

## ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ

Б.А. Алиев

НИИЭТФ, КазНУ им аль-Фараби, г. Алматы

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния исследованы состав и структурные характеристики наноразмерных металлических порошков меди до и после облучения высокоэнергетическими электронами в интервале доз от 1 до 10 Мрад. Из рентгенографических исследований нанопорошков определено наличие новых фаз, с измененными структурными параметрами. Установлено, что влияние ионизирующего воздействия приводит к различным структурным перестройкам в исследуемом материале.

Изучение структурных характеристик металлических наночастиц, а также их изменение под действием интенсивных внешних воздействий является актуальной задачей как фундаментальных, так и прикладных исследований. В последние годы рост интереса к исследованию структуры и свойств различных наночастиц связан с возможностью их использования для создания новых материалов, приборов нанoeлектроники, твердотельных катализаторов и в других областях нанотехнологий. 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].

Целью данной работы является исследование влияния электронного облучения на структуру и свойства наноразмерных металлических порошков меди, полученных методом электрического взрыва проводников. Облучение нанопорошков меди производилось на ускорителе электронов ЭЛУ-4 с энергией электронов 2 МэВ в вакуумной камере.

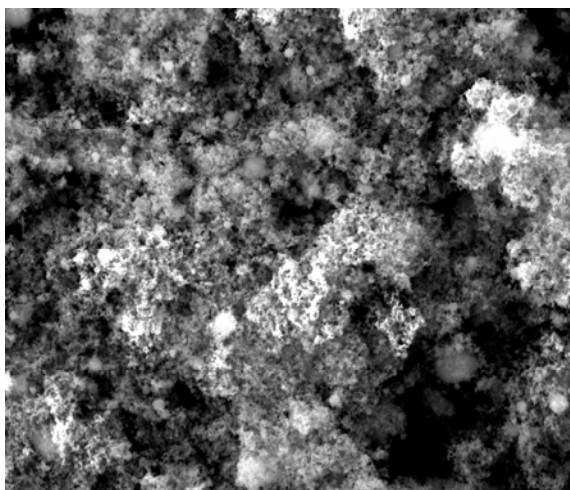


Рис. 1. Фотографии наночастиц меди

С помощью сканирующего электронного микроскопа Qanta 3D были получены фотографии частиц порошков меди (рис. 1), а также определены размеры частиц, которые имеют разброс значений радиусов от 30 нм до 300 мкм. Кроме того, с помощью дифрактометра Hecus S3-Micro методом малоуглового рентгеновского рассеяния определено распределение частиц по размерам для медных порошков. Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния проводилось с использованием линии излучения с использованием никелевого фильтра. На рис. 2 приведена функция объемного распределения частиц

по размерам порошка меди, из которого видно, что радиус инерции составляет 12 нм.

Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-XX с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. На рис. 3 приведена дифрактограмма необлученного порошка меди. На аналогичной дифрактограмме массивного кристалла меди (рис.4) наблюдаются пики, характерные для кристаллической ГЦК структуры. Из сравнения дифрактограмм медного порошка и монолита меди отчетливо видно расщепление пиков, которое свидетельствует о появлении в составе порошка частиц с измененной структурой.

