

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НАН КР**

**На правах рукописи**

УДК: 544.27(575.2)

**МАМЕТОВА АЛТЫНАЙ СУЛЕЙМАНОВНА**

**НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ В ЖИДКОСТИ**

02.00.01 – «Неорганическая химия»

**Диссертация**

на соискание ученой степени доктора химических наук

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор

Сулайманкулова Саадат Касымбаевна

**Бишкек – 2015**

## Список основных сокращений обозначений

- ИПЖ – импульсная плазма, создаваемая в жидкостях
- ЭНС – энергонасыщенные среды
- КР – спектры – спектры комбинационного рассеяния (Раман-спектры)
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- УФ-спектры – ультрафиолетовые спектры
- X-ray – рентгенофазовый анализ
- МУР- малоугловое рентгеновское рассеяние
- ЭД – энергодисперсионный анализ
- ВЭЖХ – высокэффективная жидкостная хроматография
- КМВ – конфигурационная модель вещества
- СРyBr – цетилпиридинийбромид
- МНТ – многостенные нанотрубки
- УНТ – углеродные нанотрубки
- ГАП – гидроксиапатит кальция
- ГЦК – гранцентрированная кубическая
- ГПУ – гексагональная плотноупакованная

## О Г Л А В Л Е Н И Е

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Что такое наноструктуры?</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Самоорганизация нанопорядоченных структур</b>	<b>25</b>
<b>1.3. Кластерная модель жидких металлов</b>	<b>37</b>
<b>ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	<b>42</b>
<b>ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.</b>	
<b>НАНОСТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ</b>	<b>49</b>
<b>3.1. Наночастицы на основе меди, серебра и золота</b>	<b>49</b>
<i>Наночастицы меди в графеновой оболочке.</i>	<b>53</b>
<i>Наночастицы серебра</i>	<b>54</b>
<i>Наночастицы золота</i>	<b>56</b>
<i>Наночастицы меди и серебра в медицине</i>	<b>58</b>
<i>Фузиформные наночастицы золота</i>	<b>62</b>
<b>3.2. Наночастицы индия</b>	<b>67</b>
<b>3.3. Наноструктуры углерода, кремния, олова и свинца</b>	<b>74</b>
<b>3.3.1. Наноструктуры углерода</b>	<b>74</b>
<i>Наноструктурирование графита в стироле</i>	<b>77</b>
<i>Диспергирование графита в толуоле</i>	<b>81</b>
<i>Выделение фуллерена C<sub>60</sub> из толуольного экстракта</i>	<b>87</b>
<i>Углеродные нанотрубки из импульсной плазмы, создаваемой в толуоле</i>	<b>89</b>
<i>Диспергирование графита в дистиллированной воде</i>	<b>97</b>
<i>Наноалмазы из ИПЖ</i>	<b>102</b>
<i>Графеновые наноленты из ИПЖ</i>	<b>107</b>
<b>3.3.2. Наноструктуры кремния</b>	<b>110</b>
<b>3.3.3. Наночастицы олова и свинца</b>	<b>119</b>

<i>Наночастицы свинца</i>	119
<i>Наночастицы олова</i>	122
<b>3.4. Наноструктуры висмута и сурьмы из импульсной плазмы в жидкостях</b>	124
<i>Продукт диспергирования висмута в бензоле и толуоле</i>	124
<i>Наноструктурирование сурьмы в бензоле и толуоле</i>	129
<i>Синтез нанотрубок висмута и сурьмы в дистиллированной воде</i>	132
<b>3.5. Наноструктурирование титана и вольфрама</b>	144
<i>Нанокарбид вольфрама.</i>	144
<i>Нанопроволоки на основе оксидов титана.</i>	146
<b>3.6. Наночастицы магнетита из импульсной плазмы в деионизованной воде</b>	152
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ</b>	159
<b>ВЫВОДЫ</b>	175
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	177



## **ВВЕДЕНИЕ**

Внедрение нанотехнологической продукции с новыми уникальными свойствами в народное хозяйство предполагает революционный прорыв экономики любой страны не только на внутреннем, но и на внешнем рынке. Особенно это актуально для небольших государств с недостатком природных ресурсов для создания прочной промышленной инфраструктуры в машиностроении, химической переработке природных материалов с получением специфических сплавов, сорбентов, полупроводниковых, каталитических, фотокаталитических, сегнетоэлектрических соединений, композитов. Миниатюризация технологий приведет к многократному снижению материальных и энергетических расходов в сравнении с обычными технологиями создания материалов с особыми свойствами.

Для внедрения нанотехнологий необходимо опережающее развитие исследований и разработок, обеспечивающих создание новых конкурентоспособных нанотехнологий и видов нанотехнологической продукции, которые могут быть доведены до промышленного внедрения и производства в течение двух-трех лет.

В настоящее время исследователями всего мира разрабатываются технологии создания наноматериалов на основе ряда элементов Периодической системы и природных наноструктур (минералов, растительного сырья). Достигнуты определенные успехи в синтезе и изучении наночастиц, наноструктур. В основе разработанных нанотехнологий лежат как физические, так и химические способы наноструктурирования твердого тела. Получение наноструктур широкого спектра состава, строения и морфологии во многом ограничено сложностью и дороговизной существующих нанотехнологий. На сегодняшний день нет единого способа наноструктурирования элементов Периодической системы, в то время как существование такого способа позволило бы выявить закономерности формирования наноструктур при одинаковых условиях с

использованием единой теоретической концепции. Например, в настоящее время не имеется доступной и простой технологии наноструктурирования тугоплавких переходных металлов.

Как правило, синтез наноматериалов требует применения дорогостоящих и порою опасных инструментов (лазерная техника, высокочастотные ультразвуковые аппараты, взрывная технология, гидротермальный синтез при высоких температурах и давлениях), либо объемной по применению жидких растворов “мокрой” химии. В свете сказанного выше: поиск и разработка новых способов единого наноструктурирования твердого тела является *актуальной задачей*.

Одним из высокоэффективных, простых и энергосберегающих воздействий на твердое тело с целью получения наноструктур является импульсная плазма, создаваемая в жидкостях (ИПЖ). Энергии единичного импульса достаточно для перевода любого тугоплавкого металла в жидкое либо парообразное состояние с последующим формированием из него энергонасыщенных сред, к которым относятся наноструктуры [1].

Характерными особенностями ИПЖ являются протекание реакций в неравновесных локальных условиях и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. Этому способствует большая скорость охлаждения потока плазмы ( $10^7$ - $10^9$  К/с), вследствие чего увеличивается дисперсность образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

Исследования по синтезу наноструктур с использованием ИПЖ, в которых автор данной работы принимала активное участие, проводятся в Институте Химии и Химической Технологии Национальной Академии Наук с конца 90-х годов прошлого столетия. До настоящего момента получено около 100-120 образцов наноструктур на основе элементов Периодической системы.

Автору данной работы удалось собрать и систематизировать большой экспериментальный и теоретический материал, который дал

возможность проследить влияние условий импульсной плазмы, природы наноструктурируемого твердого тела, природы среды на фазовый состав и морфологию, формирующихся наноструктур на основе элементов почти каждой группы Периодической системы.

**Связь темы с планом научно-исследовательских работ.** Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХ и ХТ НАН КР лаборатории нанотехнологии ИХ и ХТ НАН КР по проекту «Разработка технологических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья Кыргызской Республики с целью создания новых материалов». Раздел - «Создание новых материалов на основе высоких технологий». Подпроект – «Нanomатериалы из импульсной плазмы в жидкости». Номер государственной регистрации 0003939 (2006-2010 гг.), по проекту «Новые материалы на основе инновационных технологий» (№ государственной регистрации 0007080 (2011 -2015 гг.)). Подпроект – «Создание новых материалов путем разработки инновационных технологий комплексной переработки минерального и органического сырья Кыргызской Республики».

**Цель и задачи исследования.** Цель настоящего исследования - анализ природы наноструктур из импульсной плазмы, создаваемой в жидких и газовых диэлектрических средах, с позиций синергетики, кластерной модели жидких металлов, конфигурационной модели вещества для разработки единого способа наноструктурирования токопроводящих элементов Периодической системы.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Синтез наноструктур токопроводящих элементов Периодической системы с использованием импульсной плазмы, создаваемой в жидких и газообразных диэлектрических средах.
2. Изучение фазового состава, морфологии, строения полученных наноструктур методами электронной микроскопии,

рентгенофазового, энергодисперсионного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, Раман-спектроскопии, жидкостной хроматографии, масс - и УФ-спектроскопии в зависимости от природы наноструктурируемого элемента и среды.

3.Обоснование формирования наноструктур в условиях импульсной плазмы в жидкостях.

**Научная новизна.** Впервые теоретически и экспериментально обосновано формирование наноструктур токопроводящих элементов Периодической системы в импульсной плазме, создаваемой в жидких и газообразных диэлектрических средах. Разработаны физико-химические условия синтеза углеродных и неорганических нанотрубок, металлических, оксидных, карбидных, углеродных, кремниевых наноструктур, нанопроволок оксидов титана, наночастиц меди, индия, алюминия в оболочке из графеновых слоев, фузиформных наночастиц золота, наночастиц магнетита, гантелевидных наночастиц и композита состава  $Fe_3O_4/Au$ .

**Практическая значимость полученных результатов.** Предлагается единый, недорогой, энергосберегающий, экологически чистый способ получения наноструктур токопроводящих элементов Периодической системы. Полученные результаты могут быть использованы исследователями, аспирантами и студентами, работающими в области нанотехнологий. На основе наноструктур из ИПЖ могут быть разработаны конъюгаты для оптической диагностики раковых клеток, нанопрепараты для остеогенеза, лечения кожных заболеваний, сенсорные электроды для анализа тяжелых металлов, бактерицидные краски, перевязочные материалы. Получены патенты Кыргызской республики: «Способ получения нанотрубок висмута и сурьмы», № 1080, 2007 г., «Способ получения пленок нанокристаллического кремния», № 1248, 2010, «Способ получения углеродных нанотрубок и наноалмазов», № 1328 КР, 2010, «Способ получения бактерицидных теплоизолирующих красок», № 1479, 2012 г., «Способ получения нанопористой керамики»,

№ 1504, 2012г., «Способ получения нанорастворов», № 1502, 2012г.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Условия синтеза наноструктур меди, серебра, золота, индия, углерода, кремния, свинца, олова, висмута, сурьмы, вольфрама, титана, железа в импульсной плазме;

2. Результаты анализа полученных образцов методами электронной микроскопии, рентгенофазового, энергодисперсионного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, Раман-спектроскопии, жидкостной хроматографии, масс - и УФ-спектроскопии.

3. Интерпретация экспериментальных результатов самоорганизации наноструктур в импульсной плазме.

**Личный вклад** автора заключается в проведении экспериментов на лабораторных установках, с целью наноструктурирования элементов Периодической системы. Автором лично проведен анализ полученных образцов методами электронной микроскопии, рентгенофазового, энергодисперсионного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, Раман-спектроскопии, жидкостной хроматографии, масс - и УФ-спектроскопии. Проведены анализ и обсуждение полученных результатов. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач и их реализации в сотрудничестве с аспирантами и соискателями лаборатории нанотехнологии, сотрудником которой является. Обработка полученных результатов расчетов, их анализ и подготовка к публикации в статьях и конференциях проводилась лично автором и совместно с соавторами.

**Апробация работы.** Материалы диссертации доложены на: международном семинаре «International workshop on transition metal clusters» University de Rennes (France, 2008 г.); международном семинаре «Проблемы использования современных химических технологий в биомедицине и здравоохранении» МНТЦ, КРСУ (Бишкек, 2008 г.); ICSE-19 SHANGHAI PROCEEDING EXCELLENTS Supplement 3, (Пекин, 2010 г.); II Международном научно-практической конференции «Перспективы развития

научно-инновационный деятельности» НАН КР, (Бишкек, 2010). VI Международном симпозиуме «Фундаментальные и прикладные проблемы науки» (Москва, 2011 г.);

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 29 научных статей, монография, получено 6 патентов КР на изобретение.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающей 247 наименований. Работа изложена на 201 странице компьютерного набора, содержит 6 таблиц и 84 рисунка.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Что такое наноструктуры?

Наноструктуры – низкоразмерные структуры, в которых из-за размерных эффектов (сокращения размеров структурных элементов хотя бы в одном направлении до нанодиапазона) появляются физико-химические свойства, значительно отличающиеся от свойств массивных материалов.

Нанонаука и нанотехнологии имеют дело с синтезом, изучением и применением наноструктурированных материалов [2].

Свойства массивных материалов, такие как плотность, модуль Юнга в классической механике, электросопротивление и магнетизм, диэлектрическая проницаемость, как правило, усредняются.

При переходе к нанодиапазону новые свойства обычно попадают в категорию квантовых размерных эффектов.

Обычно различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1-5 нм, содержащие до 1000 атомов и называемые кластерами или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром 5-100 нм, состоящие из  $10^3$ - $10^6$  атомов. Последнее определение справедливо лишь для изотропных (сферических) наночастиц. Нитевидные, цилиндрические и пластинчатые частицы могут содержать гораздо большее число атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговое значение, однако их свойства остаются характерными для нанокристаллического состояния, т.е. если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического выступает не ее линейный размер, а размер структурного элемента. Линейные размеры могут значительно превышать 100 нм.

В классификации наноструктур есть несколько подходов. Наиболее часто используемые – по составу, по размерности и по способу получения. Естественно, что способов классификации может быть гораздо больше: по форме, размерам, областям применения, кристалличности, количеству

атомов и т.п. в зависимости от того, с какой целью производится классификация.

Низкоразмерные структуры могут быть разделены на *нульмерные* (квантовые точки), *одномерные* (нанотрубки, наностержни), *двумерные* (тонкие пленки, поверхности разделов фаз), *трехмерные* (многослойные структуры с наноразмерными, дислокациями, сверхрешетки, наночастицы), некоторые линейные размеры в которых могут быть более 100 нм [3].

Одной из наиболее распространенных классификаций для основных типов структур неполимерных наноматериалов является известная классификация Г.Глейтера [4] по фазовому составу: однофазные, статические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями и матричные многофазные. Также им выделены три типа структур по форме: пластинчатая, столбчатая и содержащая равноосные включения.

Некоторые исследователи [5, 6] выделяют следующие виды наноструктур (наноматериалов):

- консолидированные наноструктуры (компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений);
- нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы, свойства которых могут проявляться как в изолированном, так и в смешанном (консолидированном) состоянии;
- фуллерены, углеродные нанотрубки, наноалмаз, онионы, графен (новые аллотропные формы углерода);
- нанопористые материалы характеризуются размером пор менее 100 нм;
- супрамолекулярные структуры – это наноструктуры, получаемые в результате синтеза с образованием слабых (Ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Классифицируют наноструктуры также по способам их синтеза [7]:

- *высокочастотный индукционный нагрев металлов*, в процессе чего металл разогревается выше точки испарения высоковольтными радиочастотными катушками, обмотки которых находятся на поверхности вакуумированной

камеры. В качестве буферного газа используется гелий, что приводит к образованию в области катушек металлической плазмы, из которой на атомах гелия, выполняющих роль зародышей, конденсируются атомы металла. Такой комплекс диффундирует к холодному коллектору с образованием наночастиц. Пассивацию наночастиц проводят введением какого-либо газа, например кислорода. В случае алюминия кислород формирует слой оксида алюминия на поверхности наночастиц;

- эффективными методами синтеза наночастиц являются *химические*. Например, наночастицы молибдена можно приготовить восстановлением соли молибдена в толуоле с помощью  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  с выходом частиц с размерами 1-5 нм:  $\text{MoCl}_2 + 3\text{NaBEt}_3\text{H} \rightarrow \text{Mo} + 3\text{BEt}_3 + (3/2)\text{H}_2\uparrow$ . Термическое разложение  $\text{Me}_2\text{EtNAlH}_3$  (Me означает метил –  $\text{CH}_3$ ) в толуоле при нагревании до  $105^\circ\text{C}$  в течение 2 часов позволяет синтезировать наночастицы алюминия размером около 80 нм при использовании в качестве катализатора – изопророксида титана. Для стабилизации наночастиц алюминия добавляется поверхностно-активное вещество (олеиновая кислота).

- *термолизом*, например, азиды лития  $\text{LiN}_3$  при  $370^\circ\text{C}$  получают наночастицы лития. Выделяющийся при термолизе газообразный азот, вероятно, служит буферным газом и подложкой для формирования наночастиц.

- *импульсным лазерным облучением* раствора нитрата серебра с восстановителем могут быть синтезированы наночастицы серебра. Размер частиц зависит от энергии лазерного луча и скорости вращения диска, на который подается раствор нитрата серебра.

Объемные наноструктурированные материалы – это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их основными элементами являются наномасштабные структурные единицы или наночастицы. Эти элементы структуры могут быть разупорядочены друг по отношению к другу, иначе говоря, их оси симметрии ориентированы случайно, а положение в

пространстве не обладает никакой симметрией. Частицы могут быть и упорядоченными, создавая решетку, обладающую симметрией.

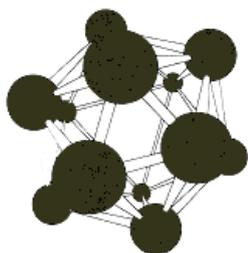


Рис.1.1. Икосаэдрическая структура кластера В<sub>12</sub>[7].

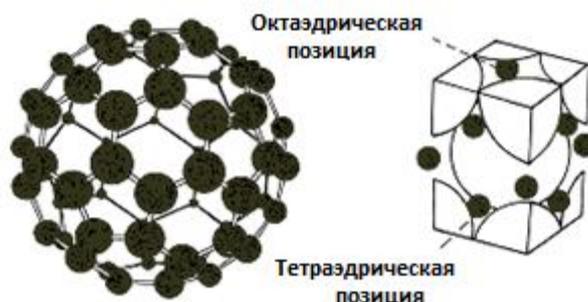


Рис. 1.2. Элементарная ячейка кристаллической решетки фуллерена С<sub>60</sub>[7].

Например, двенадцатиатомный кластер бора, который представляет собой икосаэдр с 20-ю гранями. Икосаэдрическая структура В<sub>12</sub> показана на рис.1.1. Аналогичными являются нанокристаллы фуллеренов - фуллеритов, например фуллерена С<sub>60</sub> (рис. 1.2) [7].

Шарообразные молекулы С<sub>60</sub> могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранецентрированной (ГЦК) кристаллической решетки (рис. 1.2-справа). Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке, удерживаемых слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами составляет около 1 нм. Монокристалл можно вырастить при медленном выпаривании раствора С<sub>60</sub> в бензоле.

Кластерами принято считать наночастицы размерами до 10 нм, а по принятой классификации в нанотехнологии размеры наночастиц лежат в пределах до 100 нм. Размеры кластеров и наночастиц, соразмеримые с критическими длинами, характеризующими многие физические явления, придают им уникальные свойства, делая их интересными для различных областей приложения. Многие физические свойства определяются

определенной критической длиной, например, характерным расстоянием тепловой диффузии, или длиной рассеяния. Электропроводность металла в большой степени зависит от расстояния, которое электрон проходит между двумя соударениями с колеблющимися атомами или атомами примеси в твердом теле. Это расстояние называется средней длиной свободного пробега, или характерной длиной рассеяния. Если размер частицы меньше какой-либо характерной длины, возможно появление новых физических и химических свойств [7].

Можно принять за рабочее следующее определение: наночастица – это агрегат атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемый как часть объемного материала, но с размерами меньше длин некоторых явлений [7].

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки. Рентгеновская дифракция для частицы алюминия размером 80 нм показывает элементарную ячейку ГЦК-решетки такую же, как и у объемного алюминия.

Следует отметить, что структура изолированной наночастицы отличается от лиганд-стабилизированной структуры. Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам.

Безлигандные металлические наночастицы являются метастабильными, и самый простой и естественный способ их стабилизации – покрытие поверхности таких ультрадисперсных металлических частиц лигандами; в качестве последних могут выступать как небольшие летучие молекулы (органические соединения), так и полимеры (органические и неорганические) [8].

Атомы металлов первоначально были доступны для физических исследований лишь в паровой фазе, образующейся при испарении металлов в высоком вакууме. В настоящее время в связи с развитием криогенной технологии появилась возможность получать изолированные атомы металлов в конденсированной среде; возникла новая область нанотехнологий

– нанокриохимия. Пары металлов, более чем на 99% состоят из отдельных атомов [9]. При их конденсации в избыточном количестве охлаждаемую ниже 70 К подложку, например, аргон, происходит матричная изоляция атомов металлов. Физические характеристики металлов в атомарном состоянии были изучены методами ЭПР - резонансной, видимой и УФ-спектроскопии. Увеличение концентрации металла и даже небольшое увеличение температуры подложки приводит к возникновению процессов кластерирования атомов металлов; уже при 50К эти процессы идут достаточно интенсивно с образованием металлических кластеров с числом атомов от 3 до более 300 атомов. Металлические кластеры с числом атомов от 3 до 13 принято называть малыми кластерами. Характерной особенностью строения таких частиц является то, что формируются наиболее плотные конфигурации с минимальной энергией: тетраэдр, тригональная бипирамида, бипирамида с тетраэдром на одной из граней (так называемая “шапка”) и т.д. Последующим добавлением “шапочных” атомов на грани семиатомного кластера можно построить различные структуры вплоть до  $N=12$ .

При числе атомов менее 12 реализуется только плотная упаковка при условии, что каждый атом металла является поверхностным. При  $N \geq 13$ , появляется возможность образования таких плотноупакованных структур, в которых внутри полиэдра (например, икосаэдра) можно поместить атом металла так, что возникают два сорта атомов – внутренние и поверхностные; следовательно максимальное отношение числа поверхностных атомов к внутренним равно 12. Атом в поверхностном слое этой группы кластеров имеет меньше соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс с изменением равновесных межатомных расстояний по сравнению с их значениями в макрокристаллах, а также к сдвиговым деформациям [8].

При  $N > 150$  и геометрии частицы, близкой к сферической, отношение доли поверхностных атомов к внутренним приближается к единице.

Поверхностные атомы имеют меньшие координационные числа (КЧ), чем внутренние: электронная оболочка поверхностных атомов сильно поляризована и их связи направлены лишь в одну сторону – внутрь частицы. Для таких частиц становятся более устойчивыми конфигурации атомов, имеющие оси пятого порядка, как известно, недопустимые для макрокристаллов. При такой конфигурации каждый поверхностный атом имеет по пять соседей и тем самым повышает свое КЧ, в то время как для ГПУ - и ГЦК-структур число соседей у поверхностных атомов равно четырем [8], т.е. последняя должна спонтанно переходить в икосаэдрическую при данном числе атомов. Икосаэдрическая структура характерна и для кластеров с числом атомов 55 (два внутренних слоя) и 147 (три внутренних слоя).

Для кластеров с размерами 20-100 Å количество поверхностных и внутренних атомов сравнимо. Это наиболее интересная и наименее изученная область объектов, в которой наблюдаются основные аномалии физических свойств. Этот вид кластеров получают методами газофазной нуклеации паров металлов или стабилизацией в полимерных матрицах [10, 11].

Для наночастиц размерами 100-300 Å появляется все большее число внутренних слоев, упаковка которых начинает соответствовать структуре испаряемого компактного (массивного) металла. Энергия упругой деформации с ростом числа атомов растет пропорционально объему. В какой-то момент данная энергия может превысить поверхностную энергию, отвечающую за устойчивость пентагональных икосаэдрических структур. В частицах возникает два типа упаковок атомов - внутренняя кристаллическая и внешняя икосаэдрическая, что конечно связано с формированием внутренних пустот и упругих деформаций.

Переход от икосаэдрической к кристаллической затруднен из-за необходимости перестройки окружения все большего количества числа атомов, этим и объясняется сохранение пентагональных форм для

достаточно больших (10-30 нм) металлических частиц. Экспериментально наблюдались икосаэдрические частицы с диаметром 40 нм и больше [12].

Температура Дебая у малых частиц ниже, чем у массивного металла. Эти различия вызваны высоким значением отношения поверхностной энергии в наночастице к объемной. Колебания поверхностных атомов в наночастице происходят с большей амплитудой и меньшей частотой, чем вибрация атомов в объеме компактного образца, т.е. изменяется колебательный спектр и увеличивается теплоемкость наночастицы в сравнении с массивным образцом. Расчеты показывают, что для частиц таких размеров четкая огранка характерная для кристаллов, все еще нестабильна и имеется тенденция к образованию частиц шарообразной формы, ребра и вершины в которых округляются, а грани становятся выпуклыми [12].

Для наночастиц с размерами более 30 нм доля поверхностных атомов составляет менее 0,01 и поэтому влияние поверхностной энергии невелико, но по ряду свойств такие частицы все еще отличаются от компактного металла, хотя их внутренняя структура, как правило, соответствует строению кристаллов массивного металла.

Характерная особенность металлических наночастиц – способность к агрегации (из-за большой поверхностной энергии). Чем мельче частица, тем в большей мере у нее выражается агрегация. Для того чтобы предотвратить слипание металлических наночастиц, необходимо стабилизировать их лигандами, способными взаимодействовать с поверхностными атомами с образованием кластерных соединений либо кластерных материалов.

Наноструктуры могут быть сформированы в результате диспергирования вещества, пластической деформации твердых тел, закалки метастабильного состояния, облучения твердых тел потоком нейтронов или жестким  $\gamma$ -излучением, либо сборки из атомов и молекул с использованием громадного количества энергии (например, космического холода, энергии поверхностного натяжения, энергии взрыва и т.д.). Из этого следует, что наноструктуры – энергонасыщенные среды (ЭНС), вследствие чего

обладающие избыточной в сравнении с обычными массивными материалами энергией, сохраненной на поверхности наночастиц, во фрагментах наноструктур и межграничных областях [13].

Свойства наноструктур во многом определяются условиями их синтеза под воздействием неравновесных высокоэнергетических процессов. Самыми приемлемыми для формирования ЭНС представляются условия, возникающие в плазменных струях, ускоренных электронных потоках, ударных волнах, лазерных лучах, космическом холоде и т.п. Все перечисленные способы энергонасыщения твердого тела неэффективны из-за огромных потерь энергии в окружающую среду и дорогостоящего аппаратного оформления [14].

Вероятно, для создания миниатюрных наноструктур более приемлемы технологии с миниатюрными нанореакторами, в которых создаются экстремальные температуры, давления и минимизированы потери энергии в окружающую среду.

Одним из самых локализованных в пространстве и во времени высокоэнергетических воздействий на твердое тело является импульсная плазма, создаваемая в жидкостях между электродами из токопроводящих материалов (ИПЖ) [15, 16, 17].

Низковольтная импульсная плазма в жидкостях возникает в результате электрического пробоя межэлектродного пространства при относительно невысокой мощности источника, недостаточной для возбуждения дуговой плазмы. Единичный импульс локализован во времени и имеет длительность порядка  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  с. В зоне воздействия единичного импульса ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см<sup>3</sup>) развиваются высокие температуры ( $10^4$ - $10^5$  К) из-за высокой плотности тока ( $10^6$ - $10^8$  А/см<sup>2</sup>) и давления (3-10 кбар), возникающие благодаря быстротечности процесса.

Энергия единичного импульса достаточна для превращения в паровое и газовое состояние любого токопроводящего материала. Несомненно, то, что из парового или газового состояния протекает образование частиц

испаряемого материала и их энергонасыщение. Ранее с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в диэлектрических жидкостях, были получены карбидные, оксидные, сульфидные и металлические частицы [1,18].

Возможность энергонасыщения образующихся дисперсий с формированием наночастиц, низкоразмерных соединений и метастабильных структур была рассмотрена в работе [1]. Показано, что локализованность единичного импульса во времени, т.е. нестационарность и неравновесность процесса, способствуют формированию метастабильных кинетически заторможенных состояний, насыщенных энергией. С ростом температуры и давления структура вещества упорядочивается и упрощается: вещество переходит в чисто атомарное состояние; электронные оболочки атомов перестраиваются, и заполнение электронных уровней становится все более регулярным от ядер отрываются наружные электроны, определяющие химическую индивидуальность вещества, а затем коллективизируются, оголяя ядра, и все остальные электроны, т.е. кардинально изменяются свойства вещества [19].

В конце концов, свойства вещества будут зависеть лишь от того, каким путем достигнута высокая концентрация энергии: с продвижением вдоль оси температур все вещества становятся плазмой, вдоль оси давлений идеальными металлами с единой, наиболее плотной кристаллической решеткой - объемноцентрированной кубической (надо заметить, что твердое вещество приобретает ее лишь тогда, когда ядра атомов полностью оголены (рис. 1.3, *a*).

Чем больше объем тела, чем больше в нем электронов, тем гуще сетка энергетических уровней - ведь каждой паре электронов нужно отвести свой уровень, а энергия частиц, очевидно, ограничена. Вероятно, при сжатии вещества, концентрация энергии в нем повысится, каждый электрон получит дополнительную энергию, стопка уровней приподнимется, зазоры между ними расширятся (рис. 1.3, *б*). Повышение энергии всегда требует приложения определенной силы - тело будет сопротивляться сжатию. Если

же давление снять, энергетические уровни сползут вниз, вернуться в прежнее низшее положение, соответствующее большему объему.

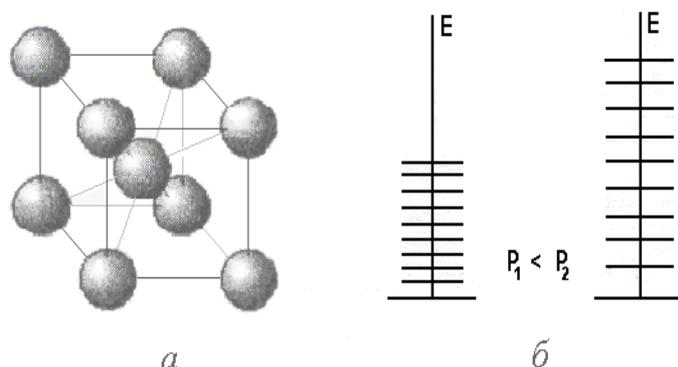


Рис. 1.3. Расположение ядер в кристалле с объемно-центрированной кубической структурой (а). Распределение уровней энергии, на которых располагаются электроны кристалла при меньшем (слева) и большем (справа) давлении (б).

Рассмотрим влияние экстремальных условий на морфологию вещества на примере фуллеренов  $C_n$  - новой аллотропной модификации углерода с совершенно уникальными свойствами.

Начнем с того, что фуллерены изначально формируются в условиях высоких градиентов температур, давлений, высокоскоростном истечении углеродной плазмы в вакуум. При дальнейшем воздействии высоких температур и давлений кристаллическая структура фуллеренов модифицируется в алмазную. В результате подобного воздействия может возникнуть и некоторое новое состояние углерода, по твердости превосходящее алмаз.  $C_{60}$  превращается в объемные поликристаллы алмаза в результате негидростатического сжатия с давлением 20 ГПа при комнатной температуре. Конверсия фуллеренов в алмазы наблюдалась как при повышенных температурах и давлениях, так и при воздействии быстрых электронов, ионов или ударных волн [20].

Установлено, что стабильные структуры наночастиц реализуют плотноупакованные полиэдры различного типа (тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр, икосаэдр) при основном минимуме энергии при  $T = 0$  [21].

В работе [22] методом молекулярной динамики (MD) исследовалась структура и энергетические характеристики кластеров алюминия различного размера в зависимости от температуры. В качестве начальной конфигурации выбирались кластеры с правильной ГЦК решеткой. При расчетах использовался многочастичный EAM-потенциал межатомного взаимодействия, правильно воспроизводящий решеточные характеристики алюминия. Исследован набор вариантов, каждый из которых определялся числом координационных сфер атомов идеальной ГЦК решетки (от 13 до 369 атомов в кластере). Устойчивость кластеров исследовалась при "отжиге" (длительная релаксация порядка 10 временных шагов при фиксированной температуре) и последующей "закалке" (104 временных шага при  $T = 0$  К). Результаты расчетов подтверждают существующие представления, что в малых кластерах достигается наиболее плотная упаковка атомов с осями симметрии пятого порядка, которые несовместимы с дальним кристаллическим порядком. Кластеры с числом атомов  $N = 19, 79, 141$  сохраняют во время релаксации при  $T = 0$  К исходную ГЦК структуру, в то время как для кластеров с  $N = 13, 43, 55, 135, 147$  реализуется упаковка атомов икосаэдрического типа.

Таким образом, на формирование экстремальных состояний вещества температура и давление оказывают очень сильное влияние. При стабилизации экстремального состояния в твердом теле появляются новые фазовые модификации и морфологии, вместе с этим и новые физико-химические свойства, диаметрально отличающиеся от стабильного массивного состояния.

Отметим, что плотность энергии, воздействующей на твердое тело, от которой зависит дисперсность образующихся фаз, при использовании импульсной плазмы в жидкостях –  $10^{15}$ - $10^{16}$  Вт/м<sup>3</sup>. Это почти на два порядка выше, чем при электрическом взрыве проводников (ЭВП) [22], т.е. в импульсной плазме, создаваемой в жидкостях, достигаются более мощные воздействия на твердое тело, что позволяет предполагать более успешное

диспергирование вещества с формированием наноструктур.

Авторами [23] ранее было показано, что дисперсность конечных продуктов электрического взрыва медных и алюминиевых проводников в среде аргона повышается с увеличением вводимой в проводник энергии  $W$ , а распределение частиц по размерам сужается. Увеличение удельной вводимой энергии до величины более  $0,8-1,6 W_c$ , где  $W_c$  – энергия сублимации взрываемого проводника, приводит к резкому росту дисперсности конечных продуктов, который существенно замедляется при дальнейшем увеличении  $W$ . Расчеты показывают, что прирост площади удельной поверхности за счет повышения энергозатрат  $\Delta S/\Delta W$  на первом участке составляет  $\sim 1 \text{ м}^2/\text{кДж}$ , а на втором – более  $1,5 \text{ м}^2/\text{кДж}$  ( $W=(1,8-2,0) W_c$ ). Таким образом, повышение  $W$  для получения ультрадисперсных порошков становится энергетически невыгодным. При электрическом взрыве медных проводников на воздухе при одинаковой величине вводимой энергии  $W=1,5 W_c$  дисперсность конечных продуктов с повышением плотности мощности  $J_p$  возрастает. Введение в металл энергии с высокой плотностью мощности приводит к неравновесности процессов, при этом диссипация энергии происходит по всем возможным каналам, в том числе и энергетически невыгодным в равновесных условиях. Под диссипацией энергии следует понимать рассеяние, распределение, переход части энергии упорядоченных процессов (кинетической энергии движущегося тела, энергии электрического тока и т.д.) в энергию неупорядоченных процессов.

Конечными продуктами при введении в металлы энергии с высокой плотностью мощности являются высокодисперсные порошки металлов. На стадии охлаждения полной релаксации порошков не происходит и большая часть энергии «замораживается» в виде запасенной энергии поверхности, внутренних дефектов, зарядовых состояний [24].

Критерием неравновесности процессов, протекающих при охлаждении, и сохранении в металле запасенной энергии, является отклонение от величины интеграла действия, то есть от закона Джоуля-Ленца для любого интервала

времени, как при введении энергии (вынужденный процесс), так и в течение более длительного временного интервала при охлаждении продуктов взаимодействия (самопроизвольный процесс), когда электрический ток уже не протекает. В отличие от процессов, протекающих в металлах при воздействии потоков энергии с низкой плотностью мощности, процессы диссипации энергии при ЭВП не могут корректно характеризоваться как Джоулевский нагрев и описываться интегралом действия [25].

Эксперименты показали, что, при прочих равных условиях, средний размер частиц коррелирует со средним размером кристаллитов. В этих экспериментах средняя плотность введенной энергии была равна энергии сублимации данного металла.

С другой стороны, при одинаковой плотности введенной энергии размер частиц уменьшается с увеличением скорости нагрева или плотности тока. Можно предположить, что *увеличение скорости нагрева* ( $dw/dt$ ) приводит к зарождению дополнительных флуктуаций плотности в конденсированной фазе и микроструктуры с более мелким масштабом. Образуется новая поверхность и новый канал диссипации энергии, что приводит к образованию более мелких частиц и к сдвигу начальной точки электрического взрыва в область повышенных плотностей энергии  $w_h/w_s \sim (dw/dt)^{0,25}$ .

Анализ существующих на настоящее время данных о переходе систем из макро - в наносостояние позволяет сделать следующие обобщения:

- образованию наносистем способствуют условия пересыщения (флуктуации энергии, концентраций вещества, плотности), высокие скорости закалки;

- в условиях высоких давлений поведение наносистем отличается от поведения макросистем: например, полиморфный переход  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (рутил) в высокобарическую модификацию  $\gamma$ -TiO<sub>2</sub> происходит в наносистеме при меньших давлениях по сравнению с этим переходом в макросистеме;

- формирование наносистем сопровождается появлением в

макрокристалле когерентных внутрикристаллических межфазных границ;

- для наносистем, образованных в процессах окисления или гидратации, характерно появление катион-дефицитных нанофаз, имеющих структуру, близкую к структуре материнской фазы и содержащих вакансии;

- образование наносистем в результате полиморфных переходов обычно осуществляется путем полисинтетического двойникования (например, переход  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> в  $\gamma$ -TiO<sub>2</sub>) [26].

Наносистемы возникают в результате воздействия на твердое тело:

- высоких температур и давлений, причем большую роль играет неравновесность процесса воздействия (наличие высоких градиентов температур и давлений), отмечается, что динамические давления и температуры более эффективно способствуют формированию наносистем;

- дисперсность наносистем зависит от количества введенной энергии, скорости потока энергии, при этом величина удельной введенной энергии не должна превышать 0,8-1,6W<sub>c</sub>(энергии сублимации наноструктурируемого материала);

- состав наносистем соответствует фазам высокого давления и температуры, кроме того протекает образование сверхструктур, характерных для наноматериалов и кинетически заторможенных систем.

## 1.2. Самоорганизация наноупорядоченных структур

В настоящее время идет интенсивный поиск новых принципов, технологий и методик, позволяющих создать наноструктуры, в основе которых явления самоорганизации и самосборки.

Самосборка (*англ.* self-assembly) - это термин для описания процессов, в результате которых неорганизованные системы благодаря специфическому, местному взаимодействию компонентов систем приходят к упорядоченному состоянию.

Самосборка бывает как статической, так и динамической. В случае статической самосборки организующаяся система приближается к состоянию

равновесия, уменьшая свою свободную энергию. В случае же динамической самосборки более корректным является использование термина "самоорганизация". Самоорганизация в классических терминах может быть описана как спонтанная и обратимая организация молекулярных единиц в упорядоченную структуру.

Спонтанность означает, что взаимодействия, ответственные за образование самособранной системы, проявляются в локальных масштабах, другими словами, наноструктура строит саму себя. Молекулярная самосборка в отличие от "нисходящего" подхода нанотехнологий, например, литографии, где желаемая наноструктура появляется из большей по размеру заготовки, является важной составляющей "восходящего" подхода, где желаемая наноструктура является результатом своеобразного самопрограммирования формы и функциональных групп молекул.

По механизму и движущим силам процессы самоорганизации можно разделить на "консервативные", протекающие вблизи термодинамического равновесия, и "диссипативные", имеющие место в условиях далеких от термодинамического равновесия [27].

При консервативной самоорганизации движущей силой процесса является минимизация свободной энергии в системе наночастиц. Ее минимум достигается при формировании объектов подобных кристаллам, с той разницей, что роль атомов или молекулярных групп в таких образованиях играют наночастицы. В подобных процессах структурное совершенство достигается при минимальном термодинамическом пресыщении.

Диссипативная самоорганизация происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, и является результатом, так называемых, динамических фазовых переходов [28].

Имеются варианты использования явлений самоорганизации для создания упорядоченных 3D -микро и наноструктур, в которых использованы принципы консервативной самоорганизации, диссипативной

самоорганизации и методы, сочетающие эти два механизма. Ниже приведены некоторые примеры использования этих новых подходов, объединенных в группы по используемым явлениям.

Например, псевдоморфизм заключается в сохранении геометрической формы и микроструктуры предшественника при глубокой химической его трансформации. Этот метод был использован для получения микропористых керамических катализаторов, композиционных сверхпроводящих материалов, некоторых керамических микроустройств.

В качестве предшественников данных материалов были использованы природные или искусственные целлюлозные структуры. Данные целлюлозные материалы были переведены в металлпроизводные методом селективного окисления и ионного обмена.

Последующее их термоокисление и отжиг привели к формированию керамических структур (консервативная самоорганизация), повторяющих морфологию исходных целлюлозных предшественников.

Сокристаллизация в системе неорганическая соль/коллоидные частицы. - одно из проявлений самосборки. Оно заключается в образовании упорядоченных структур из наночастиц в условиях кристаллизации какой-либо неорганической соли. Кристаллизация может быть осуществлена в различных вариантах: за счет испарения растворителя или за счет электрохимического переноса ионов в процессе электролиза. Результатом этого процесса является образование композиционной структуры, представляющей собой упорядоченную систему наночастиц, в кристаллической матрице соли. Движущей силой упорядочения является не только Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие между наночастицами, но и минимизация упругой энергии композиционной структуры. Данное явление имеет место только в тех случаях, когда поверхность наночастиц имеет функциональный покров, имеющий сильное химическое сродство к компонентам кристалла-матрицы. Матрица может быть удалена сублимацией или растворением с сохранением структурного порядка в подсистеме

наночастиц. Используя данный принцип, получены коллоидные кристаллы алмазоподобного углерода, а также композиционные структуры соль/нановолокна металла.

Исследования показали, что полученные структуры могут быть использованы в качестве электродов для электролитических суперконденсаторов, металлокерамических электродов для топливных элементов и как конструкционные материалы.

Процессы, протекающие в условиях далеких от равновесия, сопровождаются формированием упорядоченных диссипативных структур, которые по степени структурного совершенства могут превосходить структуры, синтезированные вблизи равновесия.

С использованием данного принципа, синтезированы монокристаллические нити сверхпроводящего купрата иттрия бария путем рекристаллизации нанокристаллического предшественника, полученного пиролизом металлорганических композиций, а так же гексагональная сетка из узких дорожек металлооксидов, полученная пиролизом пленок металлсодержащей нитроцеллюлозы.

Для процессов диссипативной самоорганизации, протекающих, как правило, в открытых системах (к которым относится и процесс ИПЖ), характерны различные по масштабу энергии взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее иерархической организации [29].

Открытые системы способны обмениваться с окружающей средой веществом и энергией и, по сути дела, являются всегда неравновесными. Для характеристики эволюции в открытых системах используют понятие производства ( $dS_i/dt$ ) и потока ( $dS_e/dt$ ) энтропии. Если отрицательный поток (отдача) энтропии в окружающую среду превышает ее производство внутри системы, то полное изменение энтропии в открытой системе отрицательно или другими словами, отрицательная энтропия (негэнтропия) системы увеличивается. Когда негэнтропия превышает некое критическое значение, в

системе возможно образование новых структур, названных Николисом и Пригожиным [30] диссипативными. Диссипативные структуры возникают вследствие кооперативных взаимодействий микроэлементов в неравновесной макросистеме. Способность последней к структурированию иногда характеризуют эксергией — максимальной работой, которую может произвести система на пути к равновесию.

Спонтанное образование и развитие сложных упорядоченных структур в открытых системах называют самоорганизацией, а теорию самоорганизации — синергетикой.

Синергетика переводится как "энергия совместного действия" (от греч. «син» — «со»-, «совместно» и «эргос» — «действие») — созданное профессором Штутгартского университета Германом Хакеном [31] междисциплинарное направление, которое занимается изучением систем, состоящих из многих подсистем различной природы (электронов, атомов, молекул, клеток, температуры, давления, природы среды, в которой протекают физические либо химические процессы и т.д.), и выявлением того, каким образом взаимодействие таких подсистем приводит к возникновению пространственных, временных или пространственно-временных структур в макроскопическом масштабе.

Синергизм (греч. *synergeia* совместное действие) – реакция системы на комбинированное воздействие двух или нескольких параметров, характеризующийся тем, что совокупное действие параметров превышает действие, оказываемое каждым параметром в отдельности, в то время как каждый фактор в отдельности к этому явлению не приводит.

Причина, обусловившая создание синергетики, — необходимость при решении ряда задач науки и техники анализировать сложные процессы различной природы, используя при этом новые математические методы.

В отличие от наук, возникавших на стыке двух дисциплин, например, физической химии или химической физики, одна из которых предоставляет новой науке предмет, а другая — метод исследования, синергетика

опирается на методы, которые можно приложить к различным предметным областям, и изучает сложные («многокомпонентные») системы безотносительно к их природе. Синергетика обращает внимание на то, что при традиционном подходе остается за рамками рассмотрения. Например, термодинамика и теория информации изучают статику, тогда как для синергетики основной интерес представляет динамика. Неравновесные фазовые переходы синергетических систем, включающие в себя колебания, пространственно-временные структуры и хаос, отличаются несравненно большим разнообразием, чем фазовые переходы систем, находящихся в состоянии теплового равновесия. Синергетика изучает самоорганизацию системы при произвольном изменении управляющих параметров. В отличие от теории динамических систем, которая игнорирует флуктуации в точках бифуркации, синергетика занимается изучением стохастической динамики во всей ее полноте в подпространстве зависящих от времени управляющих параметров.

Важная особенность синергетических систем состоит в том, что ими можно управлять извне, изменяя действующие на системы факторы. Например, скорость роста клеток можно регулировать извне, обрабатывая клетки различными химическими веществами. Параметры, описывающие действующие на систему факторы, называются управляющими.

Синергетика, аккумулируя идеи кибернетики, нелинейной оптики и неравновесной термодинамики, существенно повлияла на развитие современной физики, химии, биологии, наук о земле, экономики, социальных и политических наук. Язык синергетики специфичен и оперирует такими понятиями, как бифуркация, критическое состояние, диссипативные структуры, обратные связи, автокатализ, гистерезис, аттракторы, скейлинг, топохимическая память, стохастический и детерминистский хаос. Ученых синергетика и явления самоорганизации интересуют потому, что они могут оказаться конструктивными при создании новых материалов и технологий.

В материаловедении доминирует равновесная термодинамика, особенно, при рассмотрении задач, связанных с высокотемпературными процессами, хотя большинство этих процессов реализуется не в изолированных, а в открытых системах, находящихся вдали от равновесия. Разумеется, мыслить в рамках линейных приближений (аддитивное мышление) более привычно, однако, несомненно, будущее принадлежит нелинейным моделям и системам, в том числе и в области материаловедения [32].

Эволюцию открытой системы можно проиллюстрировать зависимостью величины обобщенного потока  $I$  (массы, теплоты и т.д.) от движущей силы процесса  $\xi$  (рис. 1.4). В химической системе в качестве движущей силы может выступать избыточная энергия Гиббса. Значение  $\xi = 0$  соответствует равновесному состоянию системы.

Когда отклонение от равновесия невелико (область I), зависимость потока от движущей силы линейна, поведение системы строго детерминировано и может быть описано соотношением взаимности Онзагера. В области II зависимость  $I = f(\xi)$  становится нелинейной, а переход в область III, происходящий при некотором критическом значении  $\xi_k = \xi_2$ , связан с возникновением бифуркации, т.е. вместо одного стабильного пути развития процесса появляется несколько возможных направлений эволюции системы, причем выбор направлений осуществляется самой системой за счет случайных флуктуаций [33]. Переход в область IV означает появление так называемого детерминистского или турбулентного хаоса, имеющего чрезвычайно сложную структуру и принципиально отличающегося от стохастического хаоса, который характеризует систему в состоянии равновесия.

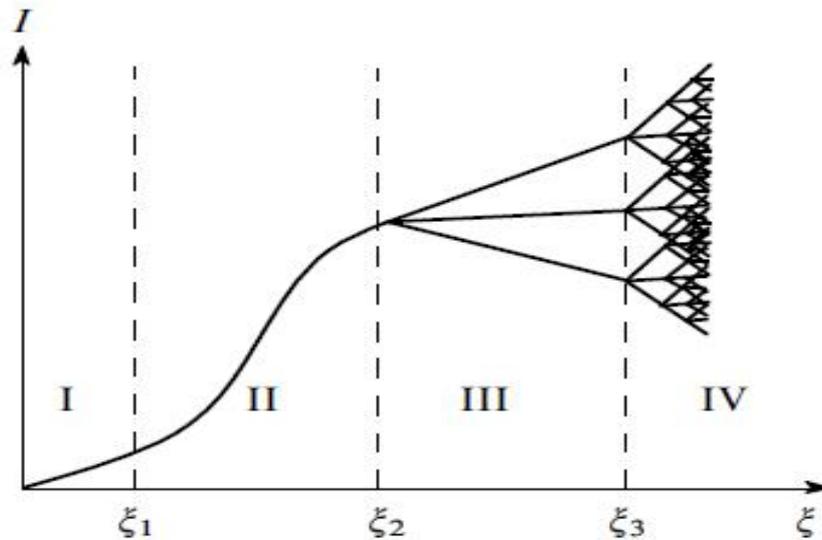


Рис.1.4.Зависимость обобщенного потока  $I$  от движущей силы процесса [31].

Можно выделить, по крайней мере, три необходимых (но не всегда достаточных) условия самоорганизации в открытых системах с образованием диссипативных структур:

- отклонение от равновесия должно превышать критическое значение, т.е. система должна находиться в области существования бифуркаций;
- объем системы должен быть достаточно велик и превосходить некоторый критический объем, в котором происходит необходимое число незатухающих флуктуаций;
- взаимодействие этих флуктуаций создает упорядочение в системе;
- наличие положительной обратной связи.

При малых отклонениях от равновесия система находится на так называемой термодинамической ветви развития, и ее поведение складывается из множества случайных и независимых событий. Если предположить, что это поведение может быть охарактеризовано некоторым «среднестатистическим» параметром  $\overline{X_0}$  (рис. 1.5, а), то для достаточно большой системы, согласно закону больших чисел, отклонения от среднего значения  $\overline{X_0}$  малы и имеют нормальное распределение  $P(X)$ . В этом смысле поведение системы детерминировано.

С увеличением движущей силы вследствие нелинейности поведения системы любые возможные флуктуации уже не «гасятся», и, следовательно, их существование равновероятно.

Поэтому распределение вероятности  $P(X)$  вблизи точки бифуркации становится «плоским» (рис.1.5, б). В системе, находящейся в таком состоянии, практически любая флуктуация может проявить себя макроскопически, т.е. «захватить» достаточно большой объем и существовать неопределенно долго. В критический момент, когда какая-либо из флуктуаций станет доминировать, достаточно лишь незначительно увеличить движущую силу процесса, чтобы произошел окончательный выбор системой новой термодинамической ветви из нескольких альтернативных. Таким образом, после точки бифуркации распределение  $P(X)$  становится мультимодальным (рис.1.5, с), а выбор нового среднего  $X$  (новая термодинамическая ветвь) из нескольких вероятных его значений  $\bar{X}_{01}, \bar{X}_{02}, \dots, \bar{X}_{0n}$  осуществляется стохастически.

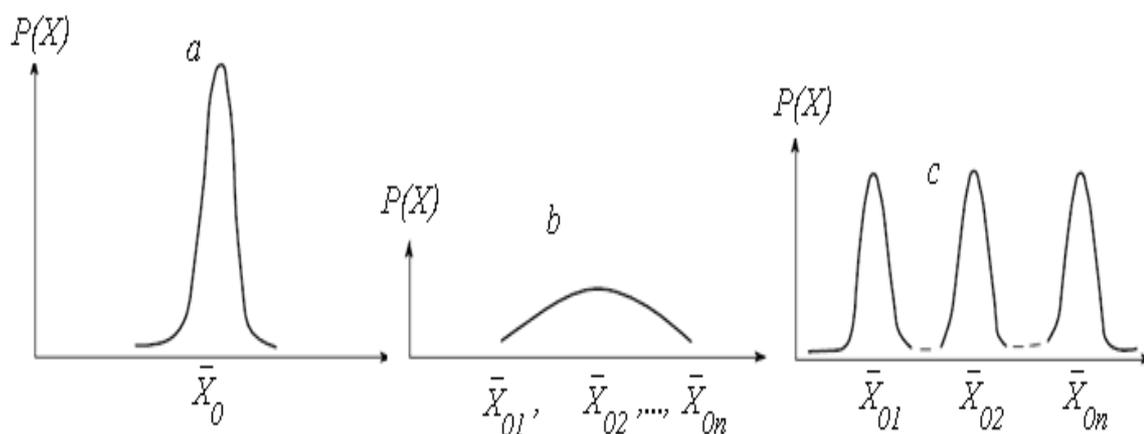


Рис. 1.5. Вероятность распределения  $P(X)$  при различных отклонениях системы от равновесия [31].

В применении к реальным системам рассмотренное поведение может быть обусловлено тем, что локальные нелинейные процессы (например, автокаталитическая реакция в малом объеме пространства или образование

новой твердой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки) сосуществуют в них с транспортными (диффузионными) процессами, которые осуществляют связь между соседними локальными элементами объема. Если протекают процессы химического типа, они будут стремиться отклонить систему от пространственной однородности, а процессы диффузионного типа, напротив, — максимально ее повысить. Очевидно, что отсутствие связи между локальными элементами объема (диффузия затруднена или отсутствует) приведет к случайному набору комбинаций локальных состояний. В случае же бесконечно быстрой диффузии («мгновенная» связь между ячейками) флуктуации моментально «рассасываются» и уничтожаются. При этом в обоих рассмотренных предельных случаях пространственное упорядочение не возникает.

