

ISSN 1563-034X  
Индекс 75877; 25877

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТИ

# ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

Физика сериясы

---

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

# ВЕСТНИК КазНУ

Серия физическая

---

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

# KazNU BULLETIN

Physics series

№3 (42)

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2012

УДК 539.12.04

М.Ж. Буранбаев, Б.А. Алиев, У.П. Козтаева, Г. Партизан\*,  
Ж. Накысбеков, Ж. Ентибеков

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: gulmira.partizan@gmail.com

## **Исследование структурных модификаций нанопорошков меди**

**Аннотация.** Методами электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгенофографии исследована структура наноразмерных порошков меди до и после облучения высокодозовыми электронами в интервале доз от 1 до 10 Мрад. Обнаружено наличие новых структурных фаз, отличающихся параметрами и типом решетки.

**Ключевые слова:** нанопорошки, электронная микроскопия, малоуглового рентгеновского рассеяния, рентгенофотография.

### **Введение**

Известно, что фундаментальные свойства различных материалов изменяются в нано-размерном состоянии. Бурное развитие нанотехнологий в последние два десятилетия, способствовало возрождению интереса исследователей к изучению особенностей свойств и исследованию влияния интенсивных внешних воздействий на структуру и свойства материалов в наноразмерном состоянии. Этот интерес обусловлен в первую очередь с возможностью использования нанопорошков в области создания новейших материалов и технологий, принципиально новых приборов и устройств.

Основные физические свойства металлических наночастиц существенно отличаются от свойств металлов в обычном массивном состоянии и в ряде случаев являются уникальными. В этих системах обнаружены интересные сочетания электрических, магнитных, тепловых, сверхпроводящих, механических и других свойств, не встречающиеся в массивных материалах [1].

В настоящее время для объяснения особенностей физических свойств металлических наночастиц используют так называемую модель «желе», в которой предполагается, что кластеры щелочных и редкоземельных металлов имеют оболочечную электронную структуру [2],[4], которая во многом напоминает оболочечную структуру атомных ядер. Наличие оболочечной

электронной структуры подтверждается экспериментальными исследованиями зависимости свойств металлических кластеров от количества атомов в кластере.

В данной работе представлены результаты исследования структуры наноразмерных порошков меди, полученных методом электрического взрыва проводников.

### **Экспериментальные данные**

С помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200i 3D были определены размеры частиц меди, которые имеют сферическую форму и разброс значений радиусов от 30 нм до 300 мкм (рис. 1). На дифрактометре Necus S3-Micro методом малоуглового рентгеновского рассеяния определено распределение частиц по размерам в исследуемых порошках. На рис. 2 приведены данные среднестатистического распределения частиц по размерам. Образование стабильных кластеров частиц, имеющих определенные размеры, обусловлено следующими факторами:

а) При прохождении в камере напряжения ~ 40 кВ на обрезке ~ 0,03м и диаметра проволоки ~3\*10<sup>-4</sup>м происходит срыв электронов проводимости и даже электронов внешних оболочек. Срыв электронов внешних оболочек приводит и кулоновскому взрыву [Ерохин] и образованию наночастиц, между атомами, которых возникают

кратные (ковалентные) связи подводимая энергия определяет размеры нанопорошков.

б) Взаимодействие делокализованных электронов с ядром наночастицы приводит и образованию суператомов [2,4], радиус которых меньше чем у обычных атомов, что приводит к

образованию новых фазы с меньшими параметрами элементарной ячейки.

с) Еще одним фактором является – структурный, который определяет устойчивую форму и размер кластера, т.е. обуславливает минимальный объем и максимальную плотность.