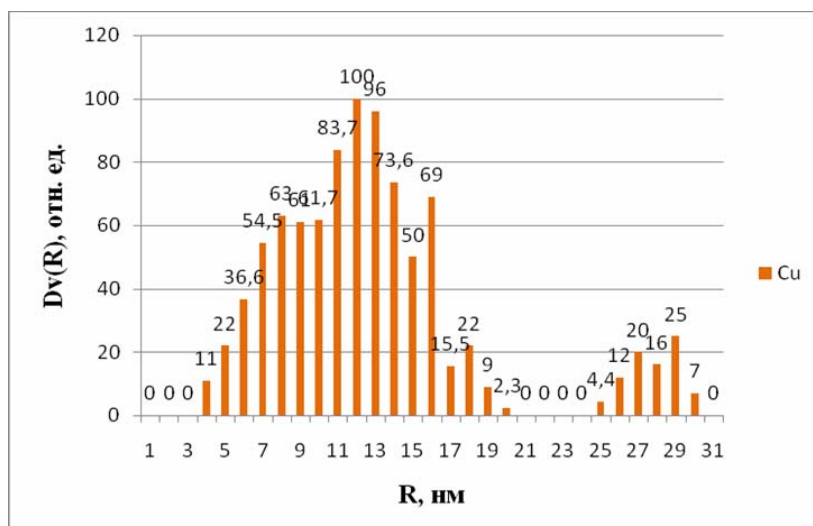


Рис. 2. Гранулометрический состав порошка

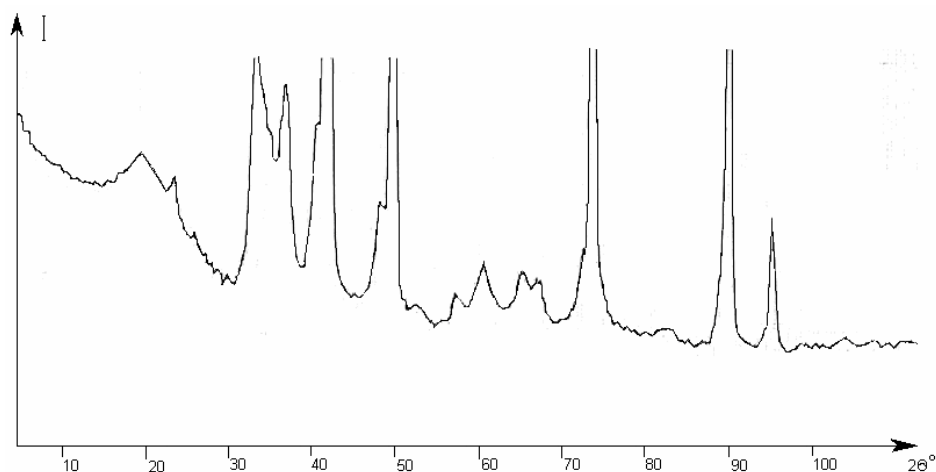


Рис. 3. Дифрактограмма необлученного нанопорошка меди

Известно, что структура частиц, имеющих размеры нанометрового диапазона (~100 нм) может значительно отличаться от структуры соответствующих массивных материалов. Эти отличия обусловлены нормальной и тангенциальной релаксацией наночастиц и касаются в первую очередь параметров решетки и типа симметрии. Атом в поверхностном слое имеет меньше, чем в объеме, соседей, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс, и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний по сравнению с их значениями в макрокристаллах (нормальная релаксация), а также к сдвиговым деформациям, изменению мотива упорядочения атомов в поверхностных гранях, сглаживанию вершин и ребер за счет малых угловых деформаций межатомных связей (тангенциальная релаксация) [1].

По мнению авторов [2] 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 наблюдаемой экспериментально. На первый взгляд, должно казаться, что частица обязательно должна быть сжата по сравнению с массивным образцом, так как при неизменном поверхностном натяжении  $\alpha(n)$  поверхностная энергия падает при сжатии.  $\alpha(n)$  – поверхностное натяжение, зависящее от

индексов кристаллической грани или, что то же самое от направления единичного вектора  $\mathbf{n}$ , нормального к поверхности. Оказывается, однако, что на самом деле  $\alpha(\mathbf{n})$  зависит от деформации частицы, и поэтому нельзя однозначно утверждать, что частица обязательно сжимается.