Вместе с тем, как диффузия, так и локальные химические взаимодействия собственно и являются теми нелинейными по своей природе процессами, которые обуславливают нелинейное поведение системы в целом. При значительном отклонении от равновесия может сложиться ситуация, когда эти различные по своей природе процессы будут иметь близкие характерные времена  $\tau_d$  и  $\tau_r$ . В этом случае будет велика как частота возникновения химических флуктуаций ( $\sim 1/\tau_r$ ), так и вероятность их передачи соседним элементам объема (их релаксации в данном элементе объема) ( $\sim 1/\tau_d$ ). Таким образом, в сложных системах при определенных условиях возникает некоторое «критическое состояние», при котором реализуются условия для согласованного поведения системы (синергизма) в целом и для случайного выбора ею конкретного пути развития.

Самопроизвольное усложнение формы, или в более общем случае структуры системы при изменении ее параметров приводит к самопроизвольно возникающим при этом диссипативным структурам [30]. Примером диссипативной самоорганизации может служить образование ячеек Бенара (рис.1.6). При увеличении градиента температуры ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ) между горизонтальными стенками сосуда с жидкостью теплоперенос,

первоначально осуществляемый путем конвекции (беспорядочное движение молекул типа броуновского), при достижении критического значения (соответствующего точке бифуркации,  $\Delta T_c$ ) сменяется строго коррелированным движением молекул в микрочайках жидкости. Молекулы движутся согласованно, начиная с вращения по часовой (R) или против часовой (L) стрелки.

При этом возникновение одной из двух диссипативных структур, изображенных в правой части (рис.1.6), происходит случайно, в результате выбора самой системой. При дальнейшем увеличении  $\Delta T$  ячейчатая структура разрушается, вместо нее появляется турбулентный хаос.

Первые наблюдения самоорганизации в физико-химических системах относятся еще к 1828 г., когда Фехнером было обнаружено спонтанное колебание электрохимического потенциала железа в азотной кислоте в результате сменяющих друг друга процессов пассивации и депассивации (проволочки Лилли). Самым известным примером самоорганизации в гомогенных химических системах, несомненно, является окислительно-восстановительная реакция Белоусова-Жаботинского - окисление лимонной кислоты броматом калия в присутствии сульфата церия III [32].

К процессам диссипативной самоорганизации можно отнести и целый класс явлений, сопровождающих взрывную кристаллизацию метастабильных твердых фаз. В Институте проблем материаловедения НАН Украины разработаны способы реализации сильно неравновесных условий на стадиях образования и закалки метастабильных фаз. Проведение кристаллизации при наложении значительных градиентов температуры и давления позволило получить кристаллические модификации с более низкой энтропией, чем у образцов, синтезированных в условиях, близких к равновесным.

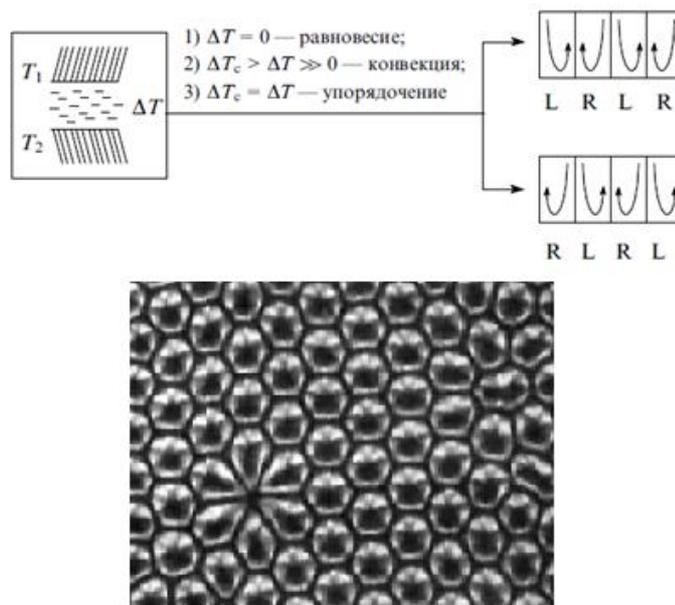


Рис.1.6. Схема образования ячеек Бенара при увеличении градиента температуры [31].

В процессах твердофазной кристаллизации переход в закритическую область ввода энергии в графитоподобный нитрид бора  $(\text{BN})_{\text{г-I}}$  приводит к образованию новой модификации — вюрцитоподобного нитрида бора  $(\text{BN})_{\text{в-II}}$ , энтропия которого меньше, чем у  $(\text{BN})_{\text{г-I}}$  [34], образующегося при более низких скоростях подвода энергии.

При неравновесной кристаллизации алмаза из концентрированной газовой фазы и плазмы наблюдаются необычные явления. Если температура синтеза  $4500^{\circ}\text{C}$ , образуются мелкие кристаллы кубической модификации алмаза, у которой, согласно данным рентгеновского анализа, практически отсутствуют микроискажения. Если же кристаллизацию проводить при  $4300^{\circ}\text{C}$  (температура, соответствующая тройной точке на фазовой диаграмме), образуется кристаллическая фаза со структурой алмаза, имеющая значительные микроискажения. Следовательно, синтез в сильнонеравновесных условиях приводит к образованию более совершенной структуры.

Формирование наноматериалов связано с пребыванием металлов в жидком состоянии, другими словами, наноструктурами запоминаются

свойства жидкого металла. О наследовании структуры металлов в жидком состоянии наноструктурами изложено ниже.

### **Кластерная модель жидких металлов**

Согласно [35- 37] расплавы, подобно поликристаллическим телам, состоят из кластеров (или субтаксисов) с упорядоченным расположением атомов (близким к таковому в кристалле) и разупорядоченной зоны, которая заполняет промежутки между кластерами и характеризуется хаотическим и, как правило, более рыхлым расположением частиц (рис.1.7).

Предполагается, что продолжительность жизни кластера достаточно велика по сравнению с продолжительностью элементарных актов вязкого течения, диффузии, теплопроводности и других процессов, определяющих динамические характеристики расплавов. В работе [36] был сделан анализ структурной наследственности при плавлении кристаллических металлов. С учётом кластерной модели структуры жидкости сделано сравнение диаметра атомов жидких металлов и их кристаллов, и на этой основе описание теплового движения атомов в кристаллах и неупорядоченной зоне.

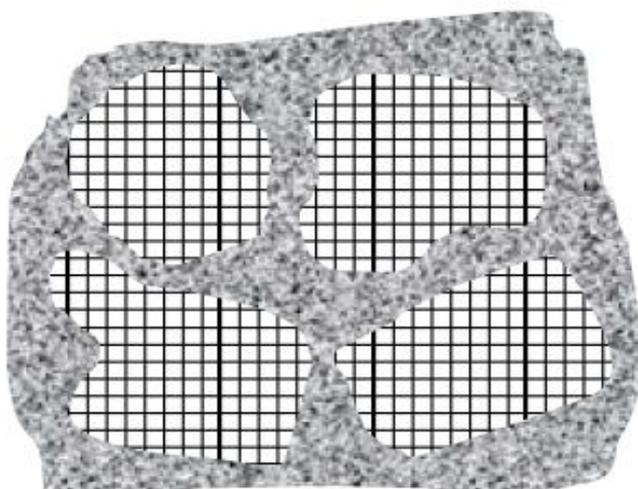


Рис.1.7. Фрагмент модельной жидкости, содержащей кластеры с упорядоченным расположением атомов и разупорядоченную зону между ними [36].

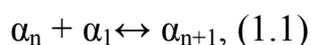
В книге [38]отмечается, что кластеры могут переходить в разупорядоченную зону и наоборот возникать вновь из этой зоны.

Авторы статьи [39] так же, как и авторы [40]считают кластерами «субмикроскопические участки жидкости, внутренняя атомная структура которых близка к структуре исходного металла, окружённые трёхмерной сеткой зоны, обладающей хаотической атомной структурой».

Согласно [39]кластеры наследуют структуру расплавленного твердого тела. При этом оказывается, что температура, до которой нагревается расплав перед формированием кластеров и далее их нано частиц, время выдержки его при этой температуре, скорость охлаждения в области жидкого состояния влияют на структуру, а значит, и на свойства будущих наноматериалов. Особенности взаимосвязи между строением жидкой и твердой металлических фаз называют структурной наследственностью.

Существует две точки зрения на происхождение кластеров при плавлении кристалла.

Первая точка зрения [40]такая, что процесс плавления протекает по схеме бимолекулярных реакций:



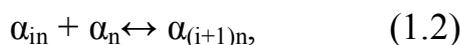
где  $\alpha$  – отдельный атом или молекула,  $\alpha_n$  – комплекс из n атомов.

Если принять эту точку зрения, то следует признать, что в процессе плавления кристалл сначала распадается на отдельные атомы (молекулы), а затем, уже при конденсации, эти атомы объединяются, формируя кластеры. При этом кластеры не являются непосредственно генетически связанными с исходным твердым телом. Логическое использование схемы 1.1 приводит к тому, что при кристаллизации кластеры, прежде чем присоединиться к растущему кристаллу, должны распасться вновь на отдельные атомы.

Описанная выше ступенчатость процессов плавления и кристаллизации, вытекающая из схемы 1.1, не отвечает принципу минимума. Такая схема бимолекулярных реакций, позаимствованная из разработанной ранее теории

плавления и кристаллизации, должна быть заменена соответствующей принципу минимума схемой и факту существования кластеров.

Новая схема [40] имеет вид:



где  $\alpha_n$  – кластер, в состав которого входит  $n$  атомов;  $\alpha_{in}$  – кристалл, объединяющий  $i$  кластеров.

Существование двух структурных составляющих жидких металлов говорит о том, что одновременно проходят как процессы по схеме 1.1, так и процессы, протекающие по схеме 1.2. Большая часть вещества в процессе плавления и кристаллизации переходит в состав новой фазы по схеме 1.2.

По схеме 1.2 нетрудно определить размеры кластеров, образующихся при плавлении металлов.

Энергия активации плавления затрачивается на разрыв межатомных связей между отдельными кластерами. Схема 1.2 объясняет сходство атомной структуры кластеров и исходного материала.

Реальные кристаллы, насколько известно, содержат многочисленные дефекты, среди которых наиболее важными можно считать дислокации. Возникновение дислокаций при кристаллизации металлов может быть связано с неточной ориентировкой присоединяющегося кластера с решеткой растущего кристалла.

Для количественной характеристики, отражающей взаимное расположение атомов или молекул в жидкостях, вводится особая функция, учитывающая нерегулярность и вероятностный характер распределения частиц – функция радиального распределения атомов (ФРРА –  $g(r)$ ) [41].

С помощью функции  $g(r)$  можно описать радиальное распределение частиц вокруг некоторой, выбранной за центральную, не только в жидкости, но и в газе, и даже в кристалле, правда, в последнем – после усреднения по углам. Функции радиального распределения атомов в жидкостях получают экспериментально, с помощью дифракционных методов исследования структуры вещества.

На рисунке 1.8 приведены экспериментальные функции атомного распределения в жидких металлах, в частности, сопоставление кривой функции атомного распределения в жидком золоте с такой же функцией кристаллического золота. Однако на штриховой диаграмме функции атомного распределения кристаллического золота отсутствует штрих, соответствующий второй координационной сфере. В отсутствии этого штриха действительно можно считать, что при плавлении кристаллического золота наследуется ближний порядок в расположении атомов, то есть в пределах от первой до третьей координационной сферы кристаллического золота распределение атомов в жидком золоте «подобно» тому, которое наблюдается в жидкости.

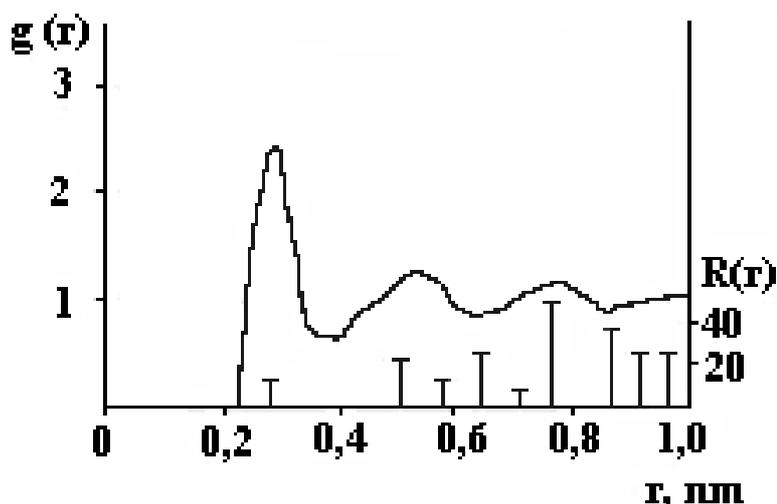


Рис.1.8. Функция атомного распределения: относительная парная функция радиального распределения атомов жидкого золота [41].

Металлические расплавы – весьма сложные в структурном отношении системы, в которых при отсутствии «дальнего порядка» могут ярко проявляться элементы упорядоченности различного масштаба. Следовательно, имеет место микронеоднородное строение, а в ряде случаев и микрогетерогенное строение металлических расплавов.

Кластеры и бесструктурная зона термодинамически неустойчивы и в результате флуктуации энергии они непрерывно локально «перерождаются» друг в друга. Соотношение объемов, занимаемых кластерами и

разупорядоченной зоной, определяется температурой расплава и продолжительностью энергонасыщения расплава.

Продолжительность жизни кластеров велика по сравнению с продолжительностью цикла колебаний частиц в жидких металлах ( $10^{-14}$ – $10^{-13}$  с), а их размеры на несколько порядков превышают размеры атомов.

В зависимости от величины, подводимой для диспергирования твердого тела энергии возможно возникновение в расплаве энергетических флуктуаций, изменение структуры ближнего порядка в расположении атомов, уменьшение размеров кластеров, сокращение продолжительности их жизни, снижение температуры разупорядоченности. При этом изменяется энергетическое состояние зародышевых центров, уменьшая поверхностное натяжение на межфазной границе кристалл–расплав и неметаллические включения – кристалл, что способствует формированию дополнительных центров кристаллизации и измельчению зерна.

. Обобщая приведенную литературную информацию можно сделать следующие выводы:

- наноструктуры могут быть сформированы в результате диспергирования вещества, пластической деформации твердых тел, закалки метастабильного состояния, облучения твердых тел потоком нейтронов или жестким  $\gamma$ -излучением по принципу консервативной или диссипативной самоорганизации из атомов и молекул;
- наноструктуры – энергонасыщенные среды (ЭНС), обладающие избыточной в сравнении с обычными массивными материалами энергией;
- металлические наночастицы наследуют структуру массивных металлов благодаря кластерному строению их расплавов;
- свойства наноструктур зависят от дисперсности, морфологии и строения, которые, в свою очередь, зависят от условий синтеза;

## ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Материалами** для электродов служили медь, серебро, золото, алюминий, индий, графит, кремний, олово, свинец, висмут, сурьма, вольфрам, титан, железо чистотой 99,95-99,99 %. В качестве среды использованы диэлектрические среды: стирол, бензол, толуол, гексан марки “х.ч.”, дистиллированная и деионизованная вода, аргон.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** порошков наночастиц проводился на дифрактометре Rigaku RINT-2500 VHF ( $\text{Cu K}\alpha = 0,1541 \text{ нм}$ ; 40 кВ, 100 мА) в Университете Кумамото, Япония и рентгеновском аппарате PANalytical с PIXcel 3D детектором (нанобиомедцентр университета им. Адама Мицкевича, Польша).

**Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУР).** Метод основан на учете зависимости дифракционной картины от размера и формы рассеивающих рентгеновские лучи частиц в непосредственной близости от первичного пучка. Метод используется для определения дисперсности образующихся частиц [1,43].

**Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.** ПЭМ ВР применяется для изучения кристаллической структуры отдельного зерна. Микроскоп, работает при ускоряющем напряжении 200-400 кВ, имеет разрешение 0,15-0,19 нм. ПЭВ ВР также позволяет идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов [1,43]. Были использованы электронные микроскопы JEOL-200FX (Университет г. Кумамото, Япония), JEOL JEM-1400, HRTEM Jeol ARM 200F (нанобиомедцентр университета им. Адама Мицкевича, Польша).

**Растровая (сканирующая) электронная микроскопия** (англ. *Scanning Electron Microscope, SEM*) — прибор, основанный на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько нанометров), а также о составе, строении и

некоторых других свойствах приповерхностных слоёв [1,43]. Были использованы сканирующий электронный микроскоп JSM-5310LV (университет г.Кумамото, Япония) и Jeol 7001TTLS (нанобиомедцентр университета им.Адама Мицкевича, Польша) с ЭД-анализаторами.

**Жидкостная хроматография высокого разрешения (ВЭЖХ)** (университет г.Кумамото, Япония). Использовалась колонка фирмы JascoMD-2010 plus (Япония) с УФ-детектором в спектральном интервале от 200 нм до 650 нм. Скорость потока подвижной фазы составляла 1мл/мин, температура хроматографирования - 30<sup>0</sup>С. В качестве элюента применялся гексан.

**Раман-спектры** образцов регистрировали в широком спектральном диапазоне 150-3500 см<sup>-1</sup> с помощью КР-спектрометра Holo Lab5000 (KAISER OPTICAL SYSTEMS, Inc, университет г.Кумамото, Япония) и Renishow in Via Raman microscope (нанобиомедцентр, университет им.Адама Мицкевича, Польша).

**Гранулометрический анализ** проведен на N4 Plus Submicron Particle Size Analyzer и LS 13 320 Aqueous Liquid Module

**Статистическая обработка данных** проводилась с использованием программы Microsoft Excel 2007, Microsoft Office Picture Manager, Photoshop и Paint, Origin Pro 9.1.

**Импульсная плазма в жидкости.** Интерес к металлическим наноструктурам на данный момент вызван благодаря их уникальным свойствам, отличающимся от свойств массивных материалов [42]. Формирование металлических наночастиц происходит при конденсации металлического пара или при восстановлении солей соответствующих элементов, в основном, водородом, гидразином, формальдегидом, спиртами, цитратом натрия и триалкилборгидридами. Для увеличения дисперсности наночастиц используются стабилизаторы: фенантролин, поливинилпирролидон, поверхностно-активные вещества (например, тетраалкиламмониевые соли, олеиновая кислота, цетилпиридиний бромид) [43, 44].

Импульсная плазма, создаваемая в жидких средах (ИПЖ) используется сотрудниками лаборатории нанотехнологии Института химии и химической технологии для синтеза наноструктур в течение последних 25 лет и является одним из эффективных и доступных методов наноструктурирования токопроводящих элементов Периодической системы. До настоящего времени с использованием энергии импульсной плазмы были получены оксидные, сульфидные, металлические и другие нанофазы [1].

При использовании горящего непрерывно электрического дугового разряда между двумя электродами для синтеза, например, углеродных наноструктур, около 50 % подводимой энергии теряется в окружающую среду, в то время как в нашем способе ~90% подводимой энергии расходуется на образование энергонасыщенных дисперсий с высокой удельной поверхностью. Капсулирование большей части подводимой энергии обеспечивается локализованностью единичного импульса в минимальном объеме ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см<sup>3</sup>) и его быстротечностью ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  с).

Самоконцентрация энергии в локальных микрообъемах проводника, помещенного в упругую кавитирующую среду, способствует самоорганизации и стабилизации наноструктур в минимальном объеме и в кратчайшее время [43].

Новое физическое явление самоконцентрации энергии проявляется через последовательность известных физических эффектов, находящихся между собой в причинно-следственной зависимости, результатом чего становится новое физическое явление:

- локальная взрывная электронная эмиссия с поверхности электродов (эктоны академика Г.А. Месяца) [45];
- ударное сжатие локальных объемов разрушаемого материала приповерхностных слоях.
- полиморфный переход (перекристаллизация) локальных объемов металла в приповерхностных слоях металла;

- сублимация локальных объемов материала с поверхности электродов;
- кавитация диэлектрической среды в зоне действия единичного импульса.

Огромная энергия единичных импульсов способствует перестройке кристаллической решетки металла, т.е. осуществляет полиморфный скачок в локальных микрообъемах жидкого расплава в зоне действия импульсной плазмы благодаря ударному сжатию из-за высокого градиента температур и давлений. Полиморфный переход в кристаллической решетке подтверждается скачком напряжения на электродах, вследствие чего в электрической цепи происходит скачкообразное изменение удельного электрического сопротивления расплава в локальных микрообъемах, подвергшихся ударному сжатию во время действия единичного импульса в жидкой среде. Ударное сжатие локальных микрообъемов расплава происходит под действием ударных волн, возникающих в зоне действия единичного импульса.

Полиморфный переход в кристаллической решетке подтверждается превышением порога кавитации в жидкой среде. Взрывное диспергирование материала электродов происходит благодаря тому, что подводимая энергия самоконцентрируется в локальных микрообъемах металла и приводит к взрывному диспергированию вещества. Высокая плотность энергии обеспечивает высокую степень дисперсности образующихся фаз [46].

Полиморфное превращение рассматривается как предельный случай сжатия для данной модификации кристаллической решетки металла. При превышении критического значения сжатия кристаллическая решетка становится неустойчивой и происходит полиморфный переход. Для железа давление полиморфного перехода составляет величину около 126 кбар, для олова около 100 кбар. Скачком изменяется и удельное электрическое сопротивление металла: удельное электрическое сопротивление железа изменяется более чем в 2,5 раза [47].

Использование электроимпульсной технологии позволяет получать наночастицы с поверхностным электрическим зарядом, возникающем при

диспергировании металлов и образованием свежих поверхностей, способных испускать потоки электронов [48]. Высокая плотность зарядов на свежесформированных поверхностях – причина эмиссии электронов. Формирование поверхностей частиц при диспергировании твердого материала – причина разделения разноименных зарядов. В результате разделения зарядов в областях разрыва материала возникает электрическое поле напряженностью до  $10^7$  В/см., которое и является причиной эмиссии электронов. Наночастицы в потоках электронов, приобретая поверхностный электрический заряд со знаком «минус», приобретают и антиоксидантные свойства.

Схема нашей установки показана на рис. 2.1. Импульсная плазма возникает между двумя электродами из соответствующего металла, погруженными в жидкую среду. Установка очень проста и не требует вакуумной системы и системы охлаждения. Импульсная плазма в жидких диэлектриках возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда.



Рис. 2.1. Технологическая схема наноструктурирования металлов в импульсной плазме, создаваемой в жидкостях.

Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  с), высокую плотность тока ( $10^6$ - $10^8$  А/см<sup>2</sup>), очень высокую температуру в канале разряда ( $10^4$  - $10^5$  К) и давление -3-10 кбар и распространяется в объеме  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см<sup>3</sup>, т.е. характеризуется сильной локализованностью воздействия на твердое тело.

Энергия единичного импульса (0,05 Дж) регулируется путем изменения мощности конденсаторов в электрической цепи. Величина энергии подобрана в результате многочисленных экспериментов, проведенных автором диссертации лично и в сотрудничестве с коллегами в течение многих лет. Выбранной энергии единичного импульса достаточно для диспергирования любого даже самого тугоплавкого токопроводящего материала с формированием наноструктур [1,43]

На рис.2.2 схематически показан процесс самоорганизации медных наночастиц при его диспергировании в ИПЖ. При подаче единичного импульса на поверхность электродов материал, из которого они состоят, переходит в газовое состояние с образованием газового пузыря (фрагмент рисунка (а) и момент времени  $\tau_1$ ). При конденсации газа образуется медный расплав, состоящий из кластеров меди ( $\tau_2$ ), которые затем самоорганизуются с формированием наночастиц ( $\tau_3$ ) [1,43].

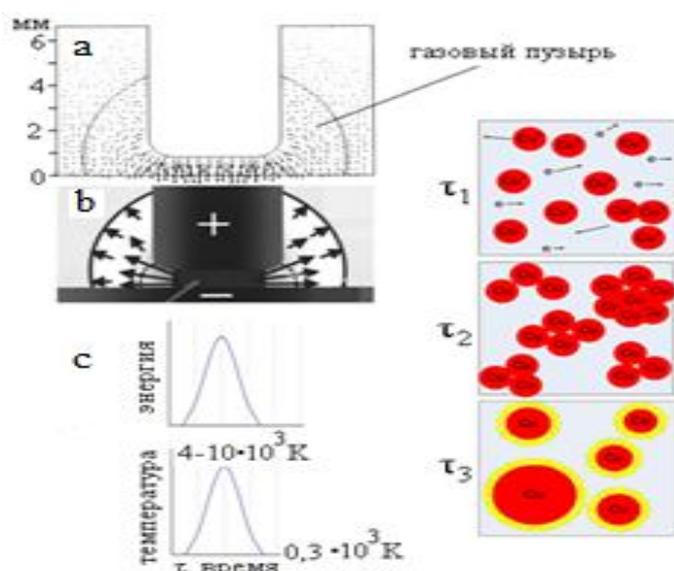


Рис.2.2. Предполагаемый механизм самоорганизации наночастиц в ИПЖ.

Поток электронов направлен перпендикулярно поверхности электродов (а), т.е. основная часть поданной на электроды энергии расходуется на диспергирование материала электродов. Образование газового пузыря обусловлено температурным расширением в зоне воздействия единичного импульса (б). Динамика распределения энергии и температуры во времени проходит через максимум в течение  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  с (с). Единичный импульс протекает в промежутке  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  с. Происходит высокотемпературная закалка образующихся наноструктур со скоростью  $10^7$ - $10^9$  К/с[43].

## ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### НАНОСТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ

Автором настоящего исследования не проводилось наноструктурирование s-элементов в связи с необходимостью создания инертной атмосферы для предотвращения окисления и горения этих металлов на воздухе. Диссертант надеется, что в будущем подобные эксперименты будут реализованы и синтез наноструктур щелочных и щелочноземельных металлов с использованием энергии импульсной плазмы будет доступен и эффективен в специальных боксах с инертной атмосферой и при низких температурах.

Наноструктурированию с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в жидкостях были подвергнуты все имеющиеся в наличии токопроводящие элементы:

- из d –элементов Периодической системы для получения новых наноструктур были использованы металлы подгруппы меди, тугоплавкие металлы титан и вольфрам, железо.

- p-элементы: алюминий, индий, элементы подгруппы углерода, сурьма и висмут.

#### 3.1. Наночастицы на основе меди, серебра и золота

Наночастицы меди, серебра и золота получены диспергированием перечисленных металлов в жидких углеводородах (стирол, гексан) и деионизованной воде.

Благодаря тому, что единичный импульс создается под слоем жидкости без доступа кислорода воздуха, формирующиеся наночастицы сохраняются, не подвергаясь окислению кислородом воздуха. Локализованность единичного импульса в малом объеме и времени позволяет сохранить жидкую среду в объеме реактора при комнатной температуре и обходиться без холодильников. d-элементы Cu, Ag и Au общей электронной

структурой ( $n - 1$ )  $d^{10}nsi$  максимальным СВАСК  $d^{10}$  не обнаруживают полиморфизма при высоких температурах и давлениях, т.е. в ИПЖ из них будут формироваться металлические наночастицы, наследующие структуру их расплавов, существующих в виде «субмикроскопических участков жидкости, атомная структура которых близка к структуре исходного металла, окруженных трехмерной» разупорядоченной зоной [36, 39, 49-56].

Результаты рентгендифракционного X-ray-анализа, подтвердили изложенное выше теоретическое предположение. Наночастицы Cu, Ag, Au, полученные в стироле и гексане с использованием энергии ИПЖ кристаллизуются в ГЦК кристаллической решетке, как и массивные Cu, Ag и Au (пространственная группа  $O_h^5$ -Fm3m, Z=4)[49 -56].

Понижение интенсивности уширения линий отражения на дифрактограмме продукта диспергирования меди в стироле (рис. 3.1, а) в сравнении с линиями отражения массивной меди (рис. 3.1, б) связано с высокой дисперсностью образующегося образца, что, в свою очередь, подтверждает наноструктурирование металлической меди в ИПЖ. По результатам обработки спектров МУР был рассчитан средний размер наночастиц меди – 2-5 нм, средний размер наночастиц меди, показанный по результатам ПЭМ - 2,3-2,5 нм (рис. 3.1, с). Кривая радиального распределения по размерам наночастиц меди достаточно узкая и четкая (рис. 3.1, d)[49-56].

Наличие разупорядоченных диэлектрических зон ведет к расширению кристаллической решетки наночастиц меди ( $a = 0,3622$  нм) по отношению к кристаллической решетке массивной меди ( $a = 0,3615$  нм).

По принципам конфигурационной модели вещества Самсонова Г.В. [57], медь, серебро и золото, как уже говорилось выше обладают очень высоким СВАСК  $d^{10}$ , и даже при очень больших давлениях в условиях ИПЖ предпочтительнее формирование металлических наночастиц меди, серебра и золота, а не карбидов при более чем достаточном количестве углерода в таком углеводороде, как стирол.

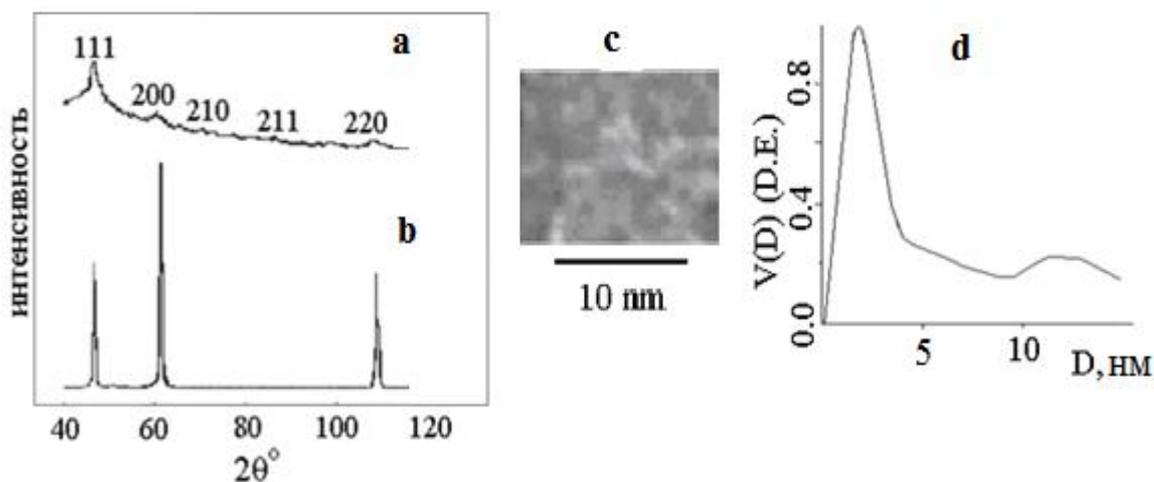


Рис.3.1. Дифрактограммы продукта диспергирования меди в стироле (а), массивной меди (b). Электронномикроскопический снимок (ПЭМ) наночастиц меди (с). Дифференциальная кривая радиального распределения частиц по размерам в продукте наноструктурирования меди в стироле (d).

Металлические наночастицы, поверхность которых насыщена свободными электронами, проявляют высокую электрическую, каталитическую и биологическую активность. Такие наночастицы могут стать основой материалов для наноэлектроники, новых твердотельных катализаторов, функциональных нанопрепаратов, смогут найти применение в онкологии в качестве точечных сенсоров с плазмонным резонансом для диагностики и лечения раковых опухолей [58].

Проводимость наночастиц находится в прямой зависимости от их размеров, от объемной или поверхностной плотности и типа упаковки. Например, рыхлые по структуре частицы обладают низкой проводимостью. Плотные частицы, плотно соприкасающиеся друг с другом, образуют протяженные проводящие структуры, которые имеют металлический характер проводимости. Наиболее интересны наноструктуры, в которых среднее расстояние между частицами порядка их размера.. Проводимость такой системы осуществляется туннелированием электронов через зазоры между частицами[49, 51, 54].

Ранее в [59] была исследована зависимость проводимости пленки из наночастиц меди при изменении температуры (рис. 3.2, а). Величина энергии активации, рассчитанная из наклона кривой на рис. 3.2., а, составляет 0,2 eV.

Диаметр наночастиц в пленке, по расчетам авторов [59],  $d \sim 5 \text{ nm}$ . Нужно подчеркнуть, что дисперсность наночастиц в медной пленке, созданной авторами [59] в 1,5-2 раза ниже, чем у медных наночастиц, синтезированных в стироле с использованием энергии ИПЖ [49, 51, 54].

Температурная зависимость удельного электросопротивления наночастиц меди, синтезированных в стироле с использованием ИПЖ изучалась в процессе нагрев-охлаждение в инертной атмосфере в кварцевой ампуле с использованием графитовых измерительных электродов [49, 51, 54].

Проводимость наночастиц меди из ИПЖ носит такой же активационный характер, каким обладают полупроводниковые наночастицы в медной пленке (рис.3.2.,b). Величина  $E_0$ , рассчитанная из зависимости удельного электросопротивления от температуры - 0,1 eV [49, 51, 54] в 2 раза ниже энергии активации наночастиц в медной пленке [59]. Данный факт мы связываем с повышенной дисперсностью наночастиц меди из ИПЖ.

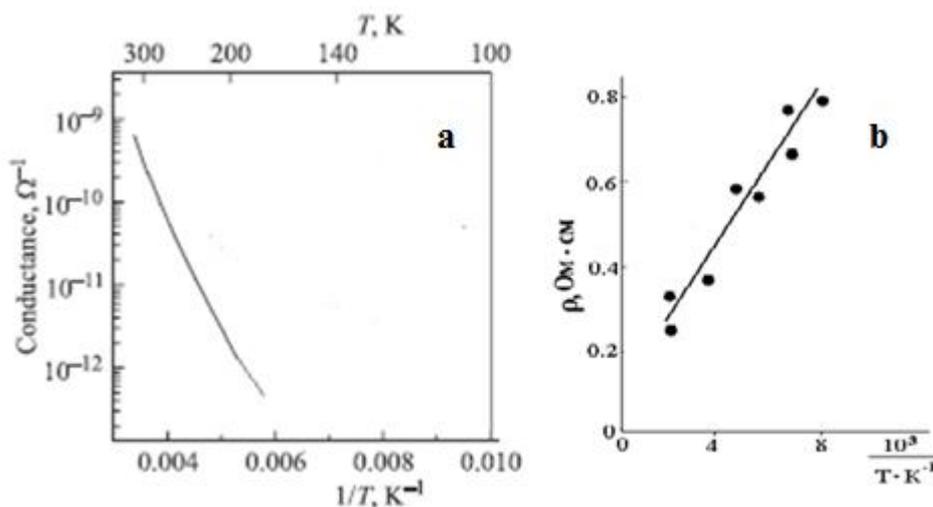


Рис.3.2. Температурные зависимости проводимости пленки нанокристаллической меди (a) [59]. Температурная зависимость удельного электросопротивления наночастиц меди из ИПЖ (b) [49, 51, 54].

Появление полупроводниковых свойств у наночастиц меди в отличие от массивной меди - наличие структурно-разупорядоченных диэлектрических зон между частицами.

*Наночастицы меди в графеновой оболочке.* В работе [60] вырастили графен разложением метана на медной фольге, при температуре выше 900°C. Медь, по словам ученых, способствует формированию углеродного налета толщиной в один атом. Образующаяся при этом графеновая пленка очень высокого качества изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), дифракции электронов на поверхности (EBSD) и рамановской спектроскопии.

В первых экспериментах исследователи предполагали, что графен образуется на неровностях медной фольги, но оказалось, гораздо важнее для формирования и качества графена тип граней кристаллической решетки наночастиц меди. Самый качественный графен получается на грани с индексом Миллера «111», а самый несовершенный – с индексом «100».

При разложении ацетилена на поверхности наночастиц образовалась графеновая пленка (СЭМ-снимок на рис. 3.3,а). Полученный порошок из наночастиц меди в графеновой оболочке оказался стабильным вплоть до температуры 200°C. Его можно использовать для изготовления чернил для принтеров, аналогичных обычным чернилам на основе углеродных частиц.

С помощью полученных чернил были напечатаны проводящие схемы на гибкой полимерной основе. За один цикл осаждается пленка толщиной 500 нм [61].

При диспергировании в гексане медных электродов получены ансамбли наночастиц меди, окутанных графеновыми нанолентами (СЭМ снимок на рис. 3.3, б), с такой же ГЦК-структурой, как и у наночастиц меди, синтезированных в стироле. Образование графеновых нанолент в стироле не установлено, хотя, логично было бы предположить более доступное формирование графеновых фрагментов из бензольных колец стирола, чем из линейных молекул гексана. Мы предполагаем, что на поверхности наночастиц, формирующихся в стироле более предпочтителен процесс образования протекторной пленки из полистирола, которая закрывает доступ к грани с индексами 111 для формирования графеновых нанолент.

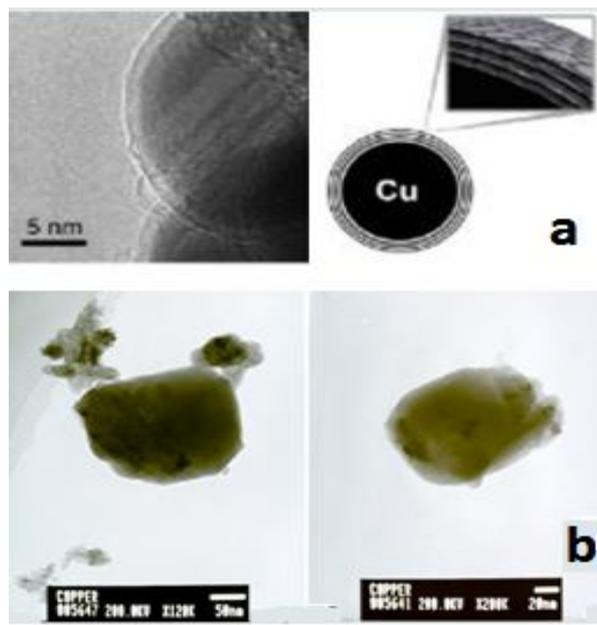


Рис. 3.3. Наночастица меди, покрытая графеновыми слоями (a) [60,61]; СЭМ-снимок наночастиц меди из гексана, закутанных в графеновые наноленты (b).

*Наночастицы серебра* представляют интерес благодаря плазмонному резонансу - коллективному колебанию свободных электронов при взаимодействии с квантами света. Наночастицы серебра, а также наночастицы меди перспективны, как строительные блоки будущих фотонных и плазмонных приборов благодаря плазмонному эффекту [62]. Высокая активность наночастиц серебра используется при создании конъюгатов для применения в медицине [63-65].

Методы синтеза наночастиц серебра можно разделить на несколько категорий:

- основной метод - химическое диссипативное восстановление ионов серебра в водной среде. Наибольшее распространение получило восстановление наночастиц серебра из водных растворов его солей в присутствии различных стабилизаторов, обеспечивающих высокую дисперсность наночастиц [66,67]: цитратов калия и натрия [68], гипофосфитов, спиртов [69], металлоорганических соединений [49, 51, 54,70].

- одним из часто применяемых способов получения наночастиц серебра рассматривается плазменное осаждение на холодную подложку [71].

- синтезированы наночастицы серебра в полимерной оболочке, которые могут быть использованы в качестве диэлектрических материалов. В качестве восстановителя использованы электронный пучок и излучение в видимой области спектра [72-75].

Авторами [76] синтез наночастиц серебра был проведен с использованием поверхностной энергии полистирольных микросфер [49, 51, 54, 70].

Диаметры сферических наночастиц серебра, полученных на поверхности микросфер полистирола в зависимости от концентрации серебра (0,005; 0,007 и 0,009 М) находятся в пределах от 10-60 нм до 16-120 нм.

Фазовый состав образцов Ag-полистирол [76] установлен методом порошкана рентгеновском аппарате ДРОН-3М с  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучением.

На рисунке 3.4, а представлен X-раунаночастиц серебра на поверхности полистирольных сфер, полученных при концентрации азотнокислого  $\text{C}_{(\text{AgNO}_3)} = 0,007$  моль/дм<sup>3</sup>. Анализ X-рау диаграммы позволил установить, что поверхностная энергия микросфер полистирола позволяет синтезировать наночастицы серебра с хорошо выраженной ГЦК-кристаллической структурой. ГЦК-структура наночастиц серебра на поверхности микросфер полистирола подтверждается присутствием пиков 111, 200, 220, 311.

Наночастицы серебра, формирующиеся в ИПЖ в бензоле, кристаллизуются в ГЦК-решетке (пр. группа  $\text{O}_h^5$ -Fm3m, Z-4), также как и массивное серебро. Параметр  $a = 0,4082$  нм хорошо совпадает со значением параметра для массивного серебра – 0,4081 нм. X-рау наночастиц серебра представлен на рис.3.4, б. Диаметр наночастиц серебра, образующихся при диспергировании серебра с использованием ИПЖ, рассчитанный по результатам рентгенфазового анализа 2,2-2,5 нм. Наночастицы серебра, полученные в ИПЖ в 10 раз более дисперсные, чем наночастицы серебра, полученные восстановлением аммиаката серебра с применением

полистирольных микросфер. Это подтверждается и тем, что линии отражения на X-ray - диаграмме (рис.3.4, b) более расширены и менее интенсивны, чем линии отражения на X-ray наночастиц, синтезированных из аммиака серебра (рис.3.4, a). Более высокая дисперсность наночастиц серебра из ИПЖ обусловлена тем, что поверхностная энергия полистирольных микросфер для получения наночастиц серебра со средним размером 33,5–35 нм [76] на порядок меньше энергии вводимой на поверхность серебряных электродов с использованием ИПЖ.

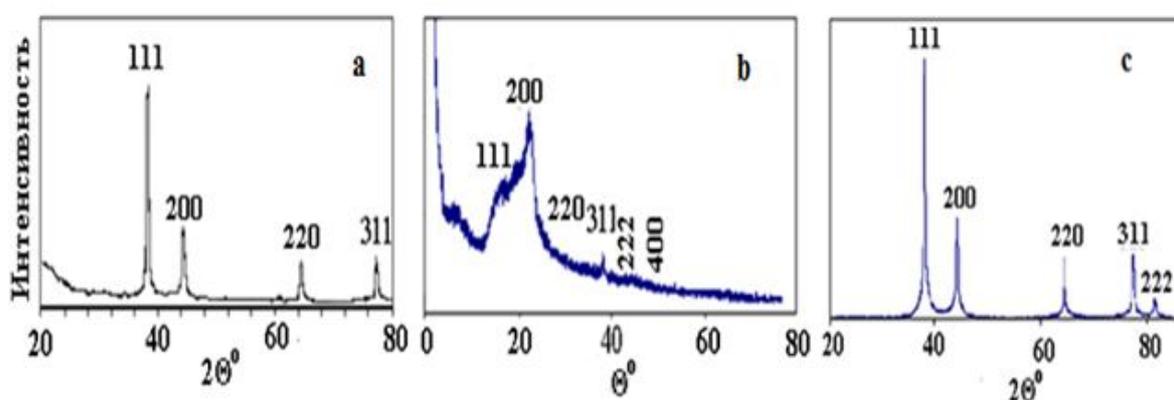


Рис.3.4. X-ray образца серебро-полистирол (a) [76], наночастиц серебра (b) и золота из импульсной плазмы в гексане (c).

Можно сделать вывод, что на поверхности электродов в результате энергетических флуктуаций происходит полиморфный переход с формированием наноструктур.

*Наночастицы золота* получают консервативной самоорганизацией в пористых подложках, методами растворной химии, электрохимии, фотохимическим и сонохимическим методами диссипативной самоорганизации. К классическим способам синтеза золотых наночастиц можно отнести восстановление  $\text{HAuCl}_4$  цитратом натрия, борогидридом натрия, сахарами, водородом, белым фосфором, аскорбиновой кислотой [54,56].

Авторы [77] синтезировали наночастицы золота восстановлением  $\text{HAuCl}_4$ , на поверхности нанотрубок галлуазита из месторождений Китая.

Определяющими для морфологии и размеров наночастиц золота стали длина и диаметр нанотрубок галлуазита. На поверхности крупных нанотрубок галлуазита из провинции Jiangsu получены золотые наночастицы более чем в 1,5-2 раза крупнее наночастиц золота, синтезированных с использованием узких нанотрубок из месторождения Hunan[54,56].

Для диспергирования золота в качестве среды был использован гексан, легколетучий углеводород. Гексан был выбран для облегчения выделения наночастиц золота, простой фильтрацией черного осадка и высушиванием его при комнатной температуре в атмосфере гелия в сухом эксикаторе. Полученный черный осадок был подвергнут X-ray анализу (дифрактограмма на рис.3.4,с). В результате X-ray анализа установлено, что при диспергировании золотых электродов получены наночастицы металлического золота с в ГЦК-структурой типа меди и параметром элементарной ячейки  $a = 0,4078$  нм со средним размером 2,5 нм. Не установлено расширение кристаллической решетки наночастиц серебра и золота в сравнении с массивными металлами. Формирование плотных наночастиц серебра и золота мы связываем с более высокой плотностью кристаллически решеток массивных серебра и золота в сравнении с кристаллической решеткой меди[54,56].

Были получены СЭМ снимки наночастиц серебра и золота из гексана (рис. 3.5). Различить отдельные наночастицы на этих снимках нам удастся с трудом.

Вероятно, серебро и золото также склонны формировать графеновые наноленты на гранях 111 и закутываться в них, как и наночастицы меди. Для выяснения этого момента в настоящее время нами продолжаются исследования о возможности образования графеновых нанолент на гранях 111 наночастиц серебра и золота с использованием ПЭМ и СЭМ. На снимках СЭМ наночастиц золота и серебра различаются ленточные формы, которые мы можем отнести к вытянутым графеновым нанолентам

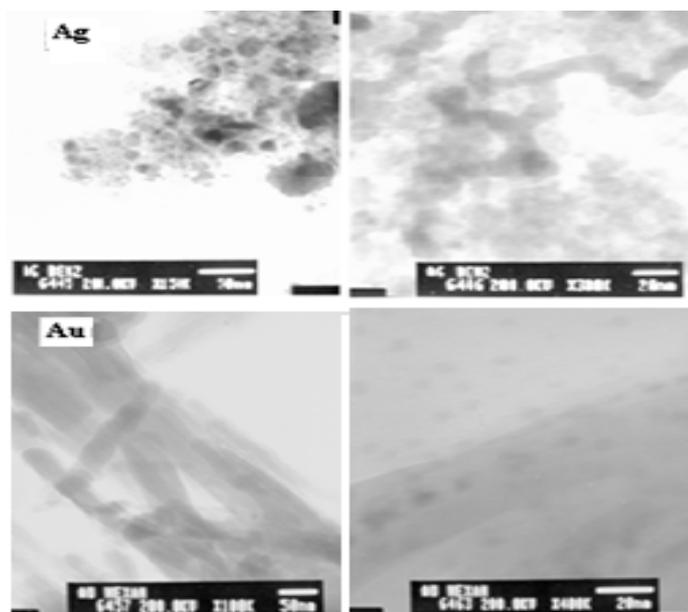


Рис. 3.5. СЭМ-снимки продуктов диспергирования серебра и золота.

Очевидно, что синергетика условий формирования наночастиц в ИПЖ влияют на размер наночастиц. Например, на поверхности узких изогнутых нанотрубок галлуазита из месторождения Hunan формируются наночастицы золота, в то время как на галлуазитовых нанотрубках Jiangsu вырастают частицы золота микрометрового диапазона. Наночастицы золота, полученные нами в среде гексана мельче наночастиц золота, выращенных на узких нанотрубках Hunan в 2-10 раз. Авторы [76] и [77] для синтеза серебряных и золотых наночастиц использовали поверхностную энергию полистирольных микросфер и галлуазитовых нанотрубок [54,56]. .

Большая плотность энергии, большие градиенты температур и давлений, возникающих в ареале действия единичного импульса позволяют синтезировать более мелкие наночастицы золота, чем при использовании поверхностной энергии галлуазитовых нанотрубок.

*Наночастицы меди и серебра в медицине* [52]. Использование наноструктур (наночастицы, нанотрубки, наноленты, нанопроволоки металлов, сульфидов, оксидов, карбидов, нитридов) позволяет создавать уникальные наноконъюгаты, нанокомпозиты с известными медицинскими препаратами.

Активация подобных драйверов (например, высвобождение терапевтического агента) вызывается инфракрасным излучением, действием магнитного поля.

Существующие методы синтеза наночастиц дороги, что ограничивает их применение в медицине. Новые разработки химиков, биологов и биохимиков, к которым можно смело отнести предлагаемый нами доступный и эффективный метод синтеза наноструктур могли бы помочь в разработке более эффективных и безопасных препаратов [52].

Полученные сотрудниками лаборатории Нанотехнологии ИХХТ НАН КР наночастицы меди, серебра, золота, углеродные нанотрубки, наноалмаз, наноленты графена, а также наночастицы оксидов, карбидов и сульфидов многих металлов[1] могут быть использованы в качестве основы для создания нанопрепаратов.

Для использования наноструктур в медицине немаловажно то, в каких средах они синтезируются. Вероятно, самой экологически чистой средой является вода, которая под воздействием единичного импульса может разложиться с образованием кислорода и водорода, т.е. без образования вредных для организма веществ.

С использованием энергии ИПЖ нами проведено наноструктурирование меди в дистиллированной воде. При концентрированном воздействии единичного импульса на медь образуются высокодисперсные светло-серые осадки, которые были отфильтрованы, высушены и изучены X-ray анализом [49, 51, 54].

Фазовый анализ проводился на рентгеновском диффрактометре с  $\text{CuK}_\alpha$  - излучением (университет Kumamoto, Япония). На X-ray диаграмме (рис.3.6) высушенного в токе аргона осадка обнаруживаются линии трех фаз: закись меди, оксид меди и металлическая медь.

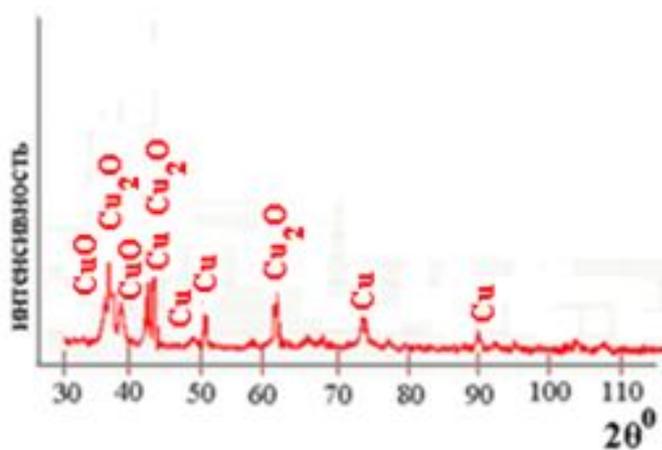


Рис.3.6. X-гаупродукта наноструктурирования меди в воде.

Оксид  $\text{CuO}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (симметрия  $C2/c$ ) с параметрами решетки:  $a = 0,4599$  нм,  $b = 0,3409$  нм,  $c = 0,5119$  нм [49, 54].

Оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и металлическая медь имеют кубическую структуру (симметрия  $Fm\bar{3}m$  и  $P43m$ ) и параметры решетки:  $a = 0,4264$  нм,  $a = 0,3615$  нм, соответственно. Самая высокая интенсивность линий отражения на X-гау диаграмме продукта наноструктурирования меди в воде у оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ , т.е. данный оксид является основной фазой.

Средний размер частиц наноструктурной металлической меди, рассчитанный формуле Шеррера ( $d = \lambda \cdot 0,9 / \Delta(2\theta) \cdot \cos\theta$ )  $\sim 34,45$  нм.

По результатам ПЭМ анализа (рис.3.7) размер металлических наночастиц меди – 18-25 нм, размер оксидных наночастиц - 4-12 нм. На ПЭМ-снимке хорошо видны темные ограниченные наночастицы металлической меди и светлые – оксидов меди. Наночастицы оксидов меди, по всей вероятности, сформированы при окислении мелких наночастиц металлической меди, в то время как крупные наночастицы выпадают в осадок, не успевая окислиться. Возможно, оксидные наночастицы формируются на стадии образования кластеров меди, объединяясь далее в наночастицы.

Наночастицы меди, полученные в воде крупнее синтезированных в стироле [49, 54].



процесса, естественно необходима добавочная энергия. Можно считать, что таковой является энергия, закапсулированная на поверхностях наночастиц, т.е. метастабильные наночастицы из ИПЖ, формируют метастабильные активные нанорастворы.

Металлические наночастицы Cu и Ag из ИПЖ – прекурсоры для получения нанорастворов. Важная особенность наночастиц - способность помнить свое наносостояние (топохимическая память) и передавать эту информацию в последующих превращениях [33].

Искусственная костная ткань гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП) была пропитана 1% по металлу нанорастворами меди либо серебра, либо их смесью, далее обработана ультрафиолетовым облучением в течение 10 минут для восстановления катионов серебра и меди до наночастиц меди и серебра размерами 2,5-3,0 нм. Концентрация наночастиц меди и серебра в костной ткани –  $10^{-4}$  масс.%. Модифицированный наночастицами меди и серебра, либо их смесью ГАП прошел испытание на кафедре детской стоматологии Кыргызской государственной медицинской академии для регенерации поврежденной челюстной кости кроликов (акт испытания приложен).