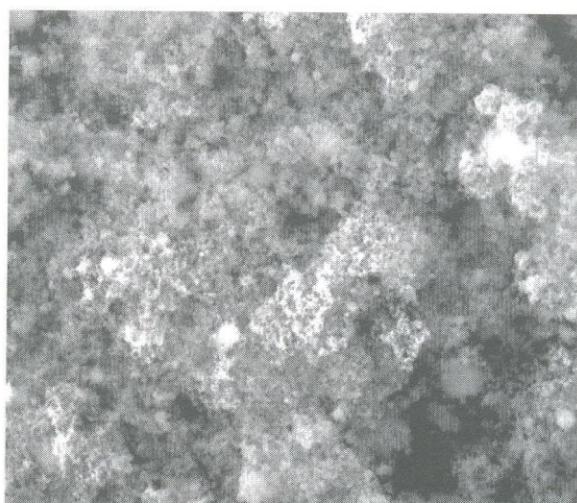


Рисунок 1 – Фотография наночастиц меди, полученная с помощью электронного микроскопа

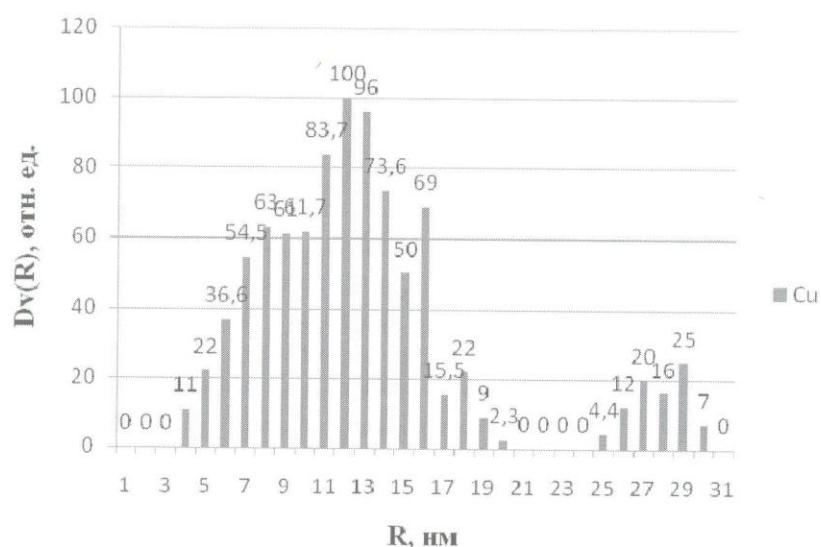


Рисунок 2 – Зависимость функции объемного распределения частиц по размерам

Рентгенографические исследования нанопорошков меди производились на дифрактометре ДРОН-2М с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения. На дифрактограмме монолита меди (рис. 3) четко видны пики, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (200) (220) и (311) ГЦК структуры меди, имеющих размер решет-

ки меньше, чем у нанопорошков. Кроме того, на этой рентгенограмме появляется невысокий пик под малым углом, который возможно, соответствует дефектам в структуре кристалла.

На рис. 4 приведены экспериментальные данные рентгеновской дифракции необлученных порошков меди, из которых видно, что на

пиках (111) и (200) появляются уступы, и появляется дополнительный сложный пик при малых углах. Расчеты показали, что пик, наблюдаемый под углом  $2\theta=35,07^\circ$ , соответствует отражению от плоскости (100). Известно, что пик от плоскости (100) можно наблюдать только при наличии фазы с примитивной кубической решеткой, которая не наблюдается в объемных кристаллах меди. Исследования проводились в атмосфере воздуха, а, следовательно, суператомы обладающие такими же свойствами как

атомы металлов покрываются оксидным слоем. Относительно невысокие пики, расположенные между пиками от плоскостей (200) и (220) соответствуют отражениям от оксидов меди  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Эти результаты свидетельствуют о том, что кристаллическая структура нанопорошков меди существенно отличается от структуры монолита. Расщепление пиков может быть обусловлено наличием кластеров с другими параметрами решетки или существованием нескольких кристаллических фаз.

