. 134, №. 2. — P.1034 – 1041.

231 Hübert T. et al. Hydrogen sensors—a review //Sensors and Actuators B: Chemical. — 2011. — Vol. 157, №. 2. — P.329 – 352.

232 Kim Y. S. et al. CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin //Sensors and Actuators B: Chemical. — 2008. — Vol. 135, №. 1. — P.298 – 303.

233 Мищенко М.Т. Строение, механизм образования закиси меди и ее электрические свойства / М. Vol. Мищенко. — Львов: Изд – во Львов. политехн. ин – та, 1959. – 141 с.

234 Шматко В. А. и др. Влияние морфологии и структуры поверхности на газсорбирующие свойства нанокompозитных материалов SiO₂ CuO_x: исследования рентгеноспектральными методами //Физика твердого тела. — 2015. — Т. 57, №. 2. — С. 380 – 387.

235 Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Досеке У.А., Суюндыкова Г.С., Габдуллин М.Т. Фазовый переход в оксидах нанопорошка меди // Сб. тр. V Междун. науч. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов (Сарсембиновские чтения)». — Алматы, 2018. — С. 235.

236 Накысбеков Ж.Т., Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Габдуллин М.Т. Изменение параметра решетки нанопорошка меди под действием импульсного электронного пучка большой энергии // Сб. тез. IX ежег. конф. НОР. –М., 2018. — С. 29.

237 Nakysbekov Z. et al. The change in the lattice parameter of Cu nanopowders under the action of a pulsed electron beam //International Journal of Nanotechnology. — 2019. — Vol. 16. — №. 1 – 3. — С. 115 – 121.

238 Качанов Н. Н. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов): практическое руководство. — Гос. научно – техн. изд – во машиностроит. лит – ры, 1960.

239 Buranbaev M.Zh., Embergenova K.R., Nakysbekov Zh.T. The radiographik analysis of the copper nanopowder irradiated by fast electrons // Proceedings of the International scientific and practical conference «World Science». — Dubai, 2015. — P.62 – 69.

240 Аққазин М.Р., Накысбеков Ж.Т. Наноұнтақты мыс және темір металдарына электрондық сәулелендірудің әсерін зерттеу // Сб. тез. Междун. конф. студ. и молод. уч. «Фараби әлемі». — Алматы, 2017. — С. 271.