В ходе испытаний установлено, что при модификации ГАП наночастицами меди и серебра:

- серебро – лучшеспособствует костеобразованию, чем медь, в то время как медь более эффективновоздействует на рост и развитие кровеносных сосудов в регенерате;
- наиболее эффективное костеобразование протекает при совместном применении наночастиц меди и серебра[43, 49, 54];

*Фузиформные наночастицы золота.* Наночастицы золота являются перспективными для диагностики и терапии опухолей по ряду причин, среди которых можно отметить отсутствие токсичности и биосовместимость. Благодаря большим значениям сечений рассеяния и поглощения света на частотеповерхностно-плазмонного резонанса, конъюгаты наночастиц золота

сантителами, специфичными к опухолевым маркерам, можно эффективно использовать в качестве оптических меток для визуализации раковых клеток. В дополнение к этому, наночастицы золота эффективно переводят энергию поглощённого света в тепловую энергию, благодаря чему они могут быть использованы для селективной фототермической терапии. Визуализация раковых клеток проводится методом конфокальной микроскопии.

Возбуждение поверхностного плазмонного резонанса и детекция сигнала происходит при длине волны, равной 488 нм, наиболее близкой из длин волн доступных лазеров к резонансной длине волны наночастиц - 520 нм для сферических частиц, 520 и 800 нм для наностержней.

Известно, что оптические свойства зависят от формы и размеров наночастиц [79]. В свою очередь, форма и размеры наночастиц зависят от условий синтеза.

Авторы работы [80] синтезированы сферические наночастицы золота цитратным восстановлением ма сивного раствора  $\text{HAuCl}_4$  в ультразвуковой ванне. С увеличением энергии ультразвука от 243 до 729 кДж уменьшается дисперсность наночастиц (диаметр наночастиц возрастает от 20 нм до 50 нм) (рис. 3.8).

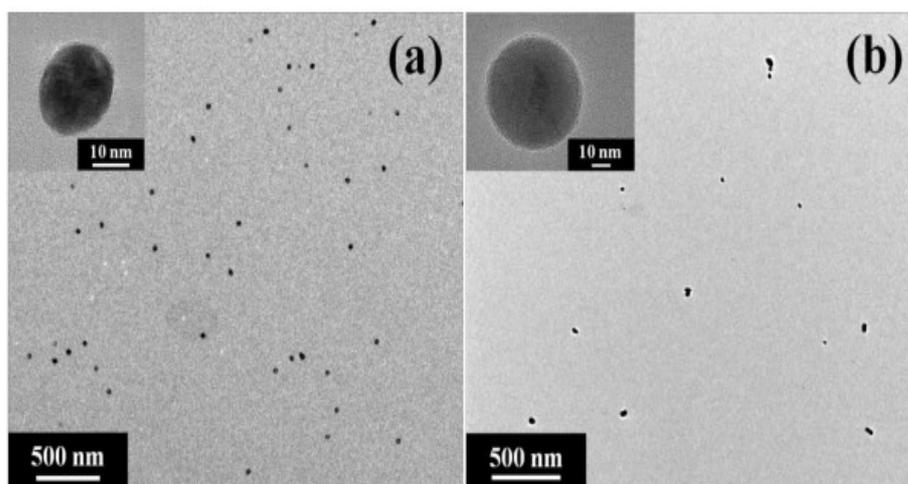


Рис. 3.8. ПЭМ-снимок золотых наночастиц: (а) золотые наночастицы (диаметр  $\sim 20$  нм), полученные при энергии ультразвука 243 кДж; (б) золотые наночастицы (диаметр от 20 нм до 50 нм), полученные при энергии ультразвука 729 кДж [80].

Авторы, упомянутого выше исследования [79], синтезировали наночастицы различной морфологии в зависимости от количества раствора роста. Раствор роста приготовлен из 0.08 М цетилтриметиламмоний бромида и 250 мкмоль  $\text{HAuCl}_4$ . В качестве затравки использованы наночастицы золота размерами 3-4 нм, синтезированных цитратным способом. Золотые зародыши (0,02 мл), четыре порции (0,01, 0,1, 1 и 10 мл) свежеприготовленного восстановителя (10 мл) были смешаны с 0,2, 2, 20 и 200 мл раствора роста, соответственно. Раствор роста в результате обесцвечивается, что говорит о восстановлении катионов золота.

ПЭМ-снимки на рис.3.9 указывают на то, что фузиформные (веретенообразные) наночастицы успешно синтезированы при добавке 0,2 мл (А) и 2 мл (В) раствора роста; при добавке 20 мл (С) и 200 мл (D) раствора роста формируются наностержни со средними длинами 550 нм и 1.4 мкм, соответственно.

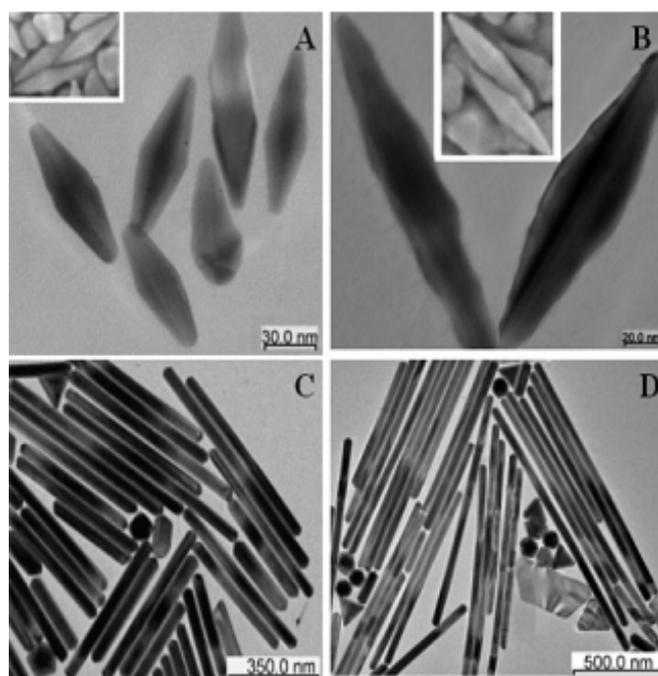


Рис.3.9. ПЭМ-снимки наночастиц золота, полученных при добавке к зародышам золота 0.2 мл (А), 2 мл (В), 20 мл (С) и 200 мл (D) раствора роста [79].

Нами фузиформные наночастицы золота были синтезированы восстановлением золота из раствора наночастиц золота, полученных диспергированием золота в гексане. Наночастицы золота были помещены в коническую колбу и подвергнуты действию царской водки в течение 20 мин. В результате получен 1% по золоту желто-оранжевый раствор. Далее к 1мл полученного раствора был добавлен 1мл 1% раствора цитрата натрия.

Наблюдается обесцвечивание исходного раствора. Был проведен ПЭМ анализ полученного раствора. ПЭМ – снимок образца четко показывает (рис.3.10) формирование фузиформных наночастиц золота с длиной от 50 до 150 нм, диаметром в средней части – 5 -15 нм.

Полученные нами фузиформные наночастицы золота отличаются от веретенообразных наночастиц, синтезированных авторами [79] из раствора роста. Наши наночастицы рыхлые, в то время как полученные в [79] плотные и гораздо крупнее по размерам (длина -300-400 нм, диаметр ~100-150 нм).

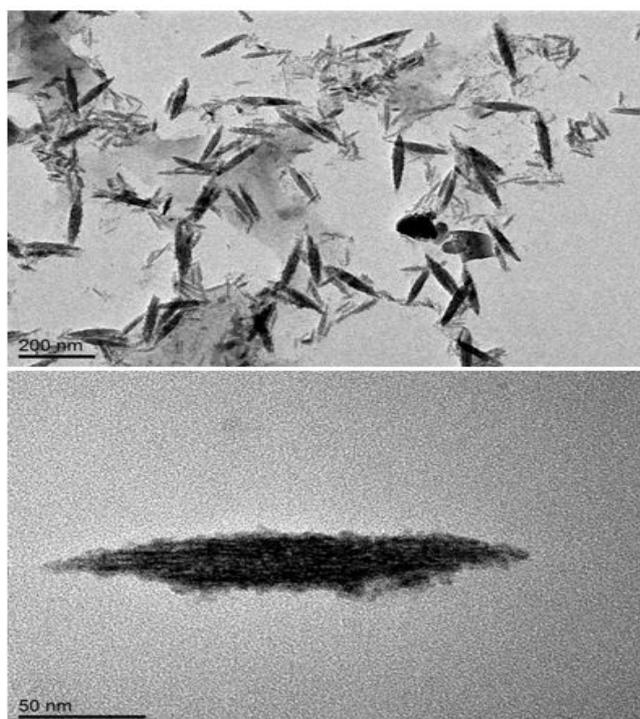


Рис.3.10. Фузиформные наночастицы, синтезированные из нанораствора золота.

Предлагаемый нами способ проще и не требует использования зародышей в виде сферических наночастиц золота и раствора роста. Наночастицы формируются при простом восстановлении цитратом натрия из нанораствора золота.

Спектры поглощения (рис. 3.11) поверхностного плазмонного резонанса фузиформных наночастиц золота характеризуются двумя полосами: в коротковолновой области полоса связывают с поперечным поверхностным плазмонным резонансом, полоса поглощения в длинноволновой части спектра соответствует продольному поверхностному плазмонному резонансу [79]. Спектры поглощения для более мелких фузиформных наночастиц сдвинуты в коротковолновую часть поляризационного спектра. Кроме того, поперечная полоса поглощения для веретенообразных мелких и крупных наночастиц лежит в той же области, что и для сферических наночастиц. Но нужно подчеркнуть, что продольная полоса поглощения для мелких фузиформных наночастиц расположена приблизительно в 675 нм, т.е. в более коротковолновой части, чем для наностержней золота, а крупных фузиформных наночастиц намного дальше (~1000 нм).

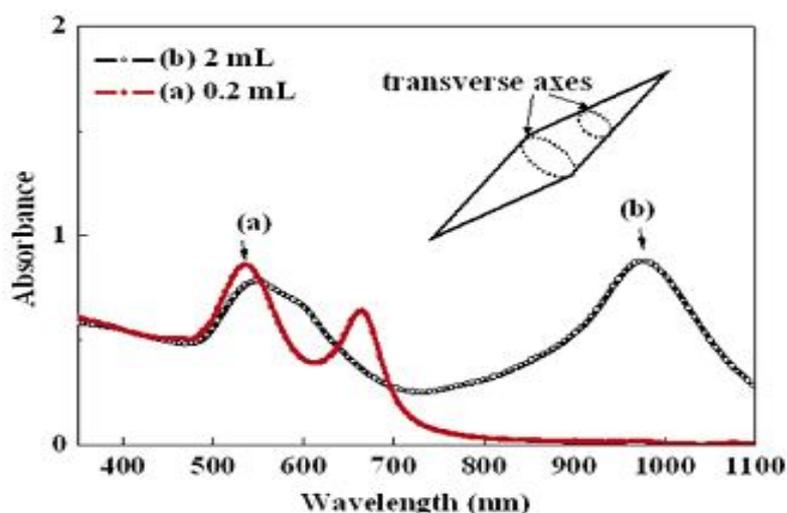


Рис.3.11. Поляризационные эффекты для фузиформных наночастиц: (а) при добавке 0,2 мл раствора роста; (b) при добавке 2 мл) раствора роста [79].

Можно сделать вывод, что расположение поляризационных эффектов зависит от формы и размеров золотых наночастиц. Естественно, наностержни и фузиформные наночастицы золота благодаря присутствию продольного плазмонного эффекта предпочтительнее, чем сферические наночастицы в оптической диагностике раковых опухолей, а более мелкие фузиформные наночастицы из ИПЖ еще более интересны.

Формирование фузиформных наночастиц из нанораствора золота обусловлено, вероятно, высокой энергонасыщенностью наночастиц золота из ИПЖ. Энергия, закапсулированная на поверхности наночастиц, позволяет получить очень активный энергонасыщенный нанораствор, из которого можно восстановить энергоемкие фузиформные наночастицы, в отличие от сферических, образующихся при восстановлении массивного раствора золота [80].

### 3.2. Наночастицы индия

Индий – элемент III группы Периодической системы с очень низкой температурой плавления ( $156^{\circ}\text{C}$ ), полупроводник с критической температурой  $3,41\text{K}$  [81].

Наночастицы индия обладают активным плазмонным резонансом [82], также могут использоваться как метки для обнаружения ДНК-гибридизации, как строительные блоки в наноксерографии, в качестве исходного материала для удобного синтеза  $\text{InP}$  с использованием фосфид-ионов [83]. Сообщалось [84] о простом и эффективном способе синтеза монодисперсных наночастиц индия размерами менее 10 нм восстановлением  $\text{InCl}$  боргидридом лития в аминах.

Наиболее распространенные кинетические закономерности формирования наночастиц представляют собой сочетание высокой скорости зарождения кристаллической фазы с низкой скоростью роста [85]. Это естественное

свойство метода, предложенного нами, для синтеза наночастиц индия с использованием энергии импульсной плазмы производится в жидких средах.

Металлические наночастицы индия, полученные с использованием лазерной абляции [83], крупные - в несколько десятков или сотен нанометров в диаметре.

В работе [86] впервые предложен способ гидридного восстановления индийорганических соединений в алкилаmine, который позволяет одностадийный синтез монодисперсных ограниченных наночастиц индия размером 10 нм с высоким выходом при контроле выбора растворителей, количества поверхностно-активных веществ и температуры реакции. С точки зрения термодинамики легко доступны процессы восстановления солей индия алюмогидридом лития ( $\text{LiAlH}_4$ ) и боргидридом лития ( $\text{LiBH}_4$ ):



Нами синтез наночастиц индия был проведен диспергированием индия в гексане при энергии единичного импульса 0,05 Дж. Получена дифрактограмма продукта диспергирования индия в гексане (рис. 3.12, а) на рентгеновском аппарате Rigaku Geigerflex X-Ray Diffractometer RINT 2500 с  $\text{CuK}\alpha$  излучением (университет г. Кумамото, Япония), сходная с дифрактограммой наночастиц индия, синтезированных авторами [82] восстановлением индийорганики в среде алкиламина (рис. 3.12, б).

В ИПЖ при диспергировании индия в гексане образуются наночастицы индия, кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии. Можно заметить, что линии отражения наночастиц индия из ИПЖ более расплывчаты, чем у ограниченных наночастиц (ПЭМ снимок на рис. 3.13, а), полученных из индийорганики, это связано с большей дисперсностью наночастиц индия из ИПЖ.

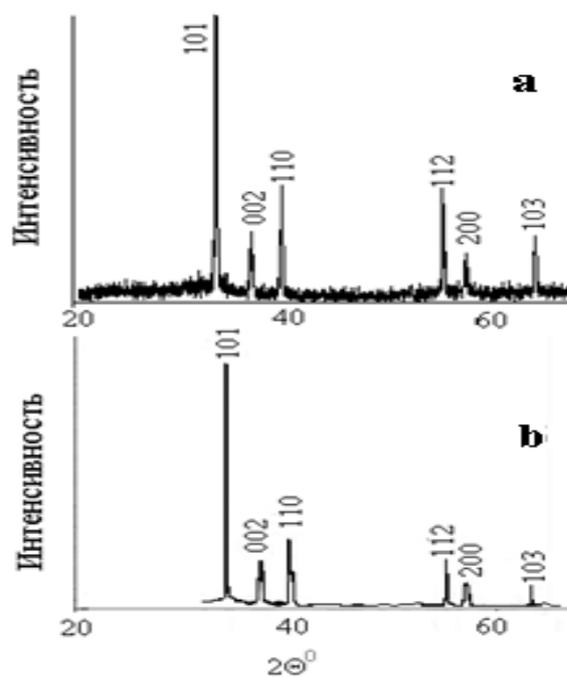


Рис. 3.12. Дифрактограмма продукта диспергирования индия в гексане (а). Дифрактограмма наночастиц индия, полученных восстановлением соединения индия боргидридом натрия (b) [82].

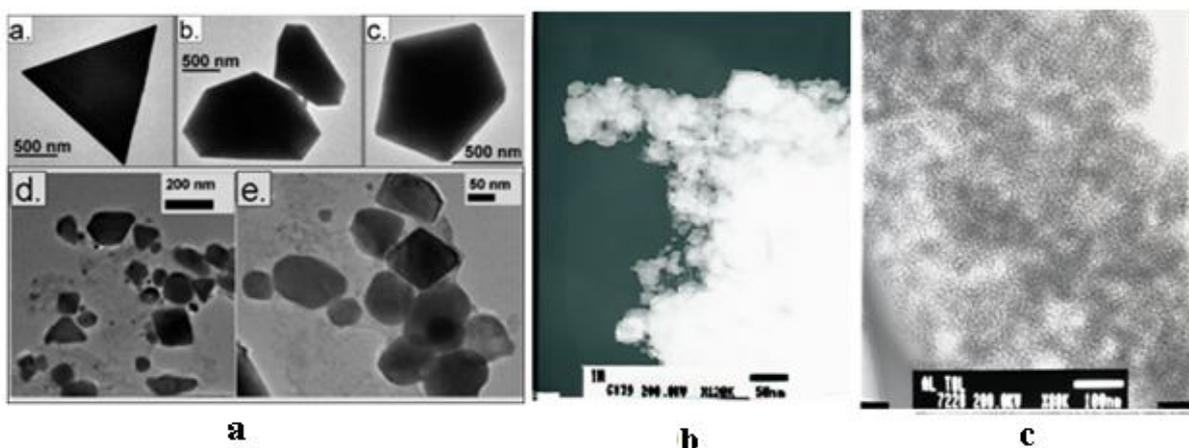


Рис.3.13. ПЭМ снимок ограниченных наночастиц индия, полученных авторами [82] (а). СЭМ снимок индия из гексана(б), алюминия из толуола (с).

На СЭМ снимке продукта диспергирования индия, полученном на сканирующем электронном микроскопе JSM-5310LV (университет г.Кумамото, Япония) (рис. 3.13, б) мы смогли увидеть рыхлый конгломерат,

в котором не просматриваются наночастицы. Это, как мы считаем, связано с образованием на поверхности наночастиц из ИПЖ толстой протекторной пленки, не позволяющей хорошо увидеть сами наночастицы. По этой же причине, вероятно, не просматриваются наночастицы на основе алюминия (СЭМ снимок на рис. 3.13, с).

Для того чтобы точнее рассмотреть наночастицы индия были необходимы исследования на просвечивающем электронном микроскопе.

Эксперименты по наноструктурированию индия в гексане были повторены.

Черный осадок был тщательно отделен от гексана центрифугированием, промыт этанолом и высушен при комнатной температуре в эксикаторе, продуваемом гелием.

Дифрактограмма продукта диспергирования индия в гексане (рис. 3.14) снята методом порошка на рентгеновском аппарате PAnalytical с PIXcel3D детектором (нанобиомедцентр университета им. Адама Мицкевича, Польша) с  $\text{CuK}_\alpha$  излучением. Данная дифрактограмма полностью сходна с дифрактограммой, снятой в университете г. Кумамото. Подобный факт говорит о полной воспроизводимости наших экспериментальных данных, где бы они ни были получены и на каком бы оборудовании ни изучены [87].

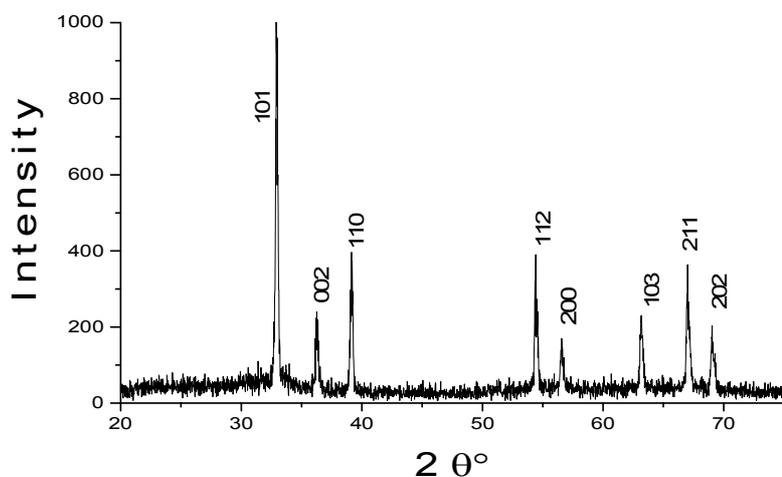


Рис.3.14. Дифрактограмма продукта диспергирования индия в гексане (снята в университете им. Адама Мицкевича).

Анализ дифрактограммы на рис.3.14, полученной в Польше, позволил установить формирование частиц индия с такой же гранецентрированной тетрагональной решеткой ( $a = 0,323$  нм,  $c = 0,495$  нм,  $z = 2$ , пр. группа  $I4/mmm$ ).

Морфология и размер наночастиц индия были изучены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOLJEM-1400(нанобиомедцентр университета им.Адама Мицкевича). Образцы предварительно суспендированы в метаноле или этаноле ультразвуком, суспензии помещены на медную сетку, покрытую углеродом, высушены на воздухе. На электронно-микроскопическом изображении (Рис.3.15, а, b, с), полученном в нанобиомедицинском центре, видны сферические наночастицы индия размерами 10-23 нм. Нечетко видны межплоскостные расстояния кристаллических решеток наночастиц из-за их плавления под воздействием электронного пучка (рис.3.15, b – стрелками показаны расплавленные наночастицы). После определенных усилий нам удалось получить картины, на которых видны межплоскостные расстояния, близкие к параметру кристаллической решетки индиевых наночастиц - 0,481 нм (рис 3.15, с).

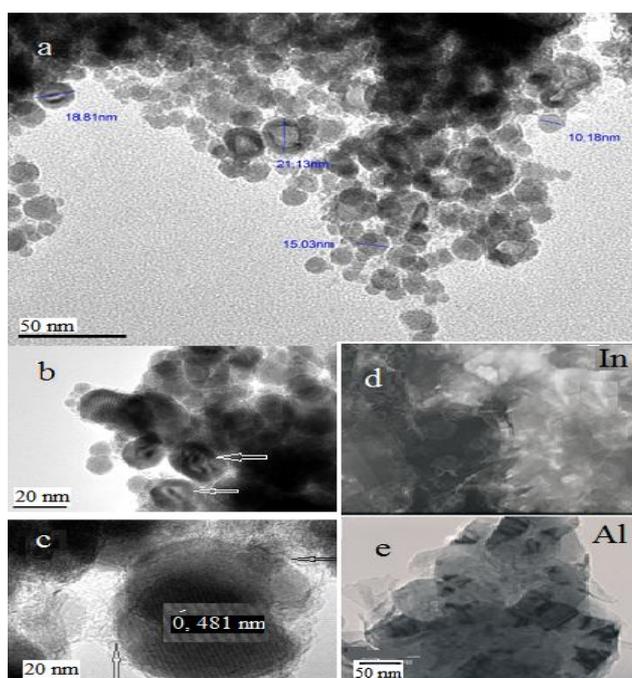


Рис. 3.15. ПЭМ-снимок продуктов диспергирования индия (а, b, с, d) и алюминия (е).

Уменьшение параметра решетки может быть связано с наличием сжимающих напряжений углеродной оболочки на поверхности наночастиц индия (рис.3.15, с – показано стрелками).

Для уточнения природы оболочки на поверхности наночастиц индия были проведен анализ с использованием Раман-спектроскопии.

На рис. 3.16 представлены Раман-спектры свежеполученных наночастиц индия (черная линия) и того же образца после хранения в течение одной недели (красная линия).

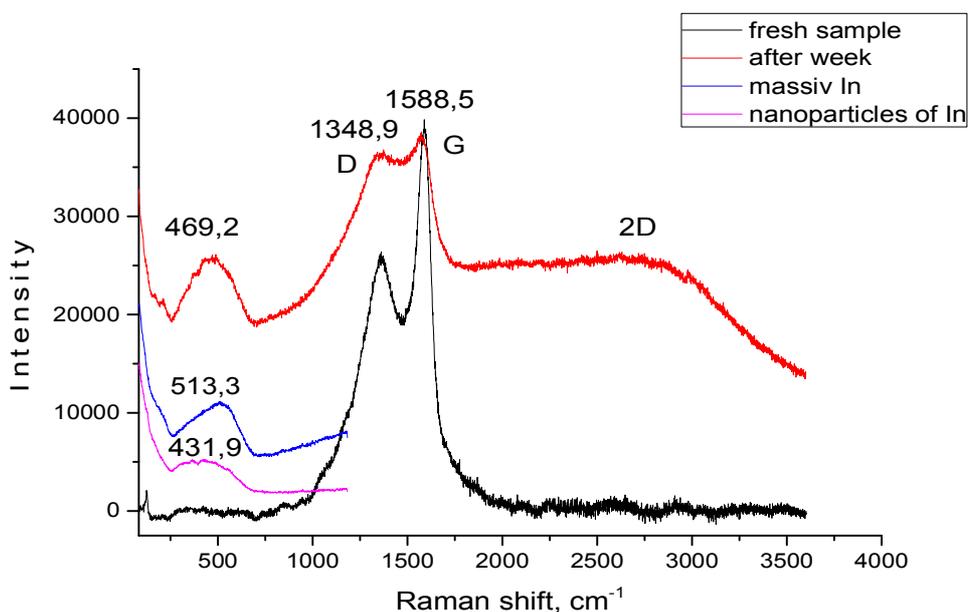


Рис.3.16. Раман-спектры наночастиц индия из ИПЖ.

Раман-спектр свежих наночастиц содержит два основных пика: G-линия, относящаяся к колебаниям  $sp^2$  углеродных связей ( $\sim 1588 \text{ cm}^{-1}$ ) (графитная зона), появление D -линии ( $\sim 1348 \text{ cm}^{-1}$ ) указывает на образование дефектной структуры по отношению к графиту или связан с размерным эффектом наночастиц [88, 89].

Наличие наноструктур, отличающихся от графита достаточно четко видно на ПЭМ-снимках (JEOL-200FX) наночастиц индия (рис.3.15, d) и алюминия (рис., 3.15, e), также полученных в гексане. Можно увидеть, что наночастицы индия и алюминия завернуты, возможно, в графеновые наноленты.

На Раман-спектре наночастиц индия после хранения в течение одной недели (рис. 3.16) видно, что интенсивность D-линий повышается, имеется два округлых пика при  $469 \text{ см}^{-1}$  и  $2300\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ . Повышение интенсивности D-пика связано с уменьшением количества дефектов в углероде, которое, в свою очередь связано с формированием планарных углеродных наноструктур. По литературным данным, в дополнение к полосам первого порядка, некоторые комбинации полос расположенные на  $2694$ ,  $2937$  и  $3150 \text{ см}^{-1}$  (2D-области) [88-90] могут наблюдаться при уменьшении количества слоев в ленточных углеродных наноструктурах. Все это подтверждается появлением пика в  $469 \text{ см}^{-1}$ , который мы относим к наночастицам индия, которые оголяются благодаря "раскручиванию" графеновых нанолент, чтобы сформировать планарные углеродные наноструктуры.

Для уточнения природы пика  $469 \text{ см}^{-1}$  были сняты Раман-спектры массивного индия (голубая линия) и наночастиц индия без углеродной оболочки, синтезированные в деионизованной воде (розовая линия).

Видно, что пик для массивного индия ( $513 \text{ см}^{-1}$ ), наночастиц индия из воды ( $431 \text{ см}^{-1}$ ) и «оголенных» наночастиц индия, ранее завернутых в графеновую оболочку расположены в одном ареале. Можно заметить, что линии инкапсулированных наночастиц и наночастиц из воды сдвинуты по отношению к пику массивного индия в коротковолновую область, что позволяет нам подтвердить формирование наночастиц индия в гексане и деионизованной воде, и то, что в воде образуются более мелкие наночастицы. Расчетные значения размеров наночастиц индия по сдвигам линий Раман-спектров: из гексана-  $15 - 35 \text{ нм}$ , из воды -  $7\text{-}13 \text{ нм}$ .

Таким образом, при диспергировании металлического индия в гексане формируются гранецентрированные тетрагональные наночастицы индия, инкапсулированные в графеновые наноленты. При хранении наночастицы индия оголяются и активно взаимодействуют с оптическим излучением, такое явление наблюдается в представленных Раман-спектрах.

### 3. 3. Наноструктуры углерода, кремния, олова и свинца [91-95]

#### 3.3.1. Наноструктуры углерода

Благодаря биологической активности углеродных наноструктур и их производных, способных ингибировать различные ферменты, переносить электроны через биологические мембраны, активно участвовать в различных окислительно-восстановительных процессах в организме, возможно их применение в наномедицине и биотехнологии. Усилия ученых в настоящее время направлены на использование фуллерена  $C_{60}$ , имеющего частичную  $sp^3$  гибридизацию, в качестве прекурсора для синтеза технических алмазов [96-99].

Фуллериты (молекулярные кристаллы фуллеренов), как полупроводники с запрещенной зоной порядка 2 эВ можно использовать для создания полевых транзисторов, фотовольтаических приборов, солнечных батарей [100].

Для фуллеренов известен ряд методов синтеза: дуговой способ, плазменный метод, испарение графита сфокусированным солнечным излучением, синтез в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении и др. [101].

Синтез фуллеренов методом Кретчмера при низком давлении в зоне синтеза с использованием дуговой плазмы требует высокого вакуума и последующего заполнения гелием реакционной зоны, т.е. требует дорогостоящего вакуумного оборудования и инертного газа. Значительная часть графита переводится не в фуллеренсодержащую сажу, а осаждается в виде кристаллического графита на электродах, снижая производительность установки. Эти особенности дугового метода являются существенным препятствием развития промышленного производства фуллеренов [102, 103].

Наряду со сфероидальными структурами, графитовый слой может образовывать также и структуры в виде полого цилиндра, называемые нанотрубками [104]. Углеродные нанотрубки имеют уникальные физико-

химические, механические, электрические, магнитные и оптические свойства [105]. Открытые нанотрубки проявляют капиллярные свойства и могут быть использованы в качестве контейнеров, каналов, пипеток, кабелей для хранения и транспорта различных веществ, в том числе и водорода [105]. Однако практическая реализация этих возможностей затруднена в связи с весьма низкой производительностью и высокой стоимостью способов синтеза нанотрубок [106].

Углеродные нанотрубки впервые получены в 1991г. Иджимой с использованием дуговой плазмы. Этот метод, лежащий и в основе получения фуллеренов, является наиболее распространенным для синтеза углеродных нанотрубок [107,108].

Ультрадисперсные алмазы (УДА или наноалмазы) также относятся к классу наноматериалов с высокими значениями твердости, теплопроводности, адсорбционной активности, обусловленной предельно высоким значением числа некомпенсированных связей на поверхности. Наноалмазы в качестве сорбентов, катализаторов, наполнителей водорода и кислорода в топливных элементах, твердых антифрикционных смазок, а также в виде специальных полимералмазных композициях, керамических и резинотехнических изделиях найдут широкое использование катализе, альтернативной энергетике, медицине [109].

Современные технологии получения наноалмазов (НА) трудоемки, связаны с использованием статических [110] сверхвысоких давлений и температур (например, энергия взрыва). Исходным сырьем для синтеза НА служит углерод взрывчатых веществ [109,110]. Кратковременность взрыва, т.е. его метастабильность обеспечивают стабилизацию алмазных нанокристаллов. Взрывные технологии имеют ряд существенных недостатков, главный из которых обеспечение [110] дорогостоящей аппаратурой и необходимость использования взрывчатых веществ с вытекающими отсюда сложностями. По этим причинам поиск “невзрывных“

технологий синтеза наноалмазных материалов имеет важное прикладное и фундаментальное значение[110].

Чистый кристаллический фуллерен  $C_{60}$ , полученный сублимацией в вакууме, имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру с симметрией  $Fm\bar{3}m$  и с параметрами кристаллической решетки  $a = 1,417 \pm 0,01$  нм [111].

Для высших фуллеренов зафиксирована только высокотемпературная ГЦК- структура [112].

Синтез алмаза из кристаллического фуллерита  $C_{60}$  протекает при значительно более мягких условиях, чем при использовании графита. Графит переходит в алмаз при комнатной температуре и давлении 20 ГПа. Переход фуллерена в алмаз облегчается с ростом температуры, т.к. давление при этом понижается. Например, с использованием в качестве катализатора никеля или кобальта и диапазона температур 473-2123К достаточно давления 6,7 ГПа для синтеза алмаза из фуллерена  $C_{60}$  [113].

В настоящее время пламенный метод синтеза фуллеренов при горении смеси бензол-кислород-аргон существенно проигрывает дуговому. Выход фуллеренов в пламени составляет 0,5% от подаваемого в пламя углерода, что на порядок меньше, чем в дуговом разряде. Абсолютная скорость образования фуллеренов составляет максимум 0,5 г/ч при использовании горелки диаметром 100 мм, что существенно ниже значений скорости образования фуллеренов в современных дуговых плазменных реакторах [114-116].

Импульсная плазма, создаваемая в жидкостях, не требует создания инертной атмосферы, противозрывных устройств, позволяет использовать почти 90% вводимой энергии для энергонасыщения материала электродов и синтеза наноструктур.

В первых экспериментах по синтезу углеродных наноструктур в ИПЖ в качестве среды мы использовали стирол, имея намерение создавать

протекторную пленку из полистирола на поверхностях наночастиц графита, формирующуюся из молекул стирола на свежесформированных дисперсиях.

*Наноструктурирование графита в стироле.* Цилиндрические графитовые стержни диаметром 6 мм и чистотой 99,9%, погружались в стирол. Реактор охлаждался водой. В результате диспергирования материала электродов собирался черный осадок, который отделяли от стирола фильтрованием. Неокрашенный фильтрат (стирол) повторно использовался в качестве среды. Высокодисперсный черный осадок промывали этанолом и диэтиловым эфиром.

Просушенный образец изучался рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра ДРОН-3 с  $\text{Co K}_\alpha$ -излучением.

Анализ дифрактограммы исследуемого образца показал, что наряду с дифракционными пиками, характерными для графита, наблюдается ряд других, ранее неизвестных для нас пиков (рис.3.17).

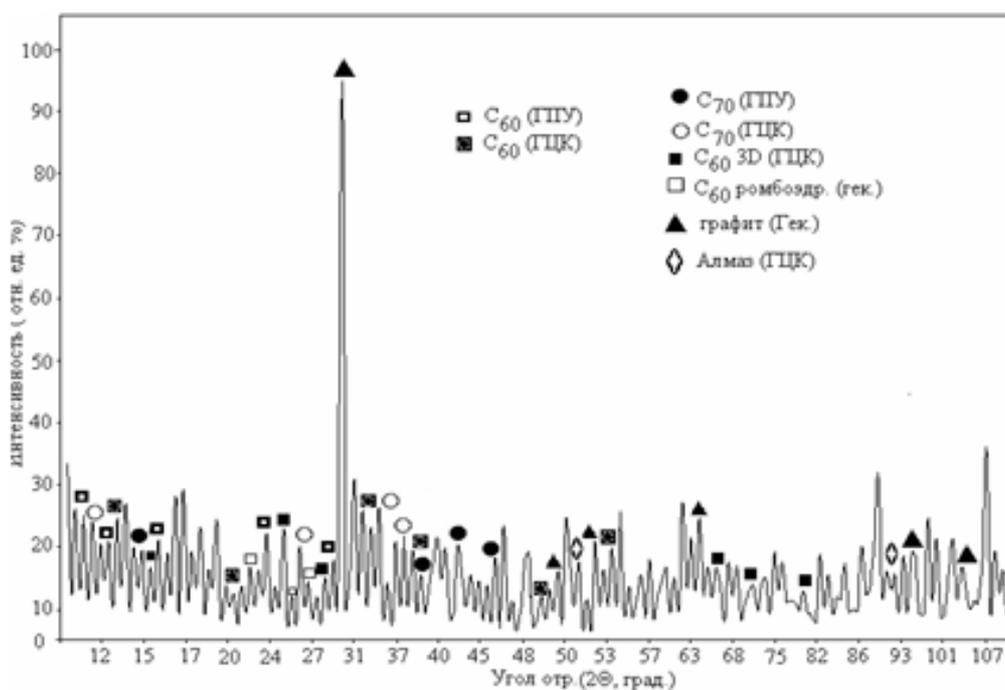


Рис.3.17. Дифрактограмма фуллереновой сажи, полученной диспергированием графита в стироле.

Тщательный анализ литературных данных подтвердил, что в экстремальных метастабильных условиях импульсной плазмы формируются наноструктуры углерода. В первую очередь, нами обнаружены дифракционные линии фуллерена  $C_{60}$  с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой и параметром кристаллической решетки  $a = 1,4178$  нм, пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Кроме того, регистрируется вторая модификация фуллерена  $C_{60}$ , имеющая гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ) с параметрами  $a=0,9,979$  нм и  $c=1,6302$  нм. Более детальный анализ этой дифрактограммы позволил установить формирование в импульсной плазме фуллерена  $C_{70}$  с ГЦК структурой (параметр решетки  $a = 1,4442$  нм) и ГПУ структурой с параметрами кристаллической решетки  $a=1,055$  нм и  $c=1,727$  нм. Отсутствие сильных линий (220) и (311), характерных для ГЦК- решетки фуллерена  $C_{70}$ , по-видимому, связано с дефектностью нанокристаллов.

Авторами работы [117] показано, что при комнатной температуре фуллерен  $C_{60}$  может иметь две фазы: ГЦК с параметром  $a=1,42$  нм и ГПУ с параметрами  $a=1,00$  нм и  $c=1,60$  нм. ГЦК-решетка фуллерена  $C_{60}$ , как наиболее энергетически выгодная формируется при первичной кристаллизации, при дополнительном нагревании до  $800^{\circ}C$  появляется ГПУ-фаза. Кристаллическая  $C_{70}$  также встречается в двух модификациях: ГЦК с параметром  $a=1,446$  нм и ГПУ с параметрами  $a=1,053$  нм и  $c=1,724$  нм. Видно, что параметр кристаллических решеток полученных нами фуллеренов меньше чем у исследованных в работах [113, 118] на  $\sim 0,01$  нм. Возможной причиной такого различия может быть то, что силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие молекулы в кристалле, слабы и деформирующие напряжения, возникающие из-за высоких давлений в зоне действия единичного импульса ( $10^3$ - $10^5$  Кбар), сдавливают нанокристаллы фуллеренов из ИПЖ с изменением параметра кристаллической решетки. Таким образом, кристаллохимические свойства наноструктур зависят от способа получения фуллеренов, также как соотношение ГЦК и ГПУ – фаз.

Например, для кристаллов  $C_{60}$ , изготовленных при заданном температурном градиенте в результате длительного осаждения [119], характерна совершенная кубическая структура, а для порошка  $C_{60}$ , полученного методом распыления графита в атмосфере аргона, типичны дефектные ГПУ и ГЦК – структуры [120]. Например, отмечается отсутствие сильного рефлекса (101), характерного для ГПУ, и уширение пиков спектра из-за дефектов структуры [121]. Рефлексы нашего образца, с учетом данных работы [122], с высокой точностью индицировались в рамках ГПУ и ГЦК-структур. Рефлексы (002) и (101) для ГПУ структуры, удовлетворительно совпадают с рефлексами для идеальной расчетной ГПУ-структуры фуллерена  $C_{60}$ .

Вследствие большого параметра элементарной ячейки кристаллического фуллерена  $C_{60}$ , первые и наиболее сильные отражения наблюдаются при достаточно малых углах рассеяния (около 10 градусов для фуллерена  $C_{60}$ ). Видно, что дифракционная картина нашего образца не имеет таких особенностей при значении угла в 10 градусов. Этот факт может являться следствием достаточно низкого содержания фуллерена в образце.

Дальнейший анализ дифрактограммы на рис.3.17. позволил выявить рефлексы (111), (200) и (311) свойственные алмазу с собственной ГЦК структурой и параметром кристаллической решетки  $a = 0,3557$  нм.

Более тщательный анализ дифрактограммы графита, диспергированного в стироле, позволил отнести ранее не соотнесенные к какой-либо фазе рефлексы, к линиям отражения высокотемпературных модификаций фуллерена  $C_{60}$ : линии отражения с межплоскостными расстояниями 0,4575, 0,4022 и 0,3932 нм, приписаны нами модификации фуллерита  $C_{60}$  с ромбоэдрической структурой, со значениями параметров гексагональной решетки  $a = 0,919$  нм и  $c = 2,45$  нм.

Наблюдаются рефлексы, свойственные трехмерному полимеризованному (3D) фуллерену  $C_{60}$  с ГЦК-структурой и параметром кристаллической решетки  $a = 1,23$  нм. Образование полимеризованных

структур фуллеренов в условиях импульсной плазмы в жидкости обусловлено энергией единичного импульса, достаточной для активации поверхности фуллеренов и разрыву кратных связей и протеканию полимеризации молекул фуллерена, благодаря неравновесности протекания импульсной плазмы, способствующей образованию центров полимеризации на свежесформированных поверхностях фуллеренов в виде дефектов, дислокаций, на которых концентрируются электроны, инициирующие радикальную или ионную полимеризацию.

Прямые превращения графит-алмаз без применения катализаторов происходят лишь при температуре 2000К и давлении 12ГПа. Превращения фуллерит  $C_{60}$ - алмаз при давлениях 12ГПа и температуре 1673К происходят через промежуточные трехмернополимеризованные и аморфные фазы [123].

Очевидно, что превращение кристаллического фуллерита  $C_{60}$  в алмаз происходит при значительно более мягких условиях, чем при использовании графита. Давление, требуемое для превращения фуллерита  $C_{60}$  в алмаз, снижается с ростом температуры. Так, в частности, при использовании в качестве катализатора никеля или кобальта и нагреве до температур 473-1500К для такого превращения достаточно 6,7ГПа [124].

Из изложенного выше следует, что в импульсной плазме создаваемой в среде стирола образуются смешанные ГЦК и ГПУ-фазы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , с большой долей ГПУ- структуры, а также высокотемпературные модификации углерода, такие как полимеризованные фазы фуллеренов и ультрадисперсный алмаз.

Многие рефлексы на дифрактограмме не индицируются по линиям отражений уже известных полиморфных модификаций углерода. По-видимому, в импульсной плазме в жидкости происходит образование и ряда других полиморфных модификаций углерода.

Наличие полистирольной пленки на частицах углеродных наноструктур и полимеризация самих фуллеренов, усложняет технологию выделения и разделения индивидуальных наноструктур. Сложный состав полученного

продукта создает проблему с точки зрения усложнения фазового содержания целевых продуктов. Для упрощения процесса разделения наноструктур и процесса наноструктурирования было решено в качестве среды использовать неполимеризующийся жидкий углеводород - толуол, который хорошо растворяет фуллерен C<sub>60</sub>.

*Диспергирование графита в толуоле.* Фуллерены - единственная из четырех известных (графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки) в настоящее время аллотропных модификаций углерода, обладающих растворимостью в ароматических углеводородах [125] благодаря строению фуллеренов. Сферические молекулы фуллеренов не имеют выступов и «висящих» связей с повышенной химической активностью. Этим объясняется достаточно слабое взаимодействие молекул фуллерена в кристаллической решетке фуллеритов, т.е. растворимость фуллеренов в ароматических углеводородах, молекулы которых состоят из ароматических колец, также как и фуллерены.

В результате диспергирования графитовых электродов в толуоле получили черный осадок, при этом цвет толуола изменяется и становится коричневым. Осадок отделялся от толуола фильтрацией. Далее его промывали этанолом, сушили и подвергали рентгенофазовому анализу. На рис.3.18 приведена дифрактограмма осадка полученного в среде толуола.

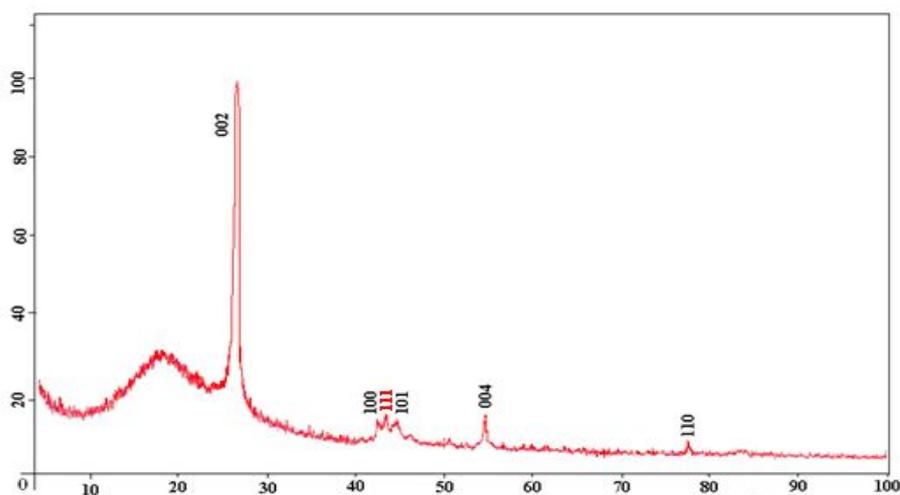


Рис.3.18. Дифрактограмма осадка, полученного при диспергировании графита в толуоле.

Установлено, рефлексы с индексами (002), (100), (101), (004), (110) и (112) относятся к графиту. Межплоскостное расстояние  $d = 0,206$  нм (111) принадлежит алмазу с параметром кристаллической решетки  $a = 0,3561$  нм. Результаты индирования дифрактограммы продукта диспергирования графита в толуоле даны в табл.3.1.

Вблизи  $2\theta = 17^{\circ}$  наблюдается гало, характерное для дифракции на неупорядоченных аморфизированных структурах углерода.

Полимеризованные фазы фуллеренов не растворяются в органических растворителях, поэтому осаждаются вместе с сажей на дно реактора. На дифракционной картине образца не обнаружено рефлексов, принадлежащих полифуллеренам, т.е. в толуоле процесс полимеризации фуллеренов не протекает. Полимеризация же стирола в первом эксперименте, вероятно, инициирует полимеризацию фуллеренов, можно считать, что эти два процесса неотделимы друг от друга [126].

Табл. 3.1 - Результаты обработки дифрактограммы образца, полученного в толуоле.

№	I/I <sub>0</sub>	$\Theta^{\circ}$	$d_{\text{теор.}}, \text{нм}$	$d_{\text{экс.}}, \text{нм}$	графит (гек.) hkl	наноалмаз (гцк) hkl
1	100	26,4	0,335	0,338	002	
2	16,4	42,6	0,212	0,212	100	
3	18,2	43,84		0,206		111
4	14,2	44,64	0,202	0,203	101	
5	15,7	54,38	0,169	0,168	004	
6	11,4	77,42	0,123	0,123	110	
Примечание: параметры кристаллических решеток: графит (гек.) $a = 0,247$ нм, $c = 0,678$ нм, наноалмаз (гцк) $a = 0,3568$ нм						

В осадке не обнаруживаются даже следы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , т.е. эти фуллерены полностью растворяются в толуоле.

Коричневый толуольный фильтрат был помещен в колбу роторного испарителя, где толуол был отогнан при  $60^{\circ}C$ . На дне колбы собирался темно-коричневый порошок, далее промытый диэтиловым эфиром с последующей вакуумной сушкой при комнатной температуре. Взвешенную порцию просушенного толуольного экстракта исследовали с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра MALDITOF-MSVoyagerRP (PerSeptivBiosystem, Япония, Университет Кумамото) при энергии лазера 30 эВ.

Как видно из масс-спектра на рис.3.19 в экстракте присутствуют ионы вплоть до масс, соответствующих  $C_{90}$ . Разница в массе между соседними пиками равна 24 а.е.м. и является характерной “меткой” при масс-спектрометрических исследованиях фуллеренов и соответствует комплексу  $C_2$ , который является основной структурной единицей, теряемой фуллереном при различных видах воздействия на него [127].

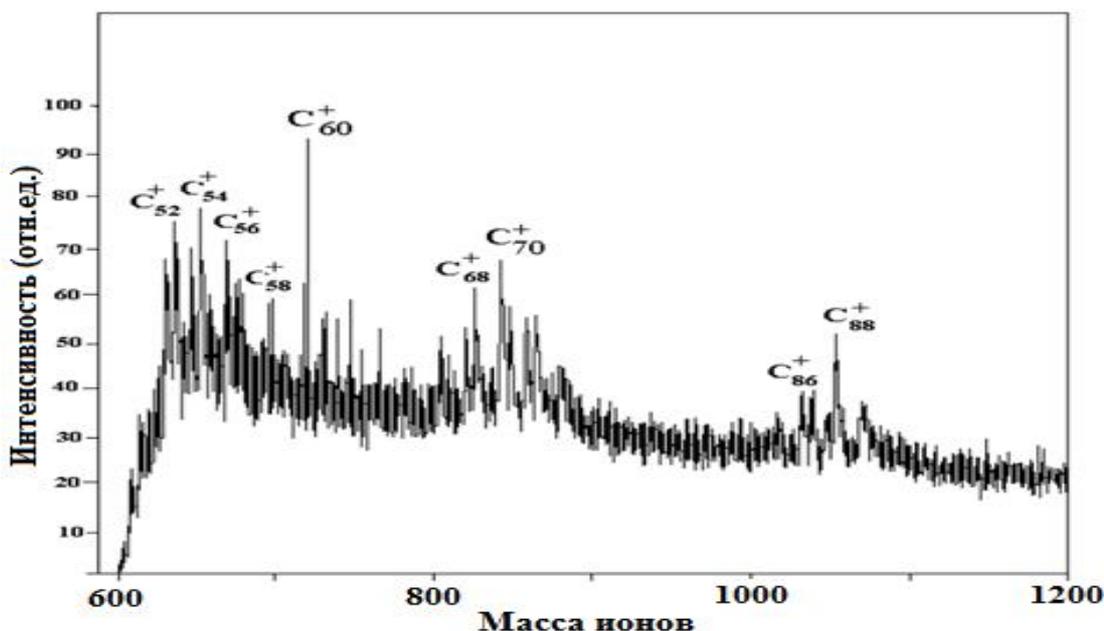


Рис.3.19. Масс – спектр экстракта, полученной из импульсной плазмы в толуоле.

Спектр экстракта показал наличие фуллереновых молекул:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{88}$ ,  $C_{90}$  и димеров фуллерена  $(C_{60})_2$ . Видно, что самый интенсивный пик принадлежит фуллерену  $C_{60}$ . Регистрируются интенсивные пики, соответствующие фрагментным ионам ( $C_{58}^+$ ,  $C_{56}^+$ ,  $C_{54}^+$ ) фуллерена  $C_{60}$ . Это связано с тем, что возбужденные лазером фуллерены стабилизируются посредством выброса молекулы  $C_2$  и в результате наблюдается набор пиков  $C_{k-2}$ ,  $C_{k-4}$ ,  $C_{k-6}$  ( $k=60/70$ ). Следует подчеркнуть также, что в масс-спектре нашего образца не сохраняется соотношение фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$ .

По литературным данным во всех экстрактах отношение  $C_{60}/C_{70}$  примерно равно 1/5 [128]. Также известно, что при сильной лазерной десорбции чистого фуллерена  $C_{60}$  происходит образование фуллерена  $C_{70}$ , но следует подчеркнуть, что появление пика фуллерена  $C_{70}$  происходит тогда, когда появляются пики димеров  $(C_{60})_2$ . Таким образом, основной канал образования фуллерена  $C_{70}$  состоит в образовании димера  $(C_{60})_2$  с последующим выбросом из димера  $C_{70}$  [129]. Из вышесказанного следует, что высокая концентрация ионов  $C_{70}^+$ ,  $C_{62}^+$  и  $C_{54}^+$  в образце связана с возможностью распада димера фуллерена  $(C_{60})_2$  на почти равные по массе осколки под действием лазерной десорбции. В масс-спектре нашего образца пики димеров фуллерена  $(C_{60})_2$  регистрируются на уровне шумов. Вероятно, быстротечность единичного импульса и моментальная стабилизация нанокристаллов  $C_{60}$ , препятствуют образованию димеров  $(C_{60})_2$  и дальнейшему формированию из них фуллерена  $C_{70}$ .

Информация об относительном выходе фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$  противоречива. Авторы работы [128], проанализировав все сложности применения масс-спектрометрии, пришел к заключению, что этот метод не может дать наиболее достоверные количественные результаты. Мы для анализа относительных концентраций различных фуллеренов в толуольном экстракте применили высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), имея в виду, что ВЭЖХ один из самых эффективных методов разделения фуллеренов друг от друга и от других углеродных фаз.

Аналитическая порция толуольного экстракта исследовалась методом ВЭЖХ, (Япония, Университет Кумамото), была использована колонка фирмы JascoMD-2010plus (Япония) с УФ-детектором в интервале длин волн 200-650нм(хроматограмма на рис.3.20). Скорость потока элюента (гексан) - 1мл/мин, температура хроматографирования – 30<sup>0</sup>С. При сравнении с хроматограммой эталонного образца фуллерена C<sub>60</sub> (95% C<sub>60</sub>) было установлено, что первый пик на хроматограмме связан с присутствием толуола в образце (время удерживания 2,3 мин.), второй – фуллерена C<sub>60</sub> (время удерживания 5,16 мин). На хроматограмме толуольного экстракта не проявлялся пик, характерный для фуллерена C<sub>70</sub>, вероятно из-за его низкой концентрации в растворе.