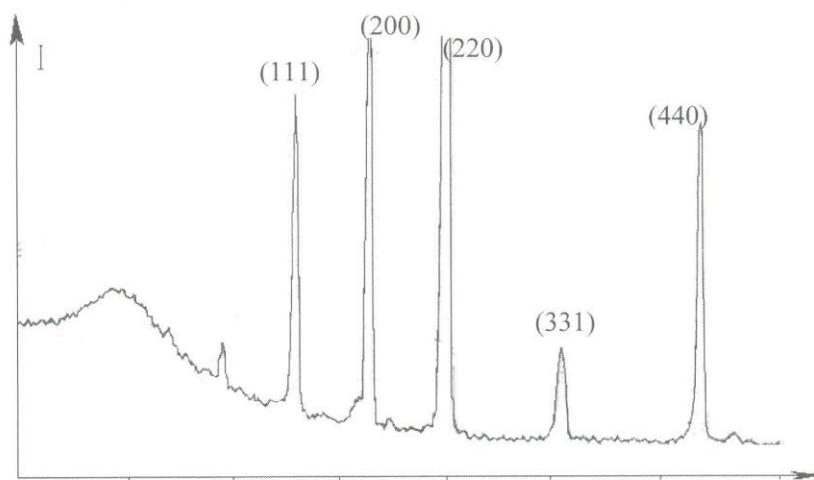


Рисунок 3 – Дифрактограмма монолита меди

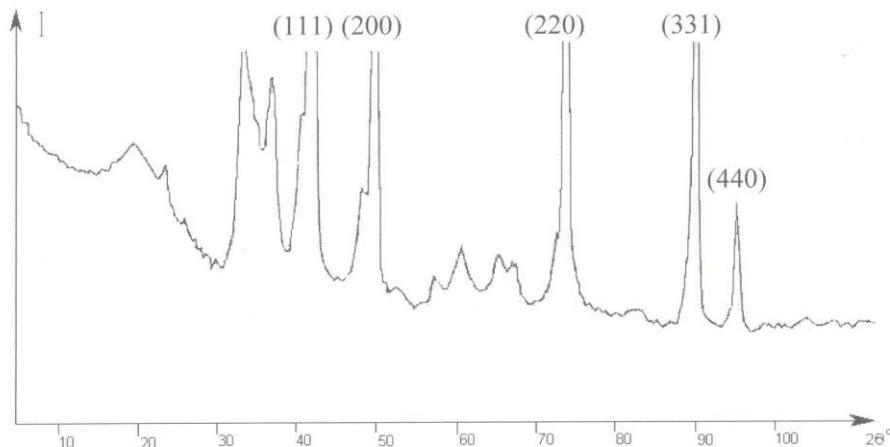


Рисунок 4 – Дифрактограмма необлученного нанопорошка меди

По мнению авторов [3] причина изменения структуры в малых частицах состоит в том, что в них поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной. Поэтому

для понижения полной энергии системы может оказаться выгодным произвести такую деформацию кристалла, при которой понижение поверхностной энергии скомпенсирует повышение

объемной. В простейшем случае такая деформация сводится к изменению постоянной решетки кристалла, очень часто наблюдалась экспериментально.

Для более детального изучения особенностей структуры исследуемые порошки были облучены различными дозами электронов с энергией 2 МэВ. Облучение нанопорошков производилось на ускорителе электронов ЭЛУ-4 в вакуумной камере. На рис. 5 приведена дифрактограмма порошка меди, облученного электронами до поглощенных доз 1 Мрад, из которого видно, что пики (111) и (200) становятся более узкими, а их расщепление становится более отчетливым. Рас-

щепление пиков, характерных для ГЦК структуры меди, свидетельствует о появлении двух новой фазы обусловленных различными радиусами атомов, которые в свою очередь зависят от количества делокализованных электронов. Отражения от плоскости (100) возможны только при наличии кластеров, имеющих примитивную кубическую решетку. Для определения параметров различных фаз были рассчитаны радиусы атомов в кластерах, которые приведены в таблице 1. Разница в величинах атомных радиусов, вероятно, обусловлена тем, что разные кластеры образованы атомами, в которых делокализовано разное число валентных электронов.