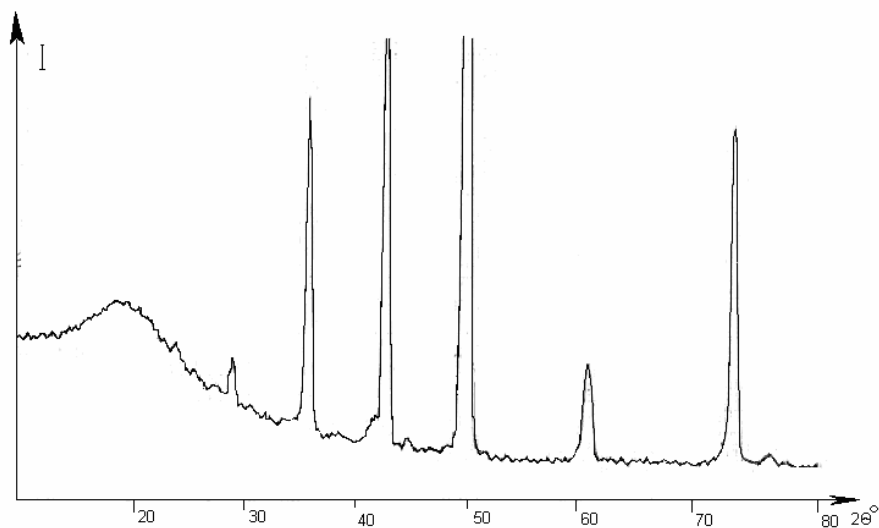


Рис. 4. Дифрактограмма монолита меди

Дальнейшее расщепление пиков на дифрактограммах наблюдается при облучении медного порошка высокоэнергетическими электронами до поглощенных доз 1 и 5 Мрд (рис. 5, 6). Из рисунка 5 видно, что в нанопорошках меди, облученных до дозы 1 Мрд появляется пик от плоскости 110, который характерен для примитивной кубической решетки. В работе [2] было отмечено, что тенденция к понижению поверхностной энергии малой частицы может быть реализована и изменением ее кристаллической структуры по сравнению с массивными образцами. Естественно, такое изменение должно вести к увеличению объемной энергии частицы. Но оно может быть скомпенсировано выигрышем в поверхностной энергии, если поверхностное натяжение в измененной структуре меньше, чем в структуре массивных образцов.

Впервые изменение структуры наблюдалось на малых частицах хрома в [3-209]: у них оказалась новая кубическая структура вместо обычной о.ц.к. В [4-210] было установлено, что частицы Nb, Mo, W и Ta размеров 5—10 нм имеют г.ц.к. или гексагональную структуру вместо нормальной о.ц.к., а в дальнейшем были найдены многочисленные примеры других материалов, обнаруживающих размерно-зависящее структурное превращение: Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er [5-7 - 226-228], Be, Bi [8-211].

Специально следует отметить, что некоторые частицы вообще теряют кристаллическую структуру и становятся аморфными: по-видимому, аморфизация тоже понижает поверхностную энергию. Это наблюдалось на малых частицах Cd, Se [8] и Fe, Cr [9-212].

В некоторых случаях наблюдается растяжение частиц вместо их сжатия [10-13 - 60—63, 14-107].

При облучении до дозы 5 Мрд происходит увеличение пика от плоскости 110, что на наш взгляд свидетельствует о том, что под действием электронного облучения в частицах порошка возникают дополнительные деформации, которые приводят к дальнейшей перестройке структуры материала и увеличению количества фазы с простой кубической решеткой.