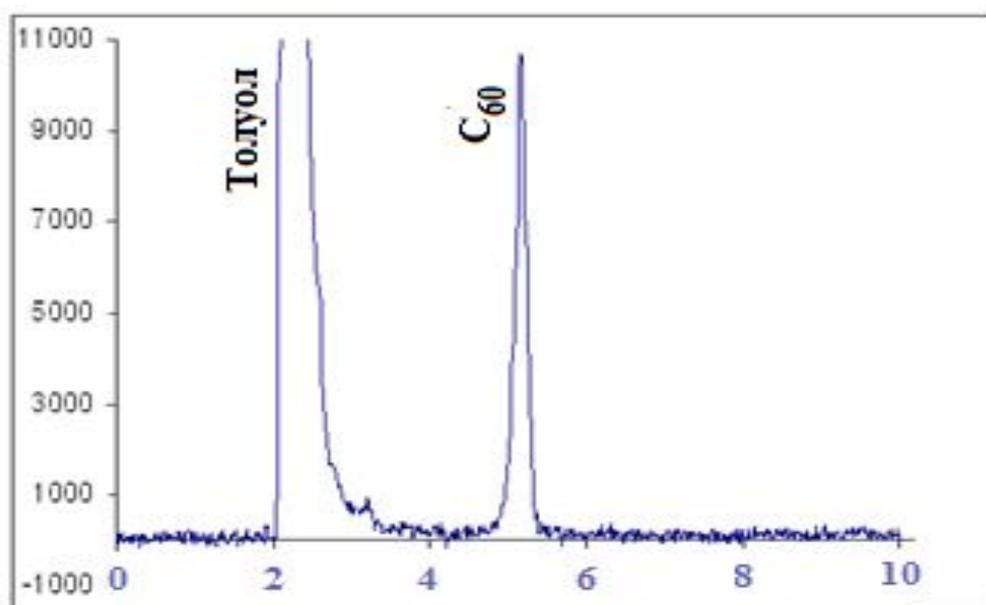


Рис.3.20. Хроматограмма суммы фуллеренов из импульсной плазмы в толуоле.

Полосы поглощения 211, 227, 255, 327, 403, 411 и 427нмУФ-спектра нашего образца соответствуют фуллерену C<sub>60</sub> (рис.3.21, а). Обнаруживаются полосы поглощения фуллерена C<sub>70</sub>с длинами волн 351, 359 и 375 нм (табл.3.2.). Значения полос поглощения для полученного нами экстракта хорошо совпадают с данными для эталонного образца (рис.3.21, b). Кроме линий, соответствующих следам фуллерена C<sub>70</sub> обнаружены полосы

поглощения: 287, 295, 303, 367, 399, 451 и 459 нм, которые, вероятно, связаны с образованием в импульсной плазме других наноструктур углерода: высших фуллеренов или соединений фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с толуолом.

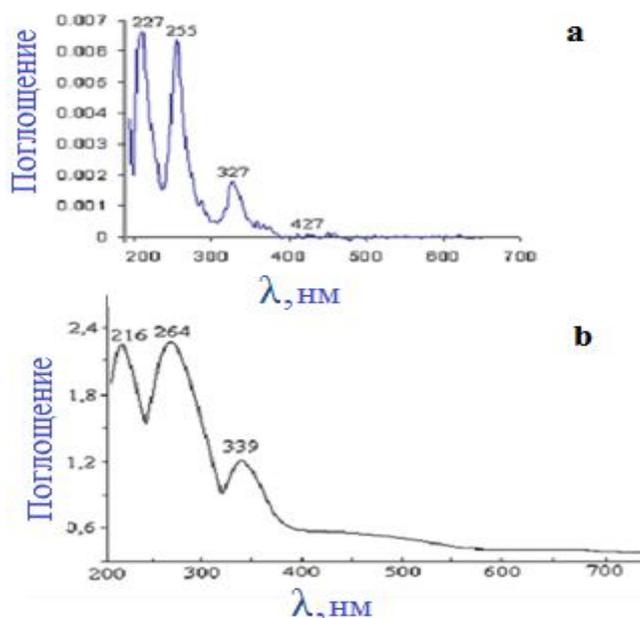


Рис.3.21. УФ-спектр фуллерена  $C_{60}$ , полученной из импульсной плазмы в толуоле (а) и УФ-спектр эталонного фуллерена  $C_{60}$ (b).

Табл.3.2. - Результаты анализа УФ-спектра фуллерена  $C_{60}$ , полученной из импульсной плазмы в толуоле

	длина волны $\lambda$ ,(nm)	Оптическая плотность
$C_{60}$	211	0,006592
	227	0,002804
	255	0,006382
	327	0,001797
	403	2,69E-05
	411	9,08E-05
	427	3,58E-05
$C_{70}$	351	4,83E-04
	359	5,12E-04
	375	3,29E-04

Таким образом, с использованием ВЭЖХ возможно выделение 95%-ного  $C_{60}$ , что подтверждается и хорошим совпадением спектров нашего образца с УФ- спектрами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , приведенными в работе [130, 131].

*Выделение фуллерена  $C_{60}$  из толуольного экстракта.* Фракционное разделение суммы фуллеренов в виде толуольного раствора проводили на колонке длиной 1000 мм и диаметром 60мм.

В качестве сорбента применялся нейтральный оксид алюминия, с активностью по Брокману - II. В качестве элюента применяли гексан, каждая фракция дополнительно анализировалась тонкослойной хроматографией. Фракцию, по нашему предположению, содержащую фуллерен  $C_{60}$  разгоняли на роторном испарителе. Рентгенофазовый анализ полученного порошка проводился на дифрактометре Rigaku Geigerflex X-Ray с  $CuK_{\alpha}$  - излучением (Япония, Университет Кумамото). Анализ дифрактограммы(рис. 3.22, табл.3.3) позволил установить, что образец содержит две фазы: фуллерит  $C_{60}$  с ГПУ-решеткой ( $d_{002}= 0,831$  нм,  $d_{110}= 0,506$  нм,  $d_{200}= 0,432$  нм и  $d_{004}= 0,412$  нм) и с параметрами кристаллической решетки  $a=0,989$  нм и  $c=1,653$  нм. Дифракционные линии с межплоскостными расстояниями  $d_{321}=0,384$  нм и  $d_{411}=0,337$  нм относятся к ГЦК-фазе фуллерита  $C_{60}$  с параметром кристаллической решетки  $a=1,45$  нм. На дифракционном спектре кроме рефлексов фуллеритов, проявляется объемное гало аморфных фаз в области дифракционных углов от  $12^{\circ}$  до  $25^{\circ}$ , которое является результатом рентгеновского рассеяния на единичных молекулах  $C_{60}$ .

Из результатов рентгеновского анализа следует, что образец содержит, в основном фуллериты  $C_{60}$  и следы аморфных фаз.

Плазмохимические процессы, быстротечны и единовременны. Кратковременность единичного импульса придает ему неравновесный характер, обуславливающий формирование энергонасыщенных метастабильных фаз, в частности наноструктур углерода, в том числе и их полимеров. Закалка наноструктур обеспечивается высоким градиентом температур ( $10^7$ - $10^9$ К/с).

Многофазность продуктов диспергирования графита в импульсной плазме обусловлено близостью свойств формирующихся фаз. С этим сталкиваются исследователи также и при использовании такого традиционного- дугового метода.

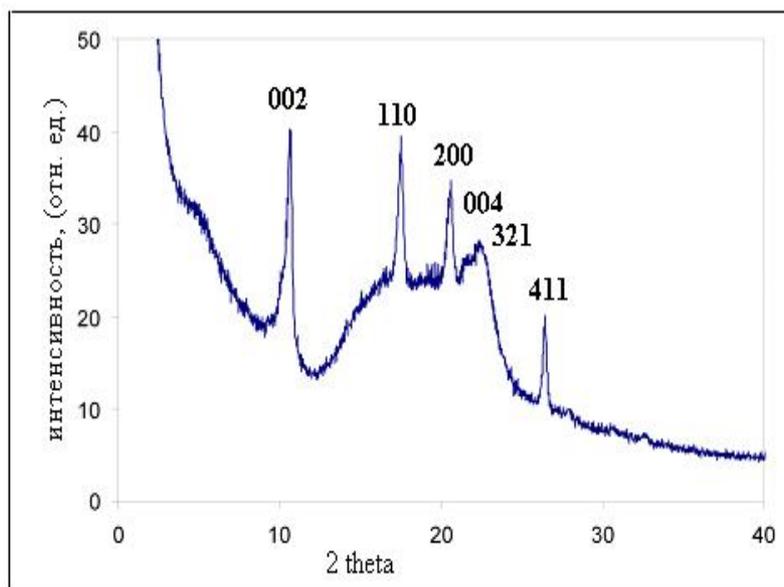


Рис. 3.22. Дифрактограмма фуллерена  $C_{60}$ , полученного в толуоле.

Табл.3.3. - Результаты обработки дифрактограммы фуллерена  $C_{60}$ , полученного в толуоле.

№	$I/I_0$	$\Theta^\circ$	$d_{\text{теор.}}, \text{нм}$	$d_{\text{экс.}}, \text{нм}$	$C_{60}$ (ГПУ) hkl	$C_{60}$ (ГЦК) hkl
1	100	10,64	0,820	0,831	002	
2	100	17,5	0,501	0,506	110	
3	86	20,56	0,434	0,432	200	
4	68	21,58	0,411	0,412	004	
5	70	22,54	0,381	0,384		321
6	50	26,4	0,334	0,337		411

Формирование фуллеренов, их полимеров и высокотемпературных модификаций в импульсной плазме обусловлено:

- высокими температурами, развивающиеся в канале единичного импульса ( $10^4$ - $10^5$ К);
- высокими динамическими давлениями (0,3-1ГПа), а также высокотемпературной скоростной закалкой ( $10^7$ - $10^9$ К/с), обеспечивающей стабилизацию образующихся наноструктур.
- вторичными излучениями, дополнительно стимулирующими метастабильные состояния.

При синтезе углеродных наноструктур многие исследователи наряду с фуллеренами обнаруживают углеродные нанотрубки, луковичные структуры [130-133]. Вероятно, при диспергировании графитовых электродов в импульсной плазме также образуются углеродные нанотрубки.

*Углеродные нанотрубки из импульсной плазмы, создаваемой в толуоле.* Автором работы [107] было обнаружено, что при разрушении графита в электрической дуге наряду с фуллеренами, формируются углеродные нанотрубки, представляющие собой цилиндры, состоящие из одного или многих графитовых слоев.

Углеродные нанотрубки не растворяются в органических растворителях, поэтому в случае использования в качестве среды толуола, они должны скапливаться в осадке. Дифрактограмма этого осадка показана на рис.3.18 (табл.3.1.).

Межплоскостное расстояние пика (002) – 0,3358 нм соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите [133].

В углеродных нанотрубках расстояние между соседними слоями заметно больше 0,3358 нм и приближается к 0,3463 нм [132]. Существует мнение, что при увеличении диаметра нанотрубок (площади поперечного сечения), расстояние между слоями уменьшается, приближаясь к таковому в графите [130], т.е. отражение 002 можно рассматривать относящимся к отражению углеродных нанотрубок.

Фуллереновая сажа из толуола была исследована сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). На рис 3.23, а. приведен СЭМ снимок осадка, полученного из импульсной плазмы в толуоле. Видны углеродные нанотрубки диаметром 50-100 нм, длиной около 1 мкм, внедренные в рыхлую углеродную сажу и расположенные под разными углами относительно друг друга.

Подобная картина наблюдалась и авторами работы [130], которыми была исследована сажа, полученная из антрацена на поверхностях алюминиевой и медной фольги, методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, в условиях низкотемпературного пиролиза антрацена на поверхности Al и Cu синтезируются углеродные нанотрубки диаметром 60-200 нм. Трубки растут под разными углами относительно плоскости фольги (рис 3.23, b). Поверхность этих трубок шероховатая из-за наличия на ней аморфного углерода, который почти всегда имеется на поверхности углеродных нанотрубок (рис.3.23, b) независимо от способа получения.

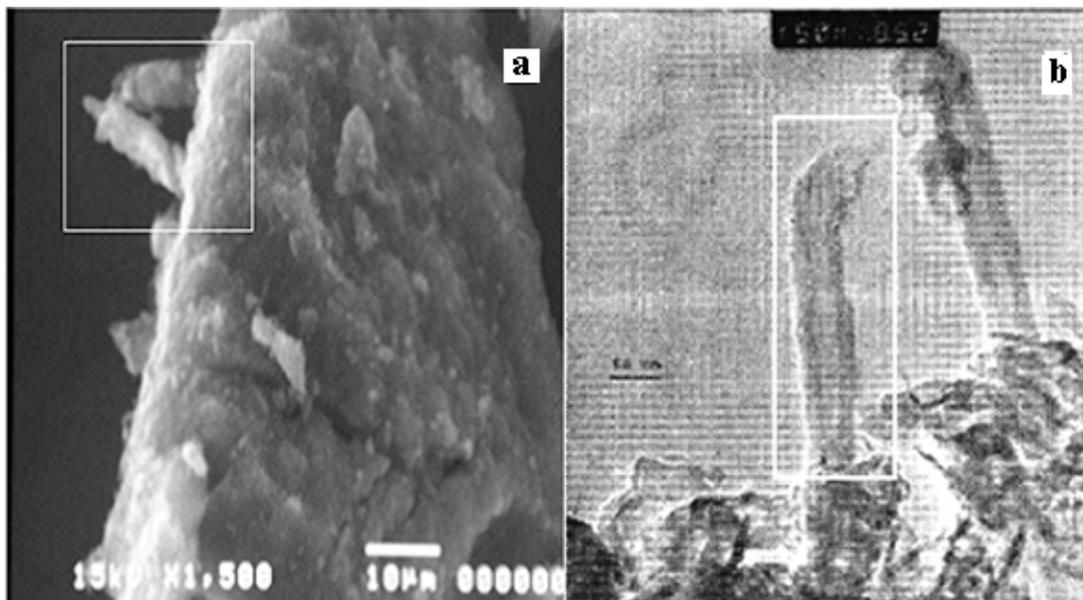


Рис.3.23. СЭМ изображение фуллереновой сажи, полученной при диспергировании графита в импульсной плазме, создаваемой в толуоле (а) и углеродных нанотрубок (b), синтезированных авторами работы [130].

По литературным данным в условиях эксперимента, относительное содержание углеродных нанотрубок полученных различными способами не превышает нескольких процентов. Фуллереновая сажа, полученная другими методами, содержит помимо нанотрубок и фуллеренов аморфный углерод, наночастицы графита и в некоторых случаях частицы металла катализатора [131]. Поэтому необходимой стадией всех способов получения углеродных нанотрубок является их очистка [134].

Методы очистки и выделения нанотрубок с использованием окислителей основаны на том, что реакционная способность протяженной графитовой поверхности нанотрубок, значительно ниже, чем у сферических фуллеренов [135]. Авторами указанного исследования взвешенное количество сажи, содержащей углеродные нанотрубки, нагревалось в открытом кварцевом сосуде в присутствии воздуха. Существенная потеря массы образцов наблюдалась при  $700^{\circ}\text{C}$ , при  $850^{\circ}\text{C}$  образец полностью исчезал в течение 15 мин. Наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что легче подвергается разрушению сфероидальная вершина нанотрубок. При нагревании до  $800^{\circ}\text{C}$  в первые 10 мин пятая часть нанотрубок открываются. После окисления сфероидальных вершин далее происходит окисление внешних слоев нанотрубок, которое начинается с привершинной области и имеет место даже в случаях не полностью удаленных вершин.

Графитовые наночастицы, в виде неправильных многогранников, имеют более высокую реакционную способность, чем нанотрубки, поэтому окислительный способ выделения углеродных нанотрубок от графита достаточно эффективен. Это впервые показано в работе [136], где очистка нанотрубок от наночастиц проводилась при  $T = 1000 \text{ K}$ . Удаление посторонних частиц из образца достигается при окислении около 99% исходного материала.

Для очистки и раскрытия углеродных нанотрубок, а также удаления внешних слоев можно использовать не только кислород, но и жидкие

окислители. В качестве окислителя посторонних углеродных наночастиц и сажи, а также для селективного открытия нанотрубок, в работе [137] использовали концентрированную азотную кислоту.

Для удаления аморфного углерода и графита из осадка, полученного из ИПЖ в среде толуола, мы использовали комбинацию методов кислотной и термической обработки. Осадок подвергался термической обработке на воздухе при температуре  $350^{\circ}\text{C}$  в течение часа. Это приводило к частичной потере веса исходного образца за счет сгорания графита. Дальнейшая обработка осадка концентрированной азотной кислотой приводит к дополнительной потере веса. Многократное повторение этой процедуры позволяет отделить углеродные нанотрубки от графита и аморфного углерода.

Анализ литературных рентгенографических данных по углеродным нанотрубкам и их сравнение с результатами нашего рентгенофазового анализа позволило установить формирование углеродных нанотрубок в импульсной плазме (пики с индексом 002 и 004). Обнаружены следы графита. Отметим здесь, что в образце отсутствует пик, принадлежащий ультрадисперсному алмазу, который был на дифрактограмме исходной фуллереновой сажи. Мы предполагаем, что в процессе термической и кислотной обработки высокодисперсные алмазные частицы в образце подвергаются окислению, т.к. химическая стойкость синтетических алмазов к воздействию минеральных кислот и других окислителей меньше, чем у углеродных нанотрубок [139].

Аналогичные результаты получены авторами работы [140]. В качестве образца они рассматривали осадок на катоде при электродуговом распылении графита с катализатором, в состав которого входили металлический никель, железо, кобальт и сера. В газовой среде в камере распыления помимо аргона содержался также и водород. Катодный осадок обрабатывали концентрированной соляной кислотой и подвергали ступенчатому окислению воздухом при  $700^{\circ}\text{C}$ . Обработка соляной кислотой

и ступенчатое окисление воздухом приводило к тому, что из образца удалялись не только компоненты катализатора, но и аморфный углерод.

Дифрактограмма обработанного таким способом катодного осадка (рис.3.24, б) схожа с дифрактограммой нашего образца (рис.3.24, а; табл.3.4).

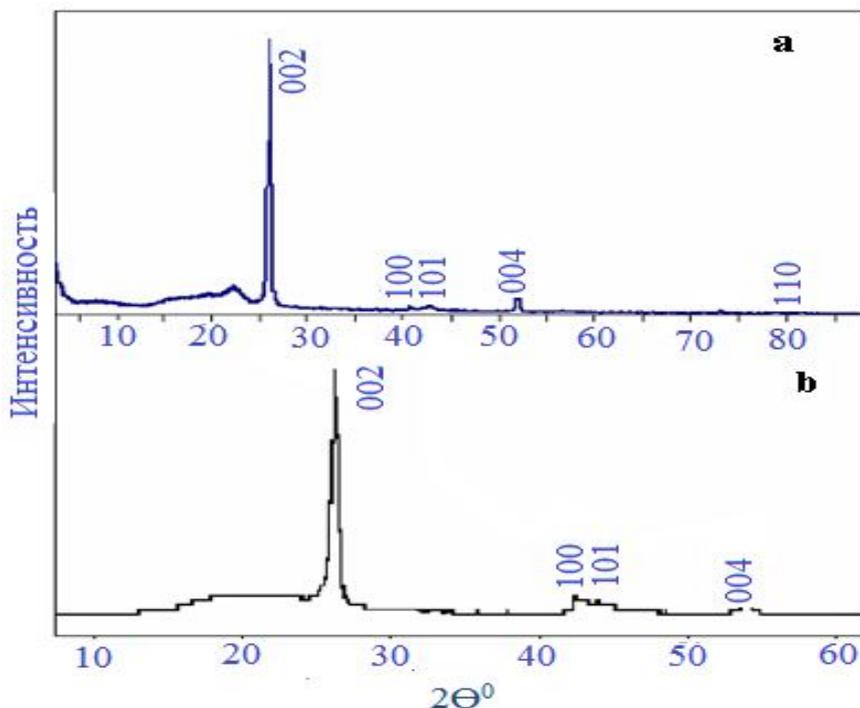


Рис.3.24. Дифрактограммы нанотрубок из ИПЖ, полученных в толуоле после термической и кислотной обработки (а) и полученных в дуговой плазме (б) авторами работы [138].

Однако наиболее интенсивный пик (002) на этой дифрактограмме расщеплен. Расщепление пика связано, по мнению авторов [140], с тем, что в образце возрастает доля трудноокисляемых бездефектных частичек графита, которые возникают при распылении электродов. Вторую, менее интенсивную компоненту линии (002) на дифрактограмме образца авторы связывают с углеродными нанотрубками, выделенными после окисления. Очевидно, что оставшиеся нанотрубки менее дефектны, чем нанотрубки, сгоревшие при высокотемпературной обработке образца воздухом. Проведенные авторами [140] исследования показали, что средние и наиболее вероятные расстояния между слоями в МНТ могут быть различными.

Табл.3.4 - Результаты обработки дифрактограммы нанотрубок, полученных в толуоле после термической и кислотной обработки.

№	$2\Theta^0$	$\Theta^0$	$d_{\text{экс.}}, \text{ нм}$	$d_{\text{графит}}, \text{ нм}$	$d_{\text{нанотрубки}}, \text{ нм}$	HKL
1	25,86	12,93	0,345		0,3467	002
2	26,76	13,38	0,335	0,335		002
3	42,48	21,24	0,213	0,212		100
4	44,42	22,21	0,204	0,202		101
5	54,26	27,13	0,169		0,169	004
6	54,58	27,29	0,168	0,168		004
7	77,4	38,7	0,1233	0,1227		110

Одним из наиболее адекватных методов выявления структурных особенностей, степени упорядоченности и однородности, углеродных наноматериалов является лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), поскольку каждой модификации углерода присущ свой специфический спектр КР, характеризующийся определенными параметрами: числом, положением, контуром и полушириной спектральных линий. Спектры КР образцов регистрировали в широком спектральном диапазоне 150-3500 см<sup>-1</sup> с помощью КР-спектрометра HoloLab5000 (KAISEROPTICALSYSTEMS, Inc).

На рис.3.25 приведен спектр комбинационного рассеяния фуллереновой сажи из импульсной плазмы после термической и кислотной обработки. D-пик (1300-1350см<sup>-1</sup>) на спектрах КР, свидетельствует о присутствии в образце аморфного углерода и графитовых частиц, G- пик (при 1580-1610 см<sup>-1</sup>) – об образовании организованной углеродной структуры (углеродных нанотрубок). В области частот 200-300 см<sup>-1</sup> нет никаких пиков, относящихся к радиальным дышащим модам углеродных нанотрубок, это связано с искажением цилиндрического сечения нанотрубок [141].

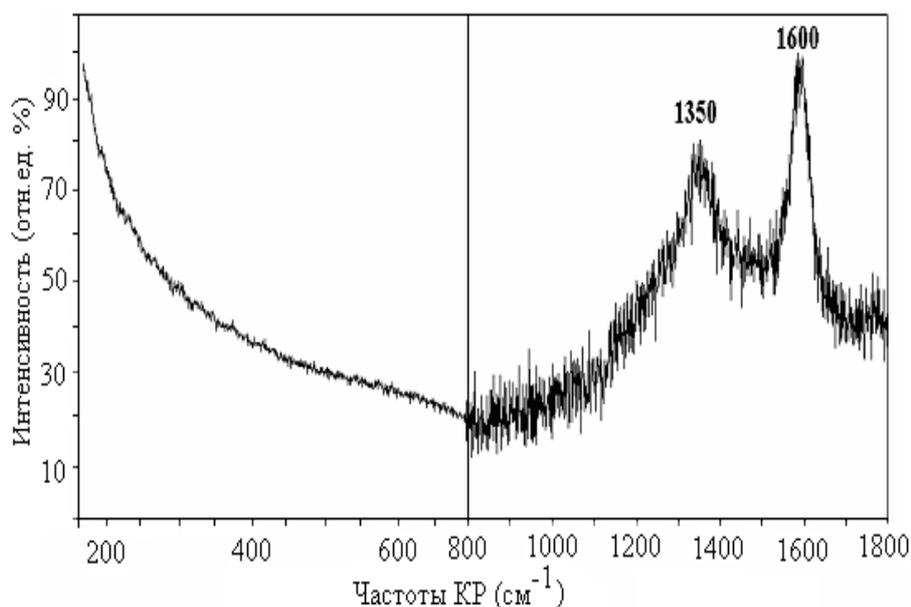


Рис. 3.25. Спектры КР фуллереновой сажи из импульсной плазмы в толуоле после термической и кислотной обработки.

Авторами работы [141] проведен КР-спектральный анализ углеродных нанотрубок при высоких давлениях. Было обнаружено исчезновение радиальных дышащих мод нанотрубок при давлениях около 2 ГПа, что объяснили гексагональным, либо овальным искажением цилиндрического сечения нанотрубок. В результате теоретических расчетов деформации структуры нанотрубок с ростом давления авторы [141] пришли к выводу о существовании критического давления, обратно пропорционального диаметру нанотрубки, выше которого сечение нанотрубки становится эллиптическим с последующим коллапсом.

Аналогичный спектру КР для нанотрубок из импульсной плазмы, спектр получен ранее авторами работы [142] для углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом жидких углеводородов при ультразвуковом распылении реакционной смеси. В результате экспериментов, авторы установили оптимальный интервал температур формирования многослойных углеродных нанотрубок: 800-900<sup>0</sup>С. Повышение температуры >900<sup>0</sup>С приводило к подавлению образования протяженных углеродных структур. На спектрах комбинационного

рассеяния (КР) этого образца D- пик и G- пик имеет крайне низкую интенсивность, что свидетельствует о малых количествах нанотрубок в образце(рис.3.26), в сравнении с нашим способом[143, 144].

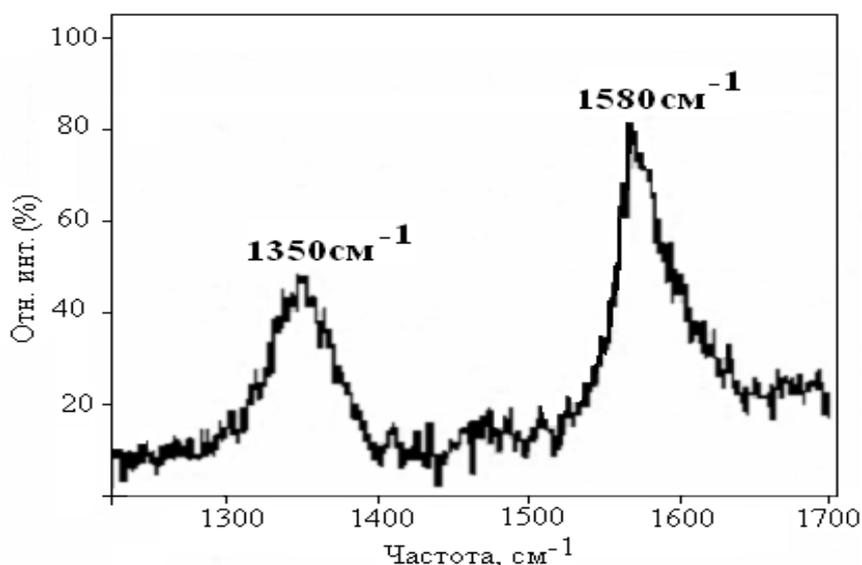


Рис. 3.26. Спектры КРуглеродных нанотрубок, полученных пиролизом бензола при 850<sup>0</sup>С авторами работы [141].

Нанотрубки, полученные из импульсной плазмы в толуоле после окислительной и кислотной обработки фуллереновой сажи, проанализированы с использованием просвечивающей электронной микроскопии (JEOL-200FX, Университет г.Кумамото, Япония).

На рис. 3.27,апоказаны электронномикроскопические снимки нанотрубок из импульсной плазмы. МСНТ представляют собой клубки диаметром порядка 5-10 нм, скрученные в пучки из нескольких десятков нанотрубок. Авторами работы [145] были синтезированы подобные углеродные нанотрубки в электродуговом разряде с использованием в качестве катализатора сплава Ni/Cr. Полученные образцы исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Как следует из ТЕМ наблюдений (рис 3.27,b), углеродные нанотрубки соединены в протяженные жгуты диаметром порядка 10 нм, состоящие из нескольких десятков

нанотрубок. Иерархическая структура сажи, содержащей нанотрубки, отмечается также в работе [146].

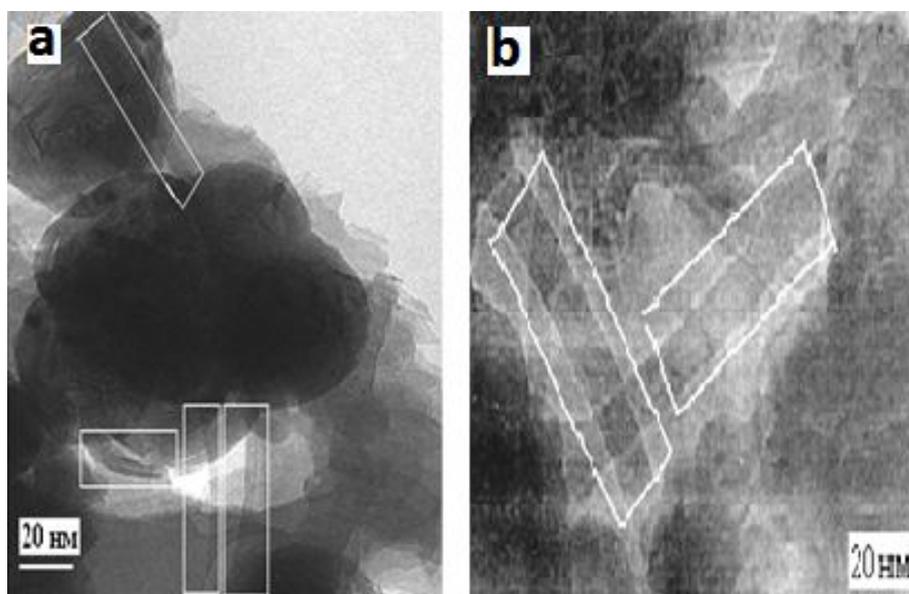


Рис. 3.27. ПЭМ изображение углеродных нанотрубок, полученных из импульсной плазмы в толуоле (а) и авторами работы [145] (б).

*Диспергирование графита в дистиллированной воде.* Ранее нами было установлено, что в жидких углеводородах происходит обильное сажеобразование, вследствие чего затрудняется выделение нанотрубок и, возможно, наноалмазов. Для уменьшения сажеобразования в качестве жидкой среды мы использовали дистиллированную воду. При диспергировании графита в воде, часть образующихся наноструктур взаимодействуя с водородом и кислородом воды переходит в газообразные углеводороды и оксиды углерода, которые покидают реакционную зону. Основная часть разрушенного графита (99 %-установлено весовым анализом) осаждается в виде черного высокодисперсного осадка. Отфильтрованный, высушенный черный осадок подвергался термической обработке на воздухе при температуре  $350^{\circ}\text{C}$ , в течение 3 часов. Известно что, при нагревании на воздухе, в первую очередь, окисляется аморфный углерод на графитовых слоях, что делает доступными графитовые частицы для травления кислотой. Обработка окисленного порошка в смеси концентрированной азотной и

серной кислоты при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ , приводит к удалению графитовых частиц [147]. Следующий этап окисления на воздухе мы осуществляли уже в интервале  $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$ , что позволяет удалить более устойчивые графитовые слои на поверхностях углеродных нанотрубок. Многократное повторение такой процедуры, позволяет, сохранить большую часть нанотрубок. При температуре  $500^{\circ}\text{C}$  скорость окисления образца повышается и приводит к существенной потере массы, несомненно, с потерей углеродных нанотрубок, поэтому дальнейшее повышение температуры не эффективно.

Был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) обработанного образца. Дифрактограмма представлена на рис.3.28(результаты обработки дифрактограммы в табл. 3.5). Согласно имеющимся в литературе данным наш образец состоит, в основном, из многослойных нанотрубок. Имеется два четких пика с индексами (002) и (004), совпадающие с пиками на дифрактограмме многослойных углеродных нанотрубок, полученных авторами исследования, результаты которого приведены в публикации [148].

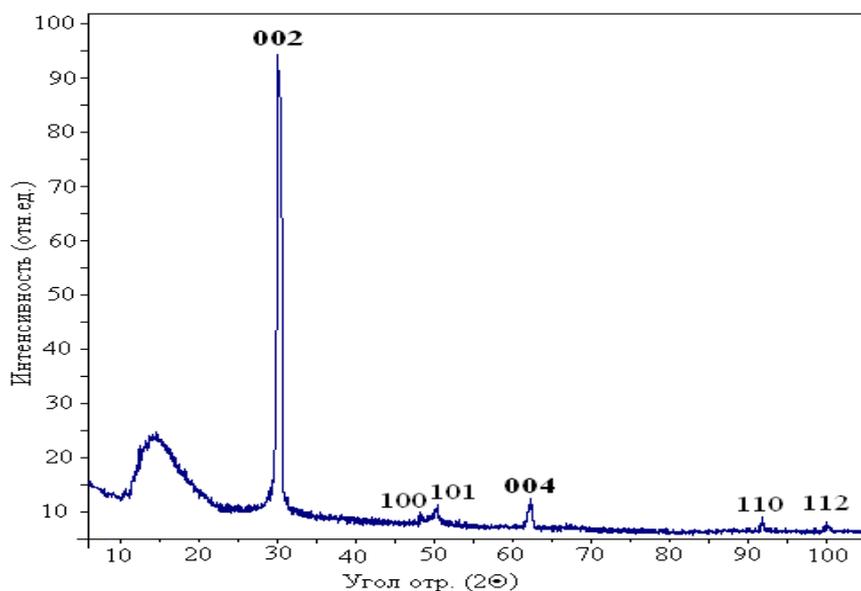


Рис.3.28. Дифрактограмма нанотрубок, полученных из импульсной плазмы в воде.

Табл. 3.5. - Результаты анализа дифрактограммы нанотрубок из импульсной плазмы в воде.

№	2 $\Theta$	$\Theta$	I <sub>0</sub>	d <sub>экс.</sub> , нм	d <sub>графит</sub> , нм [143]	d <sub>нанотрубки</sub> , нм [143]	HKL
1	29,9	14,95	100	0,3470		0,3467	002
2	48,9	24,45	15	0,2163	0,212		100
3	51,2	25,6	23	0,2072	0,202		101
4	63,1	31,55	28	0,1711		0,1730	004
5	92,2	46,1	10	0,1242	0,123		110
6	100	50	7	0,1168	0,115		112

Спектр КР образца нанотрубок, полученных из импульсной плазмы, создаваемой в воде (рис. 3.29), содержит две группы линий, указывающих на присутствие многослойных углеродных нанотрубок (МНТ). Первая группа линий (1525, 1536, 1552, 1563, 1570, 1572, 1574, 1579, 1589, 1594, 1600 и 1610 см<sup>-1</sup>), относится к тангенциальным модам, характерным для многослойных углеродных нанотрубок. Отличительной особенностью этих мод является расщепление на несколько компонент КР, включающих колебания атомов, параллельных поверхности трубки. Ранее авторами работы [149] было установлено, что частота тангенциальных мод линейно изменяется с температурой, т.е. при повышении температуры тангенциальная мода сдвигается в сторону низких частот. При комнатной температуре частота этой моды 1592 см<sup>-1</sup>.

Вторая группа линий, включающая пики при 173, 175, 177, 180 и 183 см<sup>-1</sup> расположена в диапазоне частот 100-300 см<sup>-1</sup> и относится к радиальным дышащим модам, величины частот которых обратно пропорциональны диаметру МНТ [150].

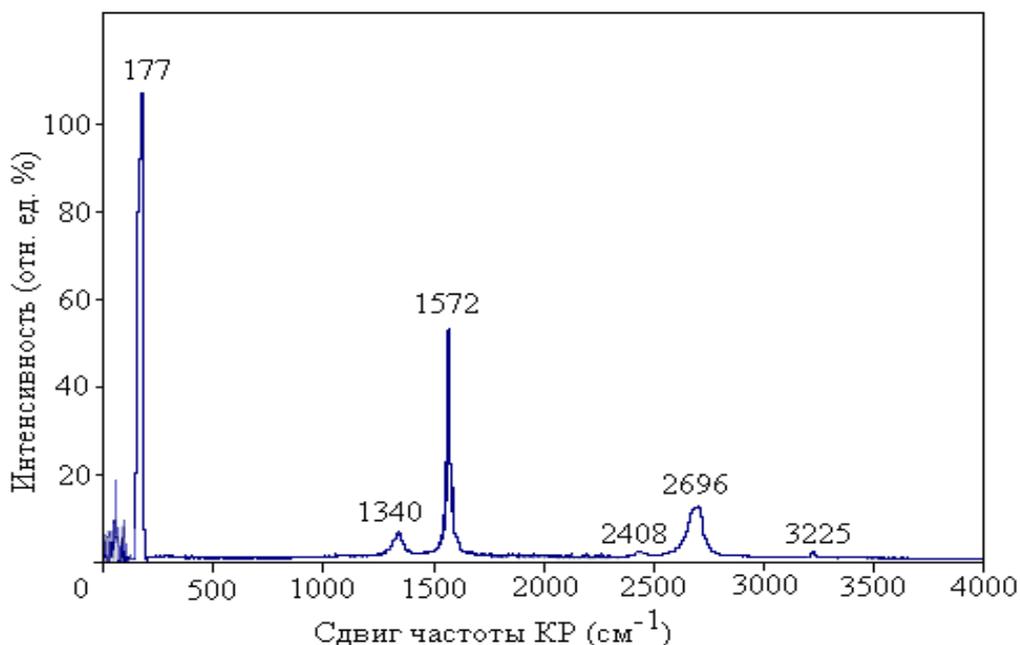


Рис. 3.29. Спектры КР углеродных нанотрубок, полученных из импульсной плазмы в воде.

Каждая из мод представляет собой радиальные колебания нанотрубки как одного целого. Особенностью МНТ, полученных из импульсной плазмы в среде толуола является широкое распределение нанотрубок по диаметрам, включая нанотрубки малых диаметров, отсутствующие в образцах, синтезированных другими методами. Частота “дыхательной” моды в спектре КР зависит от диаметра нанотрубки следующим образом [150]:

$$(3.3) \quad \omega = \frac{C_1}{d} + C_2,$$

где  $\omega$  – частота комбинационного сдвига (в  $\text{см}^{-1}$ );  $d$  – диаметр нанотрубки (в нм);  $C_1$  и  $C_2$  – константы. Константа  $C_1$  определяется дисперсионной кривой графита, а  $C_2$  отражает изменение частоты радиальных колебаний одиночной нанотрубки при включении ее в пучок за счет возникновения Ван-дер-ваальсовского взаимодействия между трубками.

По формуле (3.3) были рассчитаны диаметры полученных нами нанотрубок, по частотам “дыхательных” мод ( $d = 1,44\text{нм}$  для  $\omega = 173\text{ см}^{-1}$ ,  $d = 1,42\text{нм}$  для  $\omega = 175\text{ см}^{-1}$ ,  $d = 1,40\text{нм}$  для  $\omega = 177\text{ см}^{-1}$ ,  $d = 1,38\text{нм}$  для  $\omega = 180\text{ см}^{-1}$  и  $d = 1,35\text{нм}$  для  $\omega = 183\text{ см}^{-1}$ ).

В нашем образце присутствуют трудно окисляемые частицы графита, которые фиксируются в спектре КР полосой  $1340\text{ см}^{-1}$ .

Авторы работы [151] показали, что в спектре КР графита проявляется только одна интенсивная линия при  $1580\text{ см}^{-1}$ . В спектрах КР, менее упорядоченных образцов графита, появляется дополнительная линия в области  $1350\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой различается для образцов различного происхождения.

На рис. 3.30 показано ПЭМ изображение углеродных нанотрубок из импульсной плазмы в воде. Экспериментальные результаты электронномикроскопического анализа показали, что при диспергировании графита в воде, образуются преимущественно многослойные нанотрубки, диаметр которых изменяется от 2 до 10 нанометров. Большинство нанотрубок заканчиваются полусферической головкой. Кроме многослойных нанотрубок различного диаметра наблюдались многослойные нанотрубки диаметром 5 нм, состоящие из 8-10 графитовых слоев. Характерным для последних является наличие широких полостей внутри них.

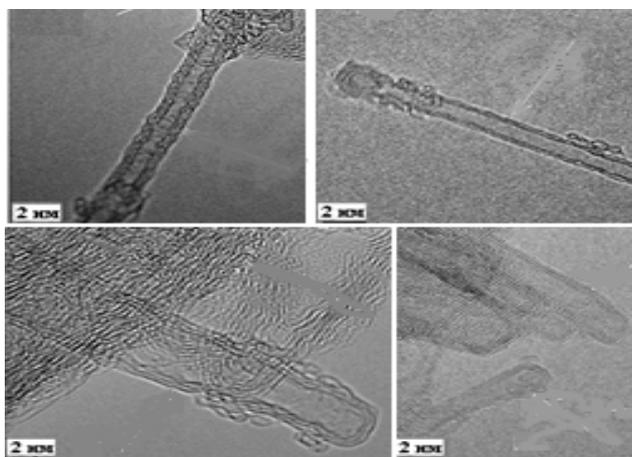


Рис.3.30. ПЭМ снимки углеродных нанотрубок, полученных из импульсной плазмы в воде.

Можно сделать следующий вывод: при диспергировании графитовых электродов в импульсной плазме в воде формируются многослойные углеродные нанотрубки с круглым сечением и внешним диаметром от 2 до 5 нм.

*Наноалмазы из ИПЖ.* Наноалмазы являются наноструктурами с размером частиц до 5 нм. Технологии получения наноалмазов связаны с использованием статических [110]сверхвысоких давлений и температур. Как правило, используется энергия взрывчатых веществ [152].

Основной недостаток взрывных нанотехнологий - дорогостоящее оборудование и использование взрывчатых веществ[110].

Ранее было показано, что при диспергировании графитовых электродов в стироле формируются и ультрадисперсные алмазные частицы, выделение которых усложняется из-за обильного сажеобразования в углеводородных средах. В связи с этим представляются интересными дополнительные исследования состава фуллереновой сажи, полученной в импульсной плазме в воде.

Скорость охлаждения имеет существенное влияние на процесс образования наноалмазов (НА), т. к. Р, Т-параметры проходят через область кинетической нестабильности алмаза. Действительно, после прохождения критической точки зародышеобразования алмаза [153] давление резко падает. При этом Р,Т- параметры оказываются в области, где алмаз термодинамически нестабилен, а температура еще достаточно высока для сохранения высокой подвижности атомов углерода, обеспечивающей процесс перехода полученного алмаза в графит. Чем выше скорость охлаждения, тем меньше время нахождения частиц алмаза в зоне реакции и, соответственно, меньше вероятность обратного фазового перехода алмаз-графит [153].

Авторами работы [152] показано, что образцы, полученные с использованием газовых охладителей (углекислый газ и др.) отличаются существенно более высоким содержанием аморфной  $sp^2$ -фазы, что связано с

большим временем прохождения в процессе синтеза ультрадисперсных алмазов области кинетической нестабильности алмаза. В образцах, полученных с использованием в качестве охладителя воды, доля таких  $sp^2$ -фрагментов существенно меньше и при синтезе получают близкие к идеальным по структуре ограненные нанокристаллы алмаза.

Импульсная плазма, создаваемая между двумя графитовыми электродами, помещенными в воду, обладает всеми необходимыми качествами, комбинация которых применяется для получения наноалмазов. Влияние водорода на структуру ультрадисперсного алмаза. [154]. Во-первых, в канале единичного импульса формируются очень высокие температуры ( $10^4$ - $10^5$ К) и давления (3-10кбар), а быстротечность единичного импульса ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  сек.) обеспечивает локализованность импульса на малых участках (диаметр искрового канала –  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см<sup>3</sup>). Окружающая среда из-за быстротечности единичного импульса сохраняется в жидком состоянии, что способствует дополнительной стабилизации НА. Мгновенное охлаждение продуктов диспергирования графита в воде позволит получить ограненные нанокристаллы алмаза.

Для удаления графитовых и сажевых частиц с целью выделения наноалмаза из фуллереновой сажи, полученной в воде, образец сажи многократно нагревали при  $300^{\circ}\text{C}$  в среде аргона в течение 3 часов с последующей обработкой концентрированной соляной кислотой. Далее образец обрабатывали 50%-ным раствором азотной кислоты при температуре  $140$ - $160^{\circ}\text{C}$ . Промытый водой и высушенный на воздухе при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , серый блестящий порошок исследовался методом микродифракции [43]. В результате анализа микроэлектронограммы (МЭГ) на рис.3.31 установлено, что с использованием импульсной плазмы в воде получен наноалмаз.

Найдены линии отражения (111), (220),(311),(400),(331) и (422), характерные для монокристаллических частиц кубического алмаза

[153]. Параметр кристаллической решетки УДА из импульсной плазмы  $a = 0,356$  нм.

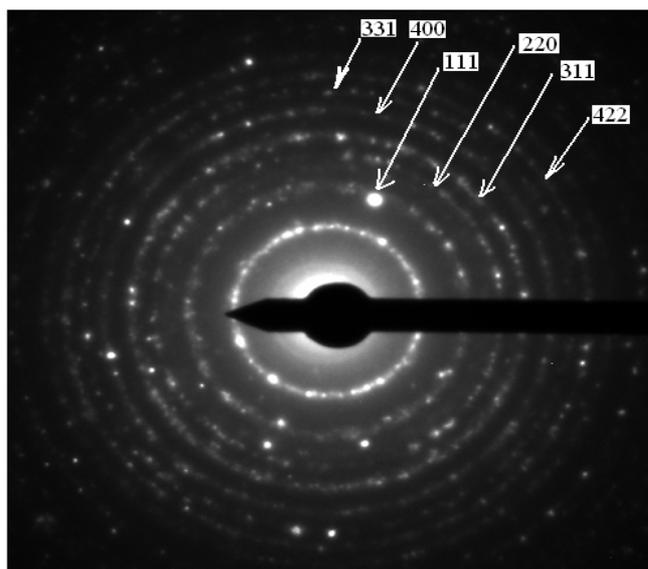


Рис.3.31. Микроэлектронограмма УДА, синтезированного в воде.

Спектры КР образца НА, полученного в воде, показан на рис.3.32, а. Хорошо видна асимметричная полоса с максимумом  $1580 \text{ см}^{-1}$  и пик, нанокристаллического алмаза  $1322 \text{ см}^{-1}$ . Хорошо известно, что изменения в спектрах КР углеродных материалов, происходящие вблизи  $1600 \text{ см}^{-1}$ , отражают изменения в структуре и размерах  $\text{sp}^2$ -связанного углерода. Пик с максимумом на частоте  $1580 \text{ см}^{-1}$  хорошо совпадает с максимумом в функции плотности состояний углерода, что указывает на присутствие в образце аморфной графитовой фазы [43].

Аналогичные результаты получены авторами работы [155], которые использовали образцы двух типов, приготовленные из детонационного углерода и полученного с использованием различных способов охлаждения продуктов детонации: газовое охлаждение  $\text{CO}_2$  (сухой синтез Dry); водяное охлаждение (водный синтез Wet) [153, 154]. Очистку продуктов детонации производили обработкой водным 50%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  при температуре  $240\text{-}260^\circ\text{C}$ . На рис. 3.32, b представлены спектры КР образцов НА, полученных сухим и водным синтезом. На спектре КР, наряду с интенсивной

линией нанокристаллического алмаза при  $1322\text{см}^{-1}$ , отчетливо видны признаки упорядоченной  $sp^2$ -фазы (интенсивные полосы при  $1350$  и  $158\text{см}^{-1}$ ). Исходя из рассмотренных выше принципов, можно сделать вывод, что фазовый состав и структура полученных образцов особо не различаются, можно отметить только то, что при водном охлаждении образцы НА приобретает упорядоченную структуру.

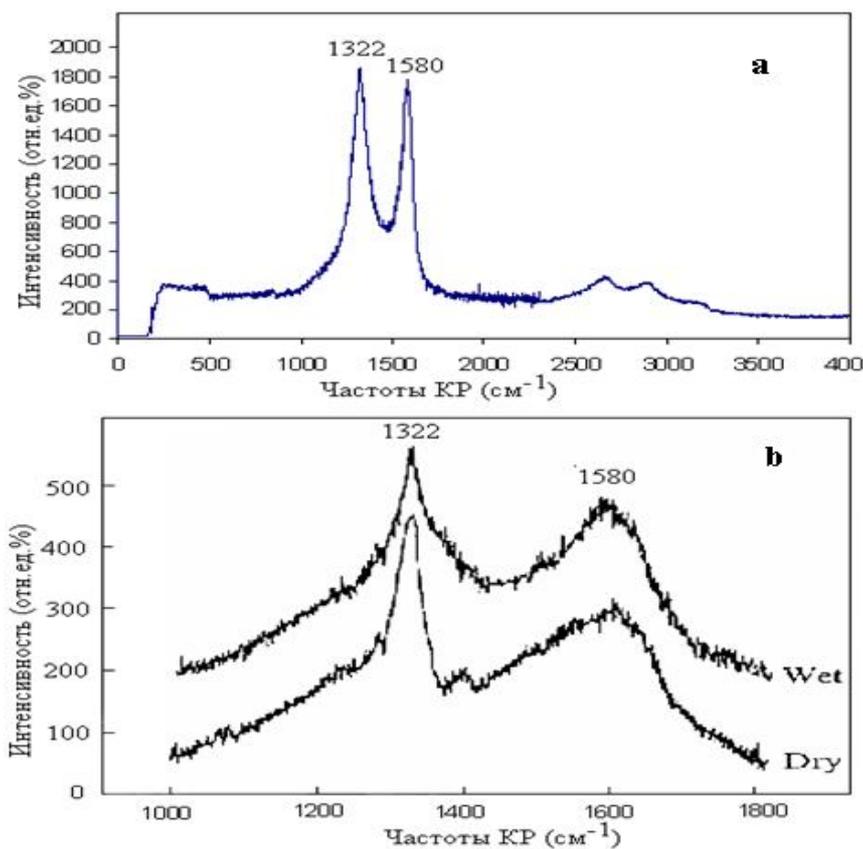


Рис. 3.32. Раман-спектры НА из импульсной плазмы в воде (а) и полученных сухим и водным синтезом (b) [153, 154] .

ПЭМ ВР анализом подтверждено, что НА, полученный из *импульсной плазмы в воде* представляет собой набор монокристаллических частиц размерами 1-10 нм[43]. Согласно данным авторов [155] частицы НА могут быть тетраэдрами, прямоугольными призмами и октаэдрами, декаэдрами и икосаэдрами.

Из полученных данных следует, что частицы *НА* из импульсной плазмы представляют собой нанокристаллы правильного габитуса, также как частицы *НА*, получаемые в ударных волнах из продуктов разложения взрывчатых веществ размерами в несколько десятков микрометров, имеющие огранку правильного додекаэдра [156, 157].

В образце, полученном из импульсной плазмы в воде, помимо кристаллов *НА* обнаружен аморфный углерод. Он входит в состав трудноудаляемых примесей, которые могут находиться на поверхности частиц *НА* или быть замурованными в их порах [43]. Наличие большого количества функциональных групп на поверхностях *НА* зачастую приводит к их агрегации [158].

Авторами работы [159] обнаружена в *НА* связанная и сорбированная вода, которая не удаляется даже при 393 К. Очевидно, такая вода замурована в порах, образовавшихся при агрегации частиц.

Результаты последних исследований позволяют представить элементарный кластер *НА* в виде ядра с решеткой алмаза размером 4-5 нм, находящегося внутри оболочки, существенно отличающейся по структуре от ядра. Толщина оболочки составляет 0,4-1,0 нм и зависит от параметров технологического процесса [154]. Кластерная структура материала – следствие кратковременности детонации [160].

На рис.3.33 приведен ПЭМ -снимок отдельных нанокристаллов алмаза, полученного из импульсной плазмы в воде, выполненный в просвечивающем режиме. Хорошо видны участки агрегатов, состоящие из отдельных кластеров с формами, наиболее близкими к алмазным кластерам, полученным и изученным в [159-165].

Межплоскостные расстояния ( $L=0,205$  нм) позволяют рассчитать размер кластеров ( $d=5,2$  нм) (рис.3.34). Структуры наблюдаемых агрегатов плотные, отсутствуют отдельно расположенные кластеры [154], толщина оболочки кластеров  $S=0,4-0,7$  нм.

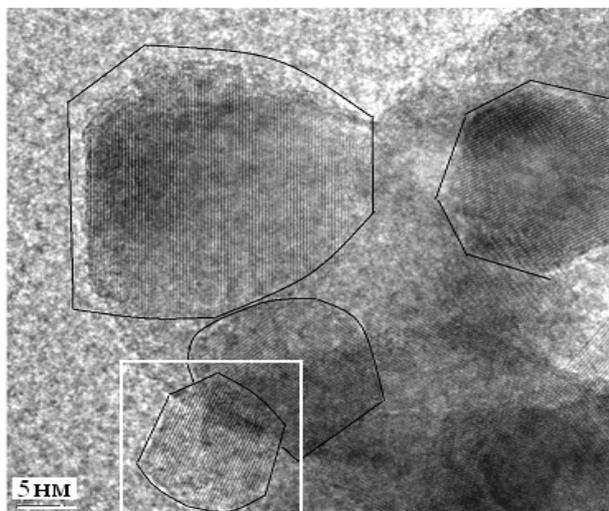


Рис. 3.33. ПЭМ снимок нанокристаллов алмаза из импульсной плазмы в воде.

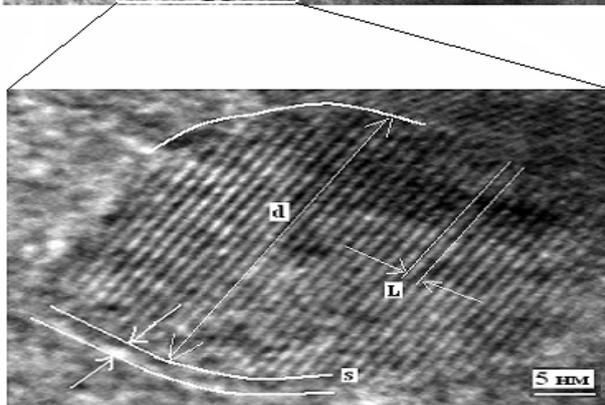


Рис.3.34. ПЭМ снимок индивидуальных наноалмазов из импульсной плазмы в воде.

*Графеновые наноленты из ИПЖ.* Материалы из изолированных слоев графита атомной толщины, называемые „графенами“, в данный момент перспективны для использования в нанoeлектронике[166, 167]. К графенам в литературе часто относят материалы, представляющие не только монослои, но и структуры, включающие небольшое число таких слоев[167].

Первым методом получения графена является низкопроизводительное микромеханическое расщепление, основанное на использовании адгезивных лент [167 - 169]. В промышленных масштабах нанографит (графен) повышенной чистоты может быть получен высокопроизводительным пиролизом соединений внедрения графита и сильных минеральных кислот и последующей их деструкцией путем очень быстрого нагревания до 800–1200° С за время порядка единиц секунд.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, материал состоял, в основном, из тонких слоев толщиной от единиц до десятков нанометров, беспорядочно ориентированных друг относительно друга (рис. 3.35, а)[167, 169].

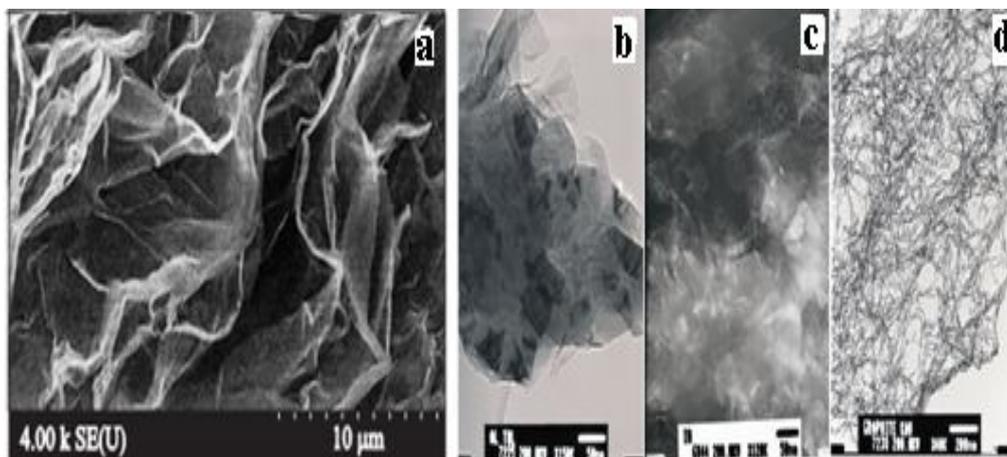


Рис.3.35. СЭМ изображение тонких слоев углерода, полученных методом низкотемпературного гидролиза интеркалата графита и аммиаката натрия [167, 169] (а); СЭМ снимок продукта диспергирования алюминия в толуоле (b); СЭМ снимок продукта диспергирования индия в гексане (c); СЭМ снимок продукта наноструктурирования графита в авиационном керосине (d).

Аморфная компонента углеродного образца существенно преобладала над кристаллической(рис.3.36,а). Полученный материал легко структурируется, переходя из аморфного состояния в частично упорядоченное в мягких условиях: при длительном хранении при комнатной температуре, высушивании коллоидных растворов и суспензий. Процесс структурирования ускоряется при обработке ультразвуком(рис. 3.36, b) и сопровождается появлением узких линий на рентгенограмме и исчезновением гало, связанного аморфной компонентой[167].

Ранее в разделе «Наночастицы меди, серебра, золота» были показаны наночастицы металлической меди, закатанные в графеновые наноленты, сформированные на грани нанокристаллов меди 111. При диспергировании индия и алюминия с использованием ИПЖ нам не удалось рассмотреть отдельные наночастицы этих металлов на электронномикроскопических

снимках, снятых в университете г.Кумамото. Более внимательный анализ этих снимков позволил увидеть клубки графеновых нанолент на поверхностях наночастиц на основе индия и алюминия (рис. 3.35, b, c).

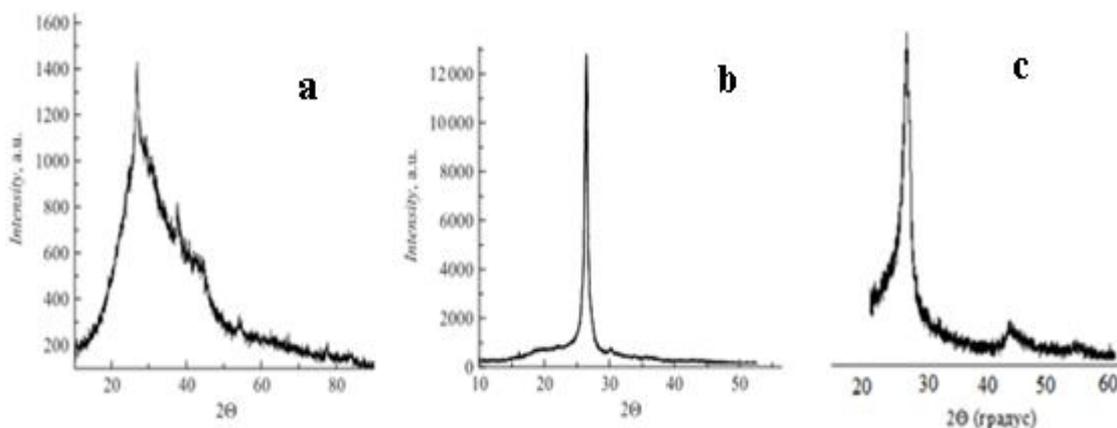


Рис. 3.36. а — дифрактограмма графена, полученного в результате низкотемпературного гидролиза интеркалата графита и аммиаката натрия; б— рентгенограмма того же вещества после обработки ультразвуком в среде диметилформамида. [164, 167]; с - дифрактограмма продукта диспергирования графита в авиационном керосине.

Возможен ли синтез графеновых нанолент без использования металлических наночастиц в качестве катализаторов? Для выяснения такого предположения нами проведено наноструктурирование графита в авиационном керосине. Высокодисперсный осадок отфильтрован и высушен при комнатной температуре. На электронномикроскопическом снимке (рис.3.35,d) этого образца видны массивы графеновых нанолент, образование которых было подтверждено рентгенофазовым анализом (рис. 3.36, с). Анализ дифрактограммы позволил установить сходство нашего образца с графеном, полученным авторами [169]. В отличие от них нам удастся синтезировать графеновые наноленты в одну стадию при диспергировании меди, индия и алюминия. Можно считать, что наночастицы меди, индия и алюминия катализируют формирование нанолент. Более того, синтез нанолент графена при диспергировании графита в авиационном керосине показывает, что уникальные условия, создаваемые ИПЖ позволяют создание графеновых

нанолент без катализаторов и применения трудно отделяемых компонентов прекурсоров (например металлического натрия). Более того, в результате диспергирования графита в ИПЖ с использованием авиационного керосина позволяет получить графен с меньшим содержанием аморфной фазы при более мягких условиях, чем в [169]. Для выделения графеновых нанолент из продукта диспергирования графита в авиационном керосине достаточно простой фильтрации и сушки при комнатной температуре.

Из изложенных выше экспериментальных данных видно, что условия ИПЖ позволяют эффективно и просто наноструктурировать графит с формированием уникальных углеродных наноструктур: фуллерена  $C_{60}$ , углеродных нанотрубок, наноалмаза и графеновых нанолент. Фазовый состав продуктов диспергирования графита находится в прямой зависимости от природы среды.

### **3.3.2. Наноструктуры кремния [170].**

Обнаружено, что нанокристаллы кремния (nc-Si) могут быть эффективными фотосенсибилизаторами синглетного кислорода [43,170,171]. что обуславливает его применение в биологии, экологии и медицине, в частности, для фотодинамической терапии онкологических заболеваний[43,170].

В работе [171] сообщается об использовании nc-Si как фотосенсибилизатора синглетного кислорода в водной среде, а также продемонстрировано его применение для подавления раковых клеток[43,170].

Ранее образцы нанокремния имеющих размерами от 2 до 150 нм были получены в СВЧ плазмохимической установке [170, 172, 173].

Средний диаметр наночастиц, согласно данным электронной микроскопии, оказался равным 46 нм. На рис. 3.37, с представлено СЭМ изображение образца нанокремния, который дает детальное представление о морфологии материала. Последующие исследования образцов с использованием рентгеновской дифракции(рис. 3.37, а) и ПЭМ показали формирование

кристаллических наночастиц [172, 173] с ГЦК решеткой со средним размером наночастиц 48 нм [172, 173].

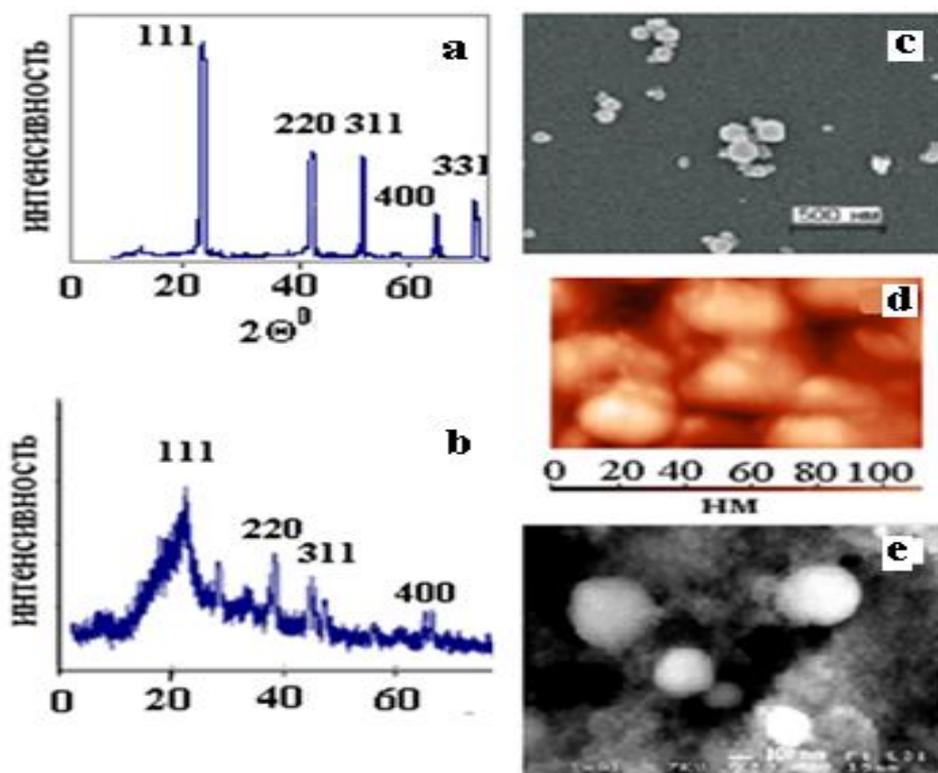


Рис.3.37. Дифрактограмма образца нанокремния, полученного переконденсацией металлического кремния в СВЧ плазмохимической установке при температуре 3500°C (а). Дифрактограмма нанокристаллического кремния из ИПЖ (б). СЭМ снимок образца нанокремния из азотной плазмы (с) [172, 173]. Электронномикроскопический снимок пленки нанокристаллического кремния из ИПЖ, полученный на туннельном микроскопе (d). СЭМ снимок наночастиц кремния из ИПЖ (е).

Задача предлагаемого нами способа синтеза наночастиц кремния - упрощение, удешевление технологического процесса [170].

Поставленная задача решается в способе получения пленок нанокристаллического кремния в безкислородной среде, в которой кремний диспергируется и осаждается на алюминиевую подложку при энергии единичного импульса плазмы – 0,01- 0,03 Дж, частоте единичных импульсов – 60-150 Гц, давлении –  $3 \cdot 10^{-8}$  Па [170].

При непрерывном подведении к электродам импульсного тока процесс продолжается до тех пор, пока не будет диспергирован весь материал электродов, находящийся между электродами на расстоянии, при котором возможен электрический пробой при заданном напряжении [170].

Схема диспергирования и осаждения кремния на алюминиевую подложку в импульсной плазме представлена на рис. 3.38[170].

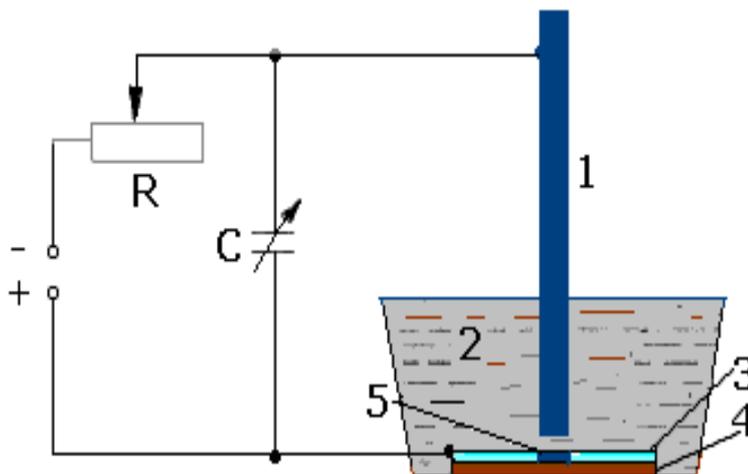


Рис. 3.38.Схема синтеза пленки нанокремния в импульсной плазме: 1 – электрод из Si; 2 – реактор саргоном; 3 – алюминиевая подложка; 4 –пластиковая основа; 5 – пленка кремния[170].

Конденсатор  $C$  заряжается через резистор  $R$  от источника тока напряжением 100...200В. Когда напряжение на электродах 1 и 3, помещенных в диэлектрическую среду(аргон) 2, достигает пробойного значения, образуется канал, через который осуществляется импульс энергии, накопленный конденсатором.

На поверхности подложки осаждается кристаллический кремний. При неоднократном сближении электродов происходит наложение кристаллического кремния с формированием тонкого пятна 5. Данное пятно растет вглубь до диэлектрической пластиковой основы 4.

Таким образом, толщина пленки определяется толщиной слоя алюминия на пластиковой подложке, т.е. процесс формирования слоя кристаллического кремния автоматически приостанавливается при достижении пластиковой

основы. При испарении кремния и алюминия, частицы кремния, взаимодействуя с частицами алюминия, кристаллизуются на подложке, алюминий собирается на «дне» кремниевого пятна.

Алюминий позволяет снизить энергию, необходимую для активизации процесса кристаллизации кремния[170].

Кристаллизация начинается на поверхности зерен алюминия при достижении некоторой критической толщины алюминиевой пленки. Поначалу на границах зерен алюминия формируется не слишком упорядоченный кристалл кремния, однако затем в ходе кристаллизации структура становится всё более совершенной и упорядоченной, поскольку этот процесс происходит с понижением свободной энергии (термодинамического потенциала)[170]. Температурный градиент, возникающий в единичном импульсе ( $10^7$ - $10^{10}$ К/с), способствует самоорганизации и стабилизации нанокристаллов кремния.

При неоднократном сближении электродов образуется слой в виде пятна кристаллического кремния на алюминиевой подложке. Для выяснения фазового состава сформированного пятна с него был сделан соскоб, который затем подвергнут рентгенофазовому и электронномикроскопическому анализу на просвечивающем электронном микроскопе.

На электронномикроскопическом снимке (рис.3.37, d), полученном на сканирующем туннельном микроскопе, виден плотный массив наночастиц кремния из сферических частиц размерами от 5-7 до 25-120 нм [170].

Анализ дифрактограммы пленки кремния из ИПЖ (рис. 3.37, б), характерной для дисперсных систем, (табл. 3.6) показал, что при кристаллизации расплава кремния на алюминиевой подложке образуются нанокристаллы кремния, кристаллизующиеся в кубической сингонии с ГЦК решеткой (пространственная группа -  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром элементарной ячейки  $a = 0,543$  нм. Кристаллическая решетка расширена в сравнении с данными ASTM ( $a=0,541$  нм). Размер наночастиц кремния, вычисленных по формуле Шеррера лежит в пределах 7- 30 нм, что 1,5-7 раз меньше, чем у

наночастиц кремния полученных на СВЧ плазмохимической установке. На дифрактограмме имеются неинтенсивные линии кубического алюминия с параметром кристаллической решетки – 0,406 нм. Присутствие линий кубического алюминия обусловлено тем, что при соскобе в образец попадает и материал подложки[170].

Табл.3.6. Результаты анализа дифрактограммы соскоба с пленки нанокристаллического кремния[170].

№	2θ°	d, нм	I/I <sub>0</sub>	Для Si наночастиц		Для Al подложки	
				hkl	a, нм	hkl	a, нм
1	28.36	0,3144	100	111	0,544		
2	38.38	0,2343	10			111	0,406
3	44.62	0,2029	5			200	0,406
4	47.22	0,1923	40	220	0,544		
5	56.040	0,1640	40	311	0,544		
6	65.000	0,1434	30			220	0,406
7	69,123	0,1354	20	400	0,541		
8	69,612	0,1242	25	331	0,541		
9	78.140	0,1222	5			311	0,405

На СЭМ снимке (рис. 3.37, е) видны хорошо сформированные сферические частицы нанокремния из ИПЖ, сходные с наночастицами из азотной плазмы.

Элементный состав наших образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM – 6400, оснащённом рентгеновским энергодисперсионным анализатором (ЭДА). В этом случае образцы наносили на углеродную проводящую подложку и помещали в камеру микроскопа[170].

Результаты ЭД анализа представлены на рис 3.39, из которого следует, что образец состоит в основном из кремния. Показан типичный спектр отдельной кремниевой наночастицы размером 30 нм. При многократной

регистрации спектров от 30 - 50 наночастиц получали одно и то же отношение Si/O, на основании чего можно сделать вывод о том, что в данном случае мы имеем дело с наночастицами, образованными из кристаллического кремния и небольшой доли окисленного кремния[170]

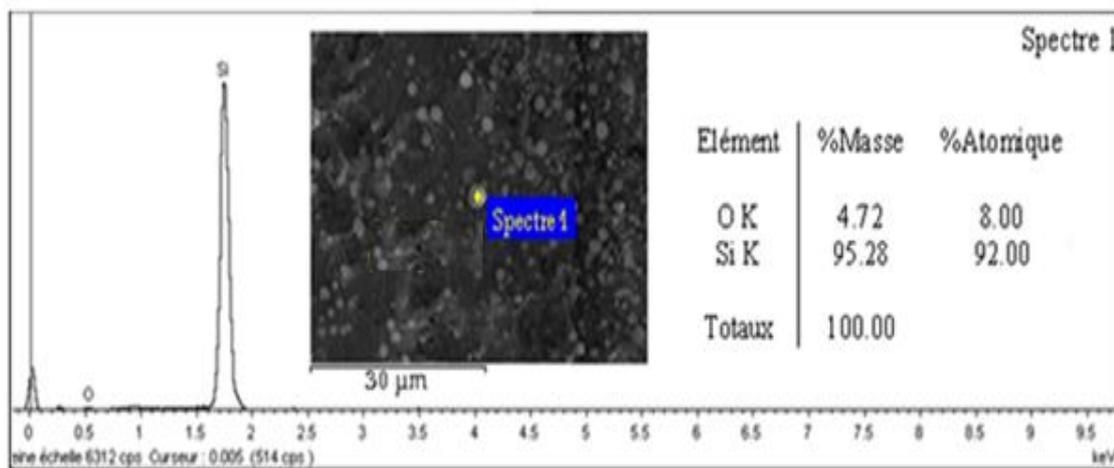


Рис. 3.39. ЭД анализ пленки нанокристаллического кремния из ИПЖ на подложке из алюминия[170].

Преимуществом предлагаемого способа является:

- упрощение аппаратного оформления процесса достигается за счет подключения установки с несложной электрической схемой в обычную электрическую сеть;
- возможность самоорганизации и стабилизации формирующихся нанокристаллов кремния в минимальном объеме (нет необходимости в холодильных установках) в один и тот же момент, благодаря быстротечности единичного импульса и, поэтому, метастабильности протекания импульсной плазмы;
- возможность использования кристаллического кремния вместо токсичного силана;
- замена взрывоопасного водорода инертным газом (нет необходимости в использовании противовзрывных устройств);
- следует подчеркнуть высокую экономию подводимой энергии, которая затрачивается, в основном (~90%) (благодаря быстротечности процесса

единичный импульс не успевает распространиться по поверхности электродов (сколь угодно значительно) на наноструктурирование кремния, в то время как в методах плазмохимического газозаимического осаждения 40-50 % энергии затрачивается в окружающую среду из-за большого объема зоны разряда. В предлагаемом способе подводимая к электродам энергия сосредоточена в объеме, не превышающем  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см<sup>3</sup>, что позволяет ей сконцентрироваться в формирующейся дисперсной среде с образованием высокой удельной поверхности и, благодаря этому – нанокристаллам кремния;

- увеличением количества кремниевых электродов, изменением их формы возможно «печатание» кремниевых пятен различной конфигурации на большой поверхности алюминиевой подложки[170].

Известен способ получения тонких пленок кремния, содержащих наноразмерные кристаллиты, из силано-водородной смеси методом плазмохимического газозаимического осаждения (PlasmaEnhancedChemicalVaporDeposition – PECVD) при микроволновой мощности плазмы - (2.45 ГГц), с использованием технологических газов - SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>.

Для реализации технологических условий, стимулирующих рост нанокристаллической пленки кремния, используют сильное (>95%) разбавление силана водородом. Высокая концентрация водорода в плазме сдвигает химическое равновесие рост-травление, протекающего на границе плазма-пленка, в направлении интенсивного травления энергетически невыгодных (аморфных) конфигураций структурной сетки растущей пленки, в результате чего происходит преимущественный рост кристаллических зародышей (PlasmaEnhancedChemicalVaporDeposition – PECVD).

В рентгеновских спектрах для слоев, выращенных, методом PECVD на сапфире и кремнии, также регистрируются интенсивные максимумы, отвечающие Si(111) при 28,4° и Si (220) при 47,3°. Используя формулу

Шеррера, можно по величине ширины пика Si (111) оценить размер блоков когерентного рассеяния, который составил 3-4 нм [174].

Образование нанокристаллов кремния в плазмохимическом методе PECVD [175] было подтверждено анализом спектров комбинационного рассеяния (КР) (рис.3.40): в области  $514-516\text{см}^{-1}$  регистрируется полоса нанокристаллического кремния, имеющая различную интенсивность и ширину для образцов на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Si. Она смещена на  $5-7\text{см}^{-1}$  относительно полосы оптического фонона при  $522\text{см}^{-1}$  монокристаллического кремния (подложки). Таким образом, при использовании подложки из оксида алюминия формируются более мелкие нанокристаллы кремния. Кроме того, при большей мощности разряда при использовании одной и той же подложки происходит образование более мелких наночастиц кремния, чем при использовании меньшей мощности разряда. Это подтверждается сдвигом КР-полосы в более коротковолновую область [170].

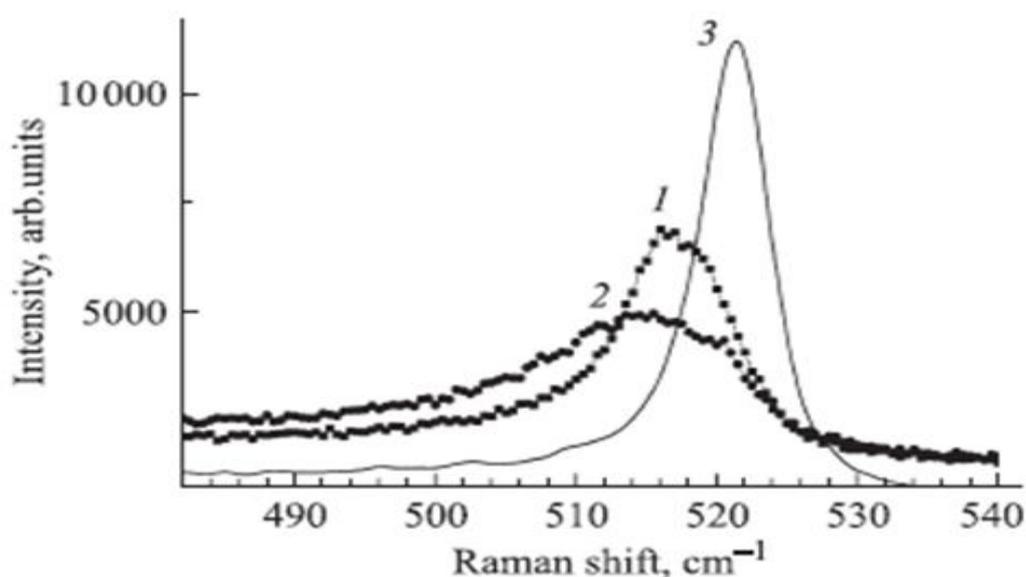


Рис. 3.40. Спектры комбинационного рассеяния образцов, полученных методом PECVD при большей мощности разряда - (1- подложка Si, 2 - подложка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); при меньшей мощности разряда (3- подложка Si) [175].

Из этого сдвига можно оценить согласно размер кристаллов, он оказался равным 2-3 нм. Плечо в области 480-490 $\text{см}^{-1}$  соответствует оптическим переходам в аморфном кремнии. Из этого рисунка видно, что доля кристаллической фазы в слое, выращенном на сапфировой подложке, сопоставима с долей аморфной фазы. Кристаллическое качество слоев, выращенных на кремниевой подложке, более высокое. При этом, судя по интенсивности и ширине на половине высоты (5-6 против 8-17 $\text{см}^{-1}$ ), кристаллическое качество слоя при меньшей мощности разряда выше, чем при большей, что подтверждается и данными рентгеновской дифракции. Характерный размер нанокристаллов для него 6-9 нм [170].

Данные авторов [175] говорят о том, что на подложке, в составе которой имеется алюминий растут более мелкие наночастицы кремния. Поэтому нами было решено в качестве подложки использовать металлический алюминий, т.к. мы использовали как второй электрод, чего мы не смогли бы сделать, если бы использовали не проводящий ток оксид алюминия.

На спектре КР нанокристаллического кремния из импульсной плазмы (рис.3.41) также видна характерная полоса - 518  $\text{см}^{-1}$ , сдвинутая относительно полосы оптического поглощения монокристаллического кремния на 4  $\text{см}^{-1}$ .

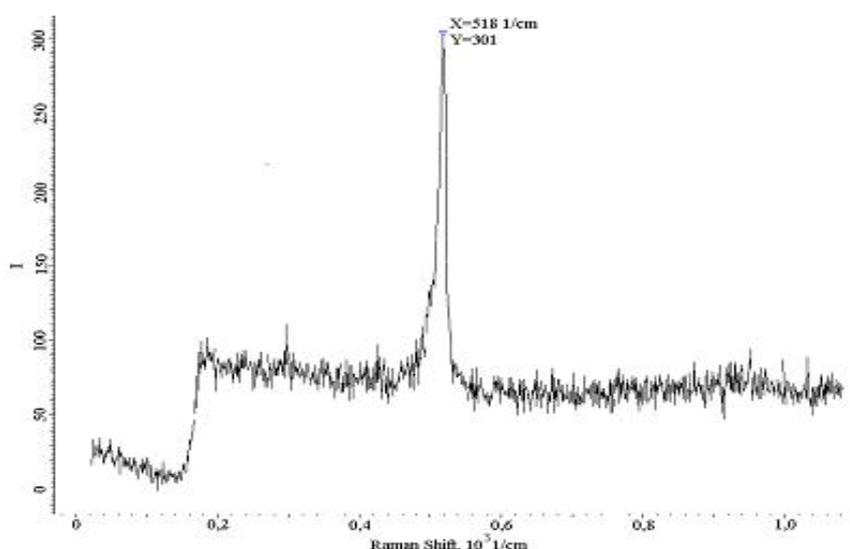


Рис. 3.41. Спектр комбинационного рассеяния нанокристаллического кремния из импульсной плазмы (подложка Al)[170].

По величине этого сдвига можно предположить, что в импульсной плазме формируются, в основном, наночастицы кремния размерами – 1,5-2 нм. То есть данные КР показывают формирование более мелких наночастиц кремния в сравнении с данными рентгенофазового и электронномикроскопического анализов, как и в случае плазмохимического осаждения кремния, кроме того в нашем образце по данным ПЭМ и ЭД анализов имеются частицы кремния, достигающие среднего размера - 30 нм. С использованием энергии ИПЖ получены частицы нанокремния, которые в силу своей высокой удельной поверхности и, благодаря этому, активности, могут быть использованы не только в медицине в качестве сенсibilизаторов синглетного кислорода, но и для создания солнечных элементов[170].

### 3.3.3. Наночастицы олова и свинца

*Наночастицы свинца.* Внастоящее время большое внимание уделяется разработке новых способов синтеза наночастиц свинца для использования их в качестве сверхпроводящих, смазочных материалов.

Кипячение растворов с концентрациями 0,01 М и 0,05 М стеарата свинца в н-октаноле приводит к образованию частиц свинца, имеющих размер от 7 до 13 нм с преобладанием частиц размером 9 нм(рис. 3.42, с). При кипячении раствора с 0,1 М концентрацией происходит образование частиц свинца с более широким распределением по размерам - от 7 до 21 нм с преобладанием частиц размером ~10 нм. Более продолжительное кипячение раствора приводит к образованию в растворе частиц свинца с широким распределением по размерам (рис. 3.42, d)[176].

Кипячение раствора стеарата свинца в н-октаноле при температуре 195°C в течение 6 часов, охлаждением полученного раствора до температуры окружающей среды, отделением декантацией или фильтрацией от раствора

неразложившегося стеарата свинца и продуктов его разложения, осаждением наночастиц свинца центрифугированием и промывкой их толуолом [176].

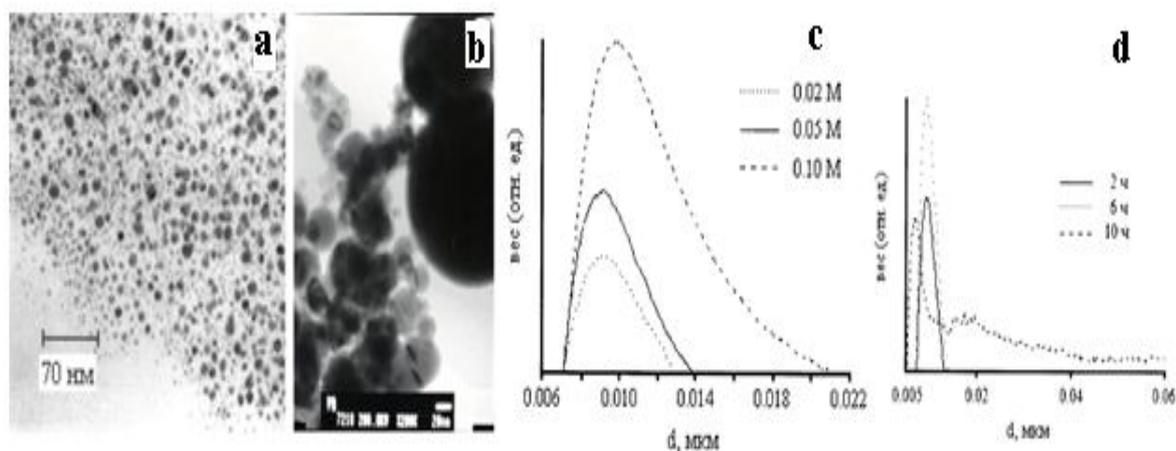


Рис. 3.42. Электронномикроскопические снимки наночастиц свинца, полученных из стеарата свинца (а) [176] и диспергированием свинца в ИПЖ (б). Диаграммы распределения наночастиц свинца по размерам, полученных из стеарата свинца различных концентраций (с) и в зависимости от времени кипячения (д).

На рис. 3.43, а показана рентгенограмма наночастиц свинца из стеарата свинца после их отмывки толуолом. На рентгенограмме наблюдаются все рефлексы, относящиеся к металлическому свинцу  $d_{hkl}=0,2832; 0,2442; 0,1730; 0,1479; 0,1423$ . Рентгенограммы записывали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

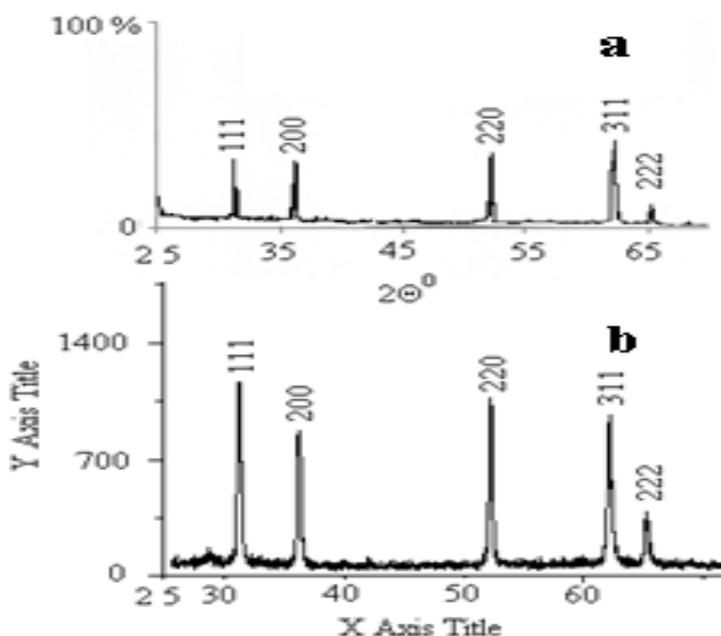


Рис. 3.43. Дифрактограммы наночастиц свинца, полученных из стеарата свинца (а) [176] и диспергированием свинца в ИПЖ (b)

Кипячение стеарата свинца в н-октаноле позволяет получать наночастицы свинца размером до 10 нм с узким распределением частиц по размерам и возможностью производить за один эксперимент наночастицы свинца в больших количествах.

Несмотря на кажущуюся простоту метода, изложенного выше, получения наночастиц свинца, следует отметить некоторые его недостатки:

- выдерживание раствора токсичного стеарата свинца и не менее токсичного н-октанола в течение 6 часов не позволяет предложенный способ отнести к экологически чистым;

- длительность процесса и необходимость удаления растворителя – еще один существенный недостаток этого метода.

Нам показалось, что использование ИПЖ позволит достигнуть не менее эффективного наноструктурирования свинца с целью получения его наночастиц.

Действительно, при диспергировании свинца в гексане удается получить высокодисперсный черный порошок, рентгенофазовый анализ которого подтвердил нашу гипотезу о том, что в условиях ИПЖ формируются металлические наночастицы свинца. Линии отражения на дифрактограмме дисперсного свинца из ИПЖ (рис. 3.43, b) полностью совпадают с линиями отражения наночастиц свинца, полученных авторами в [176]. Анализ этой дифрактограммы показал, что одноступенчатое наноструктурирование металлического свинца с использованием энергии ИПЖ в гексане позволяет синтезировать однофазный продукт в виде ГЦК-наночастиц с параметром решетки  $a=0,4955$  нм. Кристаллическая решетка наночастиц свинца из ИПЖ расширена в сравнении с решеткой массивного свинца (0,4850 нм). Размер частиц наночастиц свинца из ИПЖ по результатам рентгенографического, электронномикроскопического анализов

(рис. 2.44, b) и МУР – 7-10 нм, т.е. совпадает с размерами наночастиц, полученных восстановлением стеарата свинца в н-октаноле.

Таким образом, нам удалось синтезировать наночастицы свинца в легко возгоняемом гексане. Такой момент может гарантировать синтез наночастиц свинца с минимальным количеством примесей.

*Наночастицы олова.* Олово относится к группе лёгких металлов. Олово образует две аллотропические модификации: ниже 13,2 °С устойчиво  $\alpha$ -олово (серое олово) с кубической решёткой типа алмаза, выше 13,2 °С устойчиво  $\beta$ -олово (белое олово) с тетрагональной кристаллической решеткой с параметрами  $a = 0,5831$ ,  $c = 0,3181$  нм [177]. Координационное окружение каждого атома олова в нём — октаэдр. Плотность  $\beta$ -Sn 7,228 г/см<sup>3</sup>. Из-за сильного различия структур двух модификаций олова разнятся и их электрофизические свойства. Так,  $\beta$ -Sn — металл, а  $\alpha$ -Sn относится к числу полупроводников. Ниже 3,72 К  $\alpha$ -Sn переходит в сверхпроводящее состояние. Стандартный электродный потенциал  $E^\circ \text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  равен  $-0.136$  В, а  $E$  пары  $^\circ\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  0.151 В [177].

Обнаружено существенное изменение сверхпроводящих свойств нанокристаллического ГЦК-свинца с одним атомом в примитивной ячейке [178].

Авторами [179] исследованы сверхпроводящие свойства наночастиц белого олова ( $\beta$ -Sn) с сильно анизотропной тетрагональной кристаллической структурой с двумя атомами в примитивной ячейке. В этом случае в спектре тепловых колебаний кроме трех акустических имеются три оптические ветви. Химически чистое олово вводилось в матрицу из пористого стекла в виде расплава под давлением 10 кбар. При понижении температуры происходила кристаллизация олова в порах стекла. Установлено, что  $\sim 90\%$  объема имевшихся пор было заполнено тетрагональным  $\beta$ -оловом, параметры решетки которого в пределах погрешности совпадали с данными для массивного олова. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что исследованные образцы нанокompозита являлись однофазными и содержали

только аморфное стекло и тетрагональное  $\beta$ -олово, параметры решетки которого в пределах погрешности совпадали с данными для массивного олова. По уширению дифракционных линий установлено, что средний размер частиц олова составлял  $11.2 \pm 1.7$  нм. Отличие этой величины от среднего размера пор в исходном стекле ( $\sim 7$  нм) является типичным для такого рода экспериментов[179].

Очевидно, что описанный метод получения наночастиц олова пригоден в том случае, когда используется наноматериал стекло-наночастицы олова, а в том случае, когда необходимо получить чистые наночастицы олова возникают трудности. Можно предположить, что при попытке выделения наночастиц олова из пор стекла, они распадаются.

Действительно при диспергировании олова в гексане при энергии единичного импульса 0,05 Дж формируются частицы металлического  $\beta$ -олова с тетрагональной кристаллической решеткой и параметрами  $a=0,5842$  нм и  $c=0,3185$  нм (дифрактограмма на рис.3.44) (литературные данные:  $a=0,5831$  нм и  $c=0,3181$  нм).

Синтез с использованием ИПЖ лишен недостатков метода введения расплава олова в пористое стекло, т.к. можно получить однофазный материал: наночастицы олова.

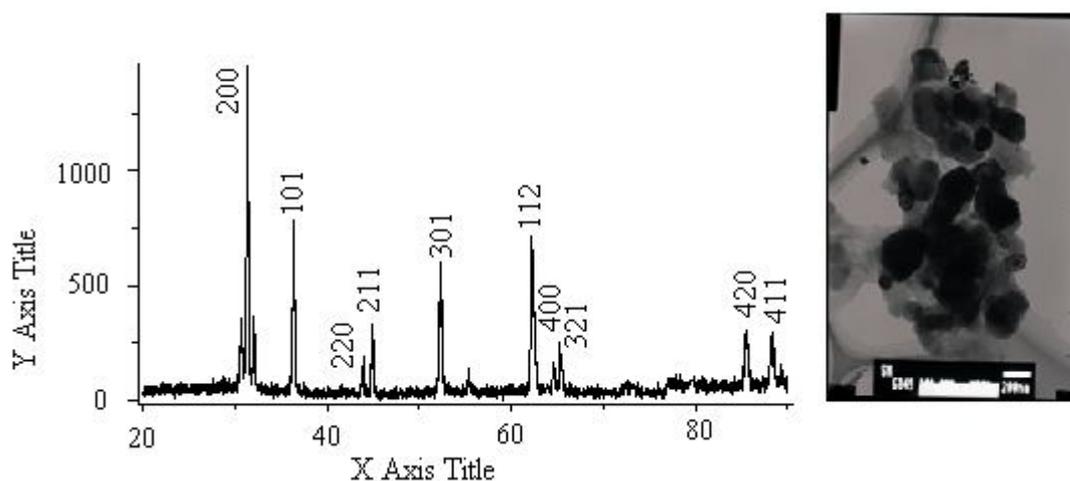


Рис. 3.44. Дифрактограмма и СЭМ снимок наночастиц олова из ИПЖ в гексане.

Размер наночастиц олова из ИПЖ по результатам рентгенографического, электронномикроскопического (рис.3.44) анализов и МУР – 15-200 нм.

### **3.4.Наноструктуры висмута и сурьмы из импульсной плазмы в жидкостях [180-182]**

После открытия углеродных нанотрубок начаты интенсивные работы по поиску и получению их аналогов для иных веществ и неорганических соединений. В частности, вскоре после синтеза углеродных нанотрубок Ииджимой в 1991 г. [183], впервые в 1992 г. были получены многостенные нанотрубки  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ , образующиеся при росте пленок этих соединений на кварцевой подложке[184].

Формирование углеродных нанотрубок при прямом синтезе обусловлено слоистой кристаллической решеткой графита: при диспергировании графита с использованием энергии дуговой либо импульсной плазмы, формирующиеся при этом графитовые слои сворачиваются в нанотрубки. Возможно образование и фуллеренов и наноалмазов с кубической кристаллической решеткой [185].

Металлическая сурьма, также как и висмут обладают слоистой ромбоэдрической (тригональной) кристаллической структурой, очень близкой к кубической гранецентрированной с гофрированными гексагональными слоями, подобными плоским слоям в графите [186], т.е. для данных элементов возможен прямой синтез нанотрубок энергонасыщением в импульсной плазме[180, 181].

*Продукт диспергирования висмута в бензоле и толуоле*[180,181]. Подобно графиту при диспергировании висмута и сурьмы происходит расслоение кристаллических решеток этих элементов и

возможное их сворачивание в нанотрубки. Проверим это, взяв для диспергирования электроды из висмута.

Диспергирование висмута чистотой 99,97% проводили в импульсной плазме, создаваемой в бензоле марки «х.ч.».

Металлический висмут может существовать в нескольких кристаллических модификациях (ромбоэдрический, моноклинный двух форм - кубический и тетрагональный) [187,188]. При атмосферном давлении устойчива только ромбоэдрическая модификация, которая при высоких давлениях 2,57ГПа и 25°С переходит в моноклинную тетрагональную модификацию с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,6724$  нм  $b=0,6117$  нм  $c=0,3304$  нм,  $\beta=110,30^\circ$  [189].

На дифрактограмме продукта диспергирования висмута в бензоле (рис.3.45) обнаружены линии двух фаз: металлический висмут и оксид висмута -  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Формирование  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  обусловлено, вероятно, наличием в бензоле молекул воды. Частицы металлического висмута (линии отражения на дифрактограмме надписаны значком «Bi») проиндицированы в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R3m, 166$ ) с параметрами решетки:  $a=0,4552$  нм и  $c=1,1856$  нм, что совпадает с литературными данными (JCPDS файл № 44-1246;  $a=0,4547$  нм и  $c=1,186$  нм). Рефлексы с индексами hkl (221, 002, 400, 223) мы отнесли к метастабильной тетрагональной модификации  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (структурный тип  $P42_1c(114)$  с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,7743$  нм и  $c=0,5630$  нм, JCPDS файл № 27-0050).

По данным химического анализа фотометрическим методом продукт диспергирования висмута в бензоле содержит 86,30% металлических наночастиц и 13,70% оксидных частиц.

По данным СЭМ (рис. 3.45, вверху справа) установлено, что в продукте диспергирования висмута в бензоле частицы сильно агломерированы, средний размерагломератов 0,5-мкм.

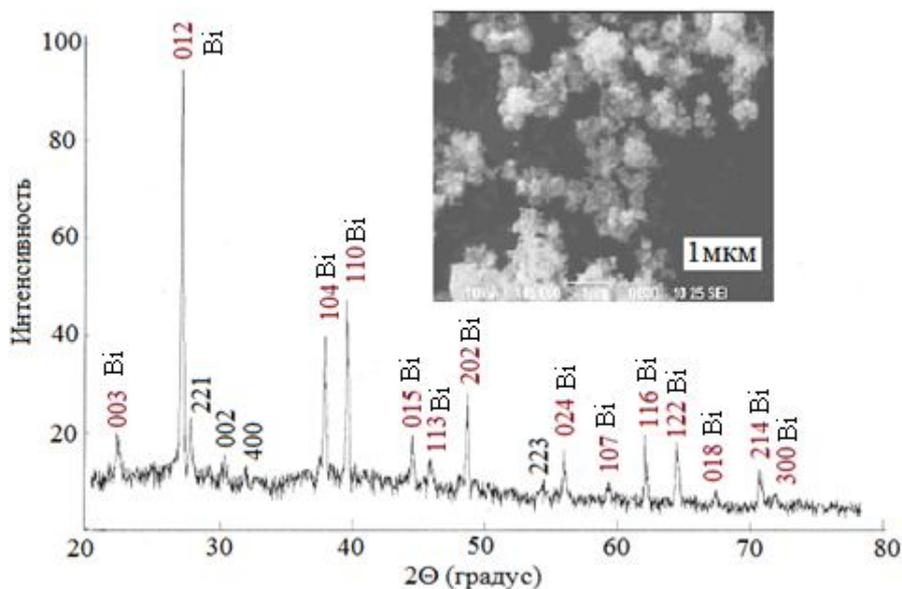


Рис. 3.45. Дифрактограмма и электронно-микроскопический снимок продукта диспергирования висмута в бензоле.

Авторами [190, 191] наночастицы ромбоэдрического висмута размером менее 10 нм были получены восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе диизооктилсульфосукцината натрия (принятое обозначение АОТ). Смешивание растворенного в изооктане АОТ с определенным количеством водного раствора  $\text{Bi}(\text{OCIO}_4)_3$  приводило к образованию обращенных мицелл. Второй мицеллярный раствор  $\text{NaBH}_4$  готовили аналогичным образом при таком же соотношении  $w=[\text{H}_2\text{O}]:[\text{АОТ}]$ .

Оба раствора смешивали в атмосфере аргона. После выдерживания такой смеси в течение нескольких часов при комнатной температуре осаждались наночастицы висмута. Жидкую фазу удаляли испарением в вакуумной установке, а сухой остаток диспергировали в толуоле. Полученная описанным методом жидкость темного цвета содержала по данным порошковой рентгенографии и электронной микроскопии частицы висмута

размером  $3,2 \pm 0,35$  нм при  $w=1$ ;  $6,9 \pm 2,2$  нм при  $w=2$  и  $8,0 \pm 2,7$  нм при  $w=3$  образцов.

Агломераты продукта диспергирования висмута в бензоле обработаны на ультразвуковой установке. На ПЭМ ВР снимке, обработанного ультразвуком образца, видны отдельные сферические наночастицы металлического висмута (рис. 3.46, слева). Анализ диаграммы распределения частиц по размерам в продукте диспергирования висмута в бензоле (рис. 3.46 справа) показал, что 99,5% частиц имеют размеры - 3-7 нм. Выход продукта составляет 86,30%.

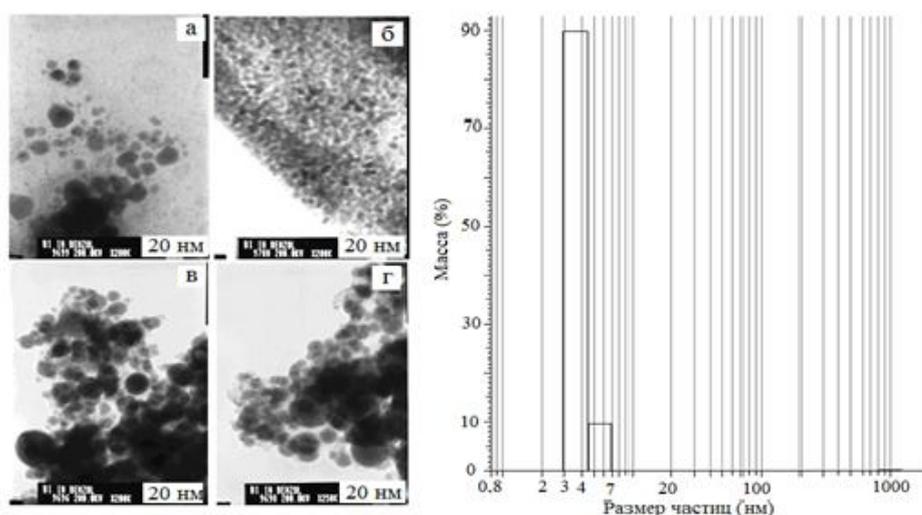


Рис. 3.46. Электронно-микроскопический снимок сферических наночастиц висмута, полученных в бензоле (слева) и диаграмма распределения частиц по размерам (справа).

Для предотвращения образования оксида висмута наноструктурирование висмута было проведено в бензоле, высушенном металлическим натрием. На дифрактограмме (рис. 3.47, слева) продукта наноструктурирования висмута в сухом бензоле обнаружены, действительно, только линии металлического висмута, кристаллизующиеся не в ромбоэдрической, а в моноклинной сингонии  $C2/m(12)$  с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,6721$  нм,  $b=0,6125$  нм,  $c=0,3274$  нм,  $\beta=111,65^\circ$ . Результаты ПЭМ ВР анализа показали

присутствие не сферических, а ограниченных наночастиц (рис.3.47,справа) со средним размером 50-70нм.

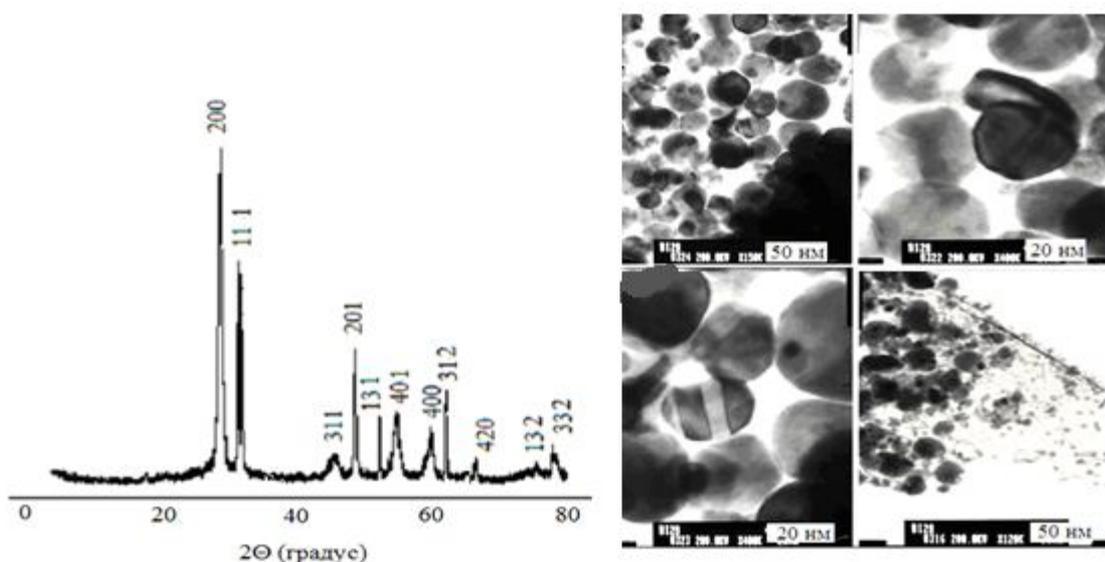


Рис. 3.47. Дифрактограмма продукта диспергирования висмута в абсолютном бензоле (слева) и электронно-микроскопический снимок (справа).

Проведенные выше эксперименты показывают, что отсутствие или наличие молекул воды в бензоле значительно изменяет фазовый состав и морфологию продуктов наноструктурирования висмута.

При диспергировании металлического висмута в импульсной плазме (0.05 Дж) в толуоле формируются частицы металлического висмута, что следует из данных рентгенофазового анализа (рис.3.48, а).

Частицы висмута, полученные в толуоле, кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}m, 166$ ) с параметрами решетки:  $a=0,455$  нм и  $c=1,186$  нм (JCPDS, файл №44-1246). Анализ ПЭМ ВР снимков образцов, полученных диспергированием висмута в толуоле (рис.3.48, b, c), наконец позволили установить, что образуются короткие прямые нанотрубки металлического висмута (98,7 %) диаметром 10-16 нм и длиной от 40-125 нм.

По результатам ПЭМ снимка (рис.3.48, d) и рентгенофазового анализа авторами [193] установлено, что при гидротермальном восстановлении оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с этиленгликолем при температуре  $200^\circ\text{C}$  образуются такие же, как и в нашем эксперименте нанотрубки металлического висмута с ромбоэдрической структурой (пространственная группа  $R3m,166$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,4541$  нм,  $c=1,1855$  нм, с диаметром  $\sim 3$ -6нм и длиной до 500нм, что совпадает с нашими данными.

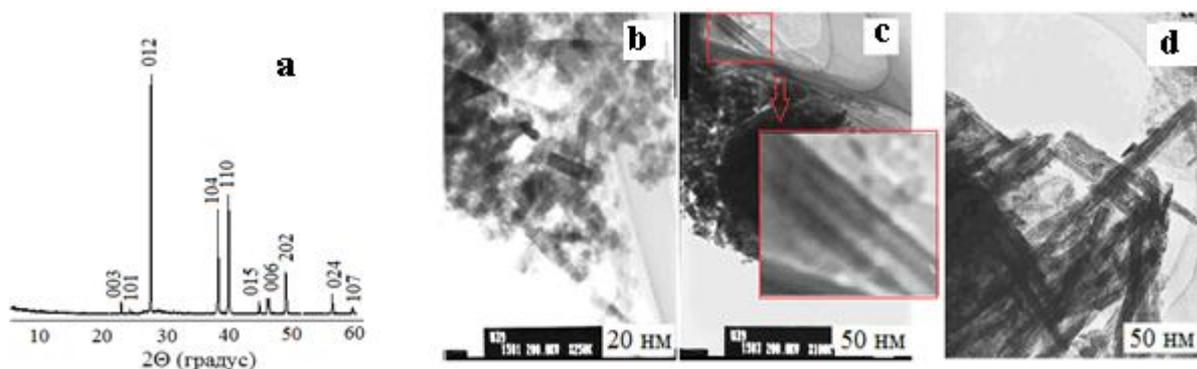


Рис.3.48. Дифрактограмма (a) и ПЭМ ВР снимки нанотрубок висмута из импульсной плазмы в толуоле (b, c); ПЭМ снимок нанотрубок висмута, полученных гидротермальным методом (d) [192].

*Наноструктурирование сурьмы в бензоле и толуоле.* Диспергирование сурьмы проводилось в бензоле и толуоле при комнатной температуре. Полученные порошкообразные осадки отфильтрованы через плотный бумажный фильтр и подвергнуты рентгенофазовому, электронно-микроскопическому и гранулометрическому методам анализа.

Анализ дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы в бензоле (рис.3.49, слева), показал, что образуется металлическая сурьма, кристаллизующаяся в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R3m,166$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,4304$  нм,  $c=1,127$  нм, что совпадает с данными JCPDS файл № 35-0732.

Электронно-микроскопические снимки, сделанные на сканирующем электронном микроскопе (рис. 3.49, справа) показывают образование агломерированных и отдельных сферических наночастиц сурьмы.

Микроанализ, сделанный на электронно-зондовом микроскопе, показал, что дисперсный продукт содержит 99,9% металлической сурьмы.

По результатам гранулометрического анализа - средний размер сферических частиц – 1 мкм, из них 15,5% - частицы с размером 133-237 нм, остальные 84,5% со средним размером 1000 нм.

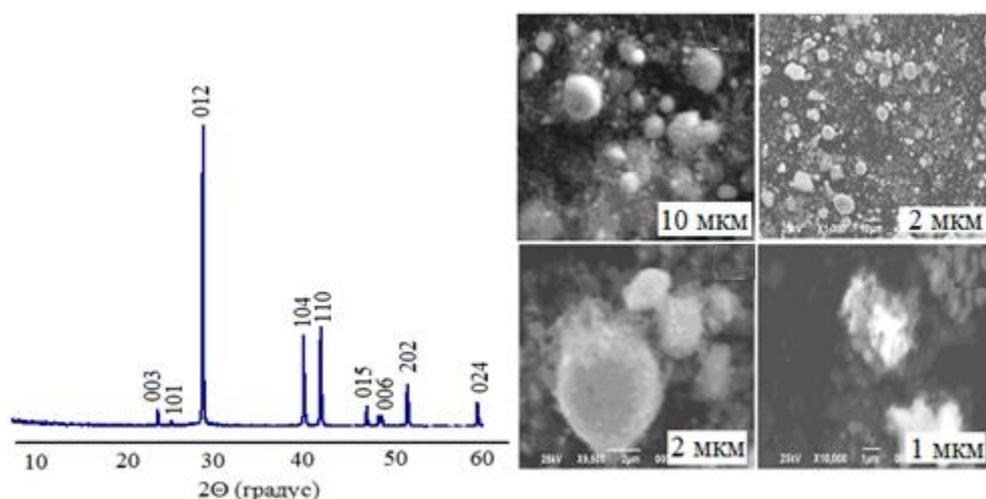


Рис. 3.49. Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в бензоле (слева) и СЭМ снимки наночастиц сурьмы, полученных в бензоле (справа).

При диспергировании металлической сурьмы в толуоле (рис. 3.50) формируются частицы металлической сурьмы, кристаллизующиеся в кубической сингонии (пр. группа  $Rm\bar{3}m, 221$ ;  $a=0,298$  нм, который совпадает с данными JCPDS файл № 17-0125). Также обнаружены две линии (отмеченные квадратами) оксида сурьмы орторомбической модификации. СЭМ снимок продукта диспергирования сурьмы (рис. 3.50) показал, что в толуоле формируются сферические наночастицы и их агломераты (с выходом продукта 89,96%).

Устойчивая при обычных условиях ромбоэдрическая модификация сурьмы при условиях импульсной плазмы (давлении  $\sim 5,5$  ГПа) переходит в кубическую модификацию Sb.

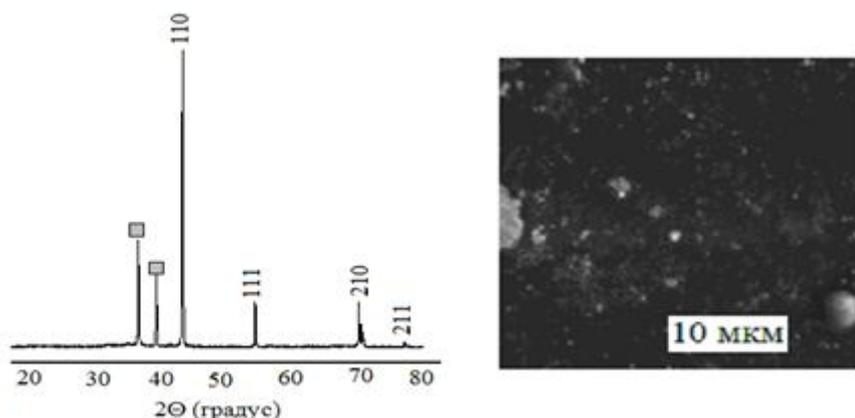


Рис.3.50. Дифрактограмма и СЭМ снимок продукта диспергирования сурьмы в толуоле.

Таким образом:

1. При диспергировании висмута в импульсной плазме в бензоле (х.ч.), формируются 86,30% сферических металлических наночастиц висмута с ромбоэдрической структурой и размером 3-7нм. В сухом бензоле образуются ограниченные наночастицы висмута с моноклинной структурой со средним размером 50-70 нм.
2. При диспергировании металлической сурьмы в бензоле и толуоле, формируются наночастицы сурьмы сферической формы. В бензоле образуется 99,9% металлической сурьмы с ромбоэдрической сингонией, в толуоле 89,96% - металлической сурьмы с кубической сингонией, т.е. вопреки ожиданиям при диспергировании висмута в бензоле, сурьмы в бензоле и толуоле, не образовались нанотрубки из слоев кристаллов этих элементов.
3. Формирование металлических нанотрубок висмута в толуоле соответствует гипотезе о том, что слоистая структура прекурсора дает возможность синтеза нанотрубок в результате сворачивания слоев.

Для доказательства возможности синтеза нанотрубок и для сурьмы с использованием ИПЖ исследования были продолжены с применением в качестве жидкой среды дистиллированной воды, как при гидротермальном синтезе нанотрубок висмута и сурьмы [194]. Диспергирование висмута и сурьмы было проделано в дистиллированной воде комнатной температуры и охлажденной до 4 °С.

*Синтез нанотрубок висмута и сурьмы в дистиллированной воде.* При диспергировании висмута и сурьмы импульсной плазмой в дистиллированной воде комнатной температуры и охлажденной до 4°С получены высокодисперсные черные осадки.

На дифрактограмме продукта диспергирования сурьмы (рис. 3.51) импульсной плазмой в дистиллированной воде комнатной температуры обнаружены линии трех фаз: металлическая сурьма, оксид  $Sb_2O_3$  в двух модификациях (орторомбический валентинит и кубический сенармонтит). Частицы металлической сурьмы проиндицированы в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R3m, 166$ ) с параметрами решетки:  $a=4,301\text{Å}$  и  $c=11,29\text{Å}$ , что совпадает с данными JCPDS №35-732. Орторомбический (валентинит)  $Sb_2O_3$  (симметрия  $D^{10}_{2h}$ ) имеет параметры решетки:  $a=0,4914$  нм,  $b=1,247$  нм,  $c=0,5422$  нм, а кубический (сенармонтит)  $Sb_2O_3$  (симметрия  $O^7_h$ ) параметр решетки:  $a=1,1152$  нм (JCPDS, файл №11-689 и №5-0534). Параметры кристаллической решетки: Мет. Sb (ромбоэдрическая)  $a=0,4301$  нм,  $c=1,129$  нм;  $Sb_2O_3$  (орторомбическая)  $a=0,4914$  нм,  $b=1,247$  нм,  $c=0,5422$  нм;  $Sb_2O_3$  (кубическая)  $a=1,115$  нм.

На микроснимке продукта диспергирования сурьмы в дистиллированной воде комнатной температуры, полученного на электронном микроскопе (рис. 3.52, а - вверху) видны как сферические (агломераты), так и трубчатые частицы. Количественный энергодисперсионный анализ частиц из микроснимка, полученного на том же электронном микроскопе (рис.3.52, а), показал, что образец на 88,39% состоит из металлической сурьмы, остальные

11,61% приходится на оксид сурьмы, что подтверждается данными фотометрического анализа: металлическая сурьма - 88,09%,  $Sb_2O_3$  - 11.91%.

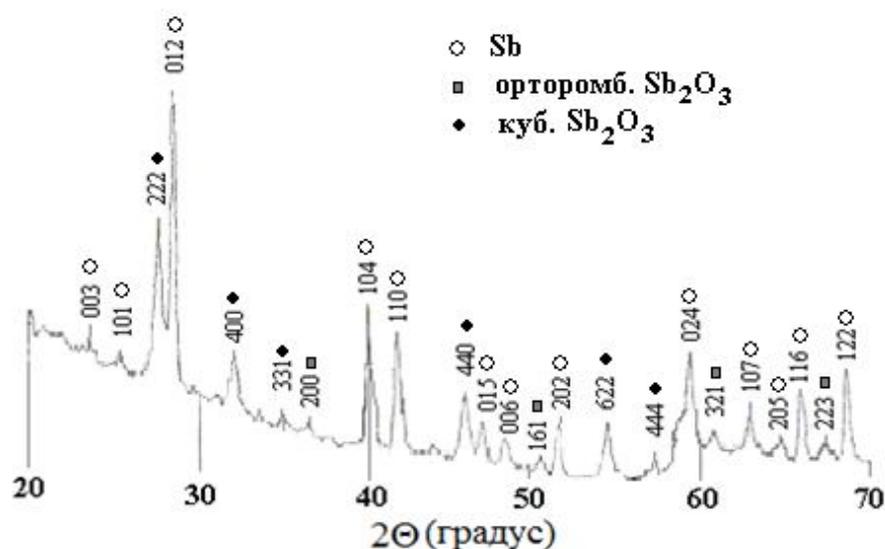


Рис. 3.51. Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы импульсной плазмой в дистиллированной воде комнатной температуры.

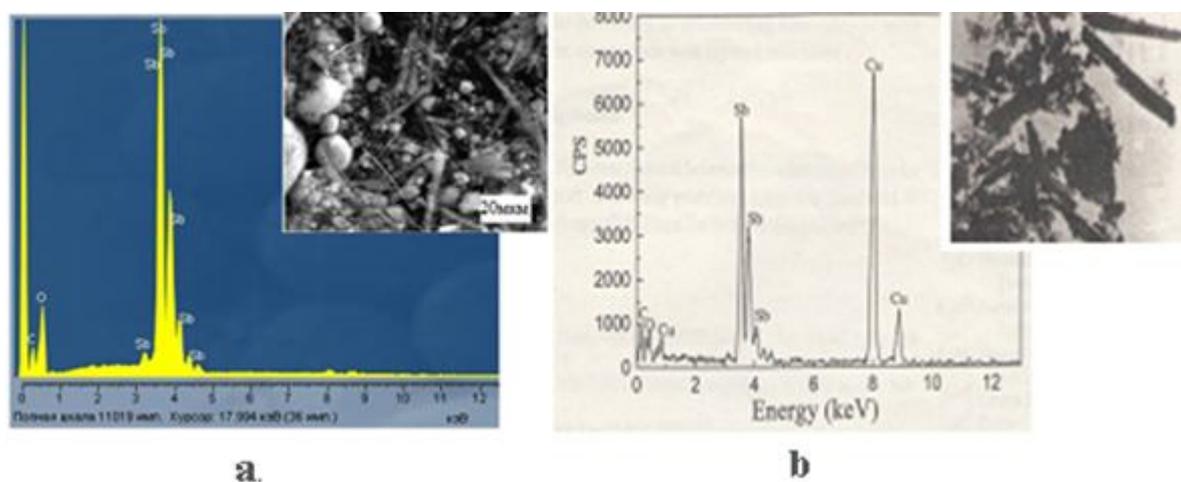


Рис. 3.52. СЭМ снимок и результаты энергодисперсионного анализа нанотрубок сурьмы из импульсной плазмы в дистиллированной воде (а); ПЭМ снимок и результаты энергодисперсионного анализа нанотрубок сурьмы, полученных гидротермальным методом (b) [194].

Полученные результаты энергодисперсионного анализа для продукта диспергирования сурьмы импульсной плазмой в дистиллированной воде комнатной температуры полностью совпадают с данными энергодисперсионного анализа авторов работы [194], получивших

нанотрубки сурьмы гидротермальным способом (рис. 3.52, b). Присутствие углерода в нашем образце связано с тем, что образец при анализе помещали на углеродную подложку.

Авторами работы [194] установлено, что грани нанотрубок сурьмы построены из кристаллических плоскостей (012) ромбоэдрической сурьмы, что является необычным при формировании стенок нанотрубок. Основные пики на дифрактограмме принадлежат фазе ромбоэдрической сурьмы (пространственная группа  $R\bar{3}m, 166$ ) с параметрами кристаллической ячейки  $a=0,4297\text{ нм}$  и  $c=1,125\text{ нм}$ , которые совпадают с данными картотеки JCPDS №35-0732. Кроме нанотрубок металлической сурьмы в образце обнаружены следы оксида сурьмы, который представлен слабым пиком  $2\theta=28,2^\circ$  (совпадает JCPDS файлом №11-689).

Микроанализ индивидуальных нанотрубок на электронном микроскопе, оснащённом энергодисперсионным анализатором показал (рис. 3.52, b), что они сформированы из металлической сурьмы. Образцы были помещены на подложку из меди и углерода, поэтому на спектре обнаруживаются линии этих элементов. Кроме того, здесь присутствует кислород. Это связано с тем, что нанотрубки были синтезированы в воде. Исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволили установить трубчатую структуру сурьмы (рис. 3.52, b сверху).

Полученные нами нанотрубки сурьмы из импульсной плазмы в дистиллированной воде, сильно агломерируются, что подтверждается СЭМ снимками (рис. 3.53, a,b). Поэтому мы подвергли полученный образец ультразвуковой обработке перед следующим анализом на СЭМ. На электронно-микроскопическом снимке (рис. 3.53, c, d) показаны индивидуальные нанотрубки сурьмы с диаметром  $\sim 500\text{ нм}$  и длиной 3-5 мкм, полученные после ультразвуковой обработки. Агломерация НТ происходит при фильтрации и сушке продукта диспергирования сурьмы в воде, что подтверждается результатами гранулометрического анализа. Средний размер агломератов - 0,15-4 мкм. Гранулометрический анализ продукта

диспергирования сурьмы в воде до фильтрации и сушки (рис. 3.53, справа) показал, что средний размер неагломерированных нанотрубок - 60-70нм.

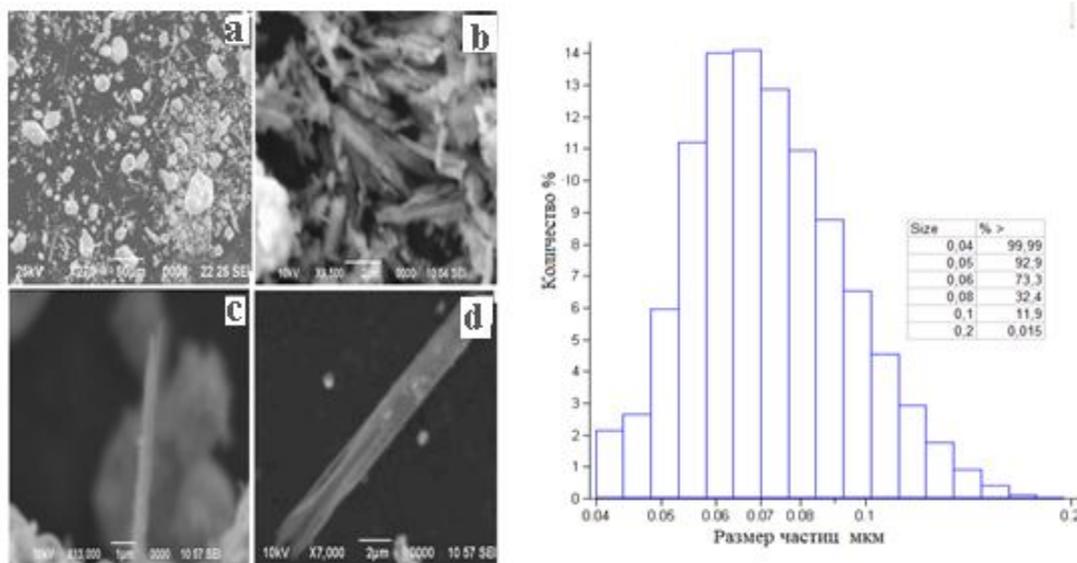


Рис. 3.53. СЭМ изображение агломерированных НТ сурьмы (a,b), и индивидуальных НТ (c,d); диаграмма распределения нанотрубок сурьмы, полученных в дистиллированной воде до фильтрации (справа).

Рентгенофазовый анализ продукта диспергирования висмута в дистиллированной воде при комнатной температуре (рис. 3.54, а), показал, что образуются две фазы: металлический висмут и следы оксида висмута -  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (моноклинной модификации, структурный тип  $\text{P}2_{1/c}(14)$ ). Частицы металлического висмута кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $\text{R}3\text{m}, 166$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=4,55\text{\AA}$  и  $c=11,86\text{\AA}$ , что совпадает с картотекой JCPDS файл № 44-1246 ( $a=4,547\text{\AA}$  и  $c=11,86\text{\AA}$ ).

Более детально наночастицы висмута в воде были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. На снимках (рис. 3.54, b,c) видно, что получены нанотрубки висмута, как и для сурьмы.

Данными фотометрического анализа установлено, что продукт диспергирования висмута в воде при комнатной температуре содержит 89,97% металлического висмута, 10,03% - оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а продукт

диспергирования сурьмы в этих условиях 88,09 % - металлической сурьмы и 11,91% -  $Sb_2O_3$ .

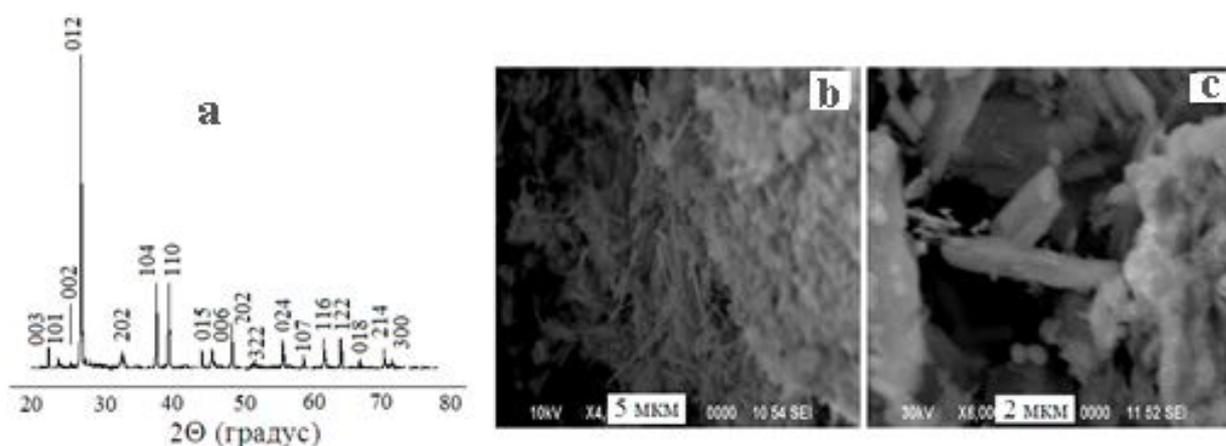


Рис. 3.54. Дифрактограмма продукта диспергирования висмута импульсной плазмой в воде комнатной температуры (а), электронно-микроскопические снимки агломератов висмута (b,c).

Чистые нанотрубки висмута и сурьмы, полученные в воде с использованием энергии импульсной плазмы, выделены обработкой продуктов диспергирования 20% раствором винной кислоты. При интенсивном перемешивании образцов в течение 2 часов в растворе винной кислоты оксиды переходят в раствор, а нанотрубки металлического висмута и сурьмы остаются в осадке. Осадки отфильтровывались и отмывались дистиллированной водой, несколько раз этиловым спиртом и хранились в нем же для предотвращения окисления нанотрубок кислородом воздуха. Высушенные порошки были подвергнуты рентгенофазовому и электронно-микроскопическому анализу.

На дифрактограммах продуктов диспергирования висмута и сурьмы (рис. 3.55) в дистиллированной воде, обработанных 20% раствором винной кислоты, обнаружены линии этих металлов с ромбоэдрической структурой (пространственная группа  $R3m, 166$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,4546$  нм и  $c=1,1860$  нм для висмута, и  $a=0,4308$  нм и  $c=1,1280$  нм для сурьмы. Данные рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов, для образцов полученных нами, совпадают с результатами авторов,

синтезировавших НТ висмута и сурьмы гидротермальным методом и методом химического восстановления с использованием боргидрида натрия [94-196].

Количественный микроанализ продуктов диспергирования висмута и сурьмы в дистиллированной воде, после их очистки раствором винной кислоты проводили с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализатора, которым оснащен СЭМ (JEOL JSM-6490LA). Анализ показал, что один образец на 99,8% состоит из нанотрубок металлической сурьмы, другой на 99,5% состоит из нанотрубок металлического висмута. Нанотрубки висмута были получены [195] с 80% выходом, восстановлением водного раствора хлорида висмута цинковым порошком в виде "бамбуковых плотов" с однородным диаметром 3-5нм и длиной от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров. Нанотрубки висмута были синтезированы подобным же образом [195] при температуре 120°C из нитрата висмута [Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] и гидразина [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O].

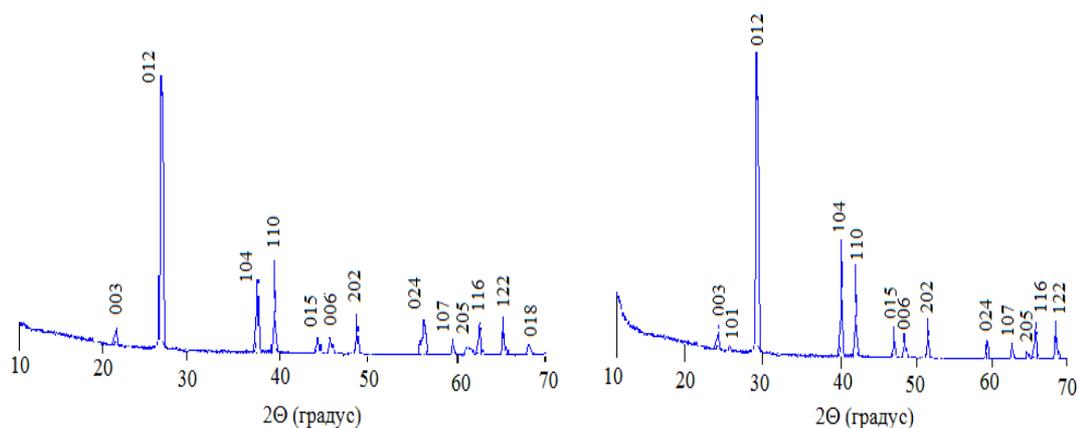


Рис.3.55. Дифрактограммы продуктов диспергирования висмута (слева) и сурьмы (справа) в дистиллированной воде после очистки раствором винной кислоты.

Все основные пики дифрактограммы, полученные вышеуказанными авторами (рис. 3.56, а) отнесены к фазе ромбоэдрического висмута (пространственная группа R3m,166) с параметрами кристаллической решетки,  $a=0,4544$  нм и  $c=1,1850$  нм. Анализ дифрактограммы показал, что

восстановление  $\text{Bi}^{3+}$  до элементарного висмута полное и при заданных условиях образуется чистая кристаллическая фаза металлического Bi. Таким же образом, из хлорида сурьмы были синтезированы ромбоэдрические нанотрубки сурьмы при температуре 80-100°C с параметрами кристаллической решетки  $a=0,4286$  нм и  $c=1,1256$  нм [190], дифрактограмма представлена на (рис.3.56, b). Электронномикроскопический анализ нанотрубок висмута, полученный гидротермальным методом [196], снятый на ПЭМ высокого разрешения JEOL-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ, показан на рис.3.57, слева. Видно, что частицы висмута имеют нанотрубчатую морфологию.

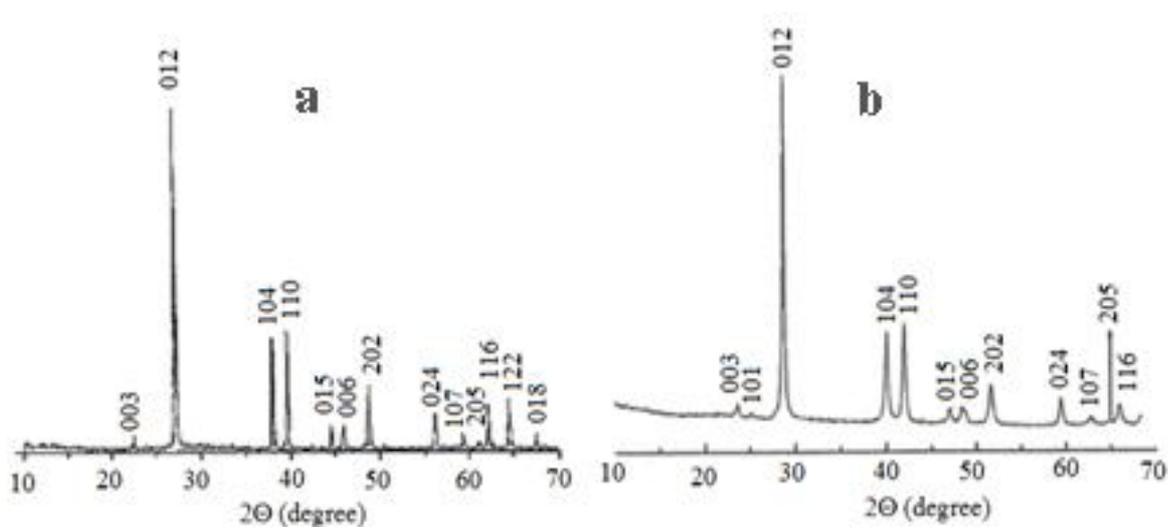


Рис.3.56. Дифрактограммы нанотрубок висмута (a) и сурьмы (b), полученных гидротермальным методом [195,196].

На рис. 3.57, слева, А,В,С представлены нанотрубки висмута с диаметрами ~5нм и длиной 0,5-5мкм. Энергодисперсионный анализ (EDX) (рис.2.57, слева, D) подтвердил формирование индивидуальных нанотрубок чистого металлического висмута.

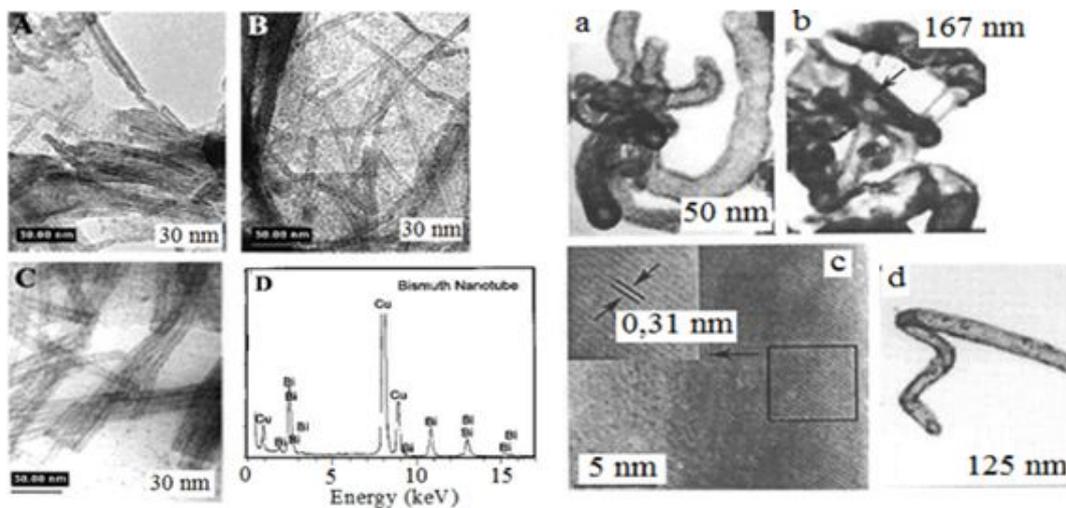


Рис. 3.57.Электронно-микроскопические снимки нанотрубок висмута (слева) и сурьмы (справа), полученные гидротермальным методом [197, 198].

Для продукта диспергирования висмута в импульсной плазме в дистиллированной воде, после очистки раствором винной кислоты, электронно-микроскопический анализ (СЭМ), показал наличие нанотрубок висмута (рис. 3.58, a,b - общий вид нанотрубок; рис.2.58, c,d - индивидуальные многослойные прямые нанотрубки с открытыми концами).

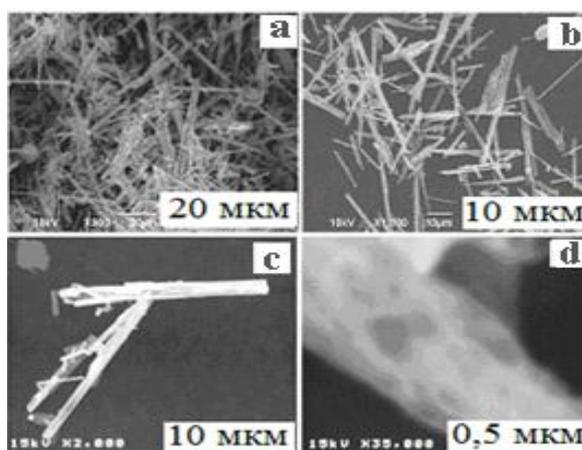


Рис. 3.58. СЭМ снимок НТ висмута из импульсной плазмы в воде после очистки раствором винной кислоты: общий вид (a,b) и индивидуальные нанотрубки (c,d).

Для этого же образца на снимках полученных на ПЭМ ВР видны различные нанотрубки висмута: многослойные прямые нанотрубки с открытыми концами (рис.3.59, a, b, c) и с закрытыми концами (рис.3.59, d, e, f) со средним диаметром 300-500нм и с длиной до 1мкм. Диаграмма распределения по размерам показала (рис.3.59, справа), что нанотрубки висмута, имеющие размер 1-1,7нм - 0,5%, с размерами от 91,5нм до 1000нм - 66,3% и с размерами 1мкм - 33,2%.

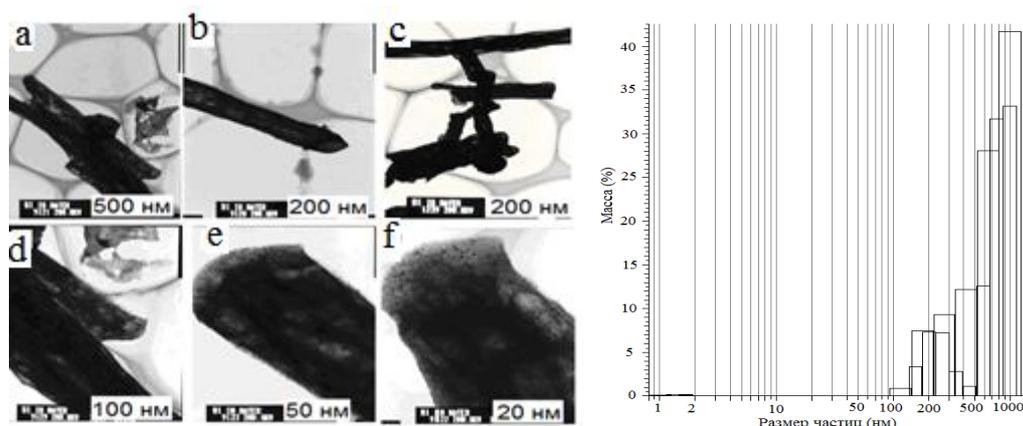


Рис. 3.59. ПЭМ снимок нанотрубок (слева) и диаграмма распределения (справа) продукта диспергирования висмута и сурьмы в дистиллированной воде при комнатной температуре после очистки раствором винной кислоты.

Для образца сурьмы, после очистки раствором винной кислоты получен электронно-микроскопический снимок (ПЭМ ВР) на котором видны, индивидуальные одностенные прямые нанотрубки сурьмы с открытыми концами, с диаметром 7-40 нм и длиной 200-250 нм (рис.3.60, c,d), здесь же видны конгломераты (рис.2.60, a), которые при более близком рассмотрении оказались скоплениями более мелких нанотрубок сурьмы. На (рис.3.60, b) показан увеличенный снимок нанотрубки сурьмы. Расстояния между слоями многослойной нанотрубки сурьмы - 0,32нм, что совпадает с данными авторов [198].

Из диаграммы распределения нанотрубок сурьмы полученных в импульсной плазме в воде комнатной температуры, до очистки винной

кислотой установлено, что частицы размерами 3-5 нм - 0,3%, а остальные 99,7% частицы с размерами от 119,4 до 587,8 нм. После очистки раствором винной кислоты образец уже содержит (рис.3.59, справа) - 90,8% нанотрубок сурьмы с размерами 7-40 нм и 9,2% с размерами 800-1200 нм.

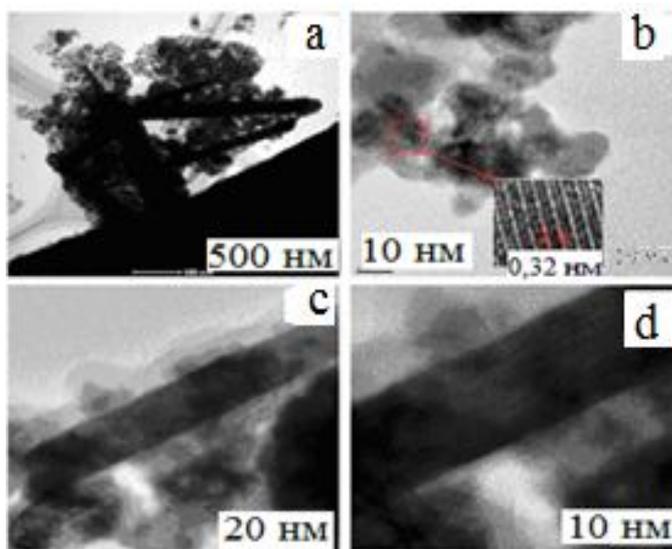


Рис.3.60. ПЭМ ВР снимок нанотрубок сурьмы из импульсной плазмы в воде после очистки раствором винной кислоты.

В следующих экспериментах в качестве среды нами использована дистиллированная вода, охлажденная до 4°C. Такая вода представляет интерес из-за высокой плотности благодаря образованию плотных кварцеподобных кластеров из молекул воды. Нам было интересно изменится ли фазовый состав продуктов диспергирования висмута и сурьмы в таких условиях. Результаты эксперимента, изложенные ниже подтвердили поставленную гипотезу. В охлажденной воде не образуются нанотрубки висмута и сурьмы, существенными фазами являются оксиды этих металлов. Продукт диспергирования висмута в дистиллированной воде при 4°C содержал две оксидные фазы:  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$  (дифрактограмма на рис.3.61, слева). В то время как для сурьмы в этих же условиях формируются частицы металлической сурьмы и оксида сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (рис.3.61, справа).

$\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. группа  $P4b2,117$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,7824$  нм,  $c=0,5613$

нм,  $\text{Bi}_2\text{O}_{2,3}$  также формируется в тетрагональной модификации, но в другой пространственной группе- $14/mmm$  с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,385$  нм,  $c=3,51$  нм (JCPDS PDF-2, файл №06-0558 и №27-005).

Частицы металлической сурьмы проиндицированы в ромбоэдрической сингонии (пр. группа  $R\bar{3}m$ , 166) с параметрами решетки:  $a=0,4304$  нм и  $c=1,1270$  нм. Кубический  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (симметрия  $O_h$ ) имеет параметр элементарной ячейки:  $a=1,1150$  нм (JCPDS №35-732 и №5-0534).

На СЭМ снимке продукта диспергирования сурьмы в дистиллированной воде при  $4^\circ\text{C}$  видны агломераты наночастиц (рис. 3.61, справа), для висмута видны кристаллические агломераты и наночастицы оксидов висмута (рис. 3.61, слева).

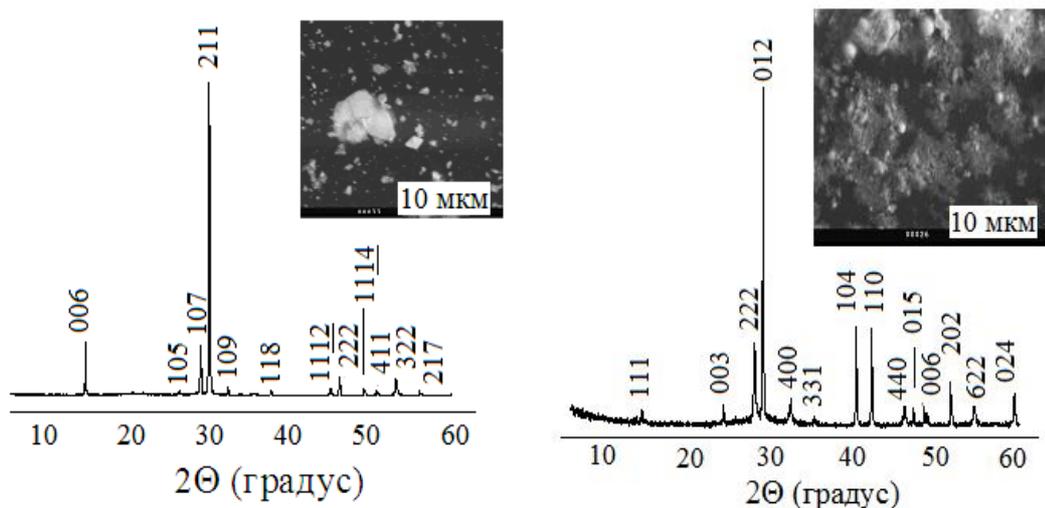


Рис.3.61. Дифрактограммы и СЭМ снимки продуктов диспергирования висмута (слева) и сурьмы (справа) в дистиллированной воде при  $4^\circ\text{C}$ .

Подобные нанокристаллические частицы  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  были получены авторами [199-202] на кремниевой (100%) подложке при температуре от  $200$  до  $500^\circ\text{C}$ , с использованием радиочастотного магнетрона из чистого висмута. Показано, что  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  существует при температуре ниже  $200^\circ\text{C}$  и полностью переходит в  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  выше этой температуры. Рентгенофазовым анализом и результатами Рамановской спектроскопии доказано, что мелкие частицы  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  претерпевают последовательный переход  $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  с увеличением

температуры отжига. Наблюдения на сканирующем электронном микроскопе подтвердили нанокристаллическую природу мелких частиц  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Соотношение потока кислорода в рабочем газе также влияет на структуру и фазовый состав тонких пленок [199-202].

Таким образом, при диспергировании висмута в дистиллированной воде при комнатной температуре до очистки раствором винной кислоты наблюдается образование наночастиц металлического висмута и следы  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  моноклинной модификации, а в дистиллированной воде при  $4^\circ\text{C}$  - тетрагональные  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$ . По литературным данным [203, 204] моноклинный  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при нагревании до  $730^\circ\text{C}$  в среде  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  или воздухе превращается в  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , который при охлаждении переходит в промежуточную  $\beta$ -фазу ( $646\pm 1^\circ\text{C}$ ). Метастабильный  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  устойчив при невысоких температурах и может быть легко получен в ходе ряда низкотемпературных процессов [204].

Из сравнения дифрактограмм продуктов диспергирования сурьмы в импульсной плазме в дистиллированной воде комнатной температуры и в дистиллированной воде при  $4^\circ\text{C}$  можно сказать, что при понижении температуры воды не образуется орторомбический оксид сурьмы. Это, вероятно, обусловлено тем, что до температуры  $570\pm 10^\circ\text{C}$  триоксид ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) сохраняет кубическую решетку ( $a=1,115$  нм), а при дальнейшем повышении температуры структура решетки переходит в орторомбическую ( $a=0,492$  нм,  $b=1,246$  нм,  $c=0,542$  нм) [204]. То есть охлаждение воды приводит к понижению температуры зоны действия единичного импульса, с возможностью синтеза низкотемпературной модификации оксида сурьмы.

Гранулометрический анализ образцов на основе висмута и сурьмы, полученных их диспергированием в дистиллированной воде при  $4^\circ\text{C}$ , позволил установить что средний размер частиц находится в пределах 1 мкм.

После обработки 20% раствором винной кислоты продукта диспергирования висмута и сурьмы в дистиллированной воде комнатной

температуры, нами были получены прямые нанотрубки висмута и сурьмы с ромбоэдрической сингонией и с меньшими размерами.

Нами предлагается прямой, эффективный и простой метод синтеза чистых наноструктур на основе висмута и сурьмы с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в различных жидкостях.

### 3.5. Наноструктурирование титана и вольфрама.

*Нанокарбид вольфрама.* Вольфрам — светло-серый металл, имеющий самые высокие температуры плавления и кипения. Вольфрам кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке (ОЦК) с периодом  $a = 0,3165$  нм; плотность  $19,3$  г/см<sup>3</sup>,  $t_{пл}$  3410°C,  $t_{кип}$  5900°C. Удельное электрическое сопротивление при 20 °C  $55 \times 10^{-9}$  Ом·м, при 2700 °C —  $904 \times 10^{-9}$  Ом·м. Работа выхода электронов  $7,21 \cdot 10^{-19}$  Дж (4,55 эВ), мощность энергии излучения при высоких температурах (Вт/см<sup>2</sup>): 18,0 (1000°C); 64,0 (2200°C); 153,0 (2700°C); 255,0 (3030°C).

Вольфрам является самым тугоплавким металлом. В чистом виде представляет собой металл серебристо-белого цвета, похожий на платину, при температуре около 1600 °C хорошо поддается ковке и может быть вытянут в тонкую нить.

Получить наночастицы тугоплавких металлов и их соединений существующими способами очень трудно из-за их высоких температур плавления и чрезвычайной твердости. В кластерном состоянии могут находиться не только металлы, но и их соединения (сульфиды, карбиды, фосфиды и т.п.) [205].

Карбиды тугоплавких металлов обычно получают в условиях высоких температур в восстановительных атмосферах [206, 207]. Недостатки высокотемпературного синтеза хорошо известны.

Средой служил бензол. Вольфрам относится к карбидообразующим, т.е.

при диспергировании в жидких углеводородах образующиеся металлические частицы должны взаимодействовать с углеродом среды с образованием карбидов того или иного состава. Нами была изучена возможность формирования в условиях ИПЖ наночастиц карбида вольфрама. Исследования проводились при энергии единичного импульса – 0,05 Дж.

В системе W-C существует два карбида:  $W_2C$  и WC. Полукарбид вольфрама имеет гексагональную решетку с плотной упаковкой. Низкотемпературный  $\alpha$ -WC кристаллизуется в простой гексагональной решетке, в то время как  $\beta$ -WC устойчивый выше 2525 °С, кристаллизуется в ГЦК-решетке [207-211].

По результатам химического анализа установлено, что состав продукта диспергирования вольфрама в бензоле - его монокарбид. Содержание металла 93,89 масс.%. Пониженное содержание металла в сравнении с расчетным, по-видимому, связано с присутствием свободного углерода.

На дифрактограмме продукта диспергирования вольфрама гидридные линии не обнаружены (рис. 3.62, слева).

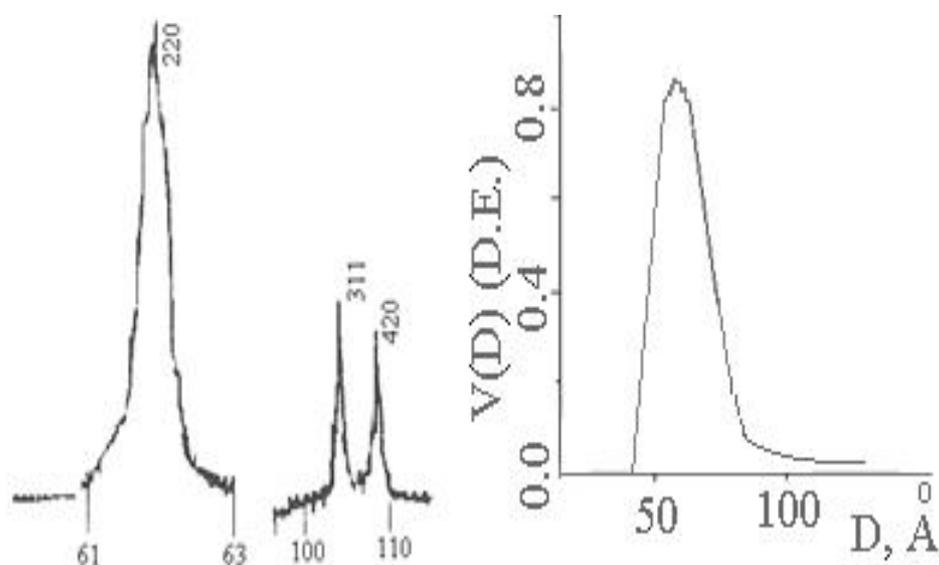


Рис. 3.62. Дифрактограмма и радиальная кривая распределения наночастиц в продукте диспергирования вольфрама в бензоле.

Анализ дифрактограммы показал образование монокарбида  $\beta$ -WC с ГЦК-упаковкой типа NaCl (Fm3m). Экспериментальный параметр кристаллической решетки для  $\beta$ -WC,  $a = 0,4421$  нм.

Полученные результаты говорят о том, что в условиях ИПЖ формируются, в первую очередь, металлические частицы, которые затем взаимодействуют или по тем или иным причинам не взаимодействуют с компонентами среды. По результатам малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 3.62, справа) размер частиц в продукте диспергирования вольфрама в ИПЖ в бензоле лежит в области 4,5-6,0 нм.

Формирование и закалка высокотемпературной модификации монокарбида вольфрама - преимущество способа ИПЖ, т.к.  $\beta$ -модификация монокарбида вольфрама, полученная ранее методом высокотемпературного гетерогенного синтеза, на воздухе достаточно быстро окисляется (в течение нескольких месяцев) [203,205], в то время как полученный в плазме ИПЖ сохраняется в течение уже 10-12 лет.

*Нанопроволоки на основе оксидов титана.* В данном разделе представлены результаты синтеза голубого аморфного  $TiO_2$  и низших оксидов титана  $Ti_nO_{2n-1}$  в импульсной плазме в деионизованной воде с целью получения из этих продуктов нанотрубки. При диспергировании титановых электродов в деионизованной воде (энергия единичного импульса – 0,05 Дж) выпадает черный высокодисперсный осадок, а над ним в воде накапливается голубой гель.

Осадок отделен от геля центрифугированием, высушен. Гель, в свою очередь, высушен при комнатной температуре. Анализ дифрактограммы на рис. 3.63 позволил установить то, что при диспергировании титана в деионизованной воде в осадке скапливается смесь металлических частиц титана и частиц низших оксидов титана (состав осадка, установленный по результатам X-рауанализа представлен на рис. 3.64).

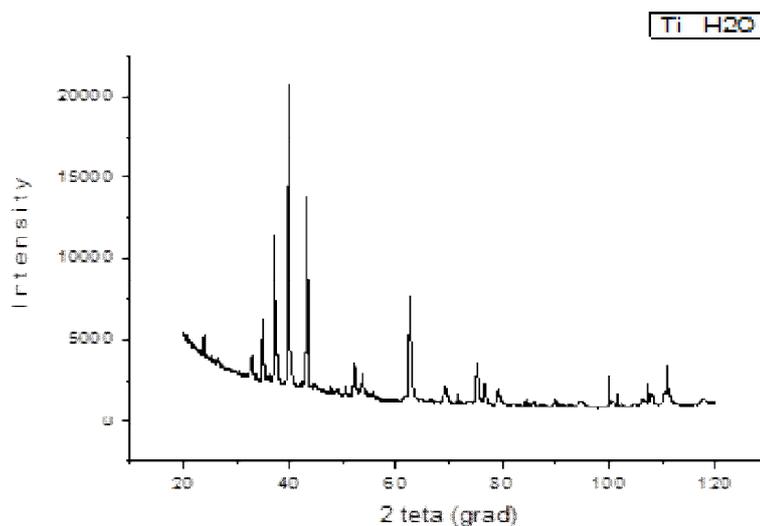


Рис. 3.63. Дифрактограмма продукта диспергирования титана в деионизованной воде (осадок).

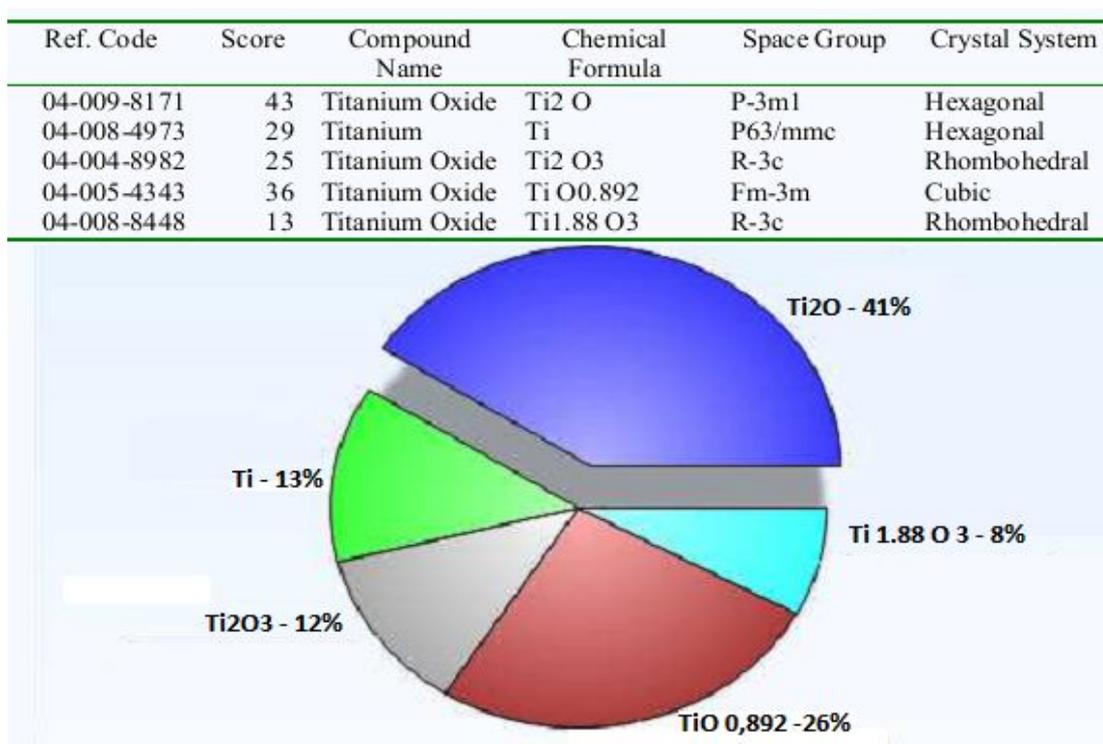


Рис. 3.64. Фазовый состав осадка продукта диспергирования титана в деионизованной воде.

Дифрактограмма «голубого» геля (рис. 3.65), показывает, что получен аморфный порошок, который был изучен на просвечивающем электронном микроскопе.

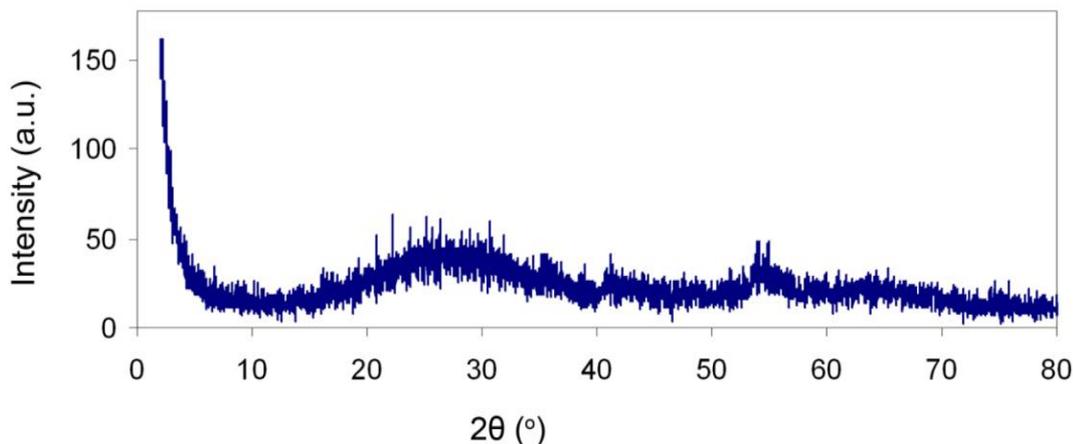


Рис. 3.65. Дифрактограмма «голубого» аморфного  $\text{TiO}_2$  из ИПЖ.

На ПЭМ-снимке (рис. 3.66 , a) видны агломераты из «голубого» диоксида титана. На снимке (рис. 3.66, b)обнаружена одна из наночастиц аморфного диоксида титана размером около 10 нм. Средний размер наночастиц аморфного диоксида титана из кривой радиального распределения по размерам (рис. 3.66, справа) – 5-6нм.

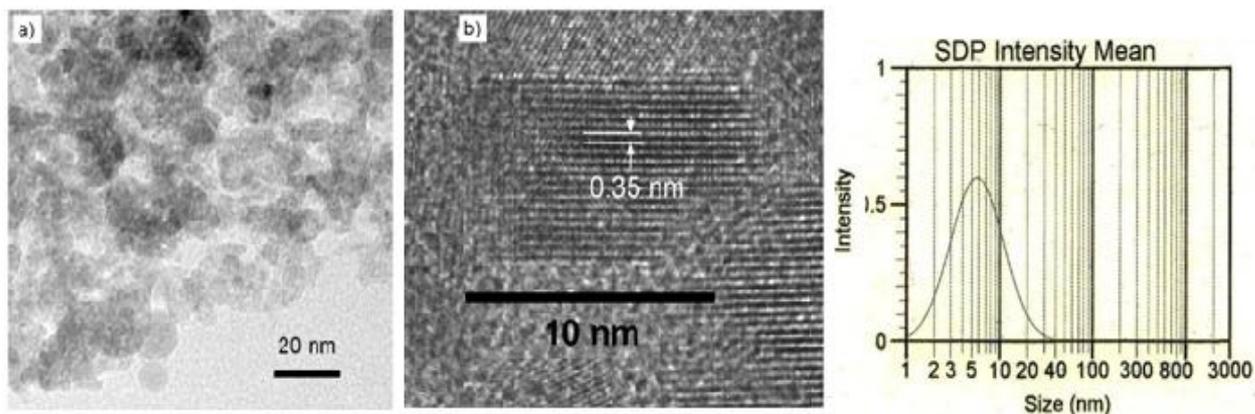


Рис.3.66. ПЭМ-снимок и кривая радиального распределения наночастиц «голубого»  $\text{TiO}_2$ .

Ученые из Университета штата Огайо установили, что костные клетки быстрее растут и размножаются на шероховатой поверхности (чем на гладкой), а лучше всего этот процесс проходит на поверхности из тончайших проводков из оксида титана. В ходе испытании нанопроволока ускорила рост

клеток почти на 80% (по сравнению с другими типами поверхности). Такое покрытие облегчит наращивание здоровой костной ткани на имплантатах [212].

Группа Шейха Акбара (Sheikh Akbar), профессора материаловедения и инженерного дела университета Огайо «вырастила» нанопроволоку, подобрав смесь материалов и газов внутри плавильной печи. При 700°C на гладкой поверхности титана возникали тонкие волокна диоксида титана.

Исследователи выращивали костные клетки на трех различных поверхностях: гладком титане, гладком диоксиде титана и на нанопроволоке. За первые 15 часов испытаний ученые зафиксировали повышение концентрации фермента щелочной фосфатазы (отвечающего за рост костей) на 20% - на третьем типе поверхности. К концу исследования на нанопроволоке было 90,000 клеток на  $\text{см}^2$  – это на 80% больше, чем на двух других поверхностях.

Синтез наностержней диоксида титана автором работы [213] гидротермальным методом с последующей сверхкритической сушкой геля. При синтезе одномерных (1D) наноструктур на основе диоксида титана исходные вещества (нанокристаллический  $\text{TiO}_2$  и аморфный гель  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) подвергали гидротермальной обработке в среде 10 М раствора NaOH при температурах 110-250° С и продолжительности от 10 мин до 24 часов. После этого продукт 2 раза подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке в 0,1 М растворе HCl в течение 8 минут [213].

Гидротермальная обработка нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  при 140 °С приводит к образованию нанотрубок на основе  $\text{TiO}_2$  (рис. 3.67, а). Согласно результатам исследования образца методом ЭД (вставка на рис. 3.67, а), дифракционная картина представляет собой систему размытых колец, что свидетельствует о низкой кристалличности полученных нанотрубок. По данным РФА, получаемые в результате гидротермальной обработки образцы являются рентгеноаморфными [213].

При повышении температуры гидротермального синтеза до 200°C - 250°C наблюдается образование наностержней (рис. 3.67, b).

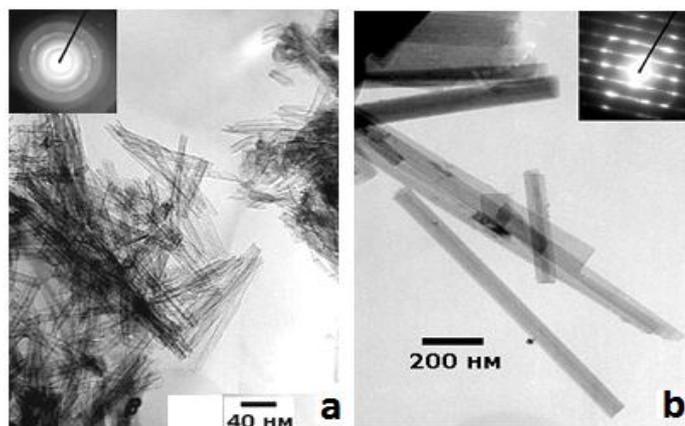


Рис. 3.67. ПЭМ-снимок нанотрубок (a) и наностержней (b), синтезированных гидротермальным способом [213].

Нам не удалось прямым диспергированием титановых электродов получить нанотрубки либо наностержни оксидов титана. Нашей целью был синтез нанотрубок или наностержней оксидов титана из продуктов диспергирования титана в деионизованной воде для создания специальных пломбирочных материалов и введения этих наноструктур в искусственную кость при остеогенезе костных тканей.

Предположив, что дополнительное энергонасыщение продуктов диспергирования титана в воде может привести к формированию более сложных наноструктур в виде нанотрубок или наностержней, нами проведена гидротермальная обработка черного осадка и аморфного геля 10M раствором гидроксида натрия при температуре 110-115 °C в течение 10 мин. При кипячении осадка и высушенного геля в 10 M растворе NaOH выпадает белый хлопьевидный осадок. Осадки были отделены центрифугированием отмыты деионизованной водой и этанолом, затем высушены на воздухе и исследованы на сканирующем электронном микроскопе. Сканирующая электронная микроскопия позволяет увидеть, что при обработке высокодисперсного осадка и голубого высушенного геля, полученных при

диспергировании металлического титана с использованием ИПЖ в деионизованной воде образуются нанопроволоки диоксида титана (рис.3.68,а) и монооксида титана(рис.3.68,б), в отличие от нанотрубок и наностержней, синтезированных из гидротермального диоксида титана [213].

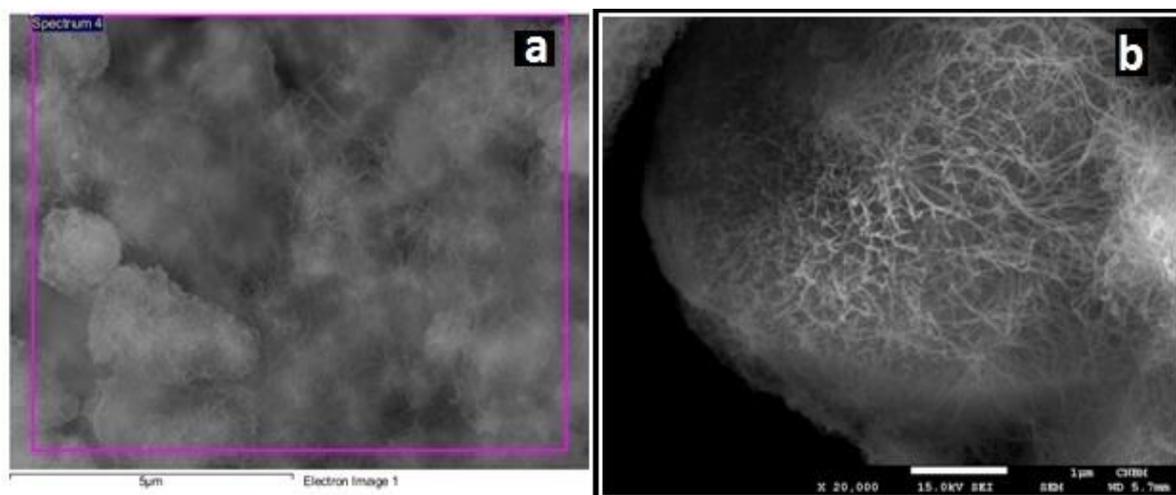


Рис. 3.68.СЭМ-снимки нанопроволок оксидов титана,синтезированные из: а) голубого диоксида титана; б) осадка.

Состав полученных образцов по результатам энергодисперсионного анализа соответствует диоксиду титана (рис. 3.69а) и монооксиду титан (рис.3.69, б ).

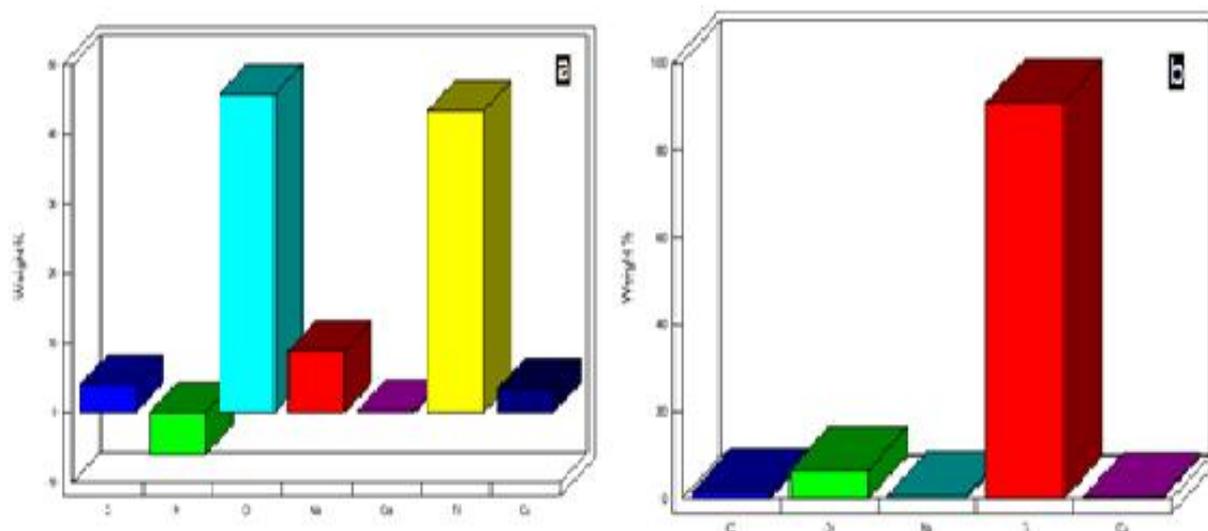


Рис. 3.69. Энергодисперсионный анализ нанопроволок титана из ИПЖ.

### **3.6. Наночастицы магнетита из импульсной плазмы в деионизованной воде.**

В последнее время особый интерес вызывает применение наночастиц магнетита в медицине [214-217]. В работе [218] показано, что суммарная площадь сорбционной поверхности наночастиц магнетита размером  $6\div 12$  нм составляет  $800\div 1200$  м<sup>2</sup>/г, а напряженность магнитного поля, индуцируемого каждой частицей –  $300\div 400$  кА/м. Наночастицы магнетита могут применяться в качестве средства транспорта гидрофобных лекарственных препаратов [215] в терапии раковых заболеваний, а также для гипертермии [218], в частности, внутриклеточной [217]. В работе [219] установлено, что наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>обладают хорошей адсорбционной способностью к антигенам и вирусам. В работах [220, 221] демонстрируется сорбционная активность наночастиц магнетита относительно солей тяжелых металлов, нитратов, фенола и инертность по отношению к основным электролитам плазмы крови, что позволяет использовать их для очистки биологических жидкостей организма, а также питьевой воды [222].

Способы синтеза магнитных наночастиц можно разделить на физические и химические. Конденсационные методы, методы нанодиспергирования компактного материала относятся к физическим воздействиям на твердое тело с целью наноструктурирования. К химическим методам относятся термолиз металлсодержащих соединений, ультразвуковое разложение металлсодержащих соединений, золь-гель-метод [223].

Для механического нанодиспергирования с использованием мельниц самой различной конструкции существует предел достижения размеров наночастиц с узким распределением. Электрохимическое диспергирование в этом смысле кажется более интересным, т.к. позволяет более точно регулировать подводимую к поверхности твердого тела энергию, вместе с этим дисперсность образующихся продуктов.

Нами наночастицы магнетита получены с использованием импульсной плазмы, создаваемой в деионизованной воде между двумя электродами из металлического железа.

Экстремальные условия, создаваемые в единичном импульсе, позволяют сформироваться наночастицам с высокой удельной поверхностью и как следствие этого - высокой сорбционной активностью. Следует подчеркнуть, что подаваемая на электроды энергия капсулируется в образующихся наночастицах, т.е. формируется энергонасыщенная система. Высокий градиент давлений и температур позволяет стабилизироваться и сохраниться наночастицам.

Ключевым преимуществом описанного метода синтеза наночастиц является высокая эффективность и простота проведения эксперимента.

Диспергирование железных электродов (продукция ALDRICH) чистотой 99,98 % проводилось в 0,1% в деионизованной воде растворе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Br}$  (ПАВ). Черный высокодисперсный осадок отделен от водной среды центрифугированием, многократно промыт деионизованной водой и этанолом, высушен при комнатной температуре. Желто-оранжевый 1 % (по золоту) водный раствор наночастиц золота, получен по методике, описанной в [224]. Водный раствор массивного  $\text{HAuCl}_4$  получен растворением реактивного тетрахлоаурата водорода.

Нами проведена адсорбция катионного  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Br}$  на поверхности свежеобразованных наночастиц магнетита с целью их стабилизации и предотвращения окисления и перехода в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , благодаря гидрофобизации поверхности наночастиц.

В области низких концентраций  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Br}$  адсорбироваться могут только ионы пиридиния (нами концентрация 0,1% подобрана в результате серии экспериментов) пиридиния за счет электростатических взаимодействий с отрицательными центрами поверхности; в этом случае вероятно горизонтальная ориентация молекул ПАВ, что обеспечивает довольно высокую гидрофобизацию даже при низких степенях заполнения

поверхности. При увеличении концентрации  $\text{CpYBr}$  наблюдается образование второго слоя. Центрами адсорбции в данном случае являются углеводородные радикалы молекул первого слоя. Вследствие гидрофобных взаимодействий между алкильными цепями ионов и молекул адсорбата полярные группы последних ориентируются в водную фазу и поверхность становится гидрофильной. Таким образом, использование  $\text{CpYBr}$  для гидрофобизации поверхности наночастиц магнетита возможно лишь при низких концентрациях  $\text{CpYBr}$  [225], т.е. полученные нами экспериментальные данные совпадают с теоретической концепцией.

Дифрактограмма продукта диспергирования железа (рис. 3.70) получена методом порошка на рентгеновском аппарате PANalytical с PIXcel3D детектором с  $\text{CuK}_\alpha$  излучением (нанобиомедцентр университета им. Адама Мицкевича, Польша). Высокодисперсные порошки суспендированы в этаноле ультразвуковым перемешиванием. Суспензии помещены на медную подложку, высушены на воздухе при комнатной температуре и проанализированы на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-120FX (нанобиомедицинский центр университета им. Адама Мицкевича, Познань, Польша).

Анализ дифрактограммы на рис. 3.70 позволил установить, что при диспергировании железа в 0,1% водном растворе  $\text{CpYBr}$  формируются две фазы:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (черные индексы) – 89%,  $\text{Fe}$  (красные индексы) - 11%. Разделение фаз проведено центрифугированием при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин.

ПЭМ - снимок частиц магнетита представлен на рис. 3.71. На снимке отчетливо видны шестиугольные наночастицы магнетита с размерами от 20 до 85 нм. Структура наночастиц магнетита кубическая с  $a=0,8387$  нм, пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ .

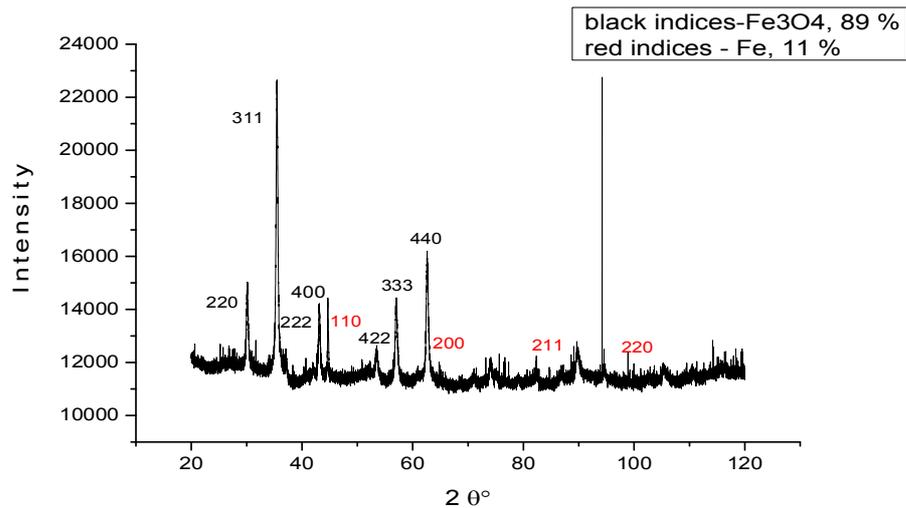


Рис. 3.70. Дифрактограмма продукта диспергирования железа в 0,1 % водном растворе СРyBr.

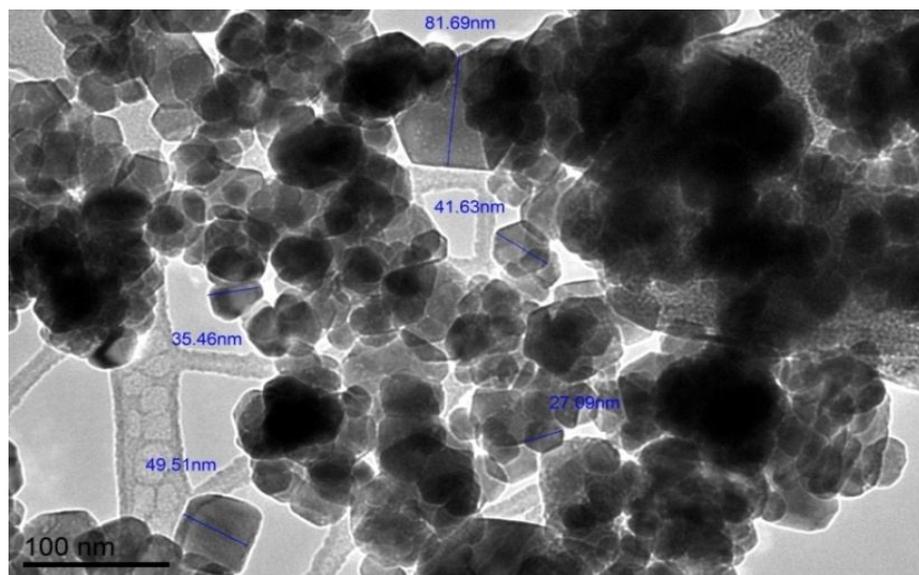


Рис. 3.71. ПЭМ-снимок наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из ИПЖ.

В настоящее время наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au считаются применимыми для магнитной сепарации клеток и белков, изготовления биосенсоров и биофункциональных нанозондов, агентов фототермоонкотерапии бактериальных инфекций и рака, а также магнитно-резонансной диагностики [226].  
Высокотемпературный синтез органических средах, сонолиз, синтез

сзародышамизолота,  
восстановлениезолотавводныхрастворахсгидроксиламином, глюкозой,  
цитратомнатрияиформальдегидом [227]  
используютсядляполучениямагнитныхнаночастицсзолотойоболочкой.

Нами для синтеза наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  использовались наночастицы магнетита, полученные в 0,1% растворе  $\text{C}\text{P}\text{y}\text{Br}$ , и нанораствор золота. В качестве восстановителя выступал 0,1 % раствор цитрата натрия. На рис. 3.72 представлен ПЭМ-снимок образца, полученного обработкой 0,1 г наночастиц магнетита раствором цитрата натрия, затем нанораствором золота. Были обнаружены гантелевидные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  (показаны стрелками (рис.3.72а, б). Под воздействием рентгеновского излучения наночастицы золота расплавляются и объединяются, зачастую, в крупные наночастицы золота (рис.3.72,с).

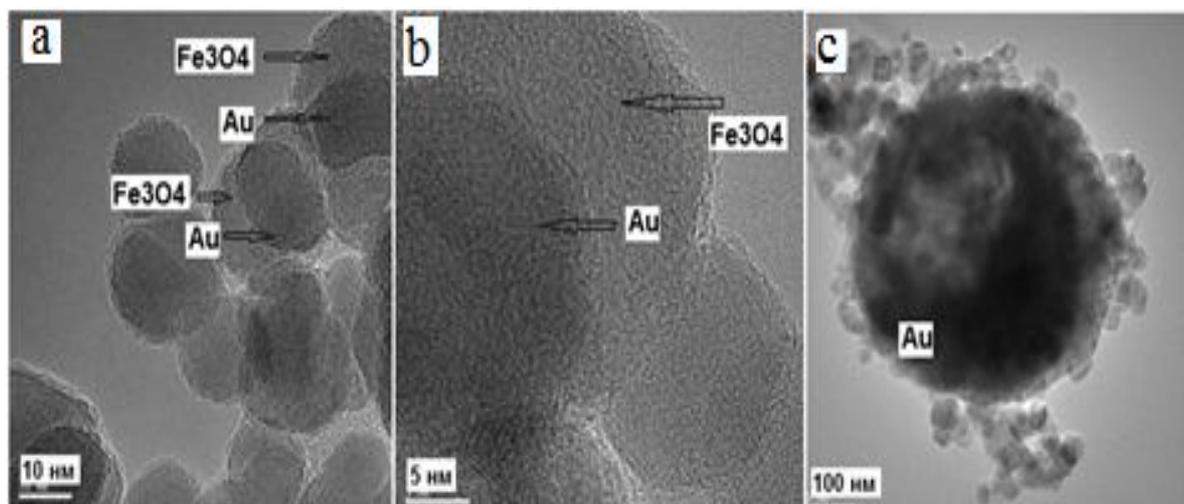


Рис. 3.72. Гантелевидные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , полученные из магнетита из ИПЖ.

В настоящее время исследуются токсические свойства полученных гантелевидных (dumbbell) наночастиц в университете г. Кумамото. Предварительные результаты позволяют заключить, что цитотоксичность

синтезированных нами наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , по отношению к человеческой клетке ниже, чем у чистых наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Авторы [30,31] утверждают, что реакция неравновесной системы на внешние воздействия более быстрое и более чувствительное.

Оказалось, при изменении порядка воздействия на метастабильные наночастицы магнетита сначала нанораствором золота затем восстановителем (цитратом натрия) на ПЭМ снимках (рис.3.73) не обнаруживаются двойные гантелевидные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

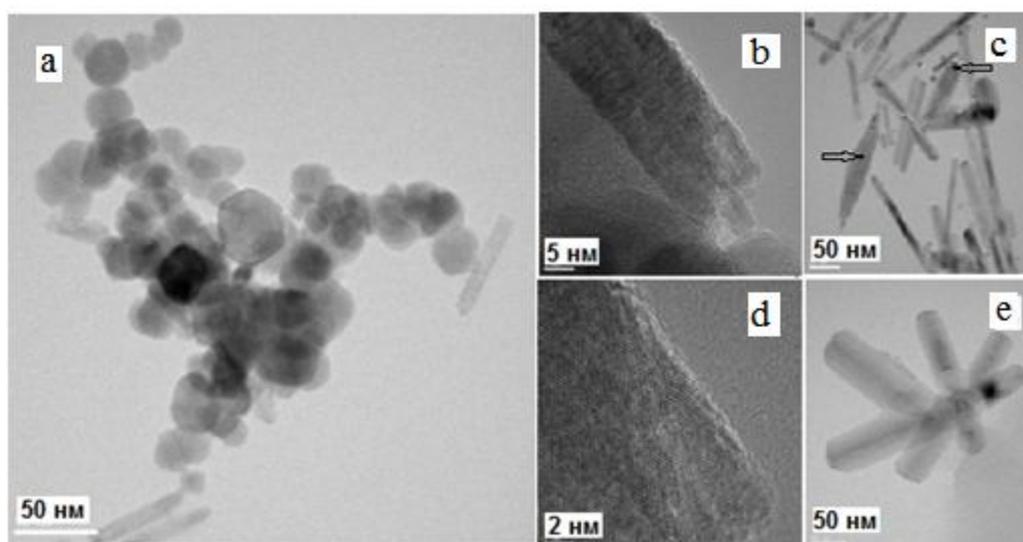


Рис. 3.73. Результаты воздействия нанораствора затем цитрата натрия на наночастицы магнетита из ИПЖ.

Отчетливо видно, что не изменились и формы наночастиц магнетита (рис.3.73,а), в то время как в первом эксперименте образуются гантелевидные наночастицы на основе сферических наночастиц магнетита и золота.

Наночастицы золота (нанопалочки, рис.3.73,б), фузиформные (веретенообразные, рис.3.73, с, показано стрелками), наноежики (рис. 3.73, е) выпадают отдельно от наночастиц магнетита. На рис. 3.73, d, показана индивидуальная нанопалочка золота.

Этим экспериментом нами подтверждено мнение авторов [30,31] о повышенной чувствительности метастабильных систем: даже очередность воздействия реактивов влияет на результат процесса восстановления.

Все это указывает на гиперактивность наносред, как химическую, так и биологическую, т.е. наночастицы из ИПЖ могут занять свою нишу как прекурсоры для биологически активных нанопрепаратов.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Разработанные способы наноструктурирования элементов Периодической системы с использованием энергии ИПЖ могут быть использованы исследователями в области нанотехнологий для синтеза метастабильных наноструктур. Следует обратить внимание на то, что:

- установлена зависимость фазового состава продуктов диспергирования токопроводящих элементов от природы диэлектрической среды и природы диспергируемого металла при одной и той же энергии единичного импульса.

- выбранный режим единичного импульса (0,05 Дж) позволяет синтезировать частицы с размерами нанодиапазона для всех изученных элементов.

- применение жидких углеводородов способствует формированию на поверхности наночастиц протекторной пленки из компонентов среды, например, полистирольной в случае использования стирола. Защитная пленка стабилизирует и сохраняет образующиеся частицы достаточно долго.

- возможно наноструктурирование даже такого тугоплавкого металла, как вольфрам, который по результатам малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгенофазового анализа диспергируется с образованием кластерного монокарбида, что не достигается уже существующими способами.

Импульсная плазма, создаваемая в жидких углеводородах может быть использована для синтеза квантовых меток для диагностики раковых клеток. Такими квантовыми метками могут служить наночастицы меди, серебра, золота, индия. Следует иметь в виду, что в условиях ИПЖ возможен синтез новых наноматериалов со свойствами, отличающимися от свойств массивных материалов, например полупроводниковых наночастиц меди с низкой энергией активации. Кроме того, дополнительным энергонасыщением наноструктур из

ИПЖ, возможен синтез фузиформных наночастиц золота, нанопроволок оксидов титана, гантелевидных наночастиц магнетит-золото.

В ИПЖ формируются плотноупакованные наночастицы меди, серебра, золота, свинца, кремния, наноалмаза, WSc ГЦК-структурой благодаря:

- неравновесности протекания единичного импульса;
- высоким градиентам температур ( $10^7$ - $10^9$  К/с) и давлений ( $3 \cdot 10^3$ - $10^4$  кбар/с);
- быстротечности единичного импульса, ограничивающей рост формирующихся частиц до массивного состояния;
- одновременному и локализованному формированию, стабилизации дисперсий с энергонасыщением.

Слоистая структура – главное условие образования углеродных нанотрубок при прямом диспергировании графита в условиях ИПЖ, формирующиеся при этом графитовые слои сворачиваются в нанотрубки различной морфологии. Экстремальные давления и температуры позволили сформироваться высокотемпературным фуллеренам и наноалмазу с кубической кристаллической решеткой [87, 91-95]. Металлические висмут и сурьма также имеют слоистую ромбоэдрическую кристаллическую структуру (рис.3.74) с гофрированными гексагональными слоями, подобными плоским слоям в графите [43, 186]. Поэтому с полной уверенностью мы предположили, что для данных элементов возможен прямой синтез нанотрубок энергонасыщением в импульсной плазме.

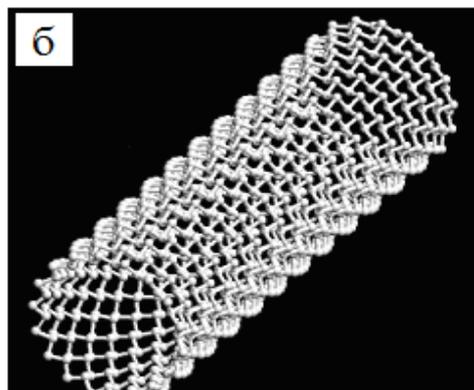
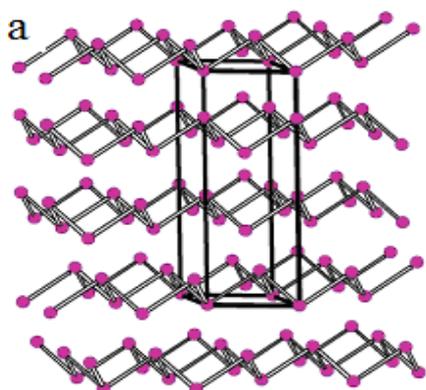


Рис. 3.74. Ромбоэдрическая структура металлического висмута (а) и нанотрубки висмута (б) [228].

При обычном атмосферном давлении существует только одна ромбоэдрическая модификация висмута с пространственной группой  $R3m$  (параметры решетки  $a=0,4746$  нм и  $\alpha=57^\circ$ ). Ромбоэдрическая модификация I при давлении 2,57 ГПа и температуре 25°C переходит в модификацию II - моноклинную пространственной группы  $C2m$  с параметрами решетки:  $a=0,6674$  нм,  $b=0,6117$  нм;  $c=0,3304$  нм и  $\beta=110,33^\circ$ . При давлении 2,72 ГПа происходит переход моноклинной II в моноклинную III (пространственная группа  $P21/m$  с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,6650$  нм,  $b=0,420$  нм,  $c=0,4650$  нм,  $\beta=85,33^\circ$ ) [228].

Каждый атом висмута образует ковалентные связи с тремя атомами в слое (парами  $6p^3$ -электронов) и связи с тремя атомами в соседнем слое на расстояниях  $r_1=0,307$  нм, а также связи с тремя атомами в соседнем слое на расстояниях  $r_2=0,330$  нм, чтобы сформировать тригональную пирамиду. Эти пирамиды далее формируют свернутый слой висмута с разделением вершины [229, 230].

Благодаря полиморфизму висмута и сурьмы возможно формирование как нанотрубок сурьмы и висмута, так и наночастиц сферической и других форм в различных кристаллических модификациях. Это касается и соединений этих элементов.

Действительно, при наноструктурировании висмута и сурьмы, кроме уже известных ромбоэдрических нанотрубок этих металлов, были впервые получены моноклинные нанотрубки висмута, моноклинные наночастицы металлического висмута, сферические наночастицы кубической сурьмы. Ниже мы попытаемся объяснить формирование той или иной модификации или формы наноструктур висмута и сурьмы из ИПЖ.

В теории структуры воды, созданной Берналом и Фаулером, существование максимума плотности воды при температуре 4°C объясняется тем, что при этой температуре преобладающая часть молекул воды связана в кварцеподобную структуру (рис.3.75, а), а при других температурах они

имеют тридимитоподобное кристаллическое строение (рис.3.75, б), соответствующее меньшей плотности [231].

При понижении температуры воды до 4°C протекает формирование плотных кластеров воды с достаточно прочными связями (рис.3.75, а). Это, в свою очередь, приводит к ослаблению связи Н-О с повышением окислительной способности молекул воды, поэтому в холодной воде образуется оксид висмута[232].

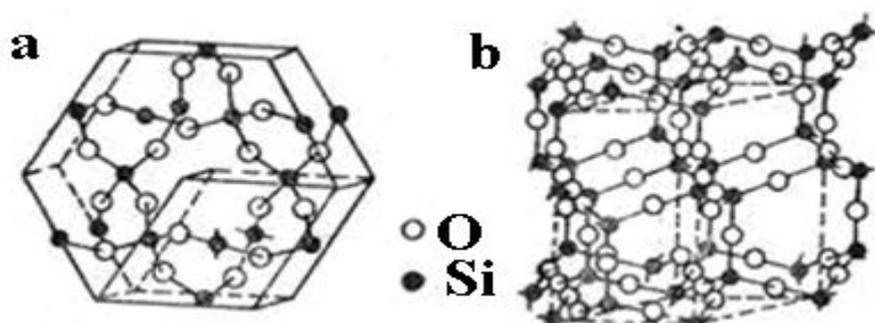


Рис.3.75. Устойчивые формы двуокиси кремния: а - структура кварца, б - структура тридимита [231].

При диспергировании висмута в бензоле марки «х.ч.», кроме металлических наночастиц висмута, образуются наночастицы  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что объясняется присутствием воды в бензоле. В абсолютном бензоле формируются ограниченные наночастицы металлического висмута с пониженной моноклинной симметрией.

Понижение симметрии нанокристаллов висмута при переходе из бензола марки «х.ч.» в абсолютный бензол, мы объясняем внедрением углерода в кристаллическую решетку висмута. Формирование более совершенных сферических ромбоэдрических наночастиц висмута в невысушенном бензоле связано с тем, что углерод в газовом пузыре реагирует с водой с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и покидает зону реакции.

Может возникнуть вопрос, почему в кристаллическую решетку висмута

не может быть внедрен атом водорода. Атомы водорода самые мелкие из всех атомов элементов Периодической системы, т.е. при формировании наноструктур в условиях ИПЖ (высокие давления в газовом пузыре) водород просто выбрасывается из кристаллической решетки формирующихся нанокристаллов. По этой причине мы считаем, что понижение симметрии ромбоэдрического висмута является следствием внедрения атомов углерода.

Уплотнение кристаллической решетки сурьмы с переходом от ромбоэдрической к кубической структуре, при переходе в качестве среды от бензола к толуолу, связано с содержанием водорода в этих углеводородах.

Содержание водорода в толуоле на 2-2,5% больше чем в бензоле. Кроме того, метильная группа (-CH<sub>3</sub>) в толуоле, в которой связь атома водорода слабее, чем в бензольном кольце, может быть дополнительным источником водорода. Поэтому в газовом пузыре, формирующемся в толуоле, концентрация водорода выше, чем при формировании газового пузыря в бензоле. Давление водорода при этом в толуоле выше, чем в бензоле. То есть в толуоле происходит уплотнение наночастиц сурьмы.

Наблюдается изменение дисперсности продуктов наноструктурирования от природы наноструктурируемого элемента: нанотрубки висмута, полученные в дистиллированной воде (диаметр 300-500 нм; длина до 1 мкм) крупнее, чем нанотрубки сурьмы из такой же среды (диаметр 7-40 нм; длина 200-300 нм).

Если мы провели аналогию кристаллической структуры графита и висмута, то можно такое же сравнение провести между строением алмаза и этих элементов: ромбоэдрическая кристаллическая решетка висмута приближается к кубической гранецентрированной, характерной для алмаза. Возможно, этим можно объяснить формирование ограненных нанокристаллов висмута при диспергировании висмута в абсолютном бензоле подобно тому, когда при диспергировании графита в жидких средах образуются ограненные наночастицы алмаза [91].

Как уже говорилось выше, формирование металлических нанотрубок висмута и сурьмы, как и в случае углеродных нанотрубок, связано со слоистой структурой графита и данных элементов. Такой механизм усиливается, если и образующиеся фазы имеют слоистую структуру, как в случае формирования нанотрубок тетрагонального слоистого  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Но такой механизм нарушается в том случае, когда прекурсор не имеет слоистой структуры. Например, при прямом наноструктурировании кремния, аналога углерода, в ИПЖ в инертной среде не происходит образования нанотрубок из-за того, что кремний кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке типа алмаза, параметр ( $a=0,357$  нм).

В известных литературных источниках синтез нанотрубок и наночастиц висмута и сурьмы осуществляется с использованием в качестве прекурсоров солей этих металлов и восстановителей, чем и объясняется присутствие достаточно большого количества примесей в целевых продуктах. Прямой синтез нанотрубок и наночастиц висмута и сурьмы известными способами проводится только очень трудно осуществляемой лазерной абляцией [233].

Появление метастабильных фаз при экстремальных условиях синтеза (как, например, в условиях ИПЖ), связано, прежде всего, с изменением электронной конфигурации металла или соединения. Попытаемся объяснить это с точки зрения теории конфигурационной модели вещества (КМВ) [229, 230], в которой основополагающим является то, что:

- в конденсированном состоянии вещества имеют две подсистемы валентных электронов - локализованные и коллективизированные;
- электроны первой из подсистем (в отличие от второй) должны описываться в кристалле не в приближении блоховских одноэлектронных волн, а в приближении конфигурационных флуктуаций на каждом узле решетки в пределах коротких характеристических интервалов времени;
- наиболее энергетически устойчивые состояния - свободные, полузаполненные и полностью заполненные конфигурации;

- стабильность электронных конфигураций является функцией главного квантового числа образующих их электронов [234, 235].

Наиболее устойчивы конфигурации  $s^2$ ,  $sp^3$  (данная конфигурация - гибрид стабильных  $s$ - и  $p^3$ -конфигураций и образуется из конфигурации  $s^2p^2$  за счет одноэлектронного  $s \rightarrow p$  перехода. Энергетическая выгодность конфигурации  $sp^3$  видна из значений энергии связи орбит: 1,93 ( $sp$ ), 1,99 ( $sp^2$ ), 2,0( $sp^3$ )),  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ,  $f^0$ ,  $f^7$ ,  $f^{14}$ .

Стабильность однотипных  $d$ - и  $f$ -конфигураций в группе возрастает,  $s^x p^y$  и  $s^2$  - понижается.

Расчет конфигурационного спектра с применением симплекс-метода [236, 237] приводит к следующим результатам:

1. Если количество локализованных электронов на один атом больше нуля и меньше или равно пяти, в переходном металле сосуществуют стабильные конфигурации  $d^0$  и  $d^5$ . Когда это значение находится в интервале от пяти до десяти электронов, для переходных металлов характерно образование стабильных  $d^5 - nd^{10}$ -конфигураций.

2. При приближении конфигурации изолированного атома к любой из возможных стабильных статистический вес последних в переходном металле увеличивается. Кроме того, его повышение наблюдается также при переходе к металлическим кристаллам с большим квантовым числом валентных электронов, образующих эти конфигурации.

3. Статистические веса атомных стабильных конфигураций (СВАСК) вычисляются следующим образом:

$$0 \leq n_d \leq 5 \left\{ P_0 = \frac{5-n_d}{5} 100 \% \quad (2.4); P_5 = \frac{n_d}{5} 100 \% \quad (3.5); \right.$$

$$0 \leq n_d \leq 10 \left\{ P_0 = \frac{10-n_d}{5} 100 \% \quad (2.6); P_{10} = \frac{n_d-5}{5} 100 \% \quad (3.7), \right.$$

где  $n_d$  - количество электронов на  $d$ -подоболочке.

Рассмотрим, каким же образом происходит изменение СВАСК с повышением температуры, тем более что в процессе ИПЖ развиваются высокие температуры, которые будут влиять на поведение разрушающихся металлов и формирующихся из них фаз.

С повышением температуры статистические веса атомов со стабильными конфигурациями определенного типа и локализация d-электронов возрастает у d-металлов начала переходных рядов. Такое возрастание СВАСК определяет возможность появления полиморфных превращений, как у самих металлов, так и у их соединений [238, 239]. Например, для титана, циркония и гафния низкотемпературной модификацией является плотная гексагональная упаковка, которая с повышением температуры переходит в ОЦК, основанную на максимальном СВАСК  $d^5$ . Не обнаруживают полиморфизма элементы с максимальным СВАСК (инертные газы, медь, серебро, золото, цинк, ртуть, радий), поэтому в условиях ИПЖ *медь, серебро, золото* формируют металлические наночастицы кристаллизующиеся в ГЦК-упаковке, характерной для массивных Cu, Ag, Au.

Прочность связей и сжимаемость увеличиваются в направлении Cu→Ag→Au за счет увеличения межатомных расстояний при понижении статистического веса связывающих конфигураций. Кроме того, наблюдается общее снижение сжимаемости в группе, вызванное увеличивающейся стабильностью  $d^5$ -коифигураций при повышении главного квантового числа валентной d-оболочки.

Возможно, повышение сжимаемости в направлении медь→серебро→золото в условиях высоких давлений ИПЖ приводит к образованию наночастиц серебра и золота с плотной кристаллической ГЦК-решеткой и параметрами элементарных ячеек, не отличающимися от массивного металла, в то время как для меди в стироле образуются наночастицы с менее плотными кристаллическими решетками из-за внедрения в них компонентов среды (углерода) с увеличением параметра элементарной ячейки.

По результатам ПЭМ анализа продукта диспергирования меди в экологически чистой воде размер металлических наночастиц меди –18-25 нм, размер оксидных наночастиц - 4-12 нм. На ПЭМ-снимке хорошо видны темные ограненные наночастицы металлической меди и светлые – оксидов меди. Наночастицы оксидов меди, по всей вероятности, сформированы при окислении мелких наночастиц металлической меди, в то время как крупные наночастицы выпадают в осадок, не успевая окислиться.

Энергия, закапсулированная на поверхностях метастабильных наночастиц из ИПЖ, позволяет получить при их растворении метастабильные активные нанорастворы.

Полученные результаты еще раз подтверждают то, что синергетика условий синтеза наночастиц, природы среды (подложки), добавочная энергия сильно влияют на размер и вид наночастиц.

Восстановлением на поверхности гидроксиапатита кальция наночастиц меди и серебра был получена искусственная костная ткань модифицированная бактерицидными наночастицами меди и серебра. Новый наноматериал на основе гидроксиапатита кальция для более быстрого и эффективного роста костных клеток может быть использован не только в стоматологии, но и в костной хирургии, также как и нанопроволоки оксидов титана.

Фузиформные наночастицы золота, восстановленные из нанораствора, с узким распределением по размерам, благодаря присутствию как поперечного, так и продольного плазмонного эффекта могут успешно применяться для оптической диагностики раковых опухолей.

С каждым годом интерес к индию усиливается, он становится дефицитным и стремительно дорожающим материалом. Это связано с его уникальными свойствами. В ближайшее время, в связи с ростом спроса на сенсорные экраны, солнечные батареи другие электронные устройства, потребление индия лишь увеличится. Индий и его соединения нашли широкое применение в полупроводниковой технике, микроэлектронике. Этот

металл используют в качестве различных антикоррозионных покрытий. При нанесении тонкого слоя индия подшипники служат в 5 раз дольше. Индий — незаменимый элемент для производства отражателей автомобильных фар, различных зеркал, изготовления рефлекторов. Его используют как компонент ряда сплавов и легкоплавких припоев. К примеру, индий позволяет спаивать стекло с металлом. Индий используют как материал для фотоэлементов, при приготовлении зубных цементах. Нашлось применение индия и в качестве уплотнителя и в космических технологиях. Имеет смысл изучение наночастиц индия в графеновой оболочке для применения в перечисленных выше областях, тем более, что технология получения тетрагональных наночастиц индия, инкапсулированных в графеновые наноленты, доступна и одностадийна. До настоящего времени области применения наночастиц индия не изучены.

Сегодня ученые видят множество областей, где может быть эффективно применен графен. Уникальный материал способен стать основой для создания легковесных спутников и самолетов, сверхпрочного пластика с высокой электропроводностью, датчиков для обнаружения опасных веществ, герметичных контейнеров для длительного хранения пищевых продуктов, прочных медицинских имплантатов, более совершенных солнечных панелей и мониторов. Графен может стать незаменимым для улучшения проводимости и повышения прочности любых материалов. Это лишь небольшая часть перечня перспективных областей применения графена, способных кардинально изменить наше будущее. Конечно, синтез графеновых нанолент с использованием энергии ИПЖ достаточно нов и, возможно, требует дополнительных углубленных исследований, но полученные экспериментальные результаты позволяют надеяться, что предлагаемый в данной работе способ синтеза графеновых нанолент получит дальнейшее развитие.

Использование ИПЖ позволило достигнуть эффективного наноструктурирования свинца с целью получения его наночастиц без

использования токсичного стеарата свинца и не менее токсичного н-октанола.

Природа карбидных фаз переходных металлов, коррелируется с особенностями образования атомами их компонентов стабильных электронных конфигураций. Все переходные металлы периодической системы с  $n_d < 5$  являются донорами электронов, т.е. при образовании карбидов следует ожидать передачи части нелокализованных электронов атомам углерода с большей или меньшей стабилизацией конфигураций атомов углерода (под стабилизацией  $sp^3$ -конфигураций понимается смещение влево равновесий типа  $sp^3 \rightarrow sp^2 + p$ ). Донорная способность переходных металлов уменьшается соответственно росту локализации d-электронов от металлов III к металлам VI группы, поэтому стабилизация  $sp$ -конфигураций атомов углерода должна в этом направлении соответственно уменьшаться [240].

При дальнейшем изложении для краткости и в связи со сложившейся терминологией мы будем рассматривать электронную конфигурацию углерода в карбидах, как конфигурацию  $s+p^3$  или  $(sp^3)$ -типа, имея в виду, что в зависимости от донорной или акцепторной способности металла она должна переходить в рассмотренные выше типы конфигураций с тем или иным статистическим весом.

Экспериментальными исследованиями, проведенными на тугоплавких карбидах методами рентгеноспектрального анализа показано, что приближение формы и положения C- $K_\alpha$ -полосы в карбидах металлов IV и V групп к таковым в алмазах свидетельствует в пользу большого сближения характера гибридизации в этих кубических карбидах с таковыми для алмаза ( $sp^3$ ), чем графита ( $sp^2$ ). На это же указывает и близость порядка ширины C- $K_\alpha$ -полосы в алмазе и в изученных карбидах [211]. Можно сказать, что твердость и прочность карбидов тугоплавких переходных металлов –  $sp^3$ -гибридизация.

При образовании карбидов переходных металлов происходит своеобразная конкуренция двух основных процессов: связь M-M стремится к

стабилизации  $d^5$ -конфигураций атомов металла, а связь М-С - образованию устойчивых  $sp^3$ -конфигураций атомов углерода.

Карбиды металлов VI A подгруппы со значительной долей стабильных  $d^5$ -конфигураций характеризуются усилением ковалентной связи М-М по сравнению с карбидами металлов IV A и V A подгрупп. Эти металлы образуют два-три карбида, практически не имеющих областей гомогенности вообще либо имеющих очень узкие. В случае карбида вольфрама, атомы металла которого обладают наибольшим СВАСК  $d^5$ (96%), донорная способность его атомов настолько мала, что происходит дестабилизация  $sp^3$ -конфигураций атомов углерода с образованием менее стабильных конфигураций типа  $sp^2$ . Это вызывает изменение кубической структуры на гексагональную и обуславливает высокий запас энергии карбида вольфрама, выражаемый в низкой энтальпии образования из элементов, в способности к распаду по перитектическому типу на более устойчивый полукарбид  $W_2C$  и углерод, а также в способности растворяться в кубических карбидах других переходных металлов. Интересно, что при высоких температурах была получена кубическая форма карбида вольфрама [207], что указывает на снижение степени локализации валентных  $d$ -электронов у остовов атомов вольфрама при повышении температуры (т.е. понижение СВАСК  $d^5$ ) и повышение стабилизации  $sp^3$ -конфигураций атомов углерода). Уменьшение концентрации атомов углерода в решетке кубического  $WC_{1-x}$  сокращает число нелокализованных электронов, образующихся при распаде  $sp^3$ -конфигураций.

При высоких температурах и давлениях единичного импульса ИПЖ формируются наночастицы монокарбида вольфрама с ГЦК-структурой благодаря снижению степени локализации валентных  $d$ -электронов.

Очевидно, что в условиях энергонасыщения в импульсной плазме в кристаллохимическом отношении система упаковки октаэдров в структурах карбидов  $M_2C$ , менее стабильна, чем в решетках типа NaCl для большинства монокарбидов тугоплавких переходных металлов, т.е. предпочтительнее образование монокарбидов.

В последнее время самой распространенной патологией являются одонтогенные флегмоны челюстно-лицевой области и шеи, а также абсцедирующие фурункулы носа. Увеличение количества таких пациентов связано с ростом фоновой патологии, изменением иммунного статуса населения, ухудшением экологической обстановки, массовым и бесконтрольным применением современных антибактериальных препаратов, усилением вирулентности условно-патогенных микроорганизмов и патоморфизмом количественного и видового состава раневой микрофлоры. В первую очередь такая ситуация касается сельских жителей, где социально-бытовые условия значительно уступают городскому населению [241].

На современном этапе развития клинической хирургии, оториноларингологии и стоматологии существенно возрос интерес к исследованиям, направленным на улучшение терапии гнойно-воспалительных заболеваний головы и шеи. Однако, несмотря на большое разнообразие методов лечения, отмечается заметная тенденция к учащению хронических проявлений болезни и увеличению числа осложнений [241].

Для адресной доставки антибактериальных препаратов при гнойных заболеваниях головы и шеи авторы [241] сочли возможным использовать магнитные наночастицы, а внешнее магнитное поле - в качестве движущей силы. Введение антибиотика в гнойную рану спомощью магнитных наночастиц приводит к усилению макрофагальной реакции, завершению фагоцитоза и раннему появлению фибробластов.

Выявлено, что применение магнитных наночастиц с антибиотиком при лечении гнойно-воспалительных заболеваний головы и шеисокращает сроки нетрудоспособности больных и обеспечивает значительный экономический эффект [241].

Вероятно, спонтанный магнитный момент [241] в наночастицах магнетита из ИПЖ позволит адресную доставку лекарственных препаратов к поврежденным клеткам животного и человеческого организма, тем более что

синтезированные нами конъюгаты магнетита с золотом не обладают цитотоксичностью.

Метод приготовления малых частиц "газовым" испарением веществ состоит в том, что металл или другое недиссоциирующее вещество испаряется в разреженной атмосфере инертного газа. Молекулы вещества, сталкиваясь с атомами холодного инертного газа, быстро теряют кинетическую энергию и объединяются в кластеры [242].

Существующие технологии приготовления наночастиц (электродуговой разряд в плазме, лазерный импульсный метод, методы, основанные на конденсации паров металлов и т.п.) [242-245] не позволяют контролировать рост кластеров в такой степени, чтобы получать ультрадисперсные частицы строго определенного и одинакового размера. Не менее важной является также задача стабилизации ультрадисперсных частиц, т.к. метастабильный характер энергонасыщенных наночастиц наряду с получением их в сильно неравновесных процессах приводит к двум последствиям, определяющим дальнейшую судьбу таких частиц:

- металлические наночастицы энергично взаимодействуют с любыми компонентами, содержащимися в среде, где они формируются;
- если такого взаимодействия по каким-либо причинам не произошло, то образовавшиеся "голые" кластерные частицы при обычных условиях легко и самопроизвольно компактируют и переходят в порошки с обычной дисперсностью.

И в том, и в другом случае теряются (полностью или частично) или резко изменяются уникальные свойства ультрадисперсных частиц и материалов на их основе. Следовательно, возникает проблема поиска путей консервации и целенаправленной химической пассивации ультрадисперсных частиц. Анализ литературных источников показал, что энергонасыщенные наноструктуры формируются в результате диспергирования вещества, пластической деформации твердых тел, закалки метастабильных структур или пересыщенного

раствора, облучения твердого тела потоками нейтронов или жестким  $\gamma$ -излучением и т.п. На практике чаще всего реализуются комбинации перечисленных процессов, которые очень непросто осуществить аппаратурно [241, 243-245].

Охлаждение (высокотемпературная закалка) с достаточно высокой скоростью (до  $10^4$  K/c) позволяет фиксировать метастабильные фазы, перенасыщенные твердые растворы, а также системы с диспергированными фазовыми составляющими.

Облучение твердого тела нейтронами, потоками заряженных частиц или жестким электромагнитным излучением вызывает образование радиационных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, скоплений электронов), что также приводит к энергонасыщению.

Импульсная плазма, создаваемая между двумя электродами, помещенными в жидкий диэлектрик, обладает всеми необходимыми качествами, комбинация которых применяется до настоящего времени исследователями для создания наноструктур [8,241, 243-245]:

- высокие температуры, развивающиеся в околоискровом пространстве ( $10^4 - 10^5$  K) позволяют диспергировать любой токопроводящий материал до наносостояния и насыщать образующиеся частицы энергией;
- высокие давления (3-10 кбар), возникающие в миниреакторе (газовый пузырь, наполненный парами диспергируемого твердого тела), а также высокотемпературная скоростная закалка формирующихся из паровой, а затем из конденсированной фазы наночастиц, обусловленная быстротечностью искрового процесса ( $10^{-3} - 10^{-4}$  c);
- поток электронов, направленный с анода на катод не менее важный фактор образования радиационных дефектов;
- вторичные излучения, возникающие при возбуждении элементарных частиц материала электродов, также способствуют образованию вакансий и дефектов в разрушаемом материале с формированием метастабильных искаженных структур.