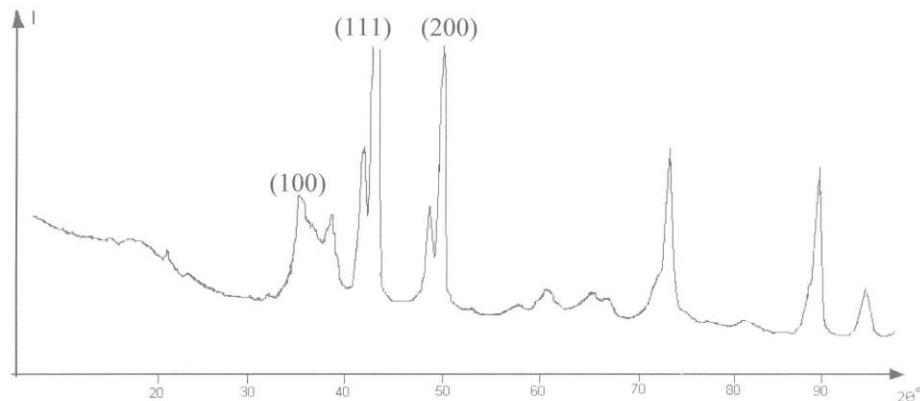


Рисунок 5 – Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 1Мрд

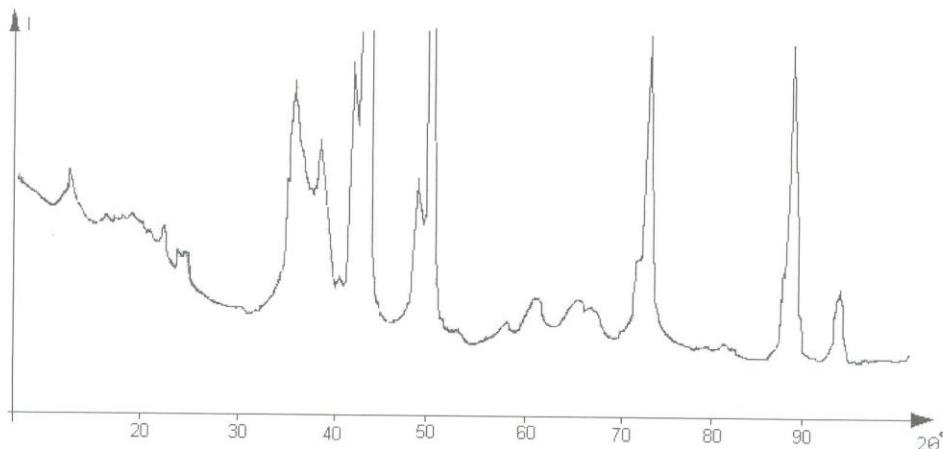
Таблица 1 – Экспериментальные параметры наночастиц Cu, облученных до дозы 1 Мрад

Тип решетки	$P$	$F_1$	$F_2$
Радиус кластера, нм	8	12	16
Радиус атома, Å	1,2743	1,3152	1,2859
Параметр решетки, Å	2,5486	3,7218	3,6371
Остаточные электронные оболочки атомов	$3d^8$	$3d^{10}$	$3d^9$

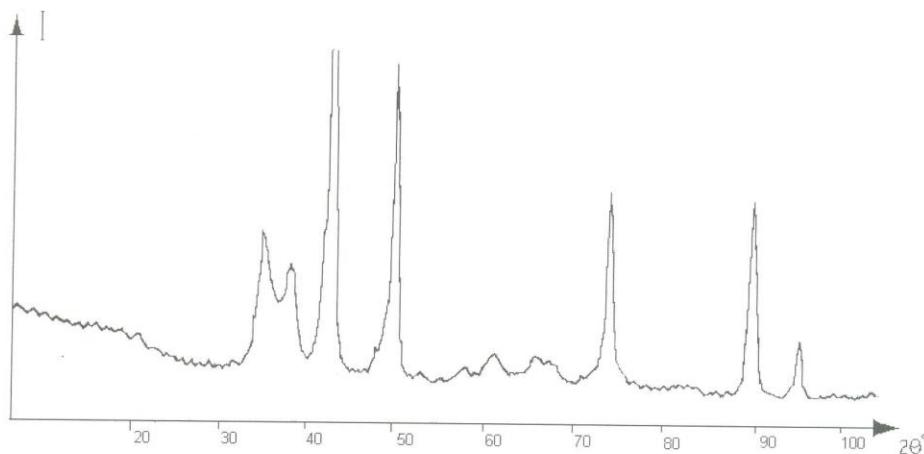
Четкое расщепление пиков свидетельствует о том, что влияние электронного облучения приводит к изменению электронной структуры атомов и количественному перераспределению кластеров с разной структурой. При этом увеличивается число кластеров со строго определенным числом атомов, соответствующих магическим числам. При облучении до

