

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 рентгенографии исследована структура наноразмерных порошков меди до и после облучения высокоэнергетическими 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, рентгенография.

Введение

Известно, что фундаментальные свойства различных материалов изменяются в нано-размерном состоянии. Бурное развитие нанотехнологий в последние два десятилетия, способствовало возрастанию 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 Несус 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 $\sim 0,03$ м и диаметра проволоки $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ м происходит срыв электронов проводимости и даже электронов внешних оболочек. Срыв электронов внешних оболочек приводит к 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.

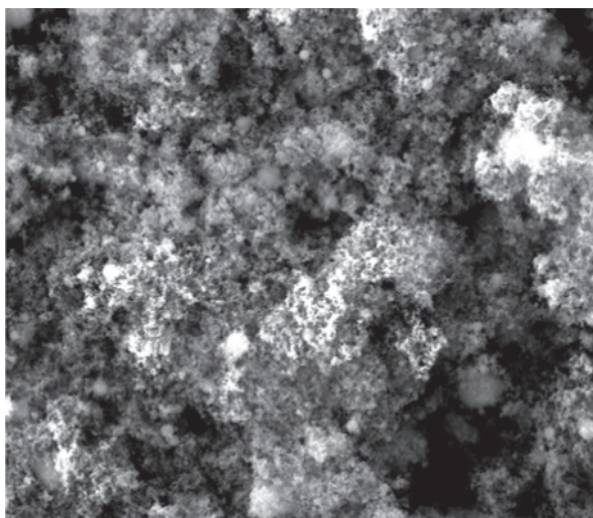


Рисунок 1 – Фотография наночастиц меди, полученная с помощью электронного микроскопа

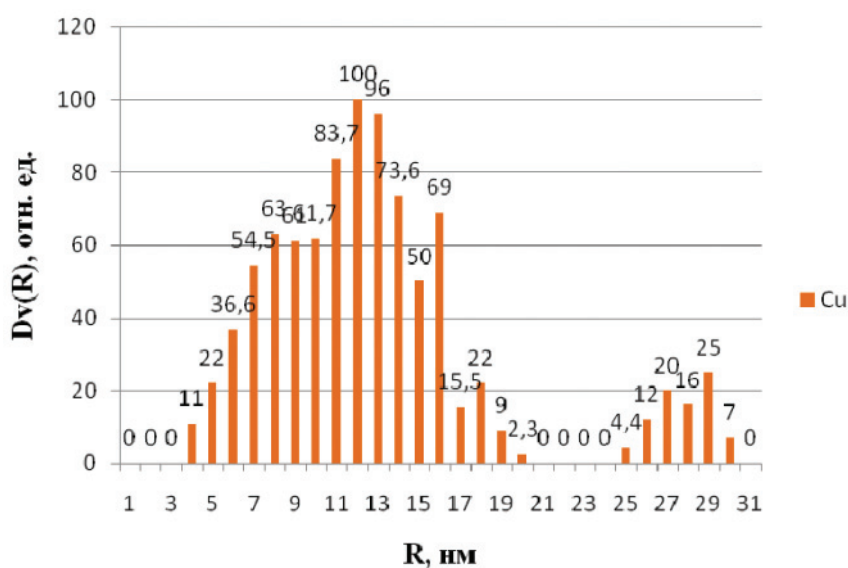


Рисунок 2 – Зависимость функции объемного распределения частиц по размерам

Рентгенографические исследования нанопорошков меди производились на дифрактометре ДРОН-2М с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. На дифрактограмме монолита меди (рис. 3) отчетливо 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 CuO , Cu_2O . 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.