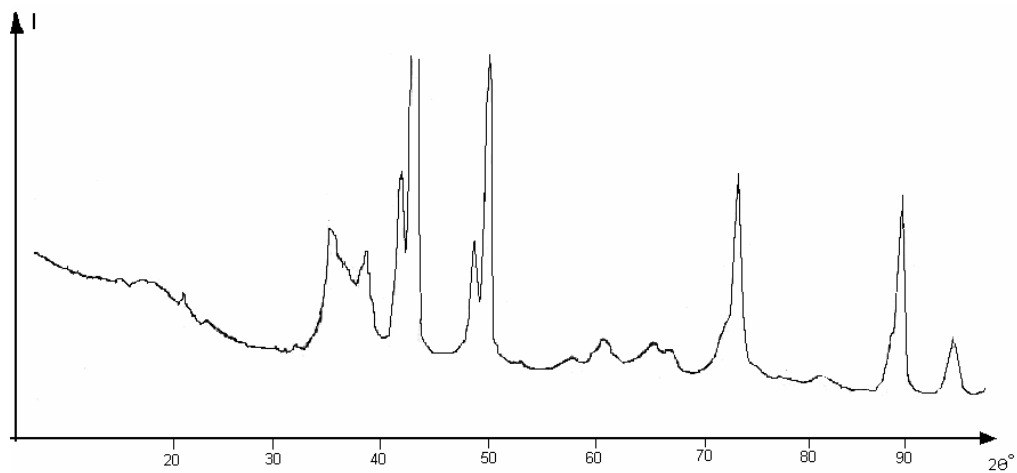


Рис. 5. Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 1Мрд

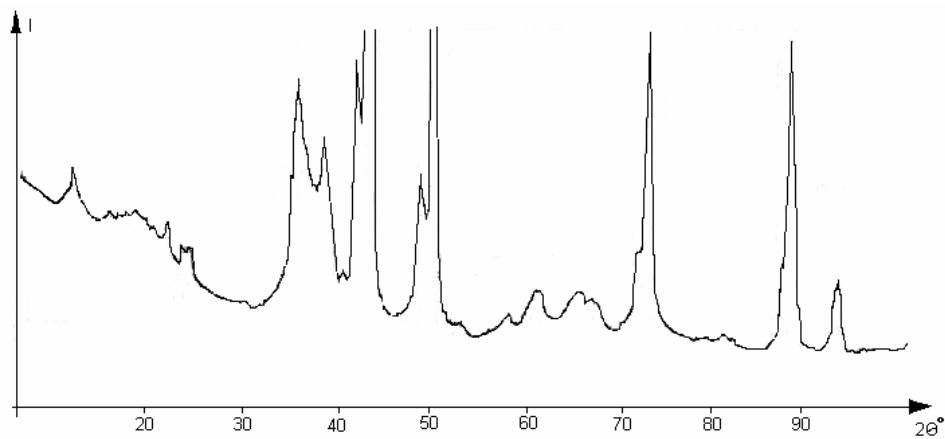


Рис. 6. Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 5 Мрд

С увеличением дозы облучения до 10 Мрд (рис.7) пик уменьшается, это вероятно связано с тем, что интенсивное внешнее воздействие приводит к агломерации частиц, при этом происходит отжиг дефектов и более крупные частицы приобретает структуру, свойственную массивному материалу.

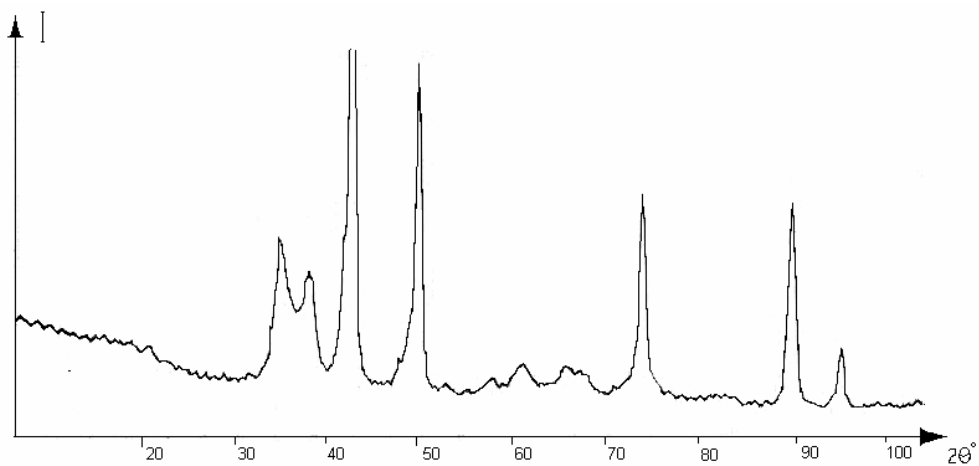


Рис. 7. Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 10 Мрд

В таблице 1 приведены рассчитанные величины параметров решетки, радиусов атомов, объемов элементарной ячейки, коэффициентов упаковки и плотности для наночастиц, имеющих примитивную (Р) и гранецентрированную (F) кубические решетки. Для сравнения можно привести табличное значение параметра решетки для монолита меди 3,615 Å. Экспериментально определенный параметр решетки в наночастицах меди, имеющих ГЦК-структуру, оказался меньше, чем этот параметр для монолита меди.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические параметры для необлученного порошка Cu

	$a_{\text{эк}}, \text{Å}$	$a_{\text{т}}, \text{Å}$	$R_{\text{экс}}, \text{Å}$	$R_{\text{т}}, \text{Å}$	$V_{\text{экс}}$	$V_{\text{т}}$	$K_{\text{у.экс}}$	$K_{\text{т}}$	$\rho_{\text{э}} \times 10^3, \text{кг/м}^3$	$\rho_{\text{т}} \times 10^3, \text{кг/м}^3$
P	2.5486	2.556	1.2743	1.2780	16.5541	16.6987	0.5233	$\pi/6$	6.3676	6.3125
F	3.6101	3.6147	1.2763	1.2780	47.0498	47.2299	0.7401	0.7401	8.9616	8.9274
P:100, 110, 111, 200, 211										
F:111, 200, 220, 311, 222										

В обзоре [2] было отмечено, что малые частицы стремятся к созданию более плотных упаковок, должна быть минимальна для плотноупакованных структур, так как это приводит к уменьшению поверхностной энергии. При этом следует отметить, что обычно эксперимент дает лишь среднюю постоянную решетки кристаллической частицы. Так в работах [15, 16 - 68, 69] сравнение по этому параметру, во многих случаях показывает сжатие решетки.