дозы 5 Мрад (рис. 6) происходит увеличение пика от плоскости (100), это свидетельствует о том, что под действием электронного облучения в частицах порошка увеличивается число кластеров с координационным числом 6 или примитивной кубической решеткой. На рис. 7 приведена дифрактограмма медного порошка, облученного до дозы 10 Мрад, из которого вид-

но, что расщепление пиков от плоскостей (111) и (200) исчезает, а пик от (100) уменьшается. Такое интенсивное воздействие ионизирующего излучения приводит к радиационному дроблению наночастиц, что приводит, во-первых, наночастицы оптимальным размерам (магическим числом), во-вторых, к агломерации наночастиц.



**Рисунок 6 – Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 5 Мрд**



**Рисунок 7 – Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 10 Мрад**

#### Вывод

Таким образом, установлено, что размеры нанопорошков существенным образом зависят от электронной структуры атомов, а, следовательно, могут существовать несколько различных структурных фаз. Обнаружено наличие трех кристаллических фаз. При этом обнаружена новая фаза меди с примитивной кубической решеткой, которая не характерна для объемных кристаллов меди.

Выявлено, что при малых дозах облучения превалируют процессы упорядочивания имеющихся кристаллических фаз за счет увеличения кластеров с устойчивой электронной структурой атомов. При увеличении дозы облучения происходит радиационное дробление наночастиц за счет кулоновского взрыва [5, 6], до магических чисел, как наиболее устойчивых образований, и одновременно агломерация наночастиц.

## Литература

- 1 Morokhov I.D., Petinov V.I., Trusov L.I., Petrunkin V.F. Structure and properties of small metal particles. // UFN. – 1981. – Vol. 133, № 4. – P. 653.
- 2 Ivanov V.K. Electronic properties of metal clusters // Soros Educational Journal. – 1999. – N 8. – P. 97-102.
- 3 Nagaev E.L. Small metal particles // UFN. – 1992. – Vшд.162, № 9. – P. 49.
- 4 Poole Jr.,Charles P. Introduction to Nanotechnology / Poole Jr.,Charles P., Ow-ens,

Frank J. – Hoboken,N.J.: John Wiley & Sons,Inc., 2003.

5 Erokhin K.M., Kalashnikov N.P., Nesterikhin Yu.E. and Ol'chak A.S. Coulomb explosion of alkali and transition metals under the condition of partial removal of conduction electrons // Doklady Physics. – Vol. 56, N 2. – P. 67- 72

6 Erokhin K.M., Kalashnikov N.P., Nesterikhin Yu.E. and Olchak A.S. The binding energy and cell size for univalent metals in the charged-ball model // Doklady Physics. – Vol. 55, N 6. – P. 253-256.

М.Ж. Буранбаев, Б.А. Алиев, У.П. Козтаева, Г. Партизан, Ж. Накысбеков, Ж. Ентибеков

### **Мыс наноұнтақтарының құрылымдық модификациясын зерттеу**

Электрондық микроскопия, азбұрышты рентгендік шашырау, рентгенография әдістерімен мыс наноұнтақтарының сәулеленуге дейінгі және 1Мрад-нан 10 Мрад-ға дейін доза интервалында жоғарғы электрондық сәулеленуден кейінгі құрылымдық модификациясы зерттелген. Тор түрімен және тор параметрлерімен өзгешелігі бар жаңа фазалық бар екені табылды.