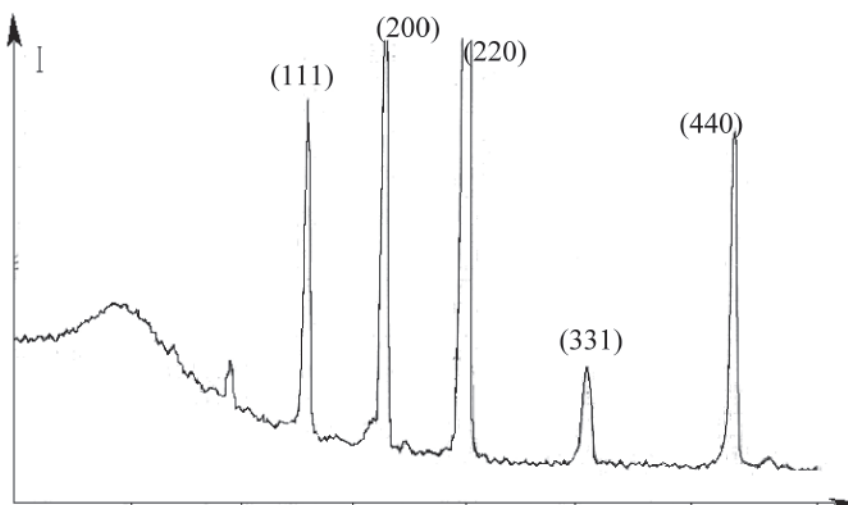


Рисунок 3 – Дифрактограмма монолита меди

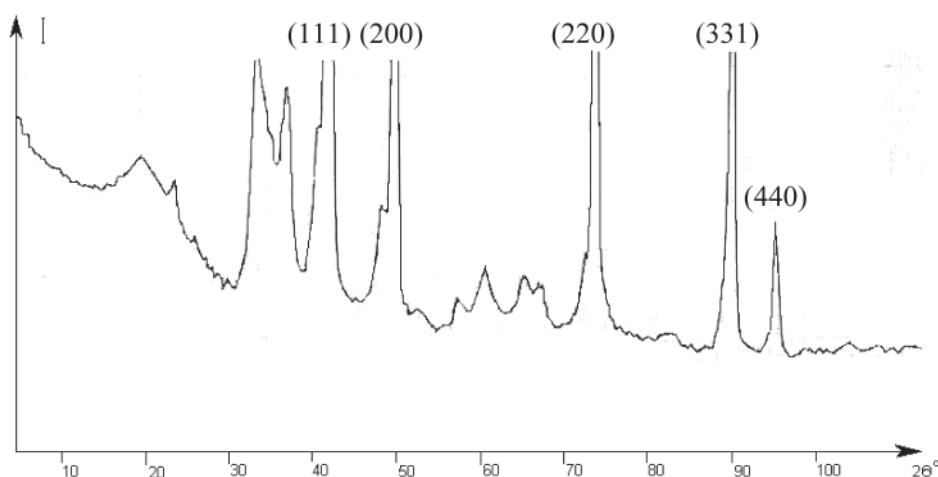


Рисунок 4 – Дифрактограмма необлученного нанопорошка меди

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 компенсирует повышение

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

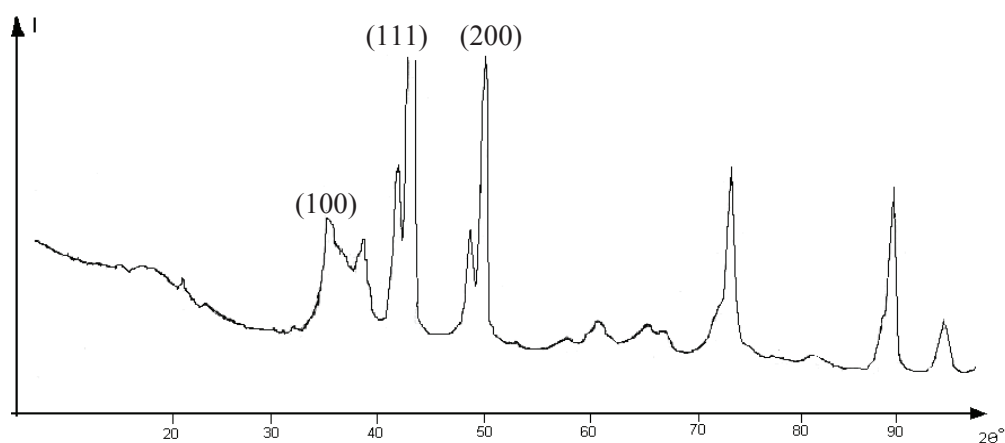


Рисунок 5 – Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 1 Мрад

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 дроб-

лению наночастиц, что приводит, во-первых, наночастицы оптимальным размерам (магическим числом), во-вторых, к агломерации наночастиц.