Таким образом, установлено, что структура наночастиц может существенным образом отличаться от структуры массивного материала, причем в ней могут сосуществовать различные структурные фазы, обусловленные размерными эффектами. Показано, что облучение нанопорошков меди различными дозами высокоэнергетических электронов приводит к различным структурным перестройкам в исследуемом материале. Так, при малых дозах облучения превалирует процесс изменения структуры материала с образованием новой фазы, не наблюдающейся в массивных образцах меди. При увеличении дозы облучения начинает преобладать процесс агломерации наночастиц, приводящий к релаксации структуры, типичной для массивных образцов.

### Литература

1. Морохов И.Д., Петинов В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. // УФН, 1981. - Т. 133, - № 4. С. 653.
2. Нагаев Э.Л. // УФН. 1992. Т. 162, № 9. С. 49.
3. Kimoto K, Nishida J. // J. Phys. Soc. Japan. 1967, V. 22. P. 744.
4. Гладких Н.Т., Хоткевич В.Н. // Укр. физ. ж. 1971. Т. 16. С. 1429.
5. Гладких Н.Т., Хоткевич В.Н. Диспергированные металлические пленки. — Киев: ИФ АН УССР, 1976.
6. Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петров А.Е. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 1394.
7. Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петинов В.И. и др. // ФНТ. 1975. Т. 1. С. 1407.
8. Hori A. // Chem and Eng. Rev. 1975. V. 7. P. 23.
9. Fujime S. // Japan. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. P. 1029.
10. Cimino A., Porba P., Valigi M. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 409, No. 1. P. 152.
11. Vook R., Omoon M. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39, No. 10. P. 2471.
12. Moroz E., Bogdanov S., Ushakov V. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1978. V.9. N.1. P.109.
13. Гамарник М.Я. // ДАН УССР. 1982. № 4. С. 4.
14. Гамарник М.Я. // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 1399.
15. Гамарник М.Я., Сидорин Ю.Ю. // Поверхность. 1990, № 4. С. 124.
16. Гамарник М.Я. // Phys. Stat. sol. b. 1989. V. 156. P. 11.

## **ИОНДАУШЫ СӘУЛЕЛЕНУДІҢ НАНОӨЛШЕМДІ МЫС ҰНТАҚТАРЫНЫҢ ҚАСИЕТІ МЕН ҚҰРЫЛЫМЫНА ӘСЕРІ**

**Б.А. Әлиев**

Сканерлеуші электронды микроскопия, рентгендік дифрактометрия және кіші бұрышты рентгендік шашырау әдістерімен 1 ден 10 Мрад интервал дозасында жоғары энергетикалық электрондармен сәулелендіргенге дейінгі және сәулеленуден кейінгі наноөлшемді мыстың металл ұнтақтарының құрамы мен құрылымының сипаттамасы зерттелді. Рентгенографты зерттеулерден наноұнтақтарда құрылымдық параметрлері өзгерген, жаңа фазалардың бар екендігі анықталды. Ионданудың әсерінен зерттелетін материалда әр түрлі құрылымдық қайта құрулар байқалатындығы анықталды.

## **INFLUENCE OF THE IONISING RADIATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANODIMENSION POWDERS OF COPPER**

**B.A. Aliev**

Methods of scanning electronic microscopy, x-ray diffractometry and small-angle x-ray dispersion are researched structure and structural characteristics of nanodimensional metal powders of copper before and after an irradiation high-energy electrons in an interval of dozes from 1 up to 10 MRad. From radiographic researches nano powders presence of new phases, with the changed structural parameters is certain. It is established that influence of ionizing influence leads to various structural reorganizations in a researched material.