

## **АННОТАЦИЯ**

диссертации на соискание степени доктора философии PhD по специальности «6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов» Накысбекова Жасулана на тему: **«Синтез наночастиц меди различными методами и радиационная модификация их структуры»**

### **Общая характеристика работы**

В диссертационной работе представлены результаты по технологии получения ультрадисперсных частиц (УДЧ) меди методами катодного распыления в плазме высокочастотного емкостного разряда и электролиза, исследовано влияния электронного облучения на размеры и структуру синтезированных УДЧ. Для этой цели были разработаны 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. 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.

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. Хотя влияние электронного облучения на твердое тело было предметом интенсивного изучения в течение длительного времени, систематические исследования УД частиц встречается редко.

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 разряда и метод электролиза. В настоящее время установлено, что изменения технологических параметров получения УДЧ меди методами катодного распыления и электролиза можно получать УДЧ с широким спектром физико-химических свойств, с другой стороны, структурно-фазовые превращения при электронном облучении УДЧ меди практически не изучены.

### **Цель работы**

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

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

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

**Предметом исследования** являются синтезированные и облученные электронами УДЧ меди.

### **Методы исследования**

Для синтеза УДЧ меди применялись метод катодного распыления в плазме высокочастотного емкостного 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  $1 - 1,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/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/см<sup>2</sup> происходит химическая реакция при котором окись меди (CuO) → закись меди (Cu<sub>2</sub>O) при дозе 0,8 МГр и закись меди (Cu<sub>2</sub>O) → 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/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup> 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 полученный 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  $1 - 1,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/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/см<sup>2</sup> наблюдаются химические реакции: окись меди (CuO) переходит в закись меди (Cu<sub>2</sub>O), 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/см<sup>2</sup>. При дозе 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/см<sup>2</sup> 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. Синтез ультрадисперсных частиц меди и их облучение электронами, исследование и анализ структурных изменений полностью было проведено автором.

**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 наночастиц 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 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.