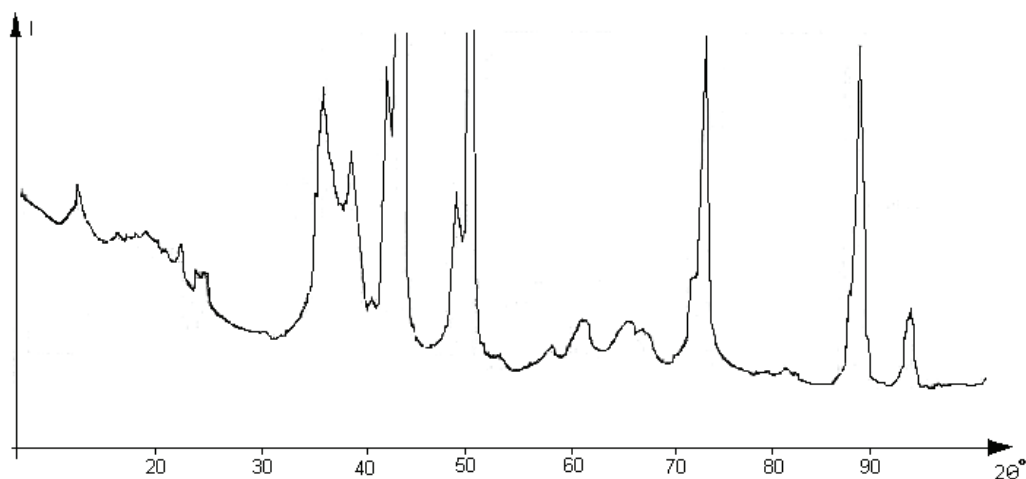


Рисунок 6 – Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 5 Мрад

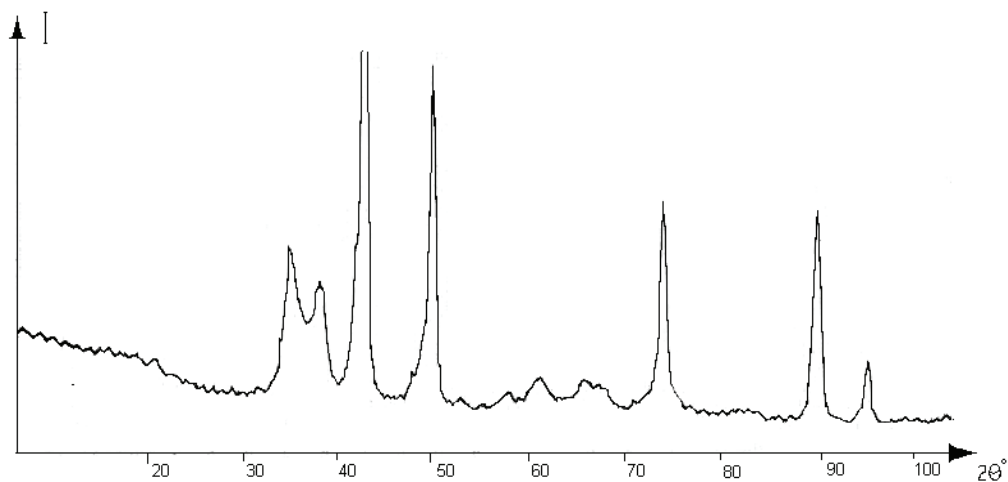


Рисунок 7 – Дифрактограмма нанопорошка меди, облученного до поглощенной дозы 10 Мрад

Вывод

Таким образом, установлено, что размеры нанопорошков существенным образом зависят от электронной структуры атомов, а, следовательно, могут сосуществовать 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 преобладают 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., Petrunin 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. – Vщд.162, № 9. – P. 49.
- 4 Poole Jr., Charles P. Introduction to Nanotechnology / Poole Jr., Charles P., Owens,

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 фазаның 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.