**Түйін сөздер:** наноұнтақтар, электрондық микроскопия, азбұрыштық рентгендік шашырау, рентгенография.

M.Zh. Buranbaev, B.A. Aliev, U.P. Koztaeva, G. Partizan, Zh. Nakysbekov, Zh. Entibekov

### **Investigation of structural modification of copper nanopowders**

The structure of nano-sized copper powders, before and after irradiation with high-energy electrons in the dose range 1-10 Mrad, has been studied using the methods of electron microscopy, small-angle X-ray scattering and X-ray photography. New structural phases with different lattice types and parameters have been detected.

**Keywords:** nanopowders, electron microscopy, small-angle X-ray scattering, X-ray.

## СОДЕРЖАНИЕ

Памяти академика НАН РК, доктора физико-математических наук, профессора Шамши Шариповича Сарсембина.....	3
<i>З.А. Мансуров</i>	
Современные разработки в области синтеза наноматериалов в режиме горения .....	5
<i>Н.Ж. Такибаев, Кийоши Като, М. Такибаева, А. Сарсембаева, В. Курмангалиева, Д. Насирова</i>	
Изучение равновесных состояний в оболочках нейтронных звезд.....	16
<i>А.М. Ильин, Н.Р. Гусейнов, И.А. Цыганов, Р.Р. Немкаева, С.Б. Асанова, М.А. Асубаева, Э.Р. Мамлеев</i>	
Получение, функционализация и комплексное исследование графена и родственных структур .....	26
<i>Буранбаев М.Ж., Алиев Б.А., Козтаева У.П., Партизан Г., Накысбеков Ж., Ентибеков Ж.</i>	
Исследование структурных модификаций нанопорошков меди .....	31
<i>М.А. Омаров, О.Ю. Приходько, В.В. Клименов, Т. Айтмукан, Б.Е. Алтысбаева, И.С. Невмержицкий</i>	
Получение тонких пленок SiC методом PECVD .....	37
<i>Б.Е. Алтысбаева, Р.К. Рахметуллаева, А.К. Ищенова, Ж.И. Бексултанов, Г.А. Мун</i>	
Синтез и характеристикаnanoструктурированных гидрогелевых повязок биомедицинского назначения .....	42
<i>К.К. Диханбаев, О.Т. Акимханов, Ш.Б. Байганатова, В.Э. Никулин, Т.И. Таурбаев</i>	
Морфологические и структурные исследования нанопористого алюминия .....	46
<i>Г.К. Мусабек, Т.И. Таурбаев, Б.З. Мансуров, Б.М. Кабланбеков, Ш.Б. Байганатова, С.Б. Мукаев, К.К. Лепесов</i>	
Развитие фотоэнергетики и перспективность ее применения в Казахстане.....	50
<i>Д.М. Сергеев, К.Ш. Шункеев</i>	
О преобразовании псевдокоррелированных пар электронов в куперовские пары в интерфейсе «сверхпроводник – флуктуационный сверхпроводник» .....	55
<i>Е.С. Мухаметкаримов, Ж.А. Кудышев, А.Е. Давлетов, И.Р. Габитов, А.И. Маймистов</i>	
Генерация второй гармоники в метаматериалах с потерями .....	59
<i>E.K. Baigaziyeva, K. Schuette, G.S. Tatykhanova, C. Janiak, S.E. Kudaibergenov</i>	
Preparation, characterization and catalytic activity of gold nanoparticles stabilized by poly (n-vinylpyrrolidone) and poly (N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride).....	63
<i>Ш.Р. Адилов, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков, Е.И. Теруков</i>	
О механизме формирования поликристаллического гетероперехода n-ZnO/p-CuO .....	68
<i>В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая</i>	
Поверхностное натяжение металлов и некоторых их соединений .....	71
<i>О.С. Халенов, В.А. Колесников, С.С. Касымов, Б.Я. Жайсағов, В.М. Юров</i>	
Композитные твердые электролиты на основе сульфата калия и их применение.....	76
<i>В.М. Юров, Е.Н. Вертягина, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая</i>	
Наноструктурные многофазные покрытия и их свойства .....	81
<i>А.В. Паничин, Р.К. Аубакирова, И.М. Алтысбай, В.Р. Жумаканова</i>	
Структурно-фазовые превращения при контактном плавлении пары алюминий-никель .....	86