В искровом канале и на поверхности электродов плотность тока очень высока и достигает  $10^5 - 10^7$  А/мм<sup>2</sup>[246]. Развиваемая при этом температура способна превратить в паровое состояние самый тугоплавкий металл или сплав [247]. Такие разрушения локализованы на малых участках (диаметр искрового канала –  $10^{-4} - 10^{-5}$  с), благодаря чему окружающая среда сохраняется в жидком состоянии. Материал электродов разрушается лишь в искровом канале, а диэлектрическая среда - при соприкосновении с разлетающимися частицами.

Как видно из изложенного выше, ИПЖ - отличнейший инструмент для создания энергонасыщенных сред (ЭНС), к которым относятся и наноструктуры. Свойства ЭНС резко отличаются от свойств массивных материалов.

Аппаратурное оформление выгодно отличается от уже известных способов получения энергонасыщенных систем:

- энергия, подводимая к электродам, сконцентрирована в околоискровом пространстве (объем которого не превышает  $10^{-3} - 10^{-4}$  см<sup>3</sup>), т.е. расходуется полностью или почти полностью на диспергирование материала электродов с насыщением образующейся системы;
- разрушение материала электродов, формирование частиц ультрадисперсной среды происходит в один и тот же момент времени, т.е. нет потерь энергии во времени, т.к. искровой процесс длится всего  $10^{-3} - 10^{-4}$  с.;
- аппаратное оформление процесса ИПЖ требует, наименьших материальных затрат из-за возможности подключения технологической цепи в обычную электрическую сеть ( $V=220$  В,  $I = 6$  А);
- формирование наночастиц происходит одновременно с их стабилизацией, которая возможна благодаря высокоскоростной закалке и образованию защитной оболочки из компонентов среды непосредственно на поверхности свежесформированных частиц;
- исключается загрязнение целевых продуктов кислородом и азотом воздуха, т.к. процесс ИПЖ протекает под слоем жидкого диэлектрика (нет необходимости инертной атмосферы или вакуума).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан доступный единый способ наноструктурирования токопроводящих элементов Периодической системы с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в жидких и газообразных диэлектрических средах.
2. Впервые показано, что морфология и структура образующихся наноструктур при одной и той же энергии единичного импульса зависят от природы наноструктурируемого элемента и природы среды.
3. Металлические наночастицы из ИПЖ согласно кластерной модели жидких расплавов наследуют структуру массивных металлов.
4. Формирование нанофаз в ИПЖ обусловлено неравновесностью процесса, возникающей из-за высокого градиента давления и температуры, благодаря быстротечности единичного импульса.
5. Образование углеродных, висмутовых, сурьмяных нанотрубок возможно благодаря слоистой структуре перечисленных элементов. Впервые установлено, что углеродные нанотрубки, полученные в толуоле, по результатам Раман-спектроскопии имеют овальное сечение, синтезированные в дистиллированной воде - круглое.
6. Впервые получены индиевые, медные, алюминиевые наночастицы в оболочке из графеновых нанолент, при диспергировании графита в авиационном керосине синтезированы агрегаты графеновых нанолент без использования катализатора.
7. При кристаллизации кремния на алюминиевой подложке образуются сферические наночастицы кремния кубической структуры.
8. Впервые энергонасыщением аморфного диоксида и нанокристаллов низших оксидов титана синтезированы нанопроволоки. Кристаллизация нанопроволок протекает по фрактальному сценарию.
9. Впервые с использованием нанораствора золота получены фузиформные наночастицы золота, гантелевидные наночастицы и композиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

10. Формирование наноструктур в импульсной плазме в жидкости показано методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, МУР, жидкостной хроматографии, Раман-спектроскопии, ЭД-анализа, кластерной модели жидких металлов, конфигурационной модели вещества и принципов самоорганизации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулайманкулова С.К. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. [Текст] / С.К. Сулайманкулова, У.А. Асанов. - Бишкек, 2002.- 264 с.
2. Рауль Х. Наноструктуры. [Текст] / Х. Рауль, Мартин Пальма, Ахлеш Лахтакиа. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. – М.:2011.- С.95.
3. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. [Текст] / Р.З. Валиев, И.В. Александров. - М.: Логос, 2000.- 272 с.
4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. [Текст] / H. Gleiter. // Acta Materialia. – 2000. – V.48. – №1. – P. 1-29.
5. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. [Текст] / В.К. Неволин. - М.: Техносфера, 2005. –152 с.
6. Rai-Choudhury P. Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication. [Text] / P. Rai-Choudhury. - Bellingham: SPIE, 1997.- 375 p.
7. Пул Ч. Нанотехнологии (пер. сангл. Подред. Головина Ю.И.) 2-е дополненное издание. [Текст] / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. - М.: Техносфера, 2005. - 334с.
8. Губин С.П. Химия кластеров. [Текст] / С.П. Губин. – М.: Наука, 1987. – 64 с.
9. Криохимия. [Текст] / под ред. М. Московитца, Г. Озина. - М: Мир, 1979. - 594 с.
10. Shulze W. Diatomic metals and metallic clusters. [Text] / W. Shulze, H. Abe // Faraday Symp. Chem. Soc. - 1980. - N14. - P.87-93.
11. Губин С.П. Металлические кластеры в полимерных матрицах. [Текст] / С.П. Губин, И.Д. Кособудский. // Успехи химии.-1983. - Т.52. - С.1350
12. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. [Текст] / Ю.И. Петров. - М.: Наука, 1986. - 367 с.

13. Основы физикохимии веществ в метастабильном ультрадисперсном состоянии и перспективы их использования. [Текст] /И.В.Тананаев, В.Б. Федоров, И.Д. Морохов и др. //Неорг. Материалы. - 1994. - Т.30. - №1. - С.56-58.
14. Gates V.C. Metal clusters in catalysis. [Text]/V.C. Gates, L. Gueszi, H. Knosinger - Amsterdam, 1986. - 128 p.
15. Лазаренко Б.Р. Электрическая эрозия металлов. [Текст] /Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко - М.-Л.: Гостехиздат, 1953.-108 с.
16. Золотых Б.Н. Физические основы электроискровой обработки металлов. [Текст] /Б.Н. Золотых - М.: гос. изд-во техн. - теоретич. лит-ры, 1953.-110 с.
17. Намитоков К.К. Электроэрозионные явления. [Текст] /К.К. Намитоков - М.: Энергия, 1978. - 456 с.
18. Асанов У.А. Физико-химические процессы в плазме искрового разряда, создаваемого в жидких диэлектриках. [Текст] /У.А. Асанов– Бишкек, 2001. - 403 с.
19. Экстремальные состояния вещества. [Текст] /Д. А. Киржниц. //УФН, 1971, т. 104-С. 489.
20. Влияние углеродных материалов на фазовый переход графит-алмаз при высоких давлениях и температурах. [Текст] /С.В.Кидалов, Ф.М.Шахов, В.М. Давиденко и др. //Физика твердого тела. – 2008. – Т.50 – В.5. - С. 940-944.
21. Карькин И.Н. Кинетика структурных превращений в металлических кластерах. [Текст] /И.Н.Карькин, Ю.Н. Горностырев. // Известия Академии наук. Серия Физическая. - 2004. - Т 68.- №5. - С.5
22. Ильин А.П. Диссипация энергии и диспергирование металлов в условиях электрического взрыва проводников. [Текст] /А.П.Ильин, Д.В. Тихонов. //Физика и химия обработки материалов - 2002.- №6.- С.60-62.
23. Котов Ю.А. Исследование частиц, образующихся при электроискровом взрыве проводников. [Текст] /Ю.А.Котов, Н.А. Яворовский. //ФХОМ. - 1997. - №4. - С.93-97.

24. Ильин А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильнонеравновесных условиях. [Текст] /А.П. Ильин. //ФХОМ -1997. - № 4. - с.24-29.
25. Седой В.С. Синтез высокодисперсных порошков методом электрического взрыва в газе пониженного давления. [Текст] /В.С.Седой, В.В.Валевич, Н.Н. Герасимова. //ФХОМ. - 1999. - № 4. - С.92-95.
26. Хисина Н.Р. Образование гетерофазных наносистем в процессах твердофазных превращений и реакций при изменении  $P$ ,  $T$ ,  $P(O_2)$ ,  $P(H_2O)$ . [Текст] /Н.Р. Хисина, В.С. Урусов. //Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения Наук о Земле РАН» . - 2003.- №1(21).
27. Brinker et al C.J. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. [Text] /C. J. Brinker et al. //Advanced Materials. -1999. - V.11.- P. 579 - 585.
28. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. [Text] / C. V. Murray, S. Sun, W. Gaschler et al. //IBM J. Res. & Dev. – 2001. – V. 45. - № 1. – P.47 - 56.
29. Третьяков Ю.Д. Морфологическое многообразие наноматериалов, создаваемых методами консервативной и диссипативной самоорганизации. [Текст] /Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. //Материалы конференции Rusnanotech'09. Процессы самосборки и самоорганизации в создании наноматериалов. – 2009. - С. 538 - 539.
30. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах. [Текст] /Г. Николис, И. Пригожин- М.: Мир, 1979. - 512с.; Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. /И. Пригожин, Д. Кондепуди- М.: Мир, 2002. - 145с.
31. Хакен Г. Синергетика. [Текст] /Г. Хакен. – М.: Мир, 1980.
32. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. [Текст] /А.М. Жаботинский. – М.: Наука, 1974. – 79с.
33. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов. [Текст] /Ю. Д. Третьяков. //Успехи химии, 2003. - Т.72. - №8. - С.731-763.
34. Жураковский Е.А. Влияние условий нагружения на некоторые параметры

- электронной структуры модификаций нитрида бора. [Текст] /Е. А.Жураковский, Я. В.Заулинный, Г. И.Саввакин– К.: Препринт. ИПМ АН УССР, 1983.
35. Гаврилин И. В.О связи строения жидких и твердых металлов. [Текст] /И. В.Гаврилин,Г. С. Ершов. //Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1973. - № 4. - С. 149 - 152.
36. О кластерной модели строения металлических расплавов. [Текст] /В. И.Большаков, Г. М.Воробьев, Л. С. Кривушаи др. //Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБА.- 2008. – № 4–5. - С. 8 –12.
37. Арсентьев П.П. Металлические расплавы и их свойства. [Текст] /П.П.Арсентьев, А.А.Колецов. - М.: Металлургия. - 1976. -376с.
38. Серета Б. П. Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стану речовини. Навчальний посібник з грифом МОНУ. [Текст] /Б. П. Серета-Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – 326 с
39. Велюханов В. П.Оценка размеров кластеров для жидких металлов. [Текст] /В. П.Велюханов, В. И.Архаров. //Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 33. – № 2. – С. 303 – 306.
- 40.Ершов, Г. С. Строение и свойства жидких и твердых металлов. [Текст] Г. С.Ершов, В. А.Черняков. - М.: Металлургия,1978. – 248с.
41. Происхождение дислокаций и кластерная модель жидкости. [Текст] / В. И.Большаков, Г. М.Воробьев, Л. С. Кривушаи др. //Металознавство та термічна обробка металів: Науков. та інформ. журнал. ПДАБА, Днепропетровск. – 2008. – № 3. – С. 5 – 10.
42. Feldheim D. L. Metal Nanoparticles; Synthesis, Characterization, and Applications.[Text]/ D. L. Feldheim, Jr. C. A. Foss. - New York: Marcel Dekker, 2002. – P 141.
43. Гаффорова Х.И.Самоорганизация наночастиц лантана, углерода, кремния и металлов подгрупп меди и цинка в импульсной плазме в жидкости.[Текст] /Автореферат канд. дисс., Бишкек, 2011.- 26 с.

44. Schmidt, G. Clusters and Colloids. [Текст] /G. Schmid– Weinheim: VCH, 1994;  
Gates B. C. Metal Clusters in Catalysis. /B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knozinger. –  
Amsterdam: Elsevier, 1986. – P 259.
45. Месяц Г.  
А. Сильноточная вакуумная дуга как коллективный многоэктонный процесс. [Текст]  
/Г. А. Месяц, С. А. Баренгольц. // Доклады Академии Наук. – 2000. - Т. 375.  
- № 4. – С 94 – 102.
46. Евдокимов В. В. Некоторые закономерности фазовых превращений  
элементов при высоких давлениях. [Текст] /В. В. Евдокимов. // Успехи  
физических наук. – 1966. - Т. 88. - № 1. – С. 93 – 123.
47. Конюшая Ю. П. Открытие № 176 от 24 июня 1976 г. Открытия советских  
ученых. [Текст] /Ю. П. Конюшая. // Физико-технические науки. Изд-во МГУ,  
Часть 1. – 1988. - С. 287 – 288;
48. Лазаренко Б. Р. Состояние развития электроискровой обработки металлов  
за рубежом. [Текст] /Б. Р. Лазаренко. // Электроискровая обработка металлов.  
- М.: Наука, 1957. - № 1. - С. 176 - 225.
49. Наноструктурирование меди в импульсной плазме в жидкости. [Текст]  
/Х.И. Гаффорова, А. Абдыкеримова, А. Маметова и др. // Известия  
Национальной Академии наук Кыргызской Республики. - 2006. - № 4. - С. 66  
- 69.
50. О моносulfиде меди из импульсной плазмы в жидкости. [Текст] /  
Х.И. Гаффорова, А.С. Маметова, А. Абдыкеримова и др. // Изв. ОшТУ. - 2007. -  
№ 1. - С. 88 - 91. .
51. Preparation of nanocrystalline Cu and Yb by Impulse Plasma in Liquid /  
H. Gafforova, A. Mametova, Emil Omurzaki др. [Текст] // Изв. ОшТУ. - 2007. - №  
1. - С. 95 - 98.
52. Сулайманкулова С.К. Наночастицы в медицине. /С.К. Сулайманкулова,  
А.С. Маметова, Х.И. Гаффорова. [Текст] /Сборник трудов международного  
семинара «Проблемы использования современных химических технологий в  
биомедицине и здравоохранении. Бишкек, 2008. - С. 73 - 78.

53. Mametova A. Dispersion of silver, ytterbium and some of refractory transition metals by impulse plasma in liquid. [Текст] /А. Mametova. //ИзвестияОшГУ. - 2008. - № 1. - С. 148 – 154.
54. New Preparation Method of Nanocrystalline Materials by Impulse Plasma in Liquid. /S.K. Sulaimankulova, Emil Omurzak, J.Jasnakunov и др. [Текст] //J. ClusterScience. - 2009. - V. 20. - P. 37 - 43.
55. Самоорганизация наночастиц серебра в импульсной плазме в жидкости. [Текст] /А.С. Маметова, М.О. Сатиев, Х.И. Гаффорова и др. //Известия ОшГУ. - 2011. - № 2. – С.123-127.
56. Маметова А.С. Самоорганизация наночастиц золота в импульсной плазме в жидкости. [Текст] /А.С.Маметова. //Интерн.журнал ВАК КР 4квартал. 2011г.
57. Самсонов Г. В. Конфигурационная модель вещества. [Текст] /Г. В.Самсонов, И. Ф.Прядко, Л. Ф.Прядко. – Киев: Наукова думка, 197с.
58. Бучаченко А. Л. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. [Текст] /А.Л.Бучаченко. - М., 2002. - Т. 1. – 15с.
59. Влияние окисления на электрические свойства гранулированных наноструктур меди. [Текст] /В. М.Кожевин, Д. А.Явсин, И. П. Смирнова и др. //Физикатвердого тела. – 2003. – Т. 45. - № 10. - С. 1895 – 1902.
60. Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition./Joshua D. Wood, Scott W. Schmucker, Austin S. Lyons и др. [Текст] //Nano Lett., 2011.- 11 (11).- P.4547–4554.
61. Luechinger N. A. Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics. [Текст] / N. A.Luechinger, E. K. Athanassiou and W. J.Stark. //Nanotechnology, 2006. - 17. - P.1668-1673.
62. Егорова Е. М. Оптические свойства и размеры наночастиц серебра в мицеллярных растворах. [Текст] /Е. М.Егорова, А. А. Ревина. //Коллоидный журнал. - 2002. - Т. 64. - № 3. - С. 334 – 345.

63. Jain P. Potential of silver bacterial water filter. [Текст] / P. Jain, T. Pradeep. // *Biotechnology and bioengineering*. – 2005. – V. 90. – № 1. – P. 59 – 63.
64. Lee H. J. Bacteriostatic and skin innocuousness of nanosize silver colloids on textile fabrics. [Текст] / H. J. Lee, S. H. Jeong. // *Textile Res. J.* – 2005. – V. 75. – № 7. – P. 551 – 556.
65. Morones J. R. The bacterial effect of silver nanoparticles. [Текст] / J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho. // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – P. 2346 – 2353.
66. Song C. Formation of silver nanoshells on latex spheres. [Текст] / C. Song, Y. Lin, Z. Hu. // *Nanotechnology*, 2004. – V. 15. – P. 962 – 965.
67. Вегера А. В. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином. [Текст] / А. В. Вегера, А. Д. Зимон // *Известия Томского политехнического университета. Технически науки*. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 60 – 64.
68. Sondi I. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. [Текст] / I. Sondi, D. V. Goia, E. Matijevic. // *J. of colloid and interface science*, 2003. – V. 260. – P. 75 – 81.
69. A convenient route to polyvinyl pyrrolidone silver nanocomposite by electrospinning. [Текст] / Y. Wand, Y. Li, G. Zhang et al. // *Nanotechnology*. – 2006. – P. 3304 – 3307.
70. Pileni V. P. Fabrication and physical properties of self organized silver nanocrystals. / V. P. Pileni [Текст] // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – № 1-2. – P. 53 – 65.
71. Oates T. Evolution of plasmon resonances during plasma deposition of silver nanoparticles. [Текст] / T. Oates, A. Mucklich. // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – P. 2606 – 2611.
72. Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications. [Текст] / J. Lu, K-S. Moon, J. Xu et al. // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 1543 – 1548.

73. Bogle K. A. Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation. [Текст] / K. A. Bogle, S. D. Dhole, V. N. Bhoraskar // Nanotechnology. – 2005. – V. 17. – P. 3204 – 3208.
74. Sudeep P. K. Photosensitized growth of silver nanoparticles under visible light irradiation: A mechanistic investigation. [Текст] / P. K. Sudeep, P. V. Kamat // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 5404 – 5410.
75. Thermosensitive core-shell particles as carriers for Ag nanoparticles: modulating the catalytic activity by a phase transition in networks. [Текст] / Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 813 – 816.
76. Ясная М. А. Исследование особенностей синтеза серебра на поверхности микросфер полистирола. [Текст] / М. А. Ясная, А. А. Михалев, С. Э. Хорошилова. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. – 2007. – № 3 (12).
77. Cao J. Synthesis of Gold Nanoparticle Using Halloysites. [Текст] / J. Cao, X. Hu. // J. Surf. Sci. Nanotech. – 2009. – V. 7. – P. 813 – 815.
78. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллография. [Текст] / И. Нарай-Сабо. – Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. – 504 с.
79. Hao M. C. Controlling the Length and Shape of Gold. [Текст] / M. C. Hao, P. Hsin-Chieh, L. Ru-Shi и др. // J. Phys. Chem. – 2005. – V. 109. – No. 42. – P. 19553–19555
80. Ji-Hwan L. Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath. [Текст] / L. Ji-Hwan, U. C. Stephen, P. J. Seok и др. // Nanoscale Res Lett. – 2012. – 7(1) – P. 420.
81. Solution Synthesis of Monodisperse Indium Nanoparticles and Highly Faceted Indium Polyhedra. [Текст] / T. H. Lim, B. Ingham, K. H. Kamarudin и др. // Crystal Growth & Design. – 2010. – V. 10. – P. 3854–3858.
82. Chou N. H. Chemical synthesis of size- and shape-controlled intermetallic and metal nanocrystals. [Текст]: dissertation in Chemistry. / N. H. Chou, 2009. – P. 75.

83. Structural, Optical, and Nonlinear Optical Properties of Indium Nanoparticles Prepared by Laser Ablation. [Текст] /R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyanskiy, U.Chakravarty et al // J. of Applied Physics B: Lasers and Optics .- 2007.-V 86.- N 2. - P. 337-341.
84. Tsai K. L. Nanoscale metal particles by homogeneous reduction with alkalides or electrides.[Текст] /K. L.Tsai,J. L. Dye.//J. Am. Chem. Soc. -1991. -113 (5). -P. 1650–1652.
85. Tilley Solution Synthesis of Monodisperse Indium Nanoparticles and Highly Faceted Indium Polyhedra. [Текст] /Teck H.Lim, B. Ingham, H. K. Kamarudin et al. //Crystal Growth & Design.-2010.-Vol. 10- No. 9- P.3854-3858.
- 86.Electrochemical Synthesis of Indium (0). Nanoparticles in Haloindate(III) Ionic Liquids.[Текст] /J.Estager, P.Nockemann, K. R.Seddon, G. Srinivasan и др. // ChemSusChem Special Issue: Green Nanocatalysis. - 2012.-V 5. - N1. – P.117–124.
87. New Preparation Method of Nanocrystalline Materials by Impulse Plasma in Liquid. [Текст] /S.Sulaimankulova, E.Omurzak, J.Jasnakunov и др. //J. Clust. Sci.-2009. -V. 20. N1.- P. 37-49.
- 88.Ferrari A. C.Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. [Текст] /A. C.Ferrari, J.Robertson. // Phys. Rev. - 2001. - V.64 (7). - P. 075414-1-13.
89. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. /M. A.Pimenta, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus и др.[Текст] //Phys. Chem. Chem. Phys.- 2007.-V.9.- P. 1276–1291.
90. Tan P.Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones. [Текст] /P.Tan, S.Dimovski, Y.Gogotsi. //Philosophical Transactions of the Royal Society -A. 2004. -V. 362.-N182.-P. 2289–2310.
91. Способ получения углеродных нанотрубок и наноалмазов. [Текст] / Ж.К.Жаснакунов, С.К.Сулайманкулова, А.С. Маметова и др. /Патент КР, № 1328, 2010.

92. Сулайманкулова С.К. Импульсный способ синтеза нанокристаллического кремния [Текст] /С.К.Сулайманкулова, М.О. Сатиев, Эмил Омурзак.//Известия НАН КР - 2010. - № 3. - С. 136-141.
93. Жаснакунов Ж.К. Углеродные нанотрубки из импульсной плазмы в жидкости. [Текст] /Ж.К.Жаснакунов, А.С.Маметова, С.К. Сулайманкулова. // Известия НАН КР. - 2010. - № 4. - С.123-127.
94. Маметова А.С. Самоорганизация углеродных наноструктур формирующихся из импульсной плазмы в жидкости. [Текст] /А.С.Маметова, Ж.К. Жаснакунов,С.К. Сулайманкулова. /Известия НАН КР. - 2011. - № 3. - С. 101-104.
- 95.Nanodiamonds from pulsed plasma generated in water. [Текст] /S.K.Sulaymankulova, I.A.Akkoziev, A.S.Mametova и др. //World Journal of Engineering. -2010.- Supplement 3. - P.1063.
- 96.Kroto H. Space, stars,  $C_{60}$ , and soot. [Текст] /H.Kroto. // Science. – 1988. – Vol. 242. – N. 4882. – P. 1139 -1145.
97. Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon [Текст] /W. Kratschmer, L. D.Lamb, K.Fortiropoulos и др.//Nature. - 1990.–V. 347. – P. 354-357.
98. Сыренский А.В.Предпосылки к изучению сердечно-сосудистых эффектов производных фуллерена. [Текст] /А.В.Сыренский, М.М. Галагудза, Е.И. Егорова. //Артериал. гипертензия. -2004. –Т. 10, № 3. – С. 210 -217.
99. Елецкий А. В.Фуллерены и структура углерода. [Текст] /А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов //Успехи физ. наук. - 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977 – 1009.
100. Каманина Н.В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов - перспективные материалы нанoeлектроники. Свойства и области применения: Учеб.пособие. [Текст] /Н.В. Каманина. – СПб.: Изд – во Наука, 2008 г. – 270 с.
101. Лопатин В. А. Синтез фуллеренов при атмосферном давлении [Текст]: Автореф. дис. ...канд. физ-мат. наук: 01.04.01. / В. А.Лопатин. – Карсноярск, 2005. – 23 с.

102. Чурилов Г. Н. Плазменный синтез фуллеренов. [Текст] /Г. Н.Чурилов. //Приборы и техника эксперимента. – 2000-№ 1. –С. 5 -15.
103. Smalley R. E. Electric arc process for making fullerenes. [Текст] /R. E. Smalley, R. E. Haufler./Пат. 5227038 US, МКИ<sup>3</sup>cl. C01B31/00. Заявл. 4 октября, 1991; Оpubл. 13 июля 1993 г.
104. Б.Б. Танганов. Методы анализа.  
Практикум по объемным гравиметрическим методам анализа.  
Учебное пособие. /ВСГТУ.- Улан-Удэ, 2000.- 279 с.
105. Mamalis A. G. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. [Текст] /A. G. Mamalis, L. O. G. Vogtländer, A. Markopoulos. // Precision Engineering.– 2004. -Vol. 28. -P. 16-30; Ajayan P. M. Capillarity – induced filling of carbon nanotubes. [Текст] /P. M. Ajayan, S. Iijima. //Nature. – 1993. – Vol. 361. – N. 6410. – P. 333-334.
106. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. [Текст] /A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev et al. // Science. – 1996. – Vol. 273. – P. 483-487.
107. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. [Текст] /S. Iijima. //Nature. – 1991. – Vol. 354. - P. 56-58.
108. Zheng L. X. Ultralong single-wall carbon nanotubes. [Текст] /L. X. Zheng. //Nature materials.- 2004.- Vol. 3. – P. 673–676.
109. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение. [Текст] /В. Ю. Долматов. //Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687-708.
110. Яфаров Р.К.. Самоорганизация наноалмазных кристаллитов в неравновесной СВЧ-плазме низкого давления. //Журнал технической физики, 2007, т.77.-В.1.-С.79-84.
111. Синтез гексагональной плотноупакованной фазы фуллерита C<sub>60</sub>. [Текст] / И. В. Архангельский, Е. В. Скокан, Ю. А. Великодный и др. //Докл. АН СССР.– 1998. – Т. 363, № 4. – С. 494-496.

112. Structural aspects of  $C_{82}$  and  $C_{76}$  crystals studied by X-ray diffraction. [Текст] / Н. Kawada, F. Yujii, H. Nakao et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, № 14. – P. 8723-8730.
113. Бражкин В.В. Превращения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах. [Текст] / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. // Успехи физ. наук. -1996. - Т. 166, №8. – С. 894 - 897.
114. Образование фуллеренов в пламенах углеводородов. [Текст] / Б. Т. Лесбаев, Н. Г. Приходько, Т.Т. Машан и др. // Горение и плазмохимия: Материалы II междунар. симп., г. Алматы, 17-19 сент, 2003 г. - С. 226-231
115. А.А. Богданов, Д. Дайнингер, Г.А. Дюжев. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // Журнал технической физики, 2000. - т. 70. - в. 5. - С. 1-7.
116. Образование фуллеренов в дуговом разряде. [Текст] / Д. Афанасьев, И. Блинов, Г. Дюжев и др. // Журн. тех. физики. – 1994. – Т. 64, вып. 10. – С. 76-83.
117. Single-crystal structure of  $C_{60}$  at 300 K. [Текст] / W. Bensch, H. Werner, H. Bartl и др. // J. chem. soc. faraday trans. – 1994. – V. 90- N 18. – P. 2791-2797.
118. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоком давлении. [Текст] / В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, Р. Н. Волошин и др. // Письма в ЖЭТФ – Т. 69, вып. 11. - С. 822-827.
119. Солонин Ю.М. Структура и электрохимическая активность пленок фуллерита  $C_{60}$ . [Текст] / Ю.М. Солонин, Е.А. Гайворонская, О.З. Галий. // Порошковая металлургия. -2001. - №11/12. - С. 91-99.
120. Особенность рентгенографического фазового состава фуллерена. [Текст] / Ю.М. Королев, В.В. Козлов, В.М. Поликарпов и др. // Высокомолекулярные соединения. - Сер. А. -2001. - Т. 43, № 11. - С. 1933-1940.
121. Сулайманкулова С.К. Получение, выделение и физико-химические свойства фуллеренов. [Текст] / С.К. Сулайманкулова, У.А. Асанов, Ж.К. Жаснакунов и др. // Изв. НАН КР. - 2004. - №1. - С. 63-67.

122. Неретин И. С. Кристаллическое строение и межмолекулярные взаимодействия в молекулярных комплексах фуллеренов [Текст]: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.04. /И. С. Неретин– М.: 2002. – 130 с.
123. Бражкин В. В. Превращения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах. [Текст] / В. В.Бражкин, А. Г. Ляпин. //Успехи физ. наук. – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 894-897.
124. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоком давлении. [Текст] /В. В.Бражкин, А. Г.Ляпин, Р. Н. Волошин и др. // Письма в ЖЭТФ – Т. 69, вып. 11.- С.822-827.
125. Елецкий А. В. Фуллерены в растворах. [Текст] /А. В. Елецкий. //Теплофизика высоких температур – 1996. – Т. 34, № 2. – С. 308-323.
126. Time-resolved appearance energies for fragment ions from  $C_{60}$  .[Текст] /J.Laskin, J. M.Behm, K. R. Lykke et al.//Chem. Phys. Lett.–1996. – Vol. 4. – P.345-347.
- 127.Cambell E. E. V. Delayed ionization of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . [Текст] /E. E. V.Cambell, G.Ulmer, I. V. Hertel. //Chem. Phys. Lett. – 1991. – V. 3. – P. 216-218.
128. Крестинин А. В. Кинетика процесса образования фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в реакторе с электродуговым испарением графитовых стержней. [Текст] / А. В. Крестинин, А. П. Моравский. // Хим. физика. – 1999. – Т. 18, № 3. – С. 58-66.
129. Каратаев В. И. Анализ фуллеренов при помощи масс-рефлектона с высокой разрешающей способностью. [Текст] /В. И. Каратаев. // Письма в ЖТФ – 1993.– Т. 19.- В.15. – С. 65-70.
130. Исследование углеродных наноструктур, синтезированных на поверхностях металлических фольг. [Текст] /Е. Г.Волкова, А. Ю.Волков, А. М. Мурзакаев и др. //Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 95, № 4. – С. 48-51.
131. Frenklach M. Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation. [Текст] /L. B. M.Frenklach, Ebert. // J. Phys. Chem.– 1988.- Vol. 92. – P. 561.

132. Sharma A. Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques. [Текст] /A.Sharma, T.Kyotani, A.Tomita. //Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 1977-1984.
133. Ястребов С. Г. Особенности рентгеновской дифракции углеродных луковичных структур. [Текст] /С. Г.Ястребов, В. И. Иванов-Омский. //Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 12. – С. 1451-1454
134. Елецкий А.В. Глеродные нанотрубки. [Текст] / А.В. Елецкий.//Успехи физ.наук. – 1997. –Т.167, № 9. – С.945-972.
- 135.Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. [Текст] /П.Харрис– М: Техносфера, 2003. - 336с.
136. Ebbesen T.W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. [Текст] /T.W.Ebbesen, P.M. Ajayan.//Nature. - 1992. – Vol. 358. – P. 220-222.
137. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes.[Текст] /S. C.Tsang, Y. K.Chen, P. J. F.Harris и др. // Nature. – 1994.– Vol. 372. – N6502. – P. 159-162.
138. Химические и физические свойства углерода. [Текст] /Под ред. Ф.Уокера-М: Мир. 1969. – 366 с.
- 139.Веселовский В. С. Углерод, алмазы, графит и угли и методология их исследования. [Текст] /В. С.Веселовский – М.– Л.: ОНТИ, 1936. – 176 с.
140. Межслоевые расстояния в многослойных углеродных нанотрубках. [Текст]/Ю. М.Щульга, И. А.Домашнев,Б. П.Тарасов и др.//Альтернативная энергетика и экология – 2002. - № 1. – С. 14-22.
141. Osswald S.Elimination of D – band in raman spectra of double-wall Carbonnanotubesby oxidation. [Текст] /S.Osswald, E.Flahaut, H. Golotsi. //Chem. Phys. Lett. – 2005.– Vol. 402. – P. 422-427.
142. Pressure effects on single wall carbon nanotube bundles. [Текст] /P. V.Teredesal, A. K.Sood, S. M. Sharma et al. //Phys. Stat. Sol. – 2001. – Vl. 223.-N 2. – P.479-487.
143. Синтез углеродныхнанотрубок каталитическим пиролизом жидких углеводородов. [Текст] /С. Ю.Царева, А. Н.Коваленко, А. М. Доценко

- и др. //Нанотехника. – 2005. - № 4. – С. 57-63
144. Исследование структуры и физико-химических свойств углеродных материалов. [Текст] /С. С.Букалов, Л. А.Михалицын, Я. В. Зубавичус и др. // Рос.хим. журн. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 83-91.
145. Temperature – dependent vibrational spectra of carbon nanotubes. [Text] / P. Huong, R.Cavagnat, P.M.Ajayan и др.// Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, N 15. – P. 10048-10051.
146. Получение однослойных нанотрубок с помощью катализатора на основе Ni / Cr.[Текст] / В. Н.Безмельницын, А. Г.Домантовский,А. В. Елецкийи др. // Физика твердого тела. – Т. 44, вып. 4. – С. 630-633.
147. Electron-microscopy study of solid carbon tubules. [Текст] /D. Bernaerts, X.B.Zhang, X.F. Zhang et al. // Philos. Mag. – 1995. – Vol. 71. – P. 605-630
- 148.Исследование продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов. [Текст] /Б. П. Тарасов, В. Е.Мурадян, Ю. М. Шульга и др. // Междунар. науч. журн. альтернатив.энергетики и экологии – 2002. - № 6. – С. 4-11.
149. Interlayer spacings in carbon nanotubes. [Текст] /Y. Saito, T.Yoshikawa, S.Bandow et al. // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48, N 3. - P. 1907-1909.
150. Лазерно-индуцированные эффекты в спектрах комбинационного рассеяния света в одностенных углеродных нанотрубках. [Текст]/ С. Н.Бокова,В. И.Конов, Е. Д. Образцова и др. // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 7. – С. 645-650.
- 151.Venkateswaran U. D. Squeezing carbon nanotubes.[Текст] /U. D. Venkateswaran // Phys. Stat.Sol. B. 2004. – Vol. 241, N 14 – P. 3345-3351.
152. Diamonds in detonation soot.[Текст]/Roy N.Greiner,D. S.Phillips, J. D.Johnson и др. // Nature. - 1988. - V. 333. - P. 440-442.
- 153.А.Е.Алексенский, М.В.Байдакова, А.Я.Вуль и др. Фазовый переход алмаз графит в кластерах ультрадисперсного алмаза./ [Текст] / Физика твердого тела,1997.-Т.39.-№6.- С.1125-1134.

154. А.Е.Алексенский, М.В.Байдакова, А.Я.Вульи др. Влияние водорода на структуру ультрадисперсного алмаза. //Физикатвердотела,2000.- Т.42.- В.8.-С.1531-1534.
155. Mironov E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption. [Текст] /E.Mironov, A.Koretz, E. Petrov.// Diamond and Related Materials. -2002. -N 3-6. - P. 872-876.
156. Олейник Г. С. Самоорганизация частиц ультрадисперсного алмаза в условиях нагрева при высоких давлениях. [Текст] /Г. С.Олейник, А. В. Котко. //Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, вып. 15. – С. 55-60
157. Редькин В.Е. Ультрадисперсные порошки в материалах и технологиях различного назначения. [Текст] /В.Е.Редькин, А.М. Ставер. //Вестн. Краснояр. гос. техн. ун-та: Сб. науч. тр. - 1996. – Вып. 1. - С.147-161.
- 158.Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов. [Текст] // Физика твердого тела, 2004.-Т.26.-В.4.- С.-621-628.
159. Белошапко А.Г.Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц. [Текст] /А.Г. Белошапко, А.А.Букаемский,А.М. Ставер. // Физика горения и взрыва. -1990. -Т.26.- №4. -С.93-98.
160. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. [Текст] /V.L. Kuznetsov, V.M.Titov, A.L. Chuvilin et al. //Chemical physics letters. - 1994. -Vol.222, N 4. - P.343-348.
161. Титов В.М. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах. [Текст] /В.М.Титов, В.Ф.Анисичкин, И.Ю. Мальков. //Физика горения и взрыва. - 1989. - Т.25, N 3. - С.117-126.
156. Новиков Н.В.Детонационные алмазы в Украине. [Текст] /Н.В.Новиков, Г.П.Богатырева,М.Н. Волошин // Физика твердого тела -2004.–Т.46, вып.4.– С.585 - 590.
162. КулаковаИ. И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства. [Текст] / И. И. Кулакова. //Рос. хим. журн. – 2004. –Т. 48, № 5. – С. 97-106.

163. Влияние термической, химической и вакуумной обработок на состояние поверхности и примесный состав алмазных нанопорошков детанационного и статического синтеза. [Текст] /А. А.Бочечка, В.С. Гаврилова, А. М. Куцай и др.//Сверхтвердые материалы. - 2004. - № 5. - С. 26- 33.
164. Влияние углеродных материалов на фазовый переход графит-алмаз при высоких давлениях и температурах. [Текст] /С. В.Кидалов, Ф. М.Шахов, В. М. Давиденко и др. //Физика твердого тела. –2008. –Т. 50, вып. 5. –С. 940-944.
- 165.Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоком давлении. [Текст] /Бражкин В., Ляпин А. Г., Волошин Р.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1999 –Т.69, вып.11. С.822-827.
166. Geim A.K. The Rise of Graphene. [Текст] /A.K. Geim, K.S. Novoselov. // Nature Materials.- V. 6(3). - P. 183–191.
167. Новиков В.П., Кирик С.А. Низкотемпературный способ получения графена. [Текст] // Письма в ЖТФ, 2011, том 37, вып. 12, с.44-49.
168. Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets. [Текст] /D. Li, M. B. Mueller, S. Gilje, R. B. Kaner и др. // Nature Nanotechnology. - 2008.- V. 3(2).- P. 101–105.
169. Solution Properties of Graphite and Graphene. [Текст] /S. Niyogi, E. Bakyarova, M.E. Itkis и др. // J. American Chemical Society.-2006.- V. 128(24). P. 7720–7721
170. Способ получения пленок нанокристаллического кремния [Текст] / С.К.Сулайманкулова, У.А.Асанов, А.С. Маметова и др. /Патент № 1284 К Р. – 2010.
171. Кремниевые нанокристаллы как фотосенсибилизаторы активного кислорода для биомедицинских применений. [Текст] /В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 83. – № 9. - С. 492 – 495

172. Marsen B. Fullerene-structured nanowires of silicon. [Текст] /B.Marsen, K. Sattler. // Physical Review B. - 1999. - V. 60. - P. 11593 – 11600.
173. Кремниевые полые наносферы. [Текст] /А.И. Белогорохов, Ю.Н. Пархоменко, Ю.А. Карпов и др. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Спец. выпуск. - 2008. – Т. 74. - С. 47 - 54.
174. Получение слоев нанокристаллического кремния методом стимулированного плазмой осаждения (PECVD) из газовой фазы тетрафторида кремния. [Текст] /П.Г.Сенников, С.В. Голубев, В.И. Шашкин и др. // Письма в ЖЭТФ. - Т.89. - № 2. - С. 80 - 83.
175. Певцов А.Б. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда. [Текст] /А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. // Письма в ЖТФ. - 2002. - Т.28. – № 7.
176. Способ получения наночастиц свинца. [Текст]/Д. В.Акимов, О. С.Андрюченко, Н. Б.Егоров и др./Патент РФ 2486034, 2006 г.
177. Википедия. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Олово>
178. Поверхностная и объемная сверхпроводимость Pb, внедренного в нанометровые поры. [Текст] /Г.Х.Панова, А.А. Набережнов, А.В.Фокин. // Физика твердого тела. - 2008. - Т. 50, вып. 7. - С. 1317-1320
179. Низкотемпературные колебательные свойства наночастиц олова в пористом стекле. [Текст] / А.А.Шиков, Г.Х.Панова, М.Г. Землянов и др. //Физика твердого тела, 2011.- Т 53.- В. 12 - С.2389-2400.
180. Маткасымова А.А. Способ получения нанотрубок висмута и сурьмы. [Текст] /А.А.Маткасымова, А.С.Маметова, С.К. Сулайманкулова. /Патент КР № 1080. - 2007г.
181. Нанотрубки висмута из импульсной плазмы в жидкости. [Текст] /А.А.Маткасымова, А.С.Абдыкеримова, А.С. Маметова и др. //Известия КГТУ им. И. Раззакова. - 2008. - № 13. - С. 177 - 180.

182. Нанотрубки сурьмы из импульсной плазмы в жидкости. [Текст] /А.А.Маткасымова, А.С.Маметова,С.К. Сулайманкулова и др. //Успехи химии и химической технологии. - 2008. - Т. XXII. - № 9 (89). - С. 39 - 45.
183. Ииджима С. Наблюдение многослойных углеродных нанотрубочек.[Текст] /С. Ииджима. //Nature. – 1991. - № 7. – С. 56 – 58.
184. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. [Текст] /R. Tenne, L. Margulis, M. Genul et al. // Nature. – 1992. - V.360. – P. 444
185. Antimony nanowires self-assembled from Sb nanoparticles.[Текст] /Y.W. Wang, B.H. Hong, J.Y. Lee et al. //J. Phys. Chem. B - 2004. - V. 108. - № 43. - P. 16723 - 16726.
186. Изучение дефектов структуры монокристаллических сплавов Bi+Sb методом двухкристальной топографии в геометрии Брэгга.[Текст] /Л.Н.Данильчук,А.О.Окунев, Ю.В. Тимофеева и др. // Электронный научный журнал «Исследовано в России». –2005.- В.224.- С. 2307 – 2314.
187. Химическая энциклопедия: в 5 т. [Текст] (под ред. И. Л. Кнунянц.— М: Советская энциклопедия, 1992. — Т. 3. — С. 382. — 639 с.
188. Brugger R.M. The crystal structure of bismuth – II at 26 kbar.[Текст] / R.M.Brugger, R. B.Bennion, T.G.Worlton. // Phys. Lett. A. – 1967. – V. 24. - № 13. – P. 714 – 717.
189. Юхин Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов [Текст] /Ю.М. Юхин,Ю.И. Михайлов. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. 360с.
190. Brugger R.M. The crystal structure of bismuth – II at 26 kbar.[Текст] /R.M.Brugger, R.B.Bennion and T.G.Worlton. // Phys. Lett. A. – 1967. – V. 24. - № 13. – P. 714 – 717.
191. Synthesis of nanocrystalline bismuth in reverse micelles.[Текст] /E.Foos Edward, M.Stroud Rhonda, D.Berry Alan et al. // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - V. 122. - № 29. - P. 7114 - 7115.

192. Nanocrystalline bismuth synthesized via an in situ polymerization microemulsion process. [Текст] /J.Fang, K.L.Stokes,J.Wiemann et al. // Mater. Lett. - 2000. - V. 42. - P. 113 - 120.
193. Novel bismuth nanotube arrays synthesized by solvothermal method.[Текст] /X. Liu,J.Zeng, S.Zhang et al. // Chem. Phys. Lett. - 2003. - V. 374. - P. 348 - 352.
194. Formation of antimony nanotubes via a hydrothermal reduction process [Текст] / D. Wang, D. Yu, Y. Peng et al. // Nanotechnology. - 2003. - V.14. - P.748 – 751.
195. A room-temperature route to bismuth nanotube arrays.[Текст] /B. Yang,C. Li,H.Hu et al. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2003.- № 21. - P. 3699 - 3702.
196. Su C.Bismuth nanotubes: potential semiconducting nanomaterials.[Текст] / C.Su, H.T.Lin,J.M. Li. //Nanotechnology. - 2002. - V. 13. - P. 746 - 749.
197. A rational complexing-reduction route to antimony nanotubes.[Текст] /H. Hu, M.Mo,B.Yang et al. // New J. Chem. - 2003. - V. 27. - P. 1161 - 1163
198. Bismuth nanotubes: a rational low-temperature synthetic route[Текст] / Y.Li,J.Wang, Z. Deng et al. // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - P. 9904 - 9905.
199.  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films prepared by reactive sputtering: fabrication and characterization. [Текст] / H.T.Fan, S.S.Pan, X.M. Teng et al. // Thin Solid Films. – 2006. - V. 513. - P. 142 – 147.
200. Optical properties of  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films grown by reactive sputtering [Текст] /H.T.Fan,X.M.Teng, S.S. Pan et al. //Appl. Phys. Lett. – 2005. - V. 87. - P. 231916
201. Structure and thermal stability of  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films deposited by reactive sputtering. [Text] / H.T.Fan, S.S.Pan,X.M. Teng et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. - V. 39. - P. 1939 – 1943.
202. ЮхинЮ.М. Химия висмутовых соединений и материалов. [Текст] /Ю.М.Юхин,Ю.И. Михайлов. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. - 360с.
203. Польшиванный И.Р. Висмут. [Текст] /И.Р. Польшиванный, А.Д.Абланов, С.А.Батырбекова. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 316с.

204. Романов А.Н. Получение и свойства оксидов висмута  $\text{BiO}_2$  и  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . [Текст] /А.Н. Романов, Д.П.Шашкин, Е.В. Хаула. // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 45. - № 4. - С. 570 – 574.
205. Губин С.П. Химия кластеров – достижения и перспективы. [Текст] /С.П. Губин. //ЖВХО им. Менделеева, 1987.-Т.32-В.1.—С.3-11.
206. Киффер Р. Тугоплавкие материалы. [Текст] /Р.Киффер, Ф.Бенезовский.- М.: Металлургия, 1968.
207. Паничкина В.В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. [Текст] /В.В.Паничкина, И.В. Уварова.-Киев: Наукова Думка, 1973. - 167 с.
208. Stern E.A. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. [Текст] /Е.А. Stern// Phys. Rev. B. - 1974. - V. 10. - P. 3027-3033.
209. Папашник Л.С. Превращение в поверхностном слое металла под действием электрических разрядов. [Текст] /Л.С.Папашник.// Изв. АН СССР, 1951. -Т.15. - С. 467.
210. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия. [Текст] / Г.В.Самсонов, В.П.Эпик. - М: Металлургия, 1973. - С. 28.
211. Самсонов Г.В. Физическое материаловедение карбидов. [Текст] /Г.В.Самсонов, Г.Ш.Упадхая, В.С.Нешпор. - Киев: НауковаДумка, 1974.- 456с.
212. <http://nauka21vek.ru/archives/51416>.
213. Коленько Ю. В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов [Текст]: автореферат канд.дисс. /Ю. В. Коленько. – Москва, 2004. - 26 с.
214. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bio-medical applications [Текст] /D.K.Kim, Y.Zhang, W.Voitetal. //Scripta mater. - 2001. - V. 44. - P. 1713-1717.

215. Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. [Текст] / T.P.Jain, M.A.Morales, S.K. Sahoo etc. // Molecular Pharmaceutics. - 2005. - Vol. 2(3). - P. 194-205.
216. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer .Therapy. [Текст] /R.Hergt, S.Dutz, R.Mueller и др. // J. Phys.: Condens. Matter. - 2006. - Vol. 18.- P.S2919-S2934.
217. Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro.[Текст] /A.Jordan,R.Scholz, P.Wust etc. //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1999. - Vol. 194. - P. 185-196.
218. Controlled Rupture of Magnetic Polyelectrolyte Microcapsules for Drug Delivery.[Текст] /S.-H.Hu,C.-H.Tsai,C.-F.Liao etc. //Langmuir. -2008. -Vol. 24. - P. 11811-11818.
219. Белоусов А.Н. Научно-практический опыт применения наночастиц магнетита в медицине.[Текст] /А.Н. Белоусов. //Вестник Национального технического университета «ХПИ». - 2010. - Т. 47. - С. 9-16
220. Исследование сорбционных свойств ферритмагнитных наночастиц. [Текст]/Н.Ю.Анисимова, Ф.С.Сенатов,С.И. Миляева и др. // Фундаментальные исследования. - 2011. - № 11. - С. 263-265.
221. Яновский Ю.Г. Сравнительные исследования сорбционной эффективности и структуры поверхности нано- и микроразмерных магнитоуправляемых частиц для их использования в медицине и биологии.[Текст] /Ю.Г. Яновский// Технологии живых систем. - 2007. - Т.4. - №5-6. - С. 73-84.
222. Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. [Текст]/L.Carlos, F. S. G.Einschlag,M. C. González и др.// "Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments", book edited by Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos, ISBN 978-953-51-0882-5, Published: January 16, 2013 under CC BY 3.0 license.

223. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. [Текст] /С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров,Г.Б.Хомутовидр.//Успехи химии.-2005.- В.74(6). - С.539-574.
224. Способ получения нанорастворов. [Текст] /С.К.Сулайманкулова, А.С. Маметова, Х.И. Гаффарова, и др. /Патент Кыргызской Республики № 1502, 2012 г.
225. Баранова Н.В. Адсорбция цетилпиридинийбромиды на поверхности стеклянных микросфер.[Текст] //Краткие сообщения. Современныенаукоемкиетехнологии, 2004.- N5. -С.91.
226. Fabricationandinvestigationofmagnetitenanoparticleswithgoldshell.[Текст] /Е.М.Semenova, S.A.Vorobyova, A. I. Lesnikovich идр.// Journal of Alloys and Compounds. - 530 (2012) – P. 97–101
227. Liu H.L.Synthesis and Magnetic Properties of Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AuPt Core-shell nanoparticles.[Текст] /H.L.Liu,C.H.Sonn, J.H.Wu // Biomaterials.- 29 (2008). - P.4003–4011.
228. Wang X.Solution-based synthetic strategies for 1-D nanostructures [Текст] / X.Wang, Y.Li. //InorganicChemistry. – 2006. - V. 45. - № 19. - P.7522 – 7534.
229. Электронный справочник. Висмут. [Текст //http://i-think.ru/wikimet/?type=metall&section\_id=393.
230. Попель, С.И. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах (по данным электронографии). [Текст] /С.И.Попель, М.А.Спиридонов, Л.А.Жукова. - Екатеринбург: УГГУ, 1997. - 383с.
231. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. [Текст] /В.К.Григорович. - М.: Наука, 1988. - 296с.
232. Хинт Й.А. Основы производства силикальцитных изделий [Текст] Й.А.Хинт. – М.-Л.: ГИЛСАиСМ, 1962. – 642 с.
233. Изучение влияния сверхмалых количеств этанола на водные системы методом ИК-спектроскопии. [Текст] /Г.Е.Бордина, Г.М.Зубарева, И.А. Рощина и др. // http://irikar.narod.ru/Articles/Refer\_Book/a14.htm.

233. Noel S. Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals. [Текст] / S. Noel, J. Hermann, T. Itina. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 6310 – 6315.
234. Самсонов Г.В. Конфигурационная модель вещества. [Текст] / Г.В. Самсонов, Л.Ф. Прядко. - Киев: Наукова Думка, 1971.-231 с.
235. Самсонов Г.В. Электронная локализация в твердом теле. [Текст] / Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко. - М.: Наука, 1976.-340 с.
236. Филянд М.А. Свойства редких элементов. [Текст] / М.А. Филянд, Е.И. Семенов.- М.: Металлургия, 1964. - 135 с.
237. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. [Текст] / Ю.И. Петров.- М.: Наука, 1986.-367 с.
238. Самсонов Г.В. Электроискровое легирование металлических поверхностей. [Текст] / Г.В. Самсонов, А.Д. Верхотуров, Г.А. Бовкун, В.С. Сычев. - Киев: Наукова думка, 1976.
239. Дидух Л.Д. Корреляционные эффекты в узкозонных материалах. [Текст] / Л.Д. Дидух, Л.Ф. Прядко, И.В. Стасюк.- Львов: Вища школа, 1978.- 120 с.
240. Киффер Р. Тугоплавкие материалы. [Текст] / Р. Киффер, Ф. Бенезовский.- М.: Металлургия, 1968.
241. Сипкин А.В. Применение магнитных наночастиц в лечении гнойно-воспалительных заболеваний головы и шеи. [Текст]: автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук: 14.01.17 – хирургия: А.В. Сипкин.- Красноярск – 2012.- 29 с.
242. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды. [Текст] / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик - М.: Атомиздат, 1977.- 264 с.; Петров Ю.И. Физика малых частиц. [Текст] / Ю.И. Петров - М.: Наука, 1982.-360 с.
243. Федоров В.Е. Халькогениды переходных тугоплавких металлов (Квазиодномерные соединения). [Текст] / В.Е. Федоров - Новосибирск: Наука (сиб. отделение), 1988. -221 с.

244. Основы физико-химии веществ в метастабильном ультрадисперсном состоянии и перспективы их использования. [Текст] /И. В.Тананаев, В.Б.Федоров, И.Д. Морохов и др. // Неорг. материалы. - 1984. - Т.29. -№6.-С. 1026-1033.
245. Чиганова Г.А.Свойства ультрадисперсных алмазов, полученных методом детонационного синтеза. [Текст] /Г.А.Чиганова, А.С.Чиганов, Ю.В.Тушко //Неорг. материалы, 1994. - Т.30.-№1.-С.56-58.
- 246.Фотеев П.К. Искра обрабатывает металл. [Текст] /П.К. Фотеев - М.: Знание, 1967. - 96 с.
247. Левинсон Е.М. Электроэрозионное оборудование. [Текст] /Е.М. Левинсон -М.: Наука, 1965.- 164 с.