

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения  
(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»  
(наименование кафедры)

22.06.01 «Технологии материалов»  
(код и наименование направления подготовки)

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов  
(направленность (профиль))

**НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РОБОТА (ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему «Морфологические особенности и возможное функциональное назначение микрокристаллов с дефектами, полученных методом электроосаждения металлов»

Аспирант

К.К. Кудашева  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

Руководитель

И.С. Ясников  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

**Допустить к представлению научного доклада**

Заведующий кафедрой д.т.н., профессор, Г.В. Клевцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Тольятти 2021

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1 Области применения и способы получения нано- и микрообъектов.....	8
1.1 Применение нано- и микрочастиц.....	8
1.2 Методы получения частиц малой формы .....	28
Глава 2 Метод получения и исследования микрочастиц.....	46
2.1 Метод получения частиц электроосаждением .....	46
2.1.1 Метод получения микрочастиц серебра электроосаждением.....	48
2.1.2 Метод получения микрочастиц олова электроосаждением .....	50
2.2 Методы исследования электроосажденных микрокристаллов .....	53
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	53
Глава 3 Серебряные микрочастицы: получение, морфология, эволюция формы .....	57
3.1 Методика получения микрочастиц серебра с пентагональной симметрией.....	57
3.2 Методика получения микрочастиц серебра нитевидной формы .	75
Глава 4 Оловянные микрокристаллы: получение, морфология, эволюция формы .....	88
4.1 Методика получения микрокристаллов олова .....	88
Заключение .....	107
Список используемой литературы .....	109

## **Введение**

В настоящее время существует множество различных материалов и технологий получения объектов малых форм. В связи с этим растет мировой интерес к исследованию особенностей их свойств. Наибольший интерес возникает к нано- и микрообъектам. Отличие свойств малых частиц от свойств массивных образцов было замечено уже давно. В виду этого они используются в широком спектре технических приложений. Так, например, известно, что нанопорошки обладают хорошей каталитической активностью, увеличиваются механические свойства керамических материалов при введении наночастиц, наночастицы используются в медицине фототермической терапии для обнаружения раковых клеток, известны способы применения наночастиц в высокоинтегрированных световых устройствах, и т. д.

Такое многообразие технических приложений способствовало формированию научного направления по изучению малых частиц, которое стало ключевым звеном между физикой твердого тела и атомной физикой. Однако, механизмы формирования и роста, определяющие структуру и свойства нано и микрокристаллов, остаются предметом обсуждений.

В мировой практике известны способы получения малых частиц путем плазмохимического, газофазного, химического, электрохимического, механохимического синтеза и пр. Одним из перспективных способов металлических частиц малых размеров является электролитическое осаждение на подложку. Достоинствами такого способа является простота технологии и ее автоматизация, низкая себестоимость, широкие возможности варьирования технологических параметров электроосаждения и, как следствие, разнообразие свойств электролитического осадка.

**Цель:** исследовать влияние технологических параметров электроосаждения на структуру микрокристаллов электролитического осадка.

**Задачи научно-квалификационной работы:**

- 1) проведение литературного обзора на тему исследования;
- 2) на основании проведенного литературного обзора выбрать 2

металла для исследования влияния технологических параметров на структуру получаемых объектов электролитического происхождения;

- 3) верифицировать воспроизводимость методики электроосаждения полученных микрокристаллов разного габитуса;
- 4) исследовать структуру полученных электроосажденных объектов с точки зрения уникальности морфологии, которая будет определять перспективы возможного прикладного применения.

**Объектом** исследования является получение микрокристаллов серебра и олова.

**Предметом** исследования является получение микрокристаллов серебра и олова разной формы методом электроосаждения

**Новизна:**

1. Полученные морфологические формы микрокристаллов серебра и олова являются уникальными с точки зрения воспроизводимости, что подтверждается независимыми научными публикациями в международной системе индексирования Web of Science.

2. Анализ современной научной периодики показал, что полученные морфологические формы микрокристаллов олова (в частности ленты) являются уникальными с точки зрения применимости как конструктивного элемента источников питания в перспективных приложениях.

**Теоретическая значимость:** в научно квалификационной работе получены результаты, которые подтверждают некоторые положения теории дефектов (в частности дефектов дисклинационного типа), а также связанное с этими дефектами явление релаксации упругой энергии, модифицирующее габитус микрочастиц и допускающее теоретическое обоснование, подтверждающую данное явление. Эти доводы обладают предсказательной силой и позволяют предугадывать некоторые, до сих пор не обнаруженные в эксперименты каналы релаксации, которые могут модифицировать габитус к состоянию наиболее приемлемому для использования данных объектов в

качестве функциональных материалов.

**Практическая значимость:** определены технологические режимы получения микрокристаллов из серебра и олова различной морфологии. Такие микрокристаллы могут найти широкое применение в различных областях промышленности, например, серебряные нанопроволоки обладают оптической прозрачностью, хорошей электропроводностью и механической гибкостью, что делает их привлекательными для использования их в современных устройствах: в сенсорных панелях, светоизлучающих диодах, жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементах и пр. [1].

**Положения, выносимые на защиту:** результаты экспериментальных исследований взаимосвязи технологических параметров электроосаждения с наблюдаемыми формами роста микрокристаллов. Методики электроосаждения микрокристаллов серебра в форме: декаэдров, икосаэдров, нитевидных кристаллов, и олова в форме: ленточных структур, нитевидных микрокристаллов, дендритной сетки, микрокристаллов с полостью внутри.

**Достоверность** экспериментальных данных основана на применении научно обоснованных оборудования и методов исследования.

**Апробация:** основные положения и результаты работы докладывались на XXIII Петербургских чтениях по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2018 г.) и VIII Международной школе с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2021).

**Публикации:** результаты научно-квалификационной работы опубликованы в:

- 1) Особенности морфологии микрокристаллов олова, полученных методом электроосаждения в гальваностатическом режиме / К. К. Кудашева, И. С. Ясников, М. В. Дорогов // Электрохимия, 2020, том 56, № 12, с. 1144-1150.
- 2) Эволюция морфологии пентагональных малых частиц и микрокристаллов серебра при электроосаждении в потенциостатическом режиме / К. К. Абдугаффарова, М. В. Дорогов,

А. А. Викарчук, И. С. Ясников // Известия РАН. Серия физическая, - 2017, Том 81, № 11, С. 1477-1480.

- 3) Features of formation and growth of the needle-like microcrystals in the silver electrodeposition process / K.K. Abdugaffarova, M.V. Dorogov, E.C. Aifantis // Vector of sciences. Togliatti State University, - 2017, Vol. 3(41), pp. 11-16.
- 4) Возникновение несплошностей параллельно двойниковым границам в микрокристаллах серебра электролитического происхождения / Ясников И.С., Абдугаффарова К.К., Дорогов М.В., Айфантис Э.Х. // XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 100-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР А.В. Степанова (10-12 апреля 2018 г.) Санкт-Петербург: сб. материалов. - СПб.: Изд.-во ВВМ, 2018. - С. 246.
- 5) Кудашева К.К., Дорогов М.В., Ясников И.С. Особенности морфологии микрокристаллов олова электроосаждённых в гальваностатическом режиме. - Физическое материаловедение: X Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 2021) / отв. ред. Д.Л. Мерсон, Е.В. Черняева. - Тольятти: Изд.-во ТГУ, 2021. - С.33-34.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач, проведении экспериментальной части работы, анализе и обобщении полученных результатов.

**Структура НКР:** научно-квалификационная работа изложена на 120 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырёх глав, выводов и библиографического списка (107 источников). Научно-квалификационная работа содержит 37 рисунков и 9 таблиц.

В первой главе представлен анализ литературных данных уже известных в мире способах применения и методов получения нано и микрообъектов (с упором на серебро и олово). Поставлены цели и задачи НКР. Во второй главе подробнее говорится о методе получения микрочастиц электроосаждением и исследования этих частиц сканирующей электронной микроскопией. В третьей

главе приведены экспериментальные результаты полученных микрокристаллов серебра различной морфологии, говорится о возможном механизме формирования. В четвертой главе приведены экспериментальные результаты полученных микрокристаллов олова различной морфологии, говорится о возможном механизме формирования.

# **Глава 1 Области применения и способы получения нано- и микрообъектов**

## **1.1 Применение нано- и микрочастиц**

Нанонаука - один из важнейших рубежей исследований и разработок в современной науке. Использование материалов на основе наночастиц (НЧ) дает множество преимуществ благодаря их уникальному размеру и физическим свойствам. Из-за широкого применения наночастиц и микрочастиц в биомедицине [2], биотехнологии [3], инженерии [4], материаловедении [5] и окружающей среде [6] большое внимание было уделено получению различных видов таких частиц [7]. Синтез однородных нано- микрокристаллов имеет ключевое значение, поскольку свойства этих объектов сильно зависят от их размеров [8]. С фундаментальной научной точки зрения синтез однородных нано- микрокристаллов с контролируемыми размерами очень важен для характеристики физических свойств, зависящих от размера [9]. Производство больших количеств нанокристаллов одинакового размера станет критически важным для реализации высококачественных наноразмерных устройств и многих нанотехнологических приложений. Рассмотрим известные из мировой практики области практического применения нано- и микрообъектов.

Известно, что отдельные нанопроволоки обладают очень хорошей электрической и теплопроводностью. Серебро является наиболее эффективным проводником электричества. Даже для небольших диаметров (обычно от 20 до 150 нм), электропроводность все еще очень высока. Она уменьшается при диаметрах, приближающихся к длине свободного пробега электронов в массивных металлах. Когда диаметр нанопроволок приближается к длине свободного пробега электронов в массивном материале, доля электронов, испытывающих поверхностное рассеяние, увеличивается, что приводит к увеличению удельного сопротивления нанопроволок. Например, при комнатной температуре удельное электрическое сопротивление AgNW диаметром 30 нм на 25% выше, чем для диаметра 100 нм [10]. Аналогичная тенденция наблюдается и для CuNW.

Большие диаметры НП также связаны с более высокой шероховатостью, которую часто необходимо уменьшить для большинства оптоэлектронных устройств, особенно когда речь идет об очень тонких слоях, например, в органических солнечных элементах или органических светодиодах.

В нескольких недавних исследованиях сообщалось о крупных достижениях в синтезе серебряных нанопроволок, подходящих для выполнения промышленных критериев оптоэлектронных характеристик. Однако довольно сложно поддерживать целостность очень длинных нанопроволок, поскольку они имеют тенденцию ломаться во время процессов диспергирования или осаждения (особенно при использовании ультразвука). Наконец, необходимо найти компромисс для выбора наиболее подходящих размеров нанопроволок в отношении целевых приложений. Возможность управлять размерами нанопроволок во время синтеза остается важной задачей и проблемой для будущих перспектив сетей из металлических нанопроволок [10].

В статье [11] говорится об использовании наноматериалов из редкоземельных материалов в качестве магнитных и немагнитных сорбентов  $RE^{3+}$ . Немагнитные основаны на диоксиде кремния ( $SiO_2$ ) [0–0], диоксиде титана ( $TiO_2$ ) [0,0] и углероде (C) [0 –0]. С другой стороны, наиболее часто используемые магнитные наноматериалы основаны на магнетите ( $Fe_3O_4$ ) [0,0–0], маггемите ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) [0–0] и нульвалентном железе ( $Fe^0$ ) [0,0]. Кроме того, обсуждаются десорбция и возможность их повторного использования [11].

Группой авторов [12] был получен ряд гибридных адсорбентов путем модификации поверхности аминополикарбоксилатными лигандами микрочастицами мезопористых наноструктурированных гранул диоксида кремния Kromasil, содержащих привитые аминопропиловые лиганды. Кинетика адсорбции и способность поверхностно-модифицированных частиц адсорбировать редкоземельные элементы, имеющие решающее значение для экстракции в процессах рециклинга, были оценены в динамических условиях, выявив специфичность, соответствующую природе лиганда и размеру катионов. Полученные адсорбенты обладают высокой избирательной емкостью

в диапазоне 0,83–2,2 ммоль/г и могут быть привлекательными для применения в гидрометаллургии и переработке редкоземельных элементов.

В научной литературе описано множество различных процессов производства магнитных частиц. Однако подавляющее большинство из них не применимо к крупномасштабным реальным операциям. В исследовании [13] представили эксперимент, предпринятый для определения рекомендуемых значений и вариантов основных переменных и факторов для применения метода обратного соосаждения для производства магнитных частиц для реальных экологических приложений. Эти 12 различных частиц были применены для сорбционной очистки ХПК из реальных проб сточных вод (эффективность от 70% до 81%) и разложения метиленового синего по реакции Фентона (эффективность разложения до 100%).

Перовскитные солнечные элементы (TPSC) на основе олова как наиболее многообещающие кандидаты для бессвинцовых батарей стали предметом обширных исследований по всему миру. Авторы [14] использовали  $\pi$ -сопряженные молекулы основания Льюиса с высокой электронной плотностью для систематического контроля скорости кристаллизации перовскита  $FASnI_3$  путем образования стабильной промежуточной фазы с каркасами Sn-I, что приводило к компактной и однородной перовскитной пленке с большим увеличением срок службы носителя. Между тем, введение  $\pi$ -сопряженных систем также замедляет проникновение влаги в кристалл перовскита, что значительно подавляет разрушение пленки на воздухе. Эти преимущества способствовали стабилизации КПД преобразования энергии на уровне 10,1% для TPSC и поддержанию более 90% начального КПД после 1000-часовой выдержки света на воздухе.

Благодаря радиотерапевтическим свойствам наночастицы золота в настоящее время широко исследуются на предмет их потенциала в качестве диагностических или терапевтических агентов в различных областях медицины. Многофункциональность наночастиц достигается за счет объединения различных свойств для визуализации, нацеливания или

терапевтической доставки на одной платформе. Такие многофункциональные платформы могут служить репортерами изображений, которые предоставляют дополнительную информацию, или тераностическими агентами, то есть зондами с одновременной визуализацией и терапевтическими функциями [15]. Многофункциональные подходы могут одновременно использовать несколько свойств золотого ядра (рис. 1.1), такие как контраст для компьютерной томографии (КТ) и фототермический эффект для терапии [16].

Целенаправленное проникновение в клетки становится все более важной областью исследований. Ядро является желательной мишенью, потому что там находится генетическая информация клетки. Наиболее эффективное ядерное нацеливание в биологии достигается вирусами, которые обычно используют различные пептиды для преодоления каждого клеточного мембранного барьера. Авторы в работе [17] использовали наночастицы золота диаметром 20 нм как платформу для пептидов ядерного нацеливания. Использование наночастиц золота объясняется тем, что золото легко идентифицировать с помощью видеоулучшенной цветной дифференциальной интерференционной контрастной микроскопии, и они являются отличными каркасами для создания многофункциональных ядерных векторов нацеливания [18].

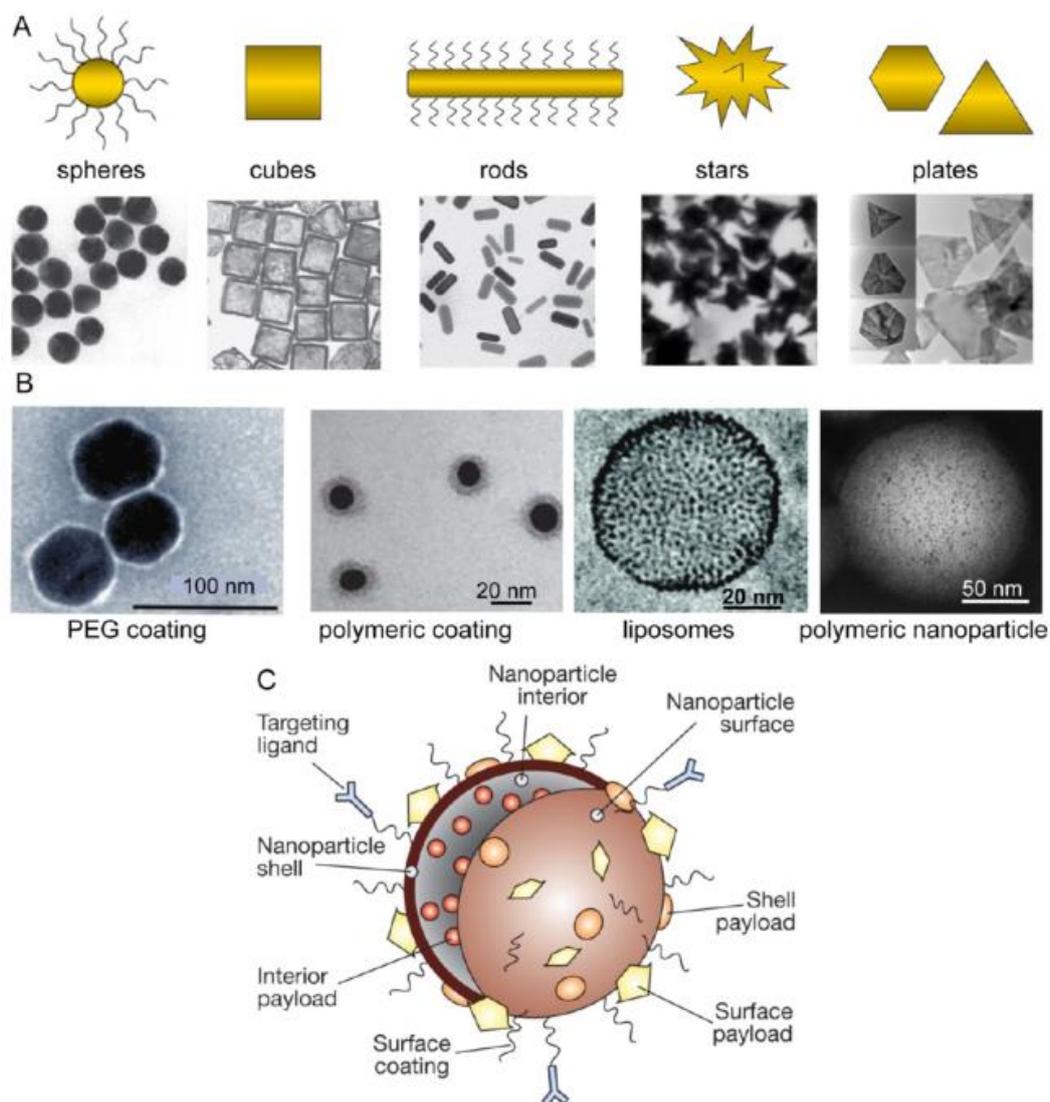


Рисунок 1.1 – Примеры различных наноструктур золота (A) и примеры создания биосовместимых наночастиц золота путем нанесения покрытия или инкапсуляции в носители (B). (C) схематическое изображение наночастиц золота для использования *in vivo* [15]

Микрочастицы с управляемой структурой и расширенными функциями позволяют улучшить процессы массопереноса для достижения улучшенных характеристик обеззараживания воды и доставки лекарств. Это начинается с введения контролируемого микрожидкостного производства разнообразных монодисперсных эмульсий, а затем матричного синтеза функциональных микрочастиц из матриц эмульсий для обеззараживания воды и доставки лекарств. Вводятся пористые микрочастицы с усиленным массопереносом за

счет создания иерархических пор и движения пузырьков для улучшения обеззараживания воды. Затем выделяются компартментные микрочастицы с усиленным массопереносом за счет регулирования проницаемости оболочки, деградации оболочки, усадки оболочки и их комбинации для улучшенной доставки лекарств. Особое внимание уделяется стратегиям создания функциональных микрочастиц для интенсификации массопереноса посредством многомасштабного регулирования их многофазных шаблонов эмульсии (рис. 1.2). Наконец, обсуждаются перспективы будущего развития микрофлюидных методов для разработки передовых функциональных микрочастиц с усиленным массообменом для повышения производительности [19].

Авторы в работе [20] показали, что нанопроволоки могут быть собраны в параллельные массивы, что позволяет контролировать их периодичность. Таким образом возможно комбинировать флюидное выравнивание с методами формирования рисунка на поверхности.

Полупроводниковые оксиды металлов находят место в практическом применении варисторов. Варисторы на основе  $\text{SnO}_2$  обладают как высокими нелинейными коэффициентами, так и высокими пробивными электрическими полями. В работе [21] авторы представляют простые средства управления электрическим полем в варисторной системе  $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  путем введения одномерных нанолент  $\text{SnO}_2$ . Моделирование данных импеданса показало уменьшение на порядок величины сопротивления границ зерен из-за введения наноленты для обеих исследуемых систем.

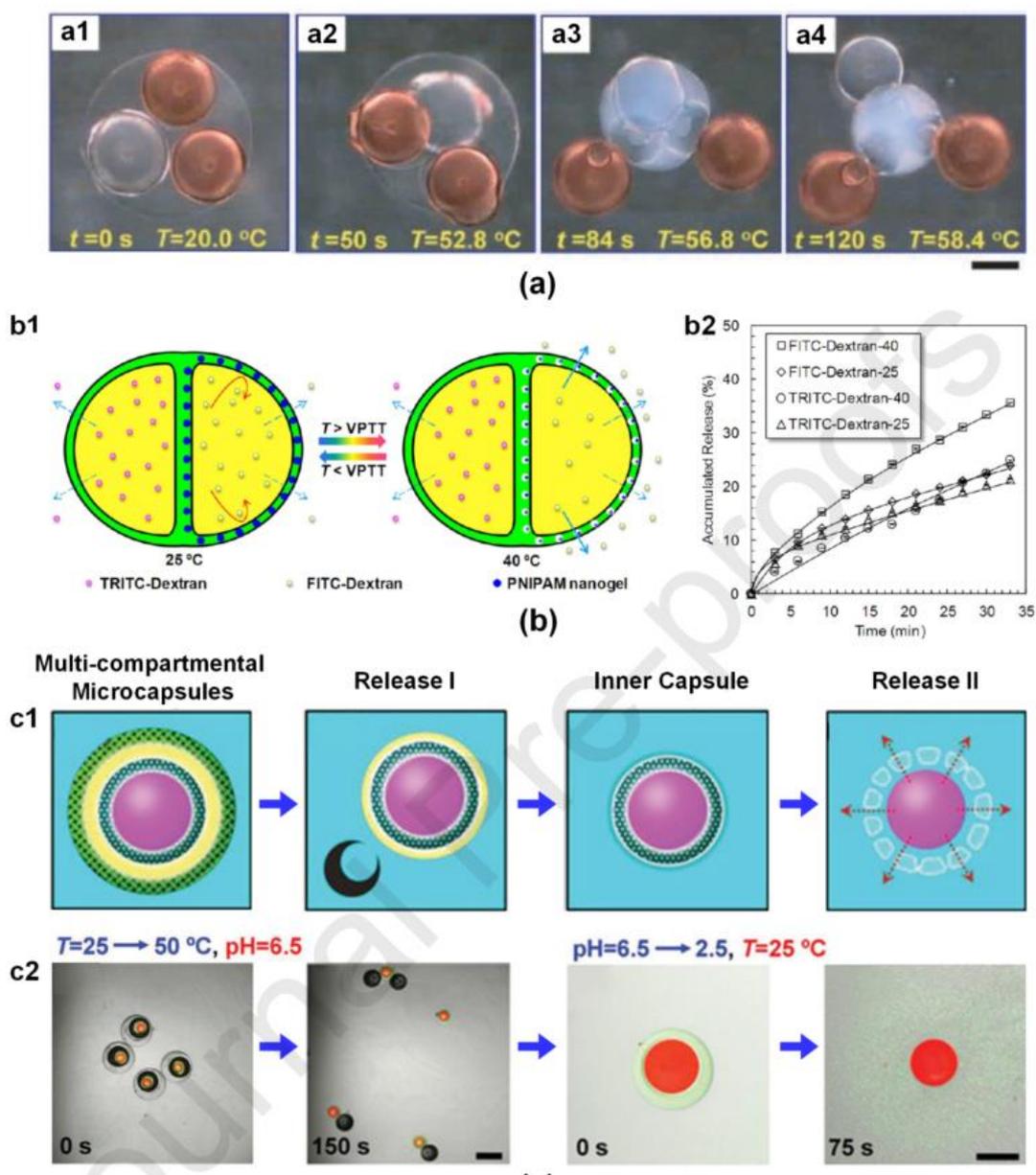


Рисунок 1.2 – Многокомпонентные микрочастицы с комбинированным высвобождением лекарственного средства. (а) Многокомпонентные микрочастицы с оболочкой и несколькими различными масляными ядрами. (б) Двухкомпонентные микрочастицы с оболочкой для синергетического контролируемого высвобождения. (с) Многокомпонентные микрочастицы с внутренней оболочкой хитозана и внешней оболочкой для запрограммированного последовательного высвобождения [19]

В работе [22] продемонстрировано изготовление сверхмелкозернистых гетероструктур SnS/SnO<sub>2</sub>, которые показали способность к переносу заряда.

Повышение подвижности объясняется эффектом интерфейса гетероструктур, который индуцирует электрическое поле внутри нанокристаллов, что придает им гораздо более низкое сопротивление диффузии ионов и облегчает межфазный перенос электронов [23].

Обнаружено, что регулирование броуновского движения коллоида с помощью электрического поля может управлять распределением наночастиц. Исследование [24] было направлено на получение подложек с массивом золотых наночастиц большой площади с помощью простого, экономичного и не требующего нано-изготовления метода. Подложки были приготовлены путем управления напряжением и частотой электрического поля переменного тока так, чтобы наночастицы образовывали цепочечную структуру на стеклянной подложке из оксида индия и олова.

Поскольку использование ископаемого топлива продолжает расти в глобальном масштабе, эффективные методы преобразования CO<sub>2</sub> становятся все более важными. В работе [25] кратко рассматриваются последние достижения в области электрокатализаторов на основе олова и связанных с ними электродов для восстановления CO<sub>2</sub>. Каталитические характеристики на основе Sn в значительной степени зависят от структуры, морфологии и состава катализатора, которые, в свою очередь, сильно зависят от стратегий и процессов синтеза [26].

В работе [27] продемонстрировали новый подход к доставке генов с использованием многосегментных наностержней. Используя молекулы с концевыми группами, которые селективно связываются с различными металлами, можно придать определенные функциональные возможности отдельным сегментам в наностержне. Авторы [28] использовали дифференциальное связывание для прикрепления плазмид и белка, нацеленного на клетки, к пространственно разделенным областям системы доставки. расширен, чтобы включать другие компоненты, которые позволяют вводить дополнительные функции. Например [29], дополнительный сегмент может использоваться для связывания эндосомолитического агента или внешнее

магнитное поле может использоваться для манипулирования наностержнями с помощью магнитных сегментов. Таким образом, эта универсальная система доставки синтетических генов может помочь реализовать потенциал невирусной генной терапии.

Прямое поглощение солнечного света и хранение тепловой энергии на месте посредством процессов фазового перехода перспективны для достижения эффективного и быстрого накопления солнечной энергии в тепловую. Авторы работы [30] предлагают стратегию для достижения интегрированного эффективного преобразования солнечной энергии в тепловую и сверхбыстрого накопления энергии за счет разработки перламутровой керамики, содержащей наночастицы нитрида титана (TiN). Коэффициент поглощения солнечной энергии улучшается за счет возбуждения локализованных плазмонных резонансов наночастиц TiN в широкой полосе. Комбинация биомиметических каркасов с высокой теплопроводностью и объемных поглощающих ПКМ приводит к значительному увеличению коэффициента накопления солнечной энергии в тепловую на 864% [31].

Авторы работы [32] разработали нанокompозиты SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, полученные путем гидротермального окисления наночастиц SnS<sub>2</sub> в водных растворах 0,375–4,5 мас.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 180 ° C в течение 0–12 часов. Было обнаружено, что свежеприготовленные нанокompозиты SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> с фотокаталитически активны, при этом обладают фотокаталитической стабильностью.

Группа авторов в работе [33] разработали индуцируемые светом микрочастицы с памятью формы, состоящие из полимерной матрицы, инкапсулирующей наночастицы золота. Эта полимерная система с памятью формы впервые демонстрирует способность поддерживать анизотропную форму при температуре тела с включенным эффектом памяти формы обратно в сферическую форму (рис. 1.3) в узком температурном диапазоне выше температуры тела с надлежащей скоростью восстановления формы ( $37 < T < 45$  ° C). Авторы [34] применили модифицированный метод обработки с вытяжкой пленки с тщательно контролируемой температурой растяжения, чтобы

обеспечить память формы и анизотропию в этих частицах микронного размера. Кроме того, эти микрочастицы с памятью формы демонстрировали индуцированный светом пространственно-временной контроль восстановления их формы с использованием лазера для запуска фототермического нагрева легированных наночастиц золота. Эта система с памятью формы состоит из биосовместимых компонентов и демонстрирует пространственно-временную управляемость своих свойств, демонстрируя потенциал для различных биомедицинских приложений, таких как настройка фагоцитоза макрофагов.

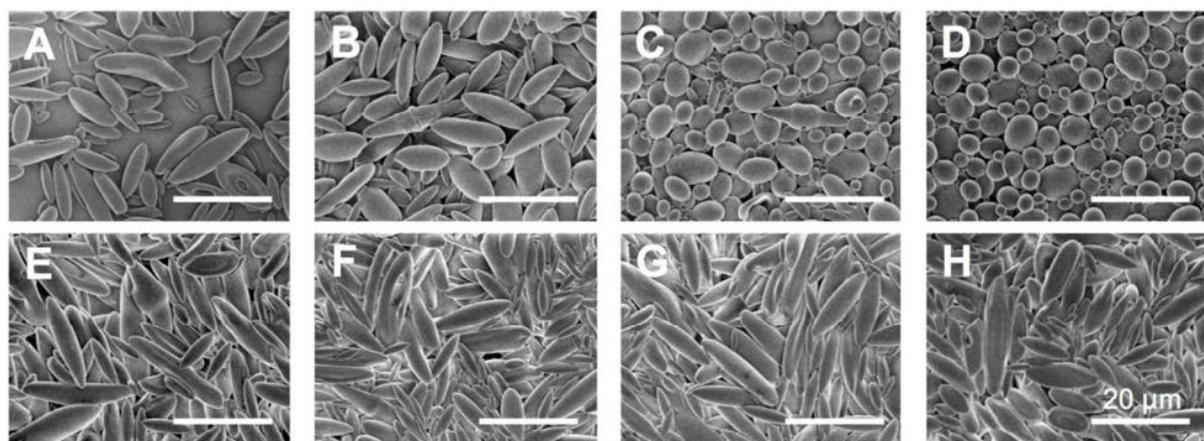


Рисунок 1.3 – Золотые микрочастицы с памятью формы [33]

Способность создавать сильные градиенты магнитного поля является предпосылкой для эффективного разделения или концентрации клеток/биочастиц на основе магнитных полей. Создание этих градиентов затруднено в микромасштабных жидкостных устройствах. Обычные микрожидкостные устройства на основе магнитов MEMS предполагают использование нетривиальных и дорогостоящих многослойных процессов изготовления для создания генераторов/концентраторов магнитного поля (например, металлических катушек/ферромагнитных структур) вокруг микрожидкостных каналов. Очень желательно микрожидкостное устройство с упрощенными процедурами изготовления при достижении тех же функциональных целей магнитного разделения/концентрации частиц. Авторы [35] предлагаем простую технику изготовления однослойной, одной маски для

конструкции магнитных жидкостных устройств MEMS, в которой микрочастицы никеля могут быть монолитографически интегрированы в любые конфигурации. Исследователи сконструировали микрофлюидное устройство путем обычного формования реплик PDMS с впрыском микрочастиц никеля в боковой канал на расстоянии 25 мкм от основного канала. Микрочастицы никеля ответственны за изгиб и концентрацию внешнего магнитного поля для генерации градиента. Этот градиент магнитного поля индуцировал магнитные силы на частицы, присутствующие в основном канале (рис. 1.4). Сила, создаваемая присутствием частиц никеля в 3,31 раза больше, чем сила без использования концентратора магнитного поля (то есть частиц никеля). Предложенная методика может быть расширена для разработки автоматизированных высокопроизводительных устройств разделения микрофлюидных клеток. Простота изготовления и повышенная эффективность магнитной сепарации показывают большие перспективы для будущих микрофлюидных систем.

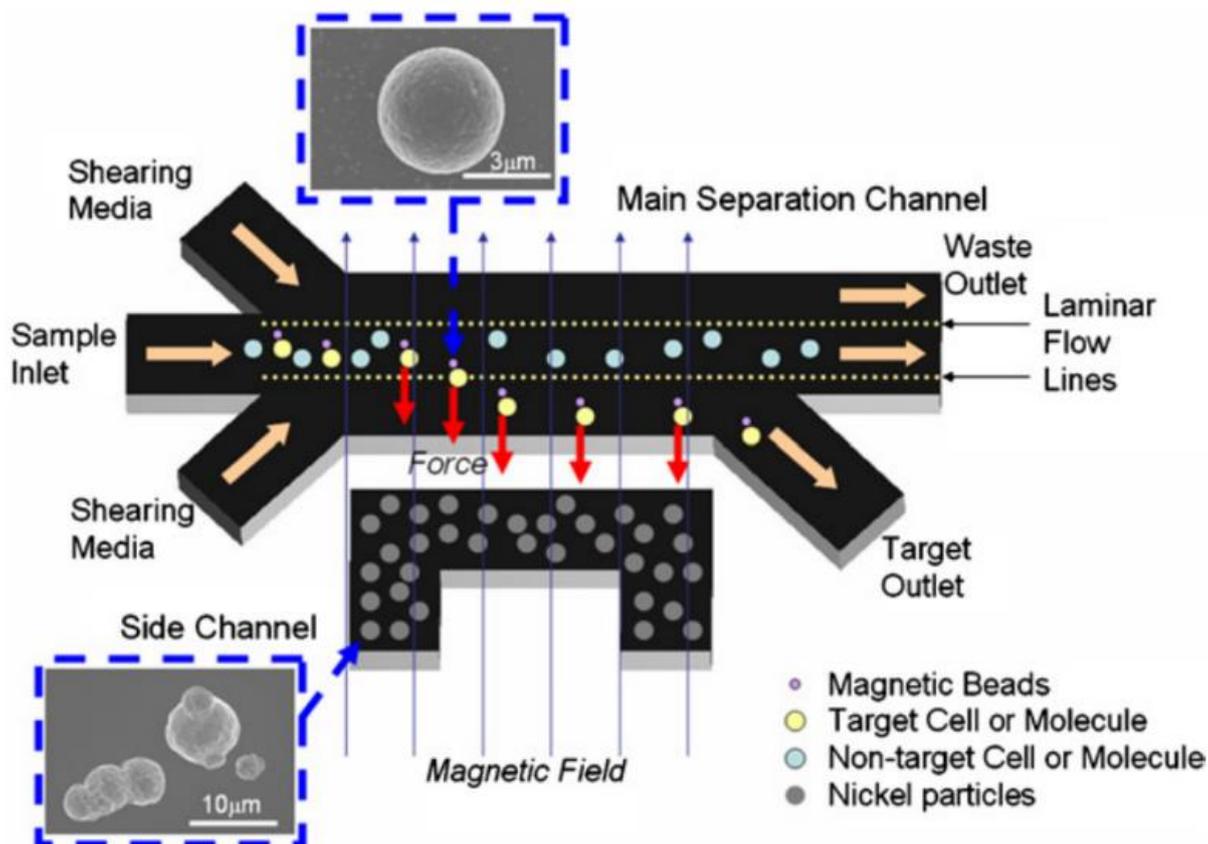


Рисунок 1.4 - Схема, показывающая концепцию разделения ячеек / частиц, прикрепленных к магнитным шарикам, с использованием частиц металла (никеля) в качестве среды для создания большого градиента магнитного поля [35]

Магнитные углеродные нанотрубки (МУНТ) широко изучаются на предмет их потенциального применения [36] в медицине, диагностике, клеточной биологии, аналитической химии и экологических технологиях. Внедрение МУНТ проложило путь к появлению новых подходов в нанобиотехнологии и биомедицине в результате их разнообразных свойств, встроенных либо в углеродные нанотрубки (УНТ), либо в магнитные части. Существует множество методов подготовки для функционализации УНТ с помощью магнитных наночастиц, и эти универсальные стратегии закладывают основу для создания новых и универсальных систем, применимых во многих отраслях промышленности и биологических областях.

Наноленты - это квазиодномерный наноматериал с контролируемой структурой, который имеет четко определенный химический состав, кристаллографическую структуру и поверхности. В статье [37] рассматривается семейство наноленты функциональных оксидов, включая ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO и PbO<sub>2</sub>, а также соответствующие иерархические и сложные наностержни и нанопроволоки, которые были синтезированы методом твердого пара [38]. Наноленты монокристаллические и бездислокационные, а их поверхность атомарно плоская [39]. Оксиды - это полупроводники, которые использовались для изготовления наноразмерных функциональных устройств, имеющих ключевое значение для наносистем и биотехнологий, таких как полевые транзисторы, газовые сенсоры, нанорезонаторы и нанокантилеверы. Рассмотрены также структурно контролируемые наноленты ZnO (рис. 1.5), проявляющие пьезоэлектрические свойства [40]. Из-за положительных и отрицательных ионных зарядов на поверхностях с цинковыми и кислородными концевыми группами, соответственно, по толщине нанополосы индуцируется

спонтанная поляризация. В результате спиральные наноструктуры и нанокольца образуются путем сворачивания монокристаллических нанолент; это явление является следствием минимизации полной энергии, вносимой спонтанной поляризацией и упругостью. Наноленты из ZnO с преобладанием полярной поверхности, вероятно, будут идеальной системой для понимания пьезоэлектричества и индуцированной поляризацией сегнетоэлектричества в наномасштабе, и они могут найти применение в качестве одномерных наноразмерных датчиков, преобразователей и резонаторов.

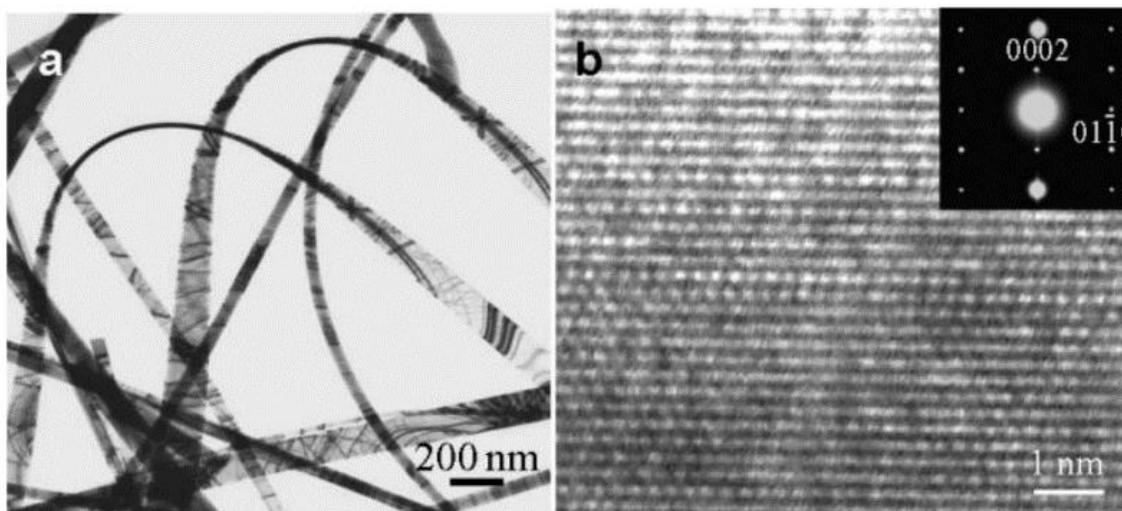


Рисунок 1.5 - Изображение синтезированных нанолент ZnO, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). (б) ПЭМ-изображение высокого разрешения, записанное с падающим электроном перпендикулярно верхней поверхности наноленты [37]

Специфичные для исследования методы обнаружения полинуклеотидов имеют решающее значение для диагностики генетических и патогенных заболеваний. Радиоактивные метки при обнаружении полинуклеотидов обладают высокой чувствительностью и обычно используются для отслеживания гибридизации. Авторы работы [41] разработали высокоселективную колориметрическую технологию выявления полинуклеотидов. Модифицированные наночастицы золота используются в качестве реперных групп. В результате гибридизации происходит образование

полимерной сети и связывание олегонукиотидов. Сигнал для гибридизации определяется свойствами золотых наночастиц, которые в свою очередь зависят от взаимного расположения в полимерной матрице. Золотые частицы диаметром 13 нм были выбраны потому, что они могут быть легко получены в большом количестве одинаковым размером и демонстрируют резкую полосу плазмонного поглощения (максимальное поглощение на длине волны 520 нм) [42]. С помощью этих методов можно быстро идентифицировать полинуклеотиды-мишени без инструментов.

Как известно, наноразмерные структуры проявляют свойства, сильно отличающиеся от свойств объемных материалов или небольших молекул, что делает их применимыми в областях медицинской визуализации и терапии. Еще одна очень полезная функция - усиление электромагнитного поля за счет острых краев наноструктур, таких как звезды или наностержни, которые можно использовать для построения изображений спектроскопии комбинационного рассеяния света с улучшенной поверхностью [30]. Оптическое рассеяние AuNP можно использовать для их обнаружения с помощью различных методов микроскопии [43]. AuNP сильно поглощают рентгеновские лучи и, таким образом, могут использоваться в качестве контрастных агентов для рентгеновских методов визуализации [44]. Более того, AuNP могут преобразовывать поглощенный свет в тепло, что приводит к локальному повышению температуры [45], что может использоваться для обеспечения контраста для фотоакустической визуализации [46] или для фототермической терапии [47].

Авторы в работе [48] продемонстрировали метод оптоакустической визуализации с использованием молекулярно-направленных плазмонных наночастиц золота для обнаружения раковых клеток. Оптоакустическая визуализация - это метод, основанный на освещении ткани импульсным лазерным светом наносекундной длительности и последующем излучении акустических волн из ткани в условиях ограничения теплового напряжения [49]. Наночастицы золота могут использоваться в качестве контрастных агентов

при оптоакустической визуализации из-за их сильных оптических свойств. Спектры экстинкции наночастиц золота можно модифицировать, изменяя их форму и размер. Наночастицы золота можно настроить так, чтобы они резонировали в ближней инфракрасной области, поскольку на этих длинах волн свет имеет большую глубину проникновения в ткань.

Эпителиальные раковые клетки имеют тенденцию к сверхэкспрессии рецептора эпителиального фактора роста, что приводит к скоплению наночастиц, нацеленных на конкретную цель, на поверхности клетки. Эта кластеризация приводит к плазмонному резонансному взаимодействию между наночастицами и красному смещению плазмонной резонансной частоты сборки золотых наночастиц.

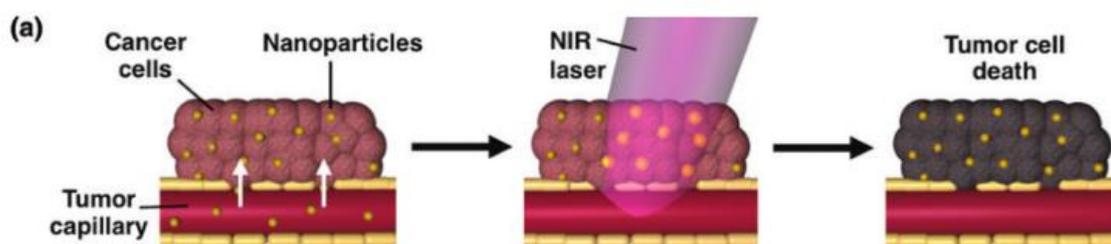
Оптоакустическая визуализация выполнялась с использованием импульсного лазерного излучения 532 нм и 680 нм на трехмерных тканевых фантомах, полученных с использованием линии клеток кератиноцитов человека. Результаты исследования демонстрируют, что комбинация биоконъюгатов золота против EGFR и оптоакустической визуализации может обеспечить высокочувствительное и селективное обнаружение эпителиальных раковых клеток человека.

Авторы работы [50] обнаружили, что золотые наностержни, введенные подкожно и облученные лазером 980 нм, вызвали повреждение ткани крысы, тем самым демонстрируя что золотые наностержни могут использоваться для уничтожения раковых клеток в опухолевой ткани.

Фототермическая терапия (ФТТ), при которой наночастицы, введенные в опухоли, генерируют тепло в ответ на экзогенно применяемый лазерный свет, хорошо известна как независимая стратегия высокоселективного лечения рака. Наночастицы на основе золота являются основными медиаторами ФТТ, поскольку они предлагают: (1) биосовместимость, (2) малые диаметры, которые позволяют проникать в опухоль при системной доставке, (3) простую химию биоконъюгирования золота и тиола для присоединения желаемых молекул (4) эффективное преобразование света в тепло и (5) способность настраиваться на

поглощение ближнего инфракрасного света, который проникает в ткани глубже, чем другие длины волн света. Помимо того, что она действует как отдельная терапия, ФТТ, опосредованная наночастицами золота, недавно была оценена в сочетании с другими методами лечения, такими как химиотерапия, регуляция генов и иммунотерапия, для усиления противоопухолевого эффекта. При независимой доставке терапевтический успех молекулярных агентов затруднен из-за преждевременной деградации, недостаточной доставки опухоли и токсичности вне мишени. ФТТ может преодолеть эти ограничения за счет усиления доставки этих агентов к опухоли или клеткам или путем повышения чувствительности раковых клеток к этим дополнительным методам лечения (рис. 1.6). Появляется много интересных возможностей для мультимодального лечения рака, которые в конечном итоге приведут к улучшению результатов лечения пациентов [51].

Возможность манипулировать импульсами света в субмикрометровых объемах жизненно важна для реализации высокоинтегрированных световых устройств, таких как оптические компьютеры. Одним из альтернативных путей к интегрированной фотонике является сборка фотонных схем из набора элементов нанопроволоки, которые берут на себя различные функции, такие как создание, маршрутизация и обнаружение света. Химически синтезированные нанопроволоки обладают несколькими особенностями, которые делают их хорошими фотонными строительными блоками, включая присущую им одномерность, разнообразие оптических и электрических свойств, хороший контроль размеров, низкую шероховатость поверхности и, в принципе, способность работать выше и ниже дифракции. предел. Важным шагом на пути к фотонике на основе нанопроволоки является разработка волновода на основе нанопроволоки, который может связывать эти различные элементы и обеспечивать гибкость схем соединения, которая необходима для выполнения сложных задач [52].



(b)

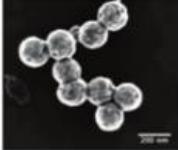
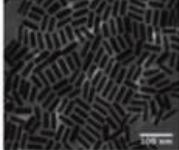
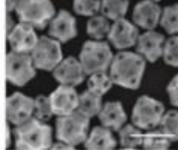
	Nanoshells	Nanorods	Nanocages	Nanostars
<b>Schematic</b>				
<b>SEM</b>				
<b>Size for PTT</b>	~150 nm diameter	~10 nm x 40 nm	~40-60 nm length	~45-120 nm
<b>Stage of development</b>	Clinical trials: lung, head & neck, and prostate cancer	Preclinical	Preclinical	Preclinical
<b>Unique features</b>	Core:shell structure	Two resonance peaks	Drug loading capabilities	Large surface area for bioconjugation

Рисунок 1.6 - В фототермической терапии наночастицы, доставляемые системно, накапливаются в солидных опухолях за счет повышенной проницаемости и удерживающего эффекта, который использует протекающую сосудистую сеть опухоли. Попад внутрь опухоли, применяется ближний инфракрасный свет, чтобы наночастицы генерировали тепло для уничтожения окружающей опухолевой ткани. (b)

Четыре из наиболее часто используемых AuNP для фототермической терапии включают наноболочки из кремниевого ядра / золотой оболочки, золотые наностержни, полые золотые наноклетки и нанозвезды [51]

В работе [53] демонстрируют селективную по морфологии реакцию микрокристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  из усеченных октаэдров в усеченный куб на массивах

нанотрубках TiO<sub>2</sub>. Результаты для микрокристалла Cu<sub>2</sub>O с контролируемой гранью на массиве нанотрубок TiO<sub>2</sub> дают интересное представление с научной точки зрения о росте кристаллов от наночастиц до микрокристаллов от грани (111) к грани (100).

Одно из выдающихся свойств наночастиц золота - их высокая видимость; 40-нм наночастицы демонстрируют коэффициент экстинкции  $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Такой высокий коэффициент экстинкции приводит к повышенной чувствительности обнаружения. Еще одна особенность наночастиц золота - изменение цвета из-за агрегации. Изменение цвета, вызванное агрегацией, можно эффективно использовать для распознавания взаимодействия между наночастицей, модифицированной рецептором, и аналитом путем удаления заряда частицы или образования взаимосвязанной структуры AuNP – аналит – AuNP; эти взаимодействия производят измеримое изменение цвета из-за плазмонной связи на больших расстояниях [54]. Оптический биосенсор, основанный на агрегации AuNP, вызванной биореакцией, такой как гибридизация ДНК, ферментативная реакция и связывание пептидов (рис. 1.7). Колориметрические сенсоры помогли сделать важный шаг на пути к зондированию в реальном времени, поскольку сигнал обнаруживается невооруженным глазом без использования сложных инструментов. Иммунохроматография на основе бокового потока в сочетании с AuNP обеспечивает быстрое, простое и недорогое обнаружение. Такая система обнаружения обычно состоит из прокладки для образца, прокладки для конъюгации, тестовой линии, контрольной линии и впитывающей прокладки, которые позволяют определять белки, ДНК, ионы тяжелых металлов и токсины.

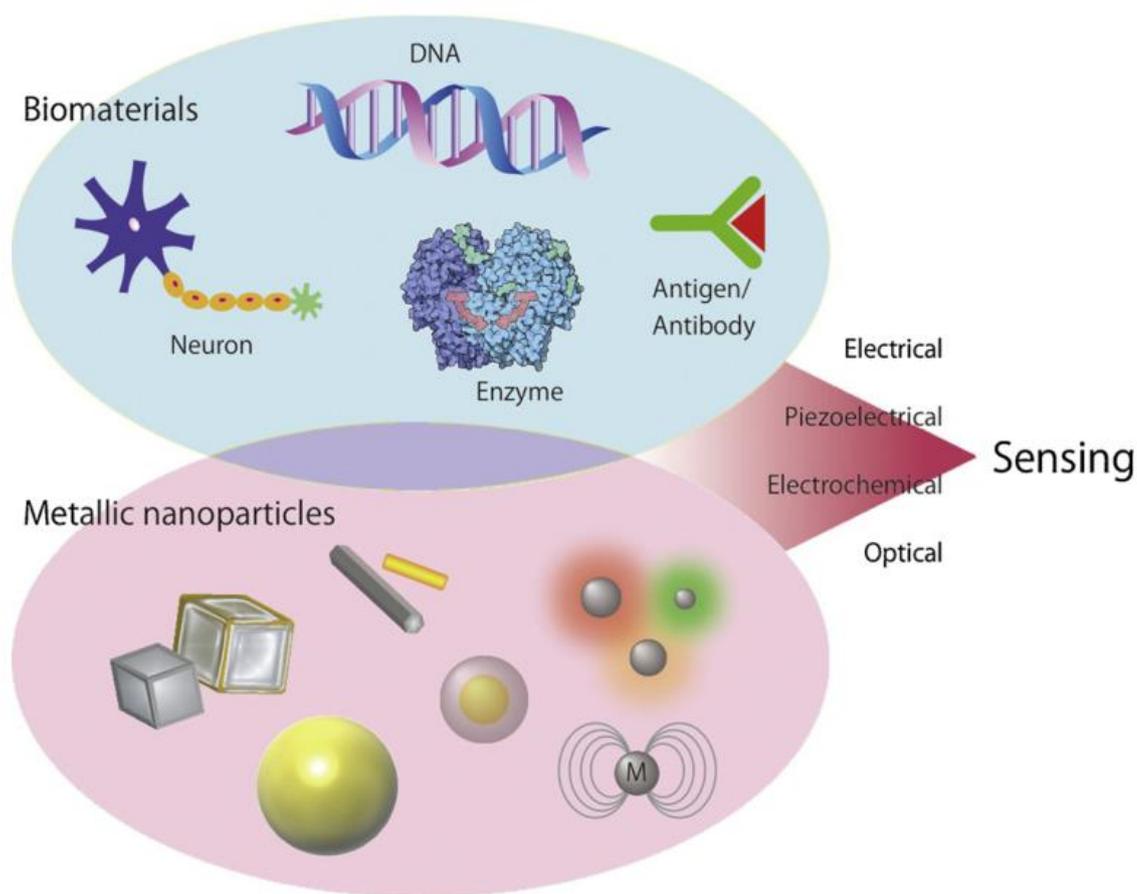


Рисунок 1.7 - Схематическое изображение интегрированного биосенсора, созданного путем объединения биоматериалов с металлическими наночастицами [54]

Чистый SnO<sub>2</sub> и Y-легированные SnO<sub>2</sub> наноленты были получены группой ученых [55] путем термического испарения при 1350 °C в присутствии газа - носителя Ar. Свойства зондирующих устройств были изучены в ацетоне, этаноле и этандиоле. Чувствительность кристаллов SnO<sub>2</sub>, легированных Y содержит от 11,4 до 100 частей на миллион ацетона при 210 °C, что является самым высоким показателем. Ионы Y<sup>3+</sup> улучшают чувствительность датчика SnO<sub>2</sub> и влияют на оптические свойства нанолент SnO<sub>2</sub>, легированных Y.

В работе [56] рассказывается, что группа авторов синтезировала микроматериалы SnO<sub>2</sub> гидротермальным методом при температуре 200 °C в течение 24 ч без использования катализаторов и ПАВ. Были получены различные микроструктуры SnO<sub>2</sub> имеющие тетрагональную структуру рутила.

Среди этих различных морфологий микрокристаллы SnO<sub>2</sub> продемонстрировал наилучшие характеристики полевой эмиссии с низким полем включения 1,05 В/мкм и высоким коэффициентом усиления поля 3880, что свидетельствуют о том, что микротравы SnO<sub>2</sub> являются потенциальным материалом для изготовления эффективных эмиттеров. устройств отображения и вакуумной электроники.

## 1.2 Методы получения частиц малой формы

Методы производства нанообъектов по существу делятся на три категории: физические методы, химический синтез и механические процессы, например, измельчение. В последнее десятилетие было разработано множество успешных методов синтеза для создания металлических наноструктур различных форм, таких как сфера [57], сфероид [58], куб [59], октаэдр [60], тетраэдр [61], бипирамида [62], пластина [63], с полостью [64] и стержени [65]. Эти наноструктуры обычно синтезируются с использованием химического метода и имеют множество применений, таких как электроника, магнитная промышленность, защита окружающей среды, фармацевтика, косметика, энергетика, оптоэлектроника, каталитические процессы и материалы, из-за их выдающихся свойств, которые не проявляются их аналоги в объемном состоянии [66].

В обзорной статье [67] освещаются работы лабораторий авторов по синтез металлических наночастиц несферической формы, в частности в форме наностержней. Синтез представляет собой процедуру роста, опосредованную семенами, при которой соли металлов первоначально восстанавливаются сильным восстановителем в воде с образованием зародышевых частиц размером  $\sim 4$  нм. Последующее восстановление большего количества соли металла с помощью слабого восстановителя в присутствии структурно-направляющих добавок приводит к контролируемому формированию наностержней с заданным соотношением сторон [68]. Также могут образовываться другие формы наночастиц (звезды, блоки, кубы и прочее). Вариации условий реакции и кристаллографический анализ золотых наностержней позволили понять механизм роста этих материалов (рис. 1.8).

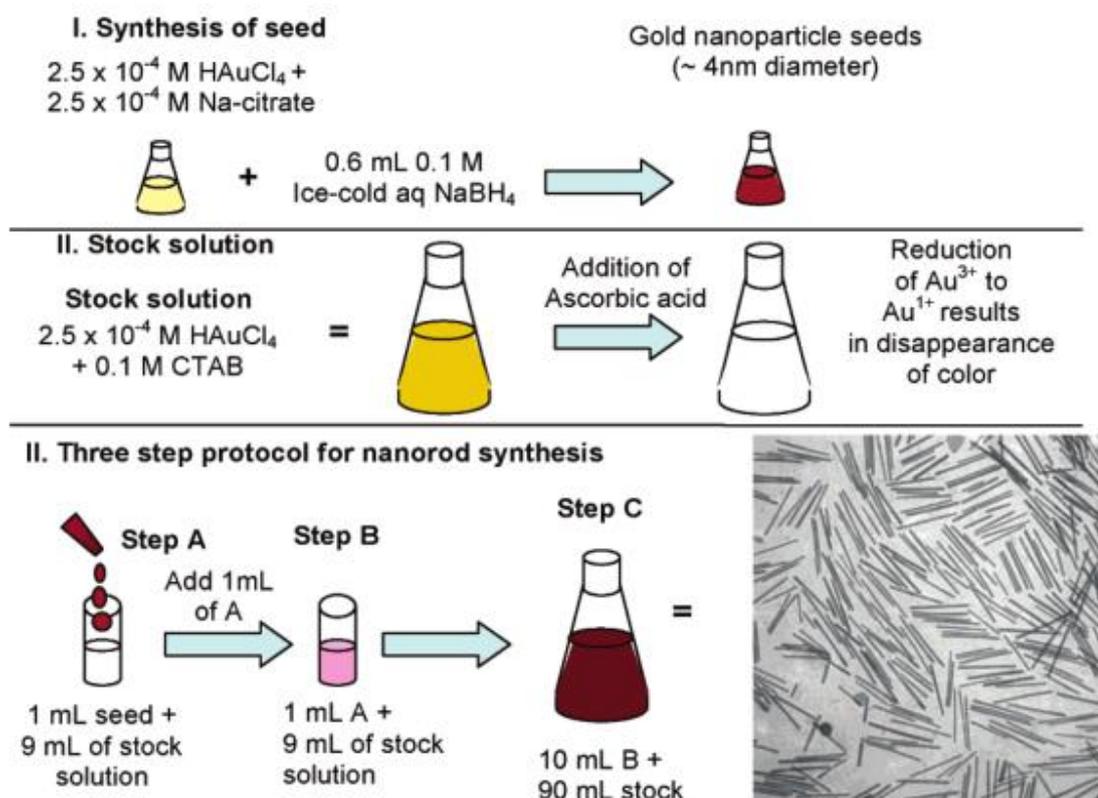


Рисунок 1.8 - Подход к созданию наностержней из золота и серебра с контролируемым соотношением сторон. Показанные здесь особые условия приводят к получению золотых наностержней с высоким соотношением сторон. (внизу справа) электронная микрофотография золотых наностержней, средняя длина которых составляет 500 нм [67]

В статье [69] синтезировали наночастицы платины путем восстановления частиц в растворе при комнатной температуре. Готовили раствор  $1 \times 10^{-4}$  М K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> в 250 мл воды, к которому добавляли 0,2 мл 0,1 М полиакрилат натрия. Затем барботировали газ Ar через этот раствор в течение 20 мин. Затем восстановили ионы Pt, барботируя газ H<sub>2</sub> с высокой скоростью потока через раствор в течение 5 минут. Затем реакционный сосуд герметично закрывали и раствор оставляли на ночь. Через 12 часов раствор стал слегка золотистым, и спектр поглощения показал образование коллоидной Pt. Формы и размеры наночастиц платины контролировались изменением отношения концентрации материала покрывающего полимер, к концентрации катионов платины.

Наблюдались тетраэдрические, кубические, неправильные призматические, икосаэдрические и кубооктаэдрические формы частиц.

Монодисперсные образцы серебряных нанокубов [70] можно синтезировать путем восстановления нитрата серебра этиленгликолем в присутствии поливинилпирролидона (ПВП). Такие кубики-монокристаллы имеют слегка усеченную форму, ограниченную гранями  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$  (рис. 1.9).

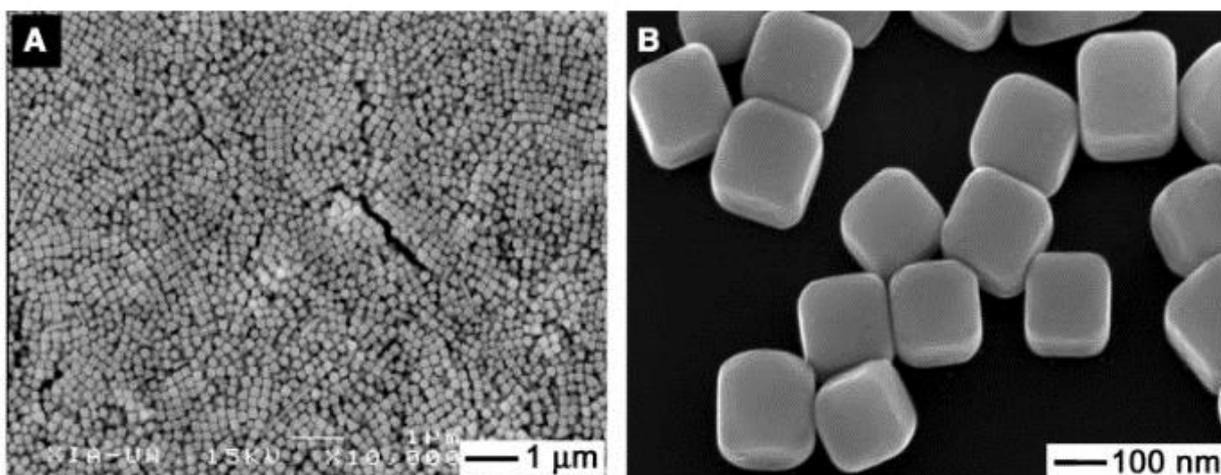


Рисунок 1.9 - СЭМ-изображения с малым и большим увеличением усеченных серебряных нанокубов, синтезированных с помощью полиольного процесса [70]

Группа ученых [71] синтезируют из нитрата серебра в горячем этиленгликоле мелкие частицы серебра однородного размера и формы. Квазисферические и монодисперсные частицы серебра образуются только тогда, когда предотвращается спекание частиц во время стадии роста. Для этого в систему был добавлен защитный агент - поливинилпирролидон (ПВП). Размер частиц увеличивается с увеличением температуры и массового отношения ПВП/нитрат серебра. Гетерогенное зародышеобразование металлического серебра с критической концентрацией *in-situ*. Синтезированные ядра платины образуют моноразмерные частицы, имеющие стержнеобразную форму. Это резкое изменение формы частиц указывает на то, что в этих условиях ПВП также действует как модификатор габитуса кристаллов.

Толщина стержневидных частиц изменяется при использовании различных весовых соотношений ПВП/нитрата серебра (рис. 1.10).

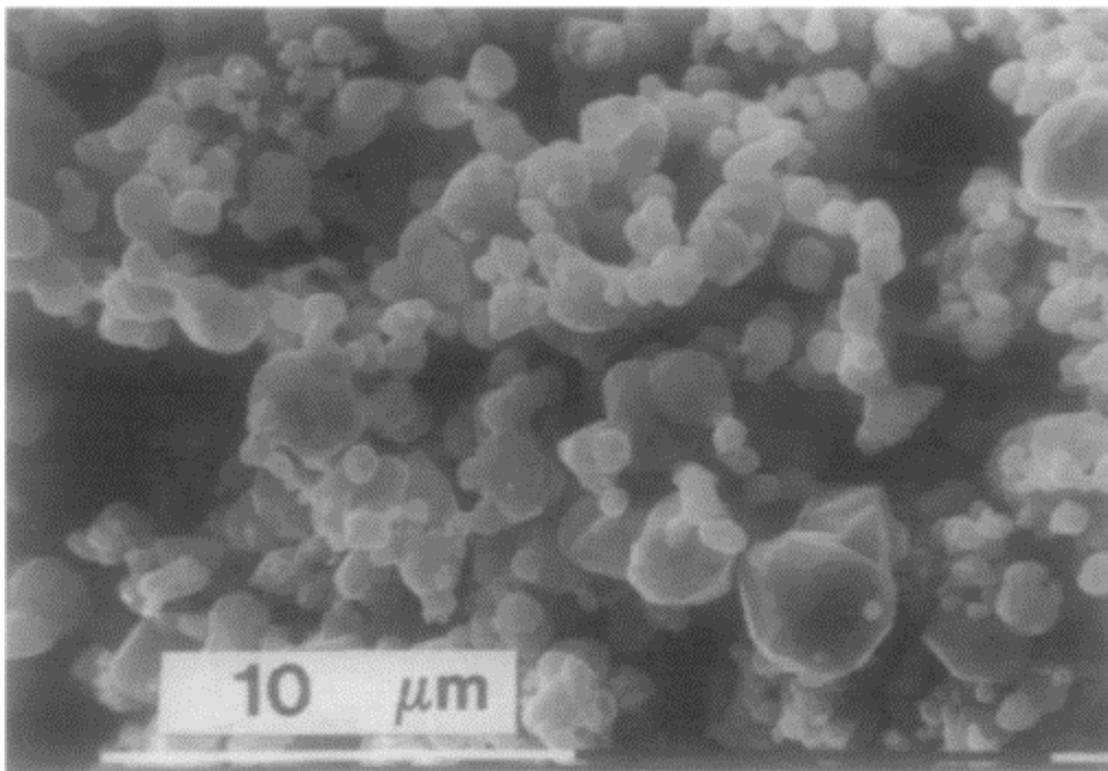


Рисунок 1.10 - Микрофотография спеченных частиц серебра, полученных восстановлением нитрата серебра в этиленгликоле при 160 ° С [71]

В работе [72] для синтеза фотокатализатора SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> был использован одностадийный гидротермальный метод, основанный на реакциях пентагидрата хлорида олова (IV) и различных дозировок тиацетамида в воде при 190 ° С в течение 6 часов. Фотокаталитические свойства SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> были протестированы восстановлением водного Cr (VI) при облучении видимым светом ( $\lambda > 420$  нм).

Группа авторов в течение нескольких лет интересовались синтезом магнитных наночастиц (Ni 4, Co 5, Co x Pt 1-x 6), используя инструменты металлоорганической химии [73]. Вместо хорошо известных карбонильных металлов в качестве источника атомов металлов используются олефиновые комплексы. Гидрирование олефиновых лигандов в соответствующие координационно инертные алканы приводило к образованию наночастиц с

незагрязненной поверхностью, которые проявляют магнитные свойства, аналогичные свойствам кластеров, полученных в сверхвысоком вакууме. В присутствии стабилизирующего полимера получаются только сферические наночастицы. Однако в случае индия форма может быть изменена от сферических наночастиц до нанопроволок в зависимости от лиганда, присутствующего в реагирующей среде (соответственно триоктилфосфиноксид, ТОРО или гексадециламин, НДА). Использование смеси олеиновой кислоты и ТОРО может производить магнитные наностержни кобальта на ранней стадии термического разложения. Однако стержни нестабильны в реакционной среде и со временем превращаются в сферы. Сообщалось также о частицах игольчатого железа. Когда их рост происходит в присутствии трубчатых ансамблей лецитина, избирательность формы со временем снижается. Однако контролируется коалесценция сферических наночастиц железа, защищенных ТОРО, в наностержни. Для этого процесса требуется сложная смесь триоктилфосфина и дидодецилдиметиламмонийбромида в пиридине.

Селективная координация лиганда на грани первых сформированных наночастиц считается ключом к анизотропному росту наночастиц. Этот подход кажется очень многообещающим; однако лиганды могут сильно изменять магнитные свойства наночастиц.

Таким образом были синтезированы наночастицы никеля настраиваемой формы в THF в присутствии гексадециламина или триоктилфосфиноксида. Образованию наностержней способствует высокое содержание амина в реакционной среде. В отличие от того, что наблюдается для частиц никеля, защищенных ТОРО, намагниченность насыщения наночастиц с блокировкой НДА сравнима с намагниченностью массивного никеля, что демонстрирует, что координация аминного лиганда не изменяет магнитные свойства никеля.

В статье [74] впервые сообщается о биосинтезе наночастиц SnO<sub>2</sub> с использованием нетоксичной водной смеси *C. Odorata*. Биосинтез наночастиц SnO<sub>2</sub> проводили при комнатной температуре, а затем подвергали процессу

прокаливания при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение четырех различных периодов прокаливания. Результаты рентгеновской дифракции показывают, что средний размер кристаллитов составляет  $8,8\text{ нм}$  с тетрагональной структурой. Морфология синтезированных наночастиц с равномерным распределением агломерированной сферической формы. Изменение времени прокаливания определенно влияет на ширину запрещенной зоны от  $3,15$  до  $3,47\text{ эВ}$ . Эти биосинтезированные наночастицы  $\text{SnO}_2$  найдут ценное применение в катализе и оптоэлектронных устройствах.

Авторы работы [75] получают золотые наностержни методом посевого роста в присутствии водной матрицы мицелл. Золотые частицы диаметром  $3,5\text{ нм}$ , покрытые цитратом, полученные восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  борогидридом, используются в качестве затравки. В конической колбе готовили  $20\text{ мл}$  водного раствора, содержащего  $2,5 \times 10^{-4}\text{ М}$   $\text{HAuCl}_4$  и  $2,5 \times 10^{-4}\text{ М}$  тринатрийцитрата. Затем к раствору сразу при перемешивании добавляли  $0,6\text{ мл}$  ледяного  $0,1\text{ М}$  раствора  $\text{NaBH}_4$ . Раствор стал розовым сразу после добавления  $\text{NaBH}_4$ , что указывает на образование частиц. Соотношение сторон наностержней регулируется изменением соотношения затравки и соли металла. Длинные стержни отделяют от сферических частиц центрифугированием.

В статье [76] ученые описывают метод восстановления для синтеза длинных прямых непрерывных серебряных нанопроволок с использованием нанокристаллического  $\text{AgBr}$  и проявителя, содержащего компонент  $\text{AgNO}_3$  в качестве прекурсоров. Производимые здесь нанопроволоки в основном длинные и прямые. В ходе реакции некоторые нанокристаллы бромида серебра были восстановлены до серебряных нанопроволок, а некоторые из них превратились в наночастицы серебра. Поскольку желатин используется в этом исследовании в качестве шаблона для химической реакции, стоит упомянуть, что аналогичные исследования были проведены другими группами. Наночастицы бромида серебра имеют кубическую форму и хорошо диспергированы.

Группа ученых продемонстрировали в работе [77] новый метод построения структур наночастицами размером менее 30 нанометров. Данный метод заключается в пошаговом нанесении органических молекул и ионов металла. Такой подход применим для формирования тонких параллельных проводов контролируемой толщины.

Наночастицы оксида олова, легированного индием (ITO), были получены посредством процесса соосаждения и использованы фотодиода (p-Si / n-ITO) [78]. Исследование дифракции рентгеновских лучей (XRD) выявило смешанную кристаллическую фазу тетрагональной и кубической структур для легированных образцов, что указывает на образование нанокompозита. Полученные результаты говорят о том, что разработанное устройство будет хорошо работать в оптоэлектронных устройствах.

Материалы на основе олова привлекают большое внимание в литий-ионных батареях из-за высокой удельной емкости. В работе [79] композит ультратонких наночастиц ( $\text{SnP}_2\text{O}_7@\text{C}/\text{CN}$ ) из аморфного углерода, покрытого пирофосфатным оловом ( $\text{SnP}_2\text{O}_7@\text{C}$ ) с проволокой  $\text{C}_{18}\text{N}_{12}$  (CN), получают путем сольвотермического прокаливания с фитиновой кислотой в качестве источников фосфора и углерода одновременно. Ультратонкая нанокристаллизация и легирование двойным углеродом увеличивают псевдоемкость  $\text{SnP}_2\text{O}_7@\text{C}/\text{CN}$  и, таким образом, демонстрируют хорошие электрохимические характеристики и высокую эффективность накопления лития / натрия.

Серебряная нанопроволока (AgNW) является привлекательным элементом в гибких оптоэлектронных устройствах из-за его превосходной гибкости и электрических свойств. Однако массовое производство AgNW с высоким аспектным отношением, однородной морфологией и высоким выходом по-прежнему остается большой проблемой. В работе [80] для синтеза AgNW был предложен новый подход к реакционному осаждению во вращающемся реакторе с насадочным слоем в сочетании с процессом восстановления полиола. Нанопроволоки имеют одинаковый размер со средней

длиной 55 мкм и средним диаметром 20 нм. Примечательно, что выход AgNW достигает 95%, при этом коэффициенте пропускания видимого света 90%.

В работе [81] изучалась эволюция формы наностержней (квантовых стержней) CdSe в неводных растворителях с металлоорганическими прекурсорами. Результаты экспериментов выявили три различных этапа в эволюции формы. При высоких концентрациях мономера нанокристаллы растут исключительно вдоль структуры вюрцита, что делает эту ось длинной осью стержней. При промежуточных концентрациях нанокристаллы растут одновременно в трех измерениях. При низких концентрациях мономера аспектное отношение уменьшается в процессе, контролируемом внутривещной диффузией на поверхности нанокристаллов. Эта стадия внутривещного созревания отличается от нормального созревания по Оствальду, которое происходит при более низких концентрациях мономера и происходит за счет миграции мономера от мелких к более крупным. Добавление гексилфосфоновой кислоты или тетрадецилфосфоновой кислоты, сильных лигандов кадмия, важно главным образом потому, что оно обеспечивает высокие концентрации мономера, необходимые для роста квантовых стержней (рис. 1.11). Предложена простая модель для объяснения роста ограниченных нанокристаллов CdSe на основе контроля диффузии.

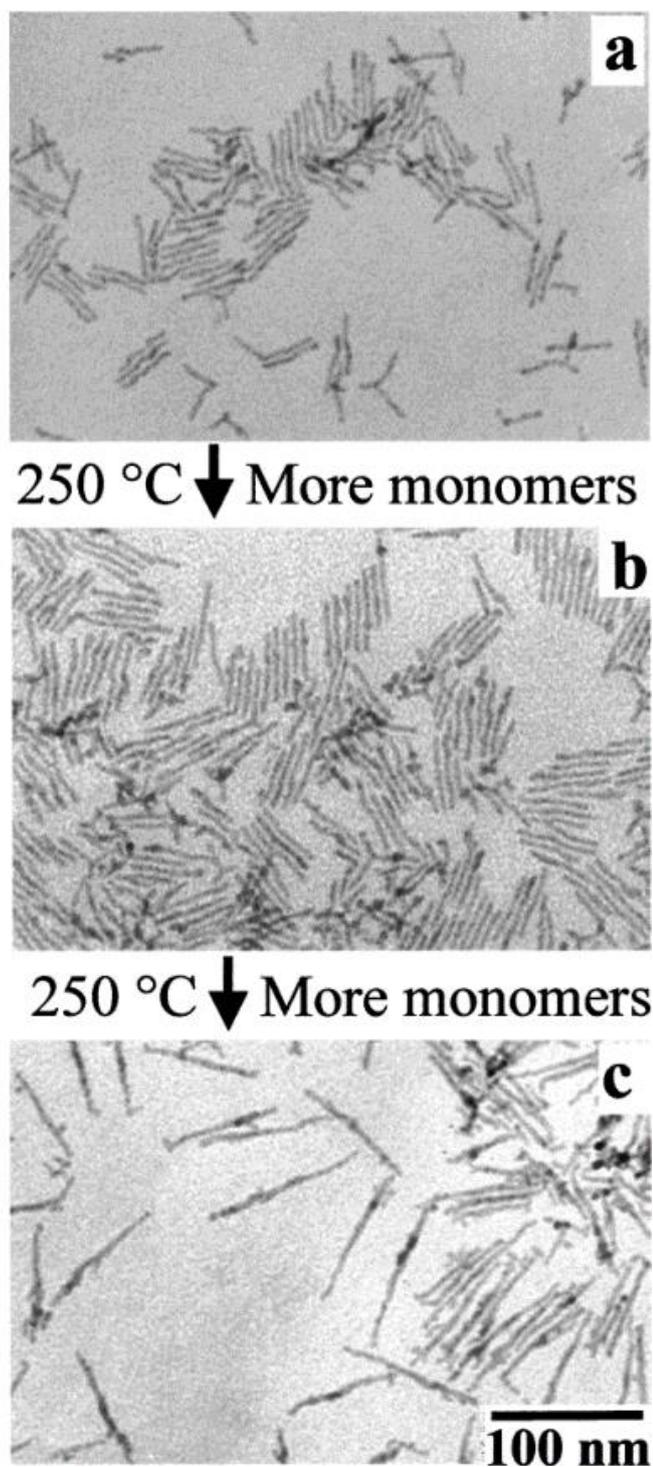


Рисунок 1.11 - Продление стадии одномерного роста за счет поддержания концентрации мономера [81]

В работе [82] представлен метод комбинированного осаждения тонких пленок, электронно-лучевой литографии и ионного фрезерования для изготовления наноструктур золота и серебра. Золотые (или, альтернативно, серебряные) структуры изготавливаются путем сочетания тонкопленочного

напыления, электронно-лучевой литографии и субтрактивного ионного измельчения. Образец предметного стекла помещают в вакуумную систему нанесения покрытия, в которой откачивают давление примерно  $10^{-6}$  мбар. Тонкий адгезионный слой Ti наносится испарением электронным лучом, за ним следует слой золота (или серебра), который термически испаряется из испарительной лодки. Толщина золота выбирается исходя из предполагаемой высоты наноструктур. Добавляется несколько нанометров Cr, который служит как адгезионным слоем для наносимого впоследствии резиста, так и потенциальным жертвенным слоем для окончательного удаления маски травления. Металлический пакет покрывается центрифугированием слоем водородного силсесквиоксана (HSQ). Поскольку HSQ позже будет действовать как маска травления для Au, толщину слоя можно точно настроить по отношению к металлическим слоям после того, как будут установлены соответствующие скорости травления.

HSQ формируется в виде массивов точек диаметром около 50 нм с помощью электронно-лучевой литографии и проявляется в гидроксиде тетраметиламмония (ТМАН). Сшитый HSQ образует прочную маску травления с SiO<sub>2</sub>-подобными свойствами в форме столбов с соотношением сторон от 1: 1 до 3: 1 (рис. 1 (с)). Образец помещается в систему измельчения с ионами Ar, и незащищенный металл и маска HSQ подвергаются сухому травлению при энергии ионов 1 кэВ до полного удаления маски травления. Угол падения ионов варьируется от 0°, т.е. перпендикулярно поверхности образца, до 30°, при этом образец непрерывно вращается. Разные углы падения приводят к разной форме получаемых наноструктур. Путем независимого изменения толщины слоя золота, диаметра маски и угла падения во время травления можно получить множество хорошо контролируемых геометрических форм. Cr имеет более низкую скорость травления (в данном случае около 3 нм / мин) по сравнению с Au (около 28 нм / мин) при идентичных настройках измельчения ионами Ar. После травления маски HSQ и частичного удаления адгезионного слоя Cr под маской HSQ локальные оставшиеся неоднородности в Cr быстро

переносятся и усиливаются в слое Au, что приводит к шероховатым поверхностям Au и различным асимметричным формам. Следовательно, наилучшие результаты достигаются, когда травление останавливается точно на границе между слоями Cr и Au. В процессе оптимизации это достигается последовательным травлением и многократной проверкой структур в сканирующем электронном микроскопе. Потенциальные остатки маски из хрома можно удалить селективным влажным химическим травлением (рис. 1.12).

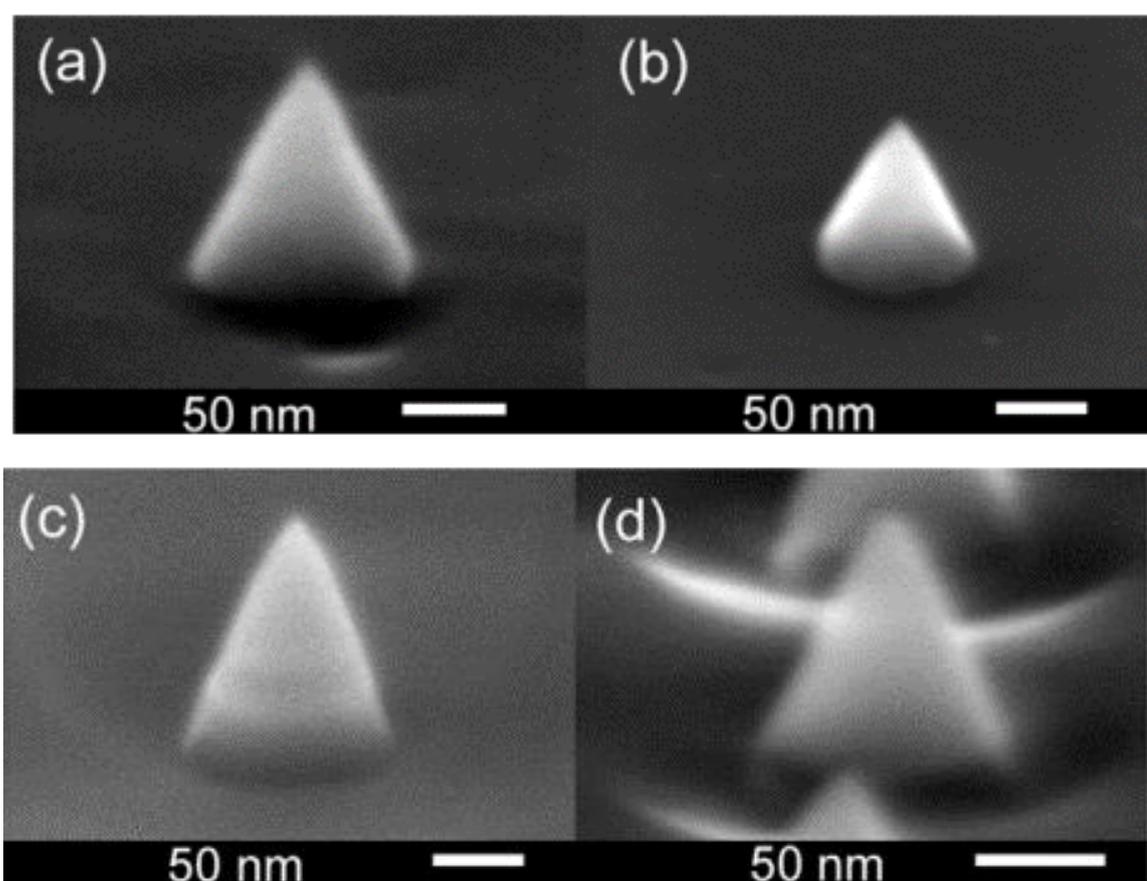


Рисунок 1.12 - Различные комбинации материалов конус/подложка: (a) конус Ag на Si (угол обзора  $70^\circ$ ), (b) конус Au на Si (угол обзора  $60^\circ$ ), (c) двухслойный конус из Au/ITO на стекле (угол обзора  $65^\circ$ ), (d) Au конус на ITO/стеклянной подложке (угол обзора  $65^\circ$ ) [82]

В статье [83] авторы получили металлические молибденовые проволоки диаметром от 15 нанометров до 1,0 микрометра и длиной до 500 микрометров в

два этапа. Проволоки из оксида молибдена были избирательно электроосаждены, а затем восстановлены в газообразном водороде при 500 °С. Полуцилиндрические проволоки, изготовленные с помощью этого метода, были однородными. Проволоки, приготовленные при определенном электроосаждении (партиями от  $10^5$  до  $10^7$ ) были узко распределены по диаметру. Средний диаметр проволоки был прямо пропорционален квадратному корню из времени электролиза [84]. Электропроводность и механическая упругость отдельных встроенных проводов были аналогичны проводимости молибдена в массе.

Наноструктуры SnS были синтезированы путем сольвотермической обработки раствора SnCl<sub>2</sub> и источников серы в этиленгликолевом растворе [85]. В типичном синтезе 0,226 г SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и 0,72 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O растворяли в 30 мл этиленгликоля соответственно. Раствор Na<sub>2</sub>S по каплям добавляли к раствору SnCl<sub>2</sub> и перемешивали на магнитной мешалке с образованием суспензии. Затем суспензию помещали в автоклав объемом 100 мл с тефлоновой прокладкой. Автоклав выдерживали при различной температуре в течение 12 ч, а затем охлаждали воздухом до комнатной температуры. Полученный светло-серый осадок собирали и промывали несколько раз этанолом и дистиллированной водой, а затем сушили в вакууме при 60 °С в течение 10 часов. Таким образом были синтезированы различные наноструктуры сульфида олова, такие как наноленты, нанопрямоугольники, наностержни и нанолисты [86]. Толщина и ширина нанолент SnS составляют менее 30 нм и находятся в диапазоне 50–300 нм соответственно (рис. 1.13).

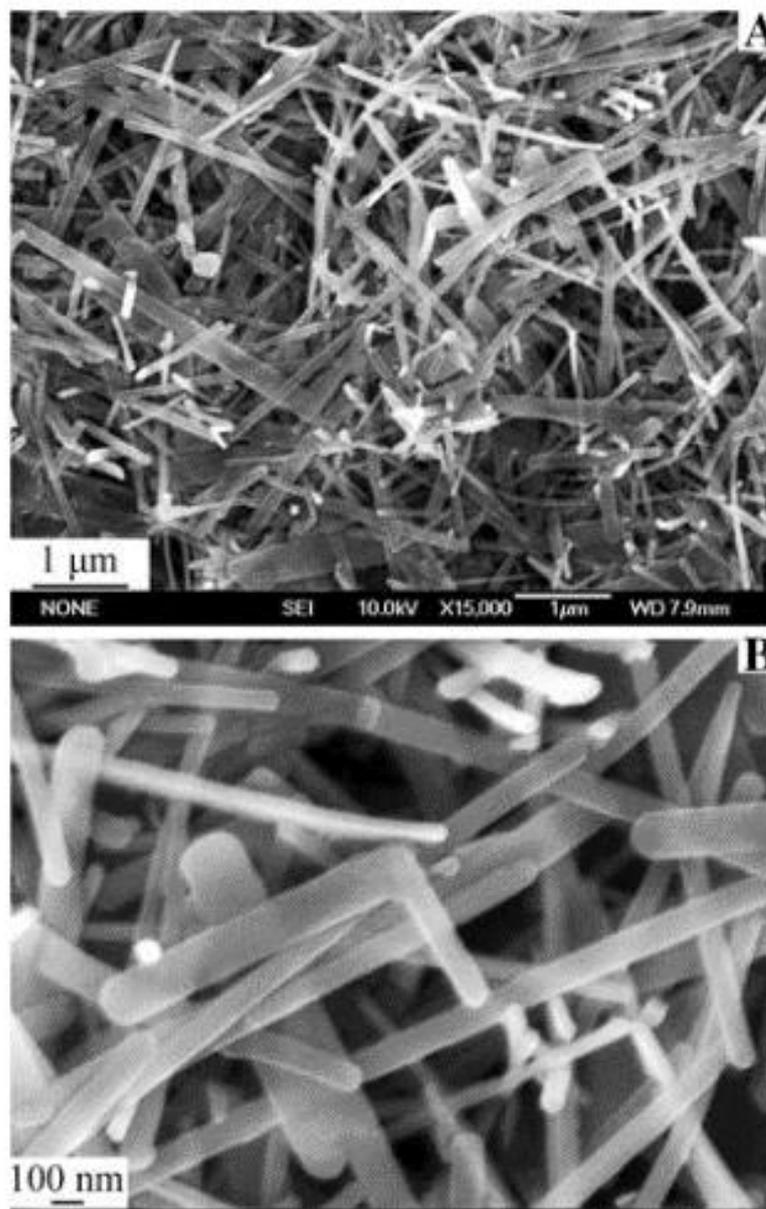


Рисунок 1.13 - СЭМ изображения наноструктур SnS, синтезированных при 180 °С в течение 12 часов с использованием Na<sub>2</sub>S в качестве источника серы [85]

Сверхдлинные ленточные (или лентообразные) успешно синтезированы учеными путем простого испарения желаемых промышленных порошков оксидов металлов при высоких температурах [87]. Синтезированные оксидные наноленты являются чистыми, структурно однородными и монокристаллическими, и большинство из них не имеют дефектов и

дислокаций. Поперечное сечение таких лент составляет от 30 до 300 нанометров (рис. 1.14).

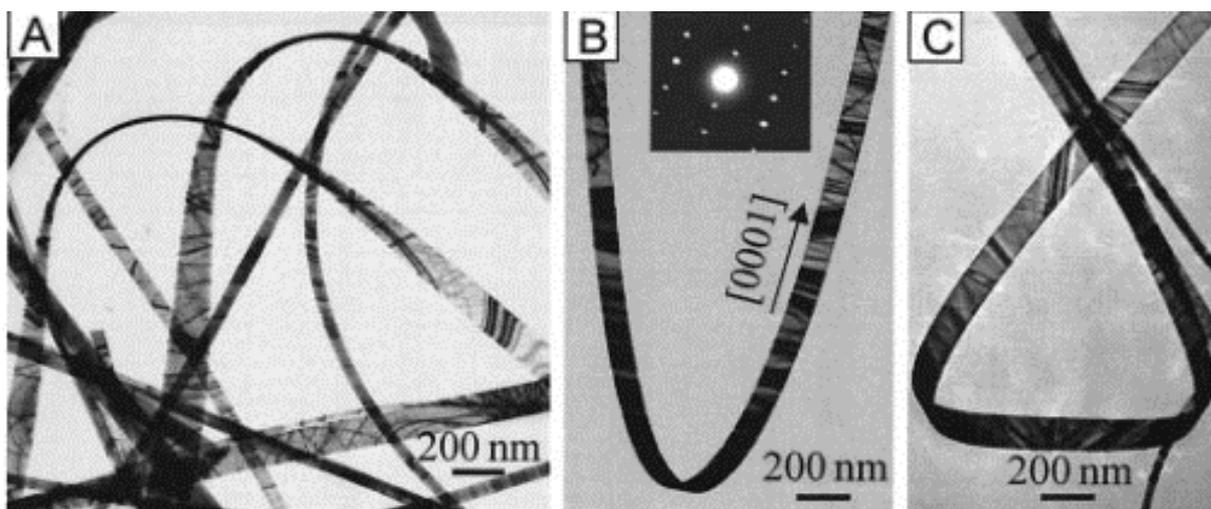


Рисунок 1.14 - ПЭМ-изображения нескольких прямых и скрученных нанолент ZnO, отображающие характеристики формы лент [87]

Магнитных нанокристаллов кобальта были получены [88] за счет высокой температуры, уменьшение фазы раствора кобальт хлорид в присутствии стабилизаторов. Восстановление происходило мгновенно после инъекции, что приводило к одновременному образованию множества небольших металлических кластеров. Продолжение нагревания при 200 °С позволили устойчиво расти из этих кластеров в монокристаллы кобальта нанометрового размера [89]. Пространственная масса алкилфосфина контролировала скорость роста частиц. Короткоцепочечные алкилфосфины позволяли более быстрый рост, способствуя образованию крупных частиц, в то время как более объемные частицы уменьшал рост частиц и способствовал образованию более мелких НК. Отжиг в нанокристаллов при 300 °С количественно преобразует их в более распространенные гексагонально-плотноупакованные кристаллическая форма.

В статье [90] рассматривается метод получения наноматериалов – мембранным синтезом. Этот метод предполагает синтез желаемого материала в порах нанопористой мембраны. Поскольку используемые мембраны содержат

цилиндрические поры одинакового диаметра, получают монодисперсные наноцилиндры из желаемого материала, размеры которых можно тщательно контролировать. Этот «шаблонный» метод использовался для получения полимеров, металлов, полупроводников и других материалов в наноскопическом масштабе.

Авторы работы [91] продемонстрировали способ получения золотых наностержней электрохимическим осаждением в порах темплета анодного оксида алюминия. Слой серебра (200 нм) был напылен с одной стороны анодного оксида алюминия. После контакта с алюминиевой фольгой в тефлоновой ячейке этот материал служил катодом в электрохимической ячейке, в которой Ag/AgCl служил электродом сравнения, а платиновая проволока - противозлектродом. Нанопоры заполняли раствором для гальванического покрытия Ag с постоянным потенциалом, -0,9 В по сравнению с Ag/AgCl, затем наносили раствор для гальванического покрытия Au также при -0,9 В по сравнению с Ag/AgCl.

Длину стержней контролировали путем отслеживания количества кулонов, пройденных в процессе осаждения. Затем стержни освобождали от темплетов в 3 М растворе NaOH. Стержни отсоединяли обработкой ультразвуком без использования поверхностно-активного вещества или стабилизатора [92]. Были изготовлены гомогенные суспензии стержней со средним диаметром 85 нм и различной длиной 96, 186, 321, 465, 495, 578, 641, 735 и 1175 нм (рис. 1.15).

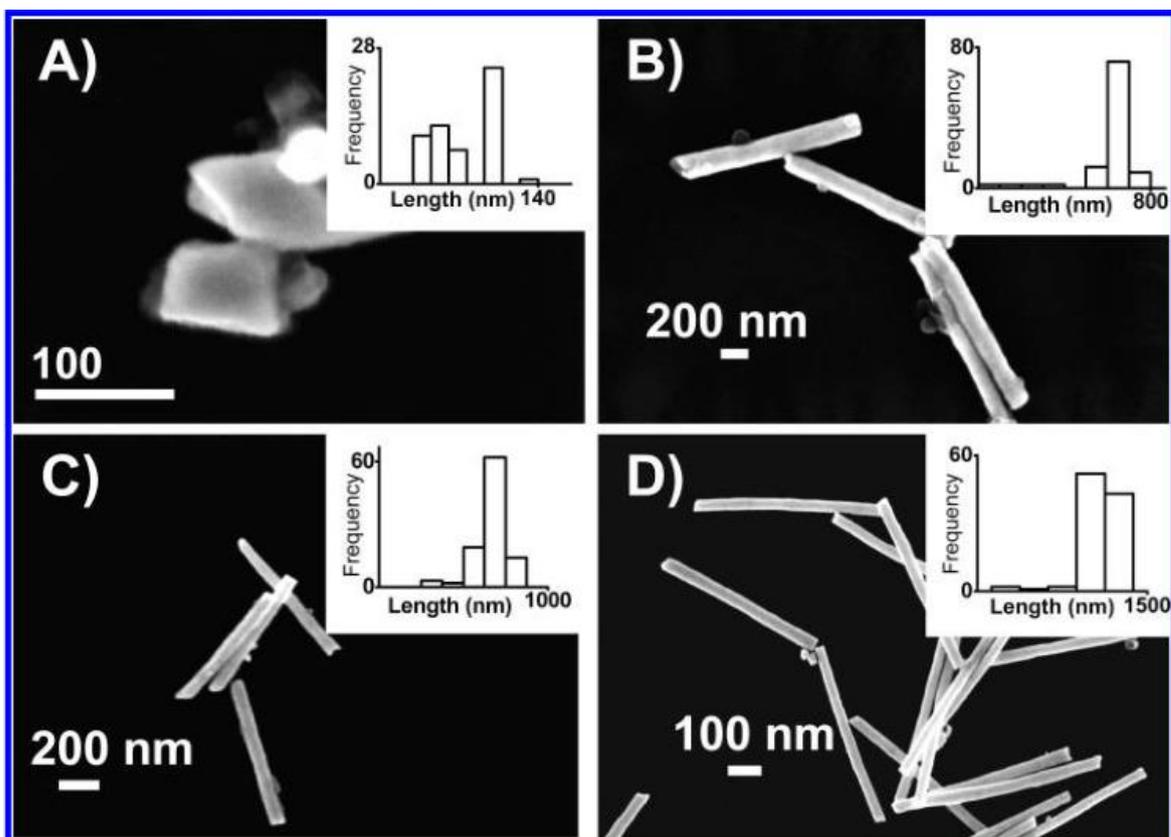


Рисунок 1.15 - СЭМ-изображения стержней (A) 96 нм, (B) 641 нм, (C) 735 нм и (D) 1175 нм. Все эти изображения и соответствующие гистограммы на вставках иллюстрируют однородный характер золотых стержней в растворе [91]

Группа авторов [93] выращивала серебряные нанопроволоки диаметром  $\sim 40$  нм и длиной  $\sim 0,3$  мм были электроосаждением в порах раствора силикогеля, который был обработан в интервале температур от 523 до 823 К и затем пропитан серебряным раствором. Для приготовления раствора силикагеля смешивали 4 мл тетраэтилортосиликата 40 мл этилового спирта и 2 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивали в течение 6 часов, а затем оставляли для образования геля в течение 3 дней в чашке Этри. Загущенные образцы подвергали термообработке при температурах от 523 до 823 К в течение 6 ч. Это было сделано для изменения диаметра пор внутри геля [94]. Затем термообработанные образцы погружали в раствор, содержащий 1 г нитрата серебра в 20 мл дистиллированной воды, на 16 часов. Образцы

вынимали из раствора и промывали поверхности дистиллированной водой. Этот шаг привел к заполнению пор  $\text{AgNO}_3$ . К образцу прикладывали постоянное напряжение 8 В в течение получаса. Ток через образец увеличился с нескольких микроампер до нескольких миллиампер, что указывало на образование металлических нанопроволок от одного электрода к другому.

Таким образом, из приведенных данных видно, что известны различные способы получения частиц малой формы.

Данные примеры этого обзора доказывают, что частицы малых форм активно исследуется для применения в различных областях жизни. Актуальным, на сегодняшний день, остается производство частиц малых размеров с заданной формой.

Из представленного обзора можно сделать вывод, что морфология поверхности, размер и форма частиц является основополагающим фактором в области их возможного применения. Нами, для получения частиц малых форм был выбран метод электроосаждения ввиду простоты, доступности и эффективности; варьируя параметры электролиза можно добиться многообразия различных форм и размеров электролитического осадка [95].

Таким образом, целью данной научно-квалификационной работы является: исследовать влияние технологических параметров электроосаждения на структуру микрокристаллов электролитического осадка.

Для достижения поставленной цели, были сформированы следующие задачи:

1. проведение литературного обзора на тему исследования;
2. на основании проведенного литературного обзора выбрать 2 металла для исследования влияния технологических параметров на структуру получаемых объектов электролитического происхождения;
3. верифицировать воспроизводимость методики электроосаждения полученных микрокристаллов разного габитуса;
4. исследовать структуру полученных электроосажденных объектов с

точки зрения уникальности морфологии, которая будет определять перспективы возможного прикладного применения.

## Глава 2 Метод получения и исследования микрочастиц

### 2.1 Метод получения частиц электроосаждением

Электроосаждение - выделение фазы на поверхности электрода в результате протекания электрохимической реакции.

*Электроды* - электронно-проводящие фазы, контактирующие с электролитом. Положительно заряженный электрод – анод, на нем протекает процесс окисления. Отрицательно заряженный электрод – катод, на нем протекает реакция восстановления. Типичная электролитическая схема представлена на рисунке 2.1. В качестве катода выступает подложка, на которую осаждается материал. Поверхность подложки должна быть чистой от оксидов, жиров, окалин, а также от поверхностных дефектов, то есть быть полированной.

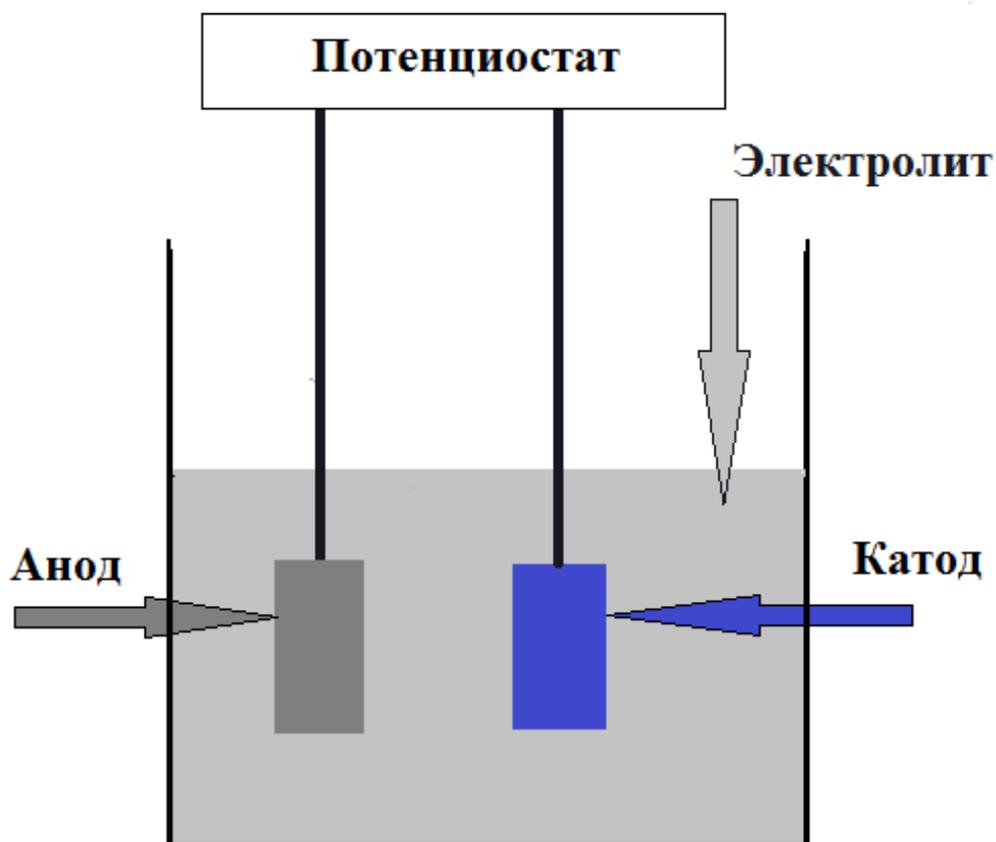


Рисунок 2.1 – Схема электролитической установки [33]

Одним наиболее распространенным методом очистки поверхности как катода, так и анода является обезжиривание в органическом растворителе. Таким способом поверхность электрода очищается от минеральных и органических загрязнителей [94].

Другим, не менее распространенным способом очищения поверхности, является обработка в ультразвуке. Такой способ очистки имеет преимущества в виде непродолжительности процесса и высокой эффективности самой очистки.

Эффективность обезжиривания при воздействии ультразвуковых колебаний определяется удельной акустической мощностью, частотой колебаний, составом раствора. Оптимальные параметры обезжиривания с помощью ультразвука, частота 16—25 кГц, интенсивность ультразвуковых колебаний 1—3 Вт/см<sup>2</sup> [95].

Электролиты - растворы, обладающие ионной проводимостью. В качестве электролитов служат водные растворы кислот, солей и щелочей, в редком случае органические соединения. Главной особенностью электролита является высокая электрическая проводимость. При подведении постоянного электрического тока посредством электродов к раствору электролита, через него происходит прохождение этого тока. Такое явление сопровождается электрохимической реакцией восстановления на катоде и окисления на аноде [94].

Молекула растворенного вещества в процессе электролиза разделяется на анионы и катионы. Процесс диссоциации представляет собой химическую реакцию и подчиняется закону действия масс.

От инертности электролита зависит протекания электролиза. Необходимо учитывать, что восстановление на катоде невозможно катионами металлов, являющиеся восстановителями (это, например, литий магний алюминий) при выборе в качестве электролита инертный раствор,, а так же на аноде не окисляется кислород анионов оксиолатов с элементом в высшей степени окисления (например  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), вместо этого происходит окисление воды [95].

### 2.1.1 Метод получения микрочастиц серебра электроосаждением

В качестве электролита, для получения серебряных микрокристаллов, использовался водный раствор азотнокислого серебра и сернокислого аммония с концентрацией 35 г/л и 150 г/л соответственно. Чистота реактивов не хуже ч.д.а.

В зависимости от серии экспериментов, электроосаждение микрокристаллов серебра проводили по двум режимам:

- 1) Потенциостатическом,
- 2) Гальваностатическом.

В качестве подложки были выбраны:

- 1) лист нержавеющей стали 12Х18Н10Т механически полированный до класса до 10б по ГОСТ 2789-73, размерами (10 × 8) мм<sup>2</sup>;
- 2) лист нержавеющей стали 12Х18Н10Т механически полированный до класса до 10б по ГОСТ 2789-73 с нанесённым покрытием нитрида титана, размерами (10 × 8) мм<sup>2</sup>.

Анод выполнен в форме пластины 20×5×40 мм из серебра марки Ср99.9.

Для электроосаждения использовался потенциостат Elins типа ПИ-50-Pro с программным обеспечением IPC2000 (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 - Потенциостат Elins типа ПИ-50-Pro

Особыми характеристиками таких потенциостатов являются:

- Разнообразие диапазонов тока (8 диапазонов тока),
- 4 диапазона потенциала с пределами, выбранными для наиболее распространенных типов электрохимических систем,
- Два варианта приборов с различными комбинациями тока и напряжения для различных типов электрохимических систем и задач,
- Увеличенная мощность усилителя до 50 Вт,
- Термоконтроль силовых узлов прибора с процессорным управлением,
- Увеличена точность и стабильность токоизмерительного узла,
- Аналоговые мощностные характеристики (ток и напряжение) высоковольтного варианта.

Основные технические характеристики потенциостата Elins типа ПИ-50-Pro представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные технические характеристики потенциостата Elins типа ПИ-50-Pro

Измеряемая характеристика	Значение
Выходное напряжение	От -40 В до + 40В
Диапазоны по току	От -1,5 А до +1,5 А
Диапазоны потенциалов	От -80 мкВ до +80 мкВ
Максимальное значение корректируемого падения потенциала	2,4 В
Максимальная скорость регистрации данных в потоке	3260 точек/с
Минимальная скорость регистрации данных в потоке	0.01 точек/с
Диапазоны тока (8 диапазонов)	От 3 А до 200 нА
Скорость развертки потенциала в импульсном режиме	От 40 В/с до 1000 В/с

Так же микрочастицы серебра подвергались отжигу в печи при 300-900°C в течении 20 минут с последующим охлаждением в печи, для возможного образования вискерных структур.

### 2.1.2 Метод получения микрочастиц олова электроосаждением

В качестве электролита, для получения оловяных микрокристаллов, использовался водный раствор серной кислоты и сернистого олова с концентрацией 0,3 М и 0,2 М соответственно. Чистота реактивов не хуже ч.д.а.

Для электроосаждения микрокристаллов олова использовалась подложка из нержавеющей стали 12Х18Н10Т механически полированный до класса до 10б по ГОСТ 2789-73, размерами (10 × 8) мм<sup>2</sup>.

Электроосаждение микрокристаллов олова проводили в гальваностатическом и гальваностатическом импульсном двухэтапном режимах

Электроосаждение микрокристаллов олова проводили с помощью потенциостата Micro Compact PRO с программным обеспечением IPC2000 (рис. 2.2).



## Рисунок 2.1 - Потенциостат Micro Compact PRO

Основные технические характеристики потенциостата Micro Compact PRO представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные технические характеристики потенциостата Micro Compact PRO

Измеряемая характеристика	Значение
Выходное напряжение	От -15 В до +15 В
Диапазоны по току (5 диапазонов)	1) От -4 мкА до + 4 мкА; 2) От -40 мкА до +40 мкА; 3) От -400 мкА до +400мкА; 4) От -4 мА до +4мА; 5) От -40 мА до +40мА
Диапазон регулируемых потенциалов	От -5 В до +5 В
Максимальная скорость развертки	до 1 В/с

Так же микрочастицы олова подвергались отжигу в печи при 80-240°C в течении 1-3 часов с последующим охлаждением в печи, для возможного образования висцерных структур. В таблице 2.3 приведены основные технические характеристики муфельной печи SNOL 8,2/1100 (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 - Муфельная печь Snol 8,2/1100

Таблица 2.3 – Основные технические характеристики муфельной печи SNOL 8,2/1100 [96]

Измеряемая характеристика	Значение
Материал в рабочей камере	стекловолокно
Нагревательные элементы	закрытые
Номинальная мощность	1,8 кВт
Время разогрева электропечи до номинальной температуры без садки	40 мин
Диапазон автоматического регулирования температуры	От 50 °С до 1100 °С
Стабильность температуры в установившемся тепловом режиме	От -2 °С до +2 °С

## 2.2 Методы исследования электроосажденных микрокристаллов

### 2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия предназначена для изучения поверхности токопроводящих объектов с увеличением больше 1000000 крат [97]. С помощью сканирующей электронной микроскопии можно производить анализ морфологии поверхности, изучать нано- и микроструктуру объектов, вычислять различные размерные характеристики и ориентации.

Для исследования электроосажденных микрокристаллов нами были использованы два прибора электронных микроскопов: JEOL 6000 и Carl Zeiss SIGMA (рис. 2.4, 2.5, основные технические характеристики приборов представлены в таблицах 2.4 и 2.5).

Сканирующий Электронный микроскоп JEOL JCM-6000 оборудован автоматизированной электронной пушкой, которая оснащена функцией автоматизированного управления. С помощью форвакуумного насоса обеспечивается высокий вакуум в колонне микроскопа, тем самым стабилизируется работа пушки из вольфрама. В электронном сканирующем микроскопе JEOL JCM-6000 используется зум-конденсор для поддержания

постоянного электрического тока электронного пучка, что позволяет поддерживать изображение в фоусе без смещения [98].

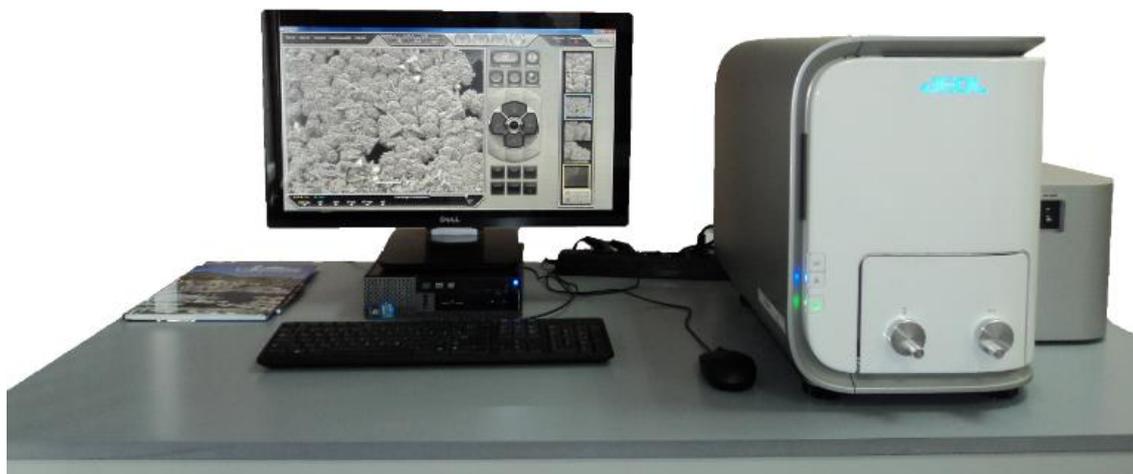


Рисунок 2.4 - СЭМ JEOL JCM-6000

Таблица 2.4 – Основные технические характеристики сканирующего электронного микроскопа JEOL JCM-6000 [99]

Измеряемая характеристика	Значение
Увеличение	в обратно-рассеянных электронах: от 10 крат до 30000 крат во вторичных электронах: от 10 крат до 60000 карт
Детекторы	1. обратно-рассеянных электронов 2. вторичных электронов
Режимы работы	1) режим низкого вакуума 2) режим высокого вакуума
Максимальный размер образца	h..50 мм Ø 70 мм
Автоматизированные функции	Авто контрастность и яркость
	Авто автостигматизм и фокусировка
	Автоматическая настройка положения осей



Рисунок 2.5 - СЭМ Carl Zeiss SIGMA [100]

Конструкция колонны характеристики сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss SIGMA обеспечивает превосходное качество изображения и хорошую стабильность при низком напряжении. На сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss SIGMA можно одновременно работать с использованием энергодисперсионного спектрометра и детектора дифракции обратно рассеянных электронов, что обеспечивает одновременный сбор данных от двух систем.

При использовании сканирующей электронной микроскопии, как методику исследования, достигается:

- высокий контраст изображение с сохранением высокой глубины фокуса,
- великолепная разрешающая способность, позволяет изучать нанообъекты.

Данный метод позволяют глубоко исследовать морфологию электролитических серебряных и оловянных осадков.

Таблица 2.4 – Основные технические характеристики сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss SIGMA [100]

Измеряемая характеристика	Значение
Диапазон ускоряющих напряжений	от 100 В до 30 кВ;
Диапазон рабочего тока	От 4 пА до 20 нА;
Рабочая камера	Диаметр 365 мм, высота 270 мм;
Пространственное разрешение	При 1 кВт – 2,8 нм, При 15 кВт – 1,5 нм, При 20 кВт – 1,3 нм;
Диапазон увеличений	От 12 крат до 1 000 000 крат
Источник электронов	Автоэмиссионный типа
Детекторы	обратно-рассеянных электронов вторичных электронов
Моторизованный пятиосевой столик для образцов	X = 125 мм, Y = 125 мм, Z = 50 мм, наклон 0–90°, возможность вращения на 360°;
Графика	Разрешение не хуже 3072×2304 пикселей;
Управление	SmartSEM GUI под управлением Multilingual Windows XP

## Глава 3 Серебряные микрочастицы: получение, морфология, эволюция формы

### 3.1 Методика получения микрочастиц серебра с пентагональной симметрией

Пентагональные объекты получали методом электроосаждения из водных растворов электролитов. Процесс электроосаждения протекал по двухэлектродной схеме.

Для электроосаждения были выбраны следующие подложки:

- 1) микросетка, изготовленная из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с размером ячейки 40  $\mu\text{m}$  и диаметром проволоки 30  $\mu\text{m}$ , размерами  $(10 \times 8)$   $\text{мм}^2$ ;
- 2) лист нержавеющей стали 12Х18Н10Т механически полированный до класса до 10б по ГОСТ 2789-73 с нанесённым покрытием нитрида титана, размерами  $(10 \times 8)$   $\text{мм}^2$ .

Подложку № 2 обклеивали изолирующей лентой, оставляя открытое окошко размером  $(10 \times 8)$   $\text{мм}^2$  с одной стороны. Площадь поверхности, на которую проводилось осаждение, составляла –  $(7 \times 5)$   $\text{мм}^2$ . Очистку поверхности образцов производили ультразвуком в этиловом спирте в течении 3-4 минут, затем образцы промывались в дистиллированной воде и сушились под струей горячего воздуха.

Электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме (при постоянном перенапряжении  $\eta = \text{const}$ ). Для получения пентагональные объектов из серебра в качестве вспомогательного электрода (анода) использовали пластину  $(20 \times 5 \times 40)$   $\text{мм}^3$  из серебра марки Ср99.9. Перед сборкой электролитической ячейки вспомогательный электрод (анод) очищали от загрязнений и окисного слоя. Очистка от окиси на поверхности анода производилось путем растворения в 10% растворе азотной кислоты в течении 30 сек, после чего анод также, как и подложку (катод) промывали в дистиллированной воде и сушили под струей горячего воздуха.

В качестве электролита, для получения серебряных микрокристаллов,

использовался водный раствор азотнокислого серебра и сернокислого аммония с концентрацией 35 г/л и 150 г/л соответственно. Чистота реактивов не хуже ч.д.а.

Приготовление электролита:

- 1) Растворение 35 г нитрат серебра в 200 мл дистиллированной воды, раствор интенсивно помешивая нагревать (но не доводить до кипения).
- 2) 150 г сульфата аммония соединить с 700 мл дистиллированной воды.
- 3) Соединить раствор 1 и 2. Общий объем довести до 1 л дистиллированной водой.
- 4) Получившийся раствор 3 фильтровать через фильтрующую бумагу (синяя лента) два раза.

Серебро осаждали на подложках 1 и 2, в потенциостатическом (от 50 мВ до 200 мВ) и в гальваностатическом (от 2 А/м<sup>2</sup> до 50 А/ м<sup>2</sup>) режимах с разным временем осаждения.

Методика выращивания серебряных пентагональных объектов включает следующие этапы:

1. Подготовка электролита:

- в 0,5 л дистиллированной воды растворить при нагреве до температуры 75 - 90°C сернокислый аммоний;
- в другой емкости в 0,2 л дистиллированной воды растворить в теплой воде (40 - 50°C) азотнокислое серебро;
- после отстаивания полученные растворы залить в одну емкость и перемешать;
- отфильтровать раствор через фильтр синяя лента;
- довести электролит дистиллированной водой до 1 л.

2. Подготовка электрохимической ячейки:

- ячейку промыть разбавленным раствором азотной, соляной или серной кислоты;
- тщательно ополоснуть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

### 3. Подготовка электродов:

- вспомогательный электрод выдержать в 10% растворе азотной кислоты 30-60 секунд (до окрашивания поверхности электрода белым цветом);
- промыть электроды в дистиллированной воде;
- просушить электрод под струей горячего воздуха.

### 4. Подготовка подложки:

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

Для подложки № 2 дополнительно:

- заклеить изолирующей лентой область, не подлежащей для электроосаждения;
- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

### 5. Сборка электрохимической ячейки:

- заполнить ячейку электролитом;
- с помощью держателей закрепить в электрохимической ячейке вспомогательный электрод (напротив рабочего электрода) и рабочий электрод так.

### 6. Подготовка оборудования:

- включить потенциостат и компьютер;
- подключить электрохимическую ячейку к потенциостату согласно схеме электроосаждения;
- в рабочей программе задать режим электроосаждения.

### 7. Провести электроосаждение в установленном режиме.

8. Промыть образец в дистиллированной воде и провести его контрольный осмотр в сканирующем электронном микроскопе.

При росте частиц на подложке, в гальваностатическом режиме, в процессе увеличивается локальная площадь поверхности, что ведет к

локальному изменению плотности тока.

Из обзора литературных источников известно [101], что при электроосаждении серебра при значениях перенапряжения более 100 мВ, электрлитический осадок имеет симметрию пятого порядка: с полостью внутри, в форме пентагональных «звёзд», в виде декаэдрического и икосаэдрического габитуса. Эти данные были приняты для дальнейшей отработки режимов при малых перенапряжения на катоде.

На первых этапах исследования была проведена серия экспериментов с перенапряжениями 50÷200 мВ с шагом 10 мВ и временем осаждения по 10÷240 минут.

В результате электроосаждения в потенциостатическом режиме нами удалось получить большое разнообразие микрокристаллов разной формы и размеров. На рисунках 3.1-3.9 показано все разнообразие пентагональных объектов, полученных при электроосаждении с перенапряжением 70-150 мВ. Наиболее часто встречаются звездчатые многогранники, икосаэдрические и декаэдрические микрокристаллы с различными дефектами в виде ямок в вершине, отсутствие сектора или его части, наличие клиновое отверстия и прочее.

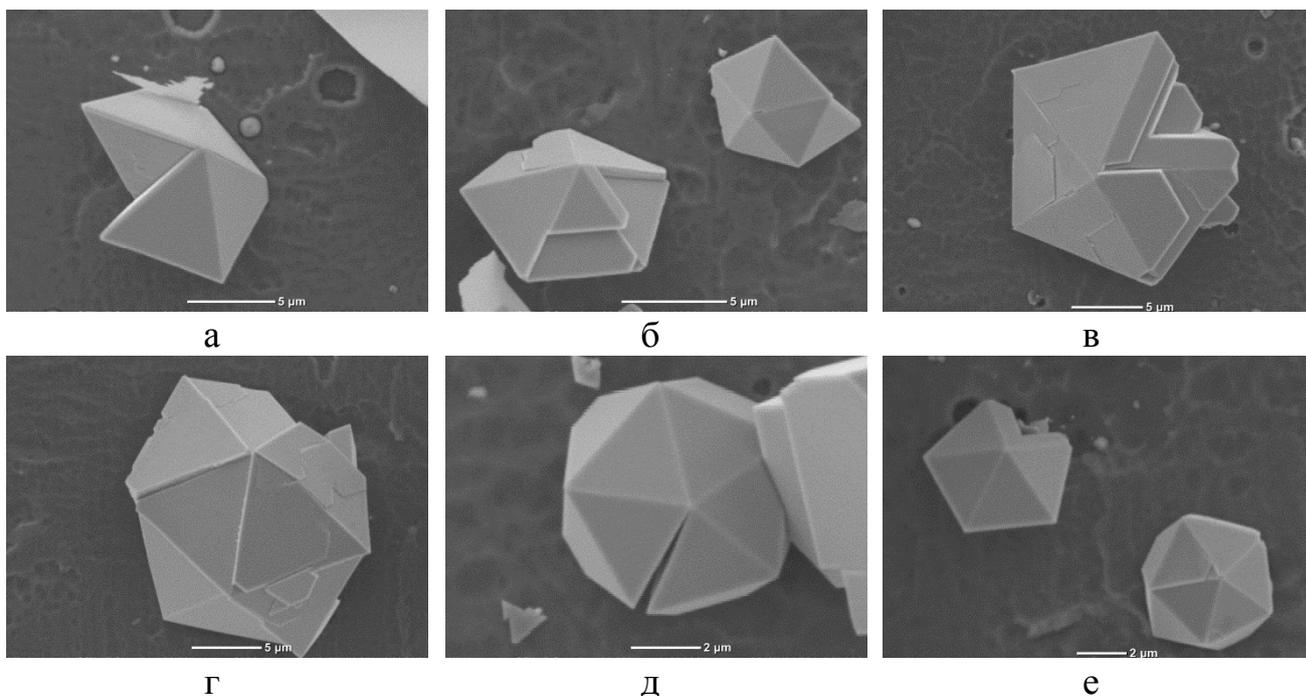


Рисунок 3.1 – Серебряные микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при перенапряжении  $\eta=70$  мВ и времени осаждения  $t=60$  мин на подложке № 2

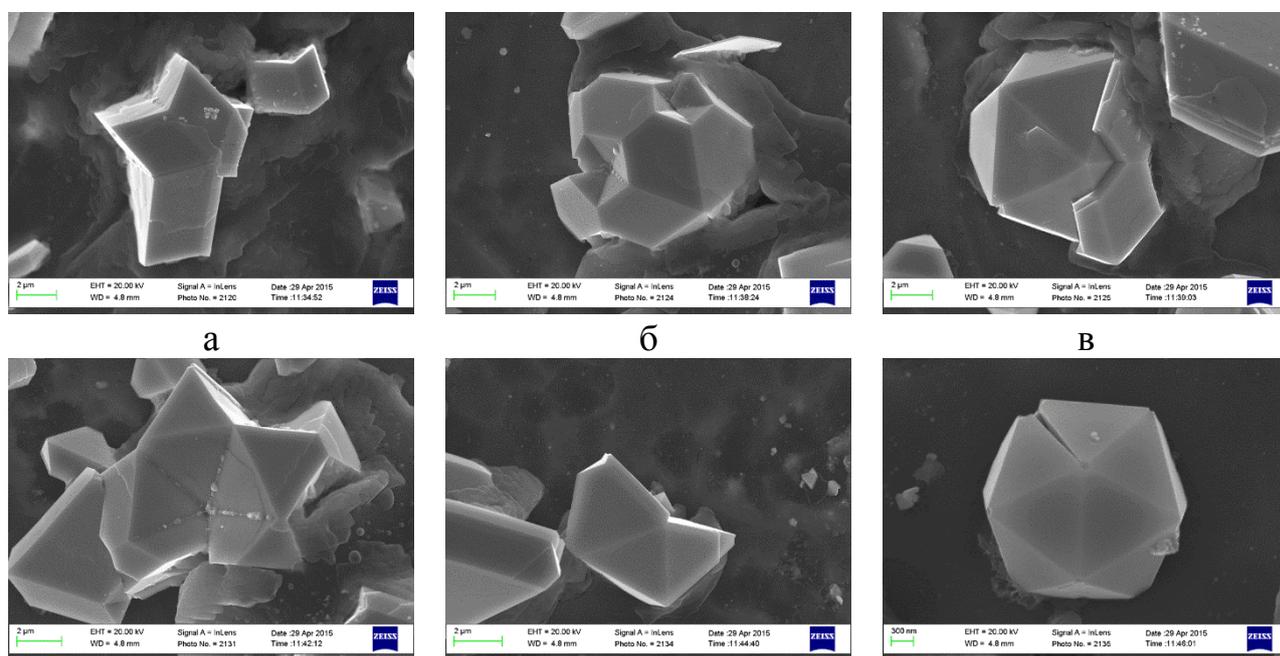


Рисунок 3.2 – Серебряные микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при перенапряжении  $\eta=80$  мВ и времени осаждения  $t=60$  мин на подложке № 2

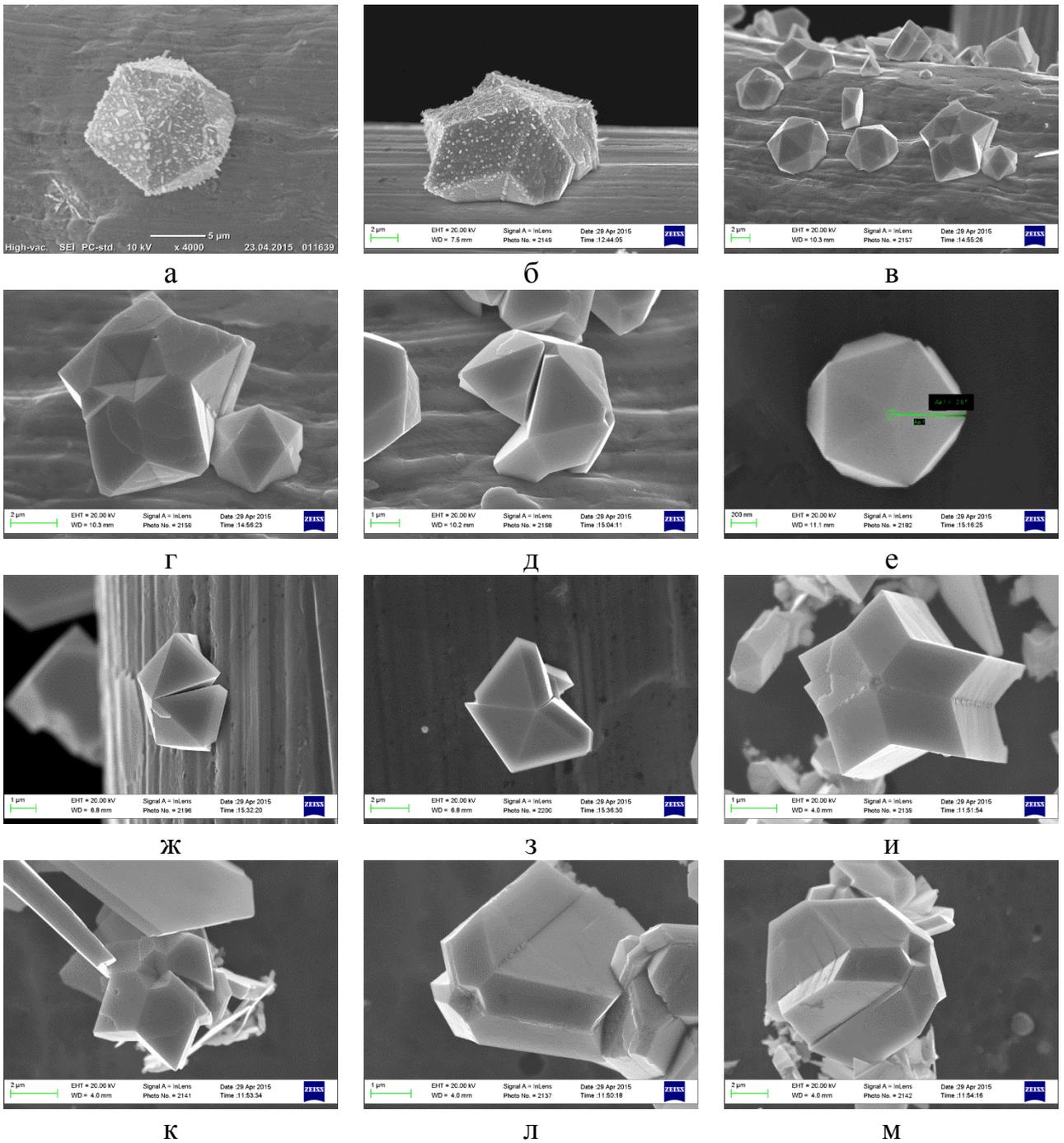
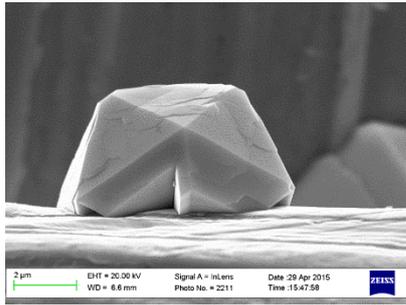
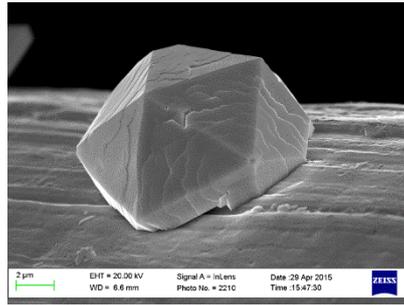


Рисунок 3.3 – Серебряные микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при перенапряжении  $\eta = 90$  мВ:

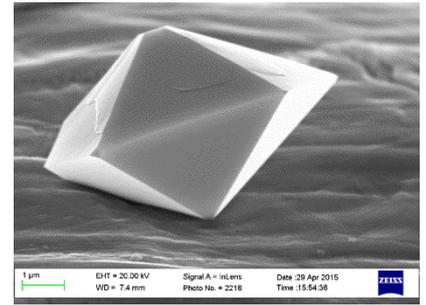
а-б) время осаждения  $t=10$  мин подложка № 1, в-е) время осаждения  $t=15$  мин подложка № 1, ж-з) время осаждения  $t=60$  мин подложка № 1, и-м) время осаждения  $t=30$  минут подложка № 2



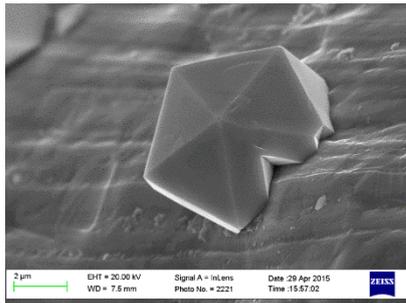
а



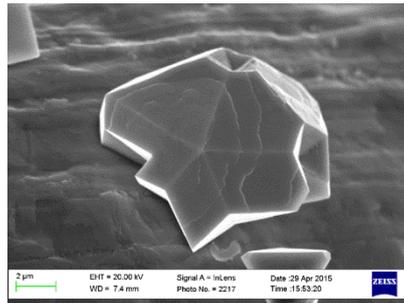
б



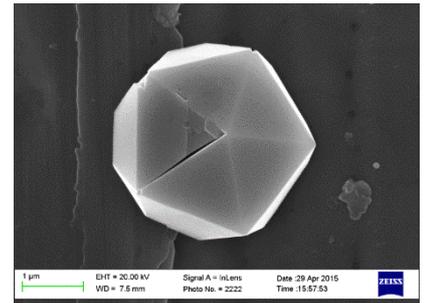
в



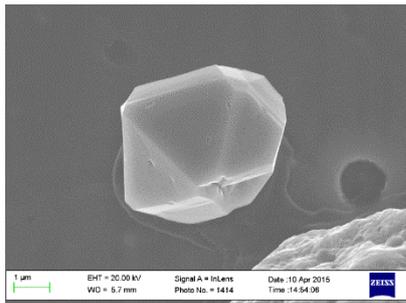
г



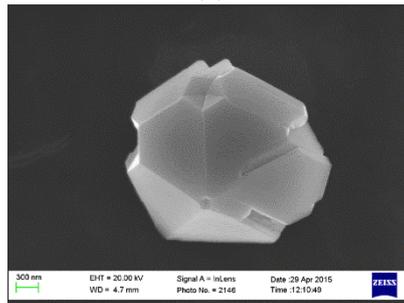
д



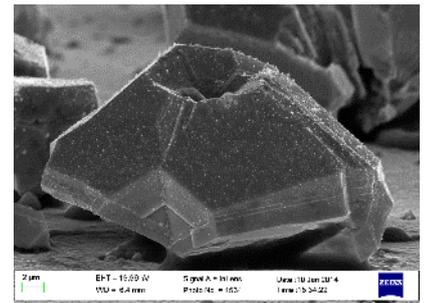
е



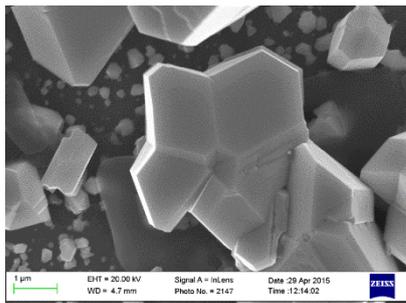
ж



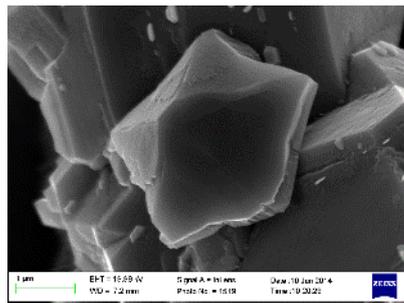
з



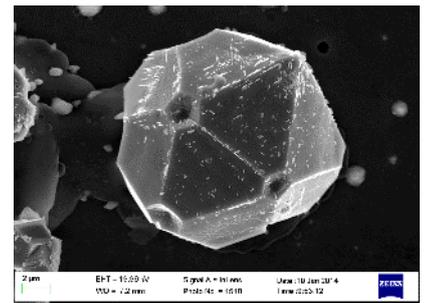
и



к



л



м

Рисунок 3.4 – Серебряные микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при перенапряжении  $\eta=100$  мВ:

а-б) время осаждения  $t=15$  мин подложка № 1, в-е) время осаждения  $t=30$  мин подложка № 1, ж-з) время осаждения  $t=30$  мин подложка № 2, и-м) время осаждения  $t=60$  минут подложка № 2

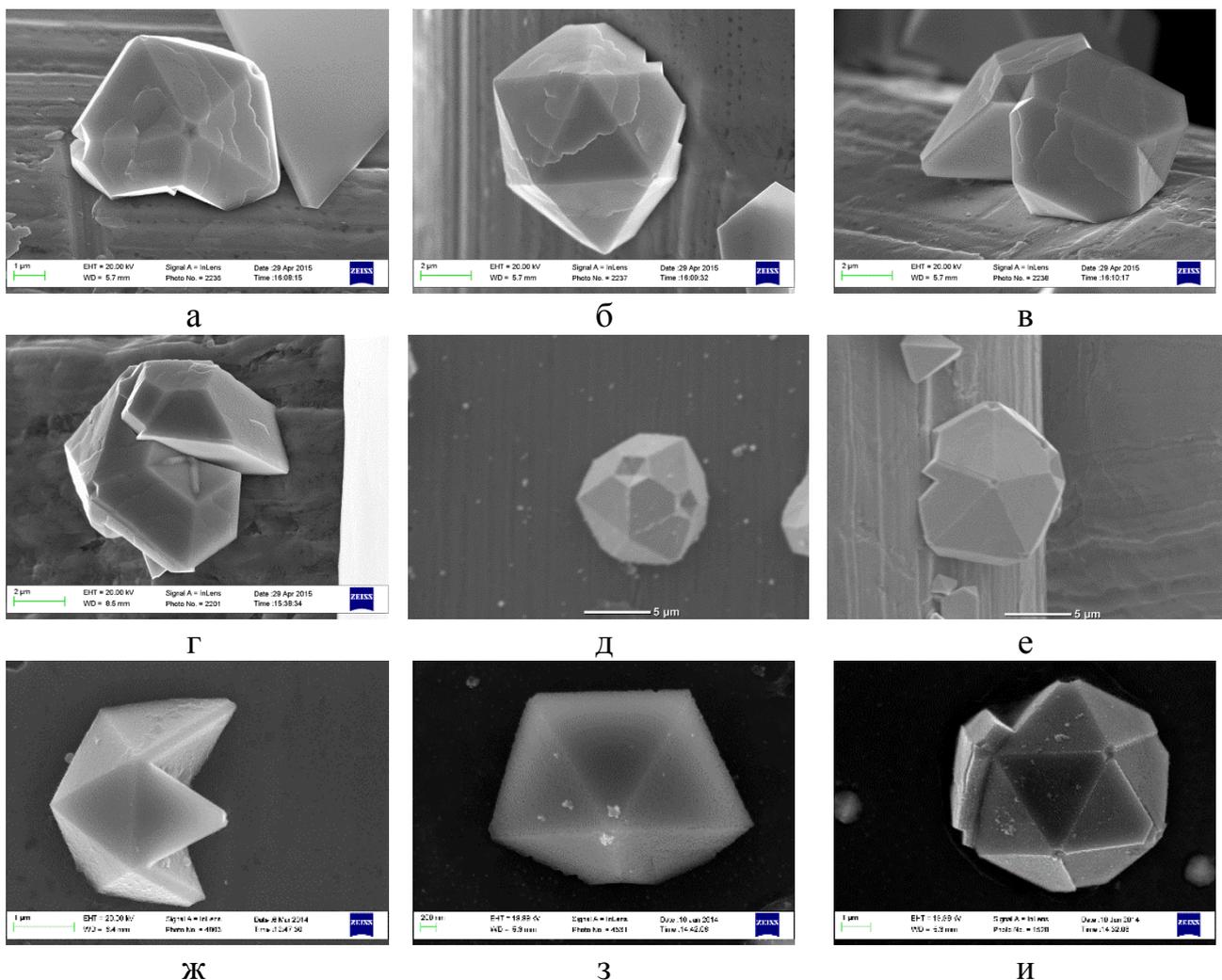


Рисунок 3.5 - Микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при электроосаждении серебра при перенапряжении  $\eta = 110$  мВ:

а-г) время осаждения  $t = 10$  мин подложка № 1, д-е) время осаждения  $t = 30$  мин подложка № 1, ж-и) время осаждения  $t = 90$  мин подложка № 2

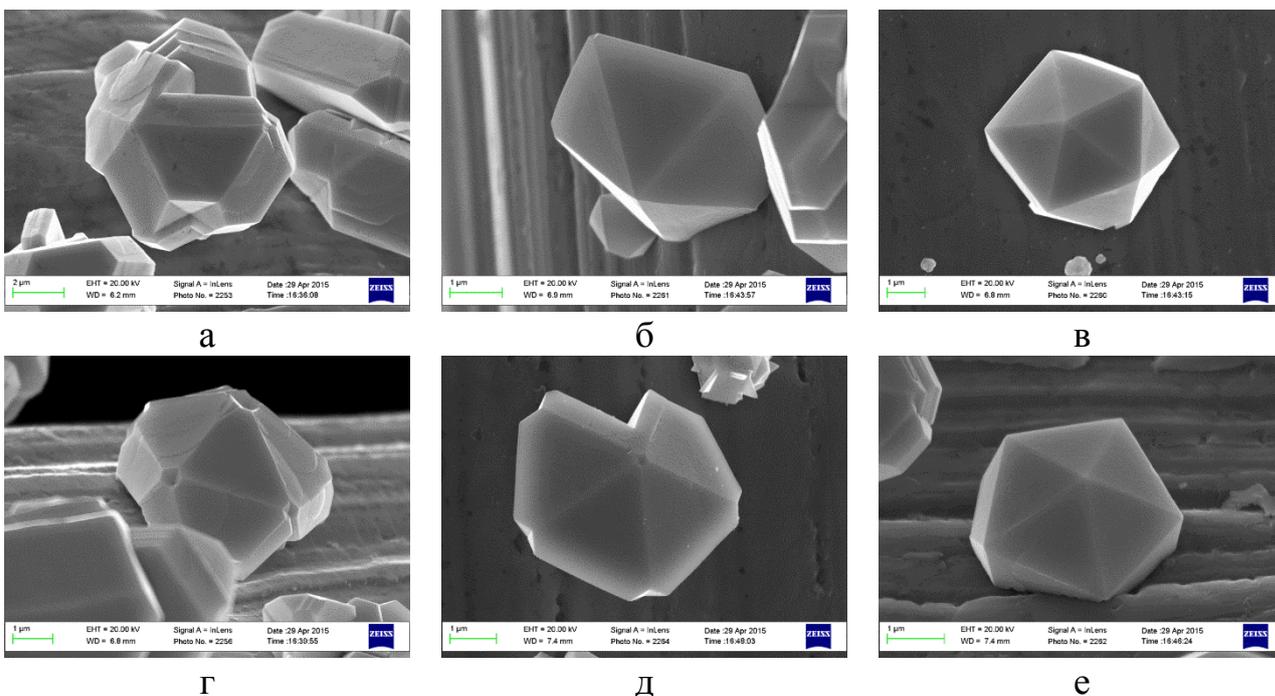


Рисунок 3.6 – Серебряные микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при перенапряжении  $\eta=120$  мВ:

а) время осаждения  $t=10$  мин подложка № 1, б-г) время осаждения  $t=15$  мин подложка № 1, д-е) время осаждения  $t=30$  мин подложка № 1

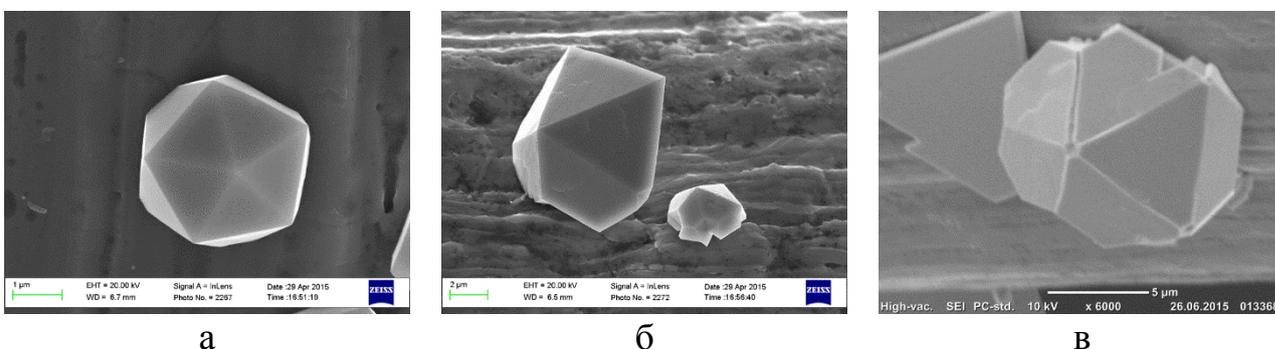


Рисунок 3.7 – Серебряные микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при перенапряжении  $\eta=130$  мВ:

а-б) время осаждения  $t=15$  мин подложка № 1, в) время осаждения  $t=30$  мин подложка № 1

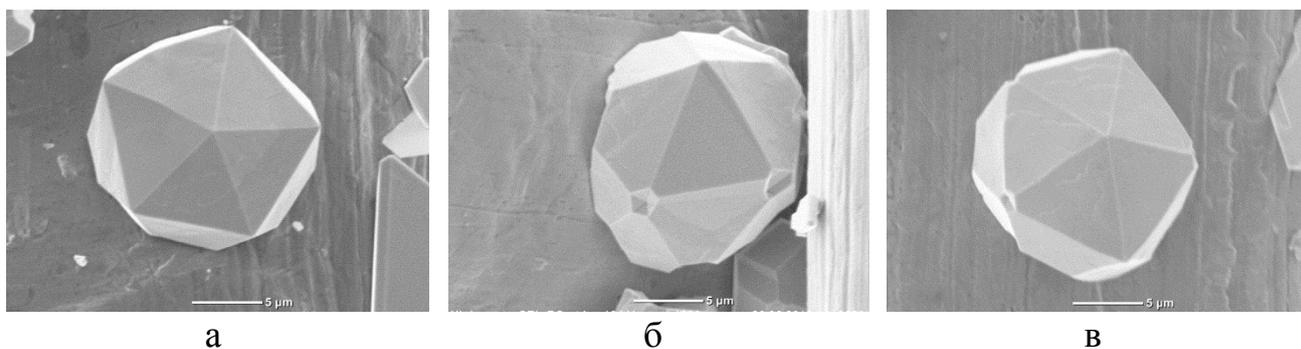


Рисунок 3.8 – Серебряные микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при перенапряжении  $\eta=140$  мВ:

а) время осаждения  $t=15$  мин подложка № 1, б) время осаждения  $t=30$  мин подложка № 1, в) время осаждения  $t=45$  мин подложка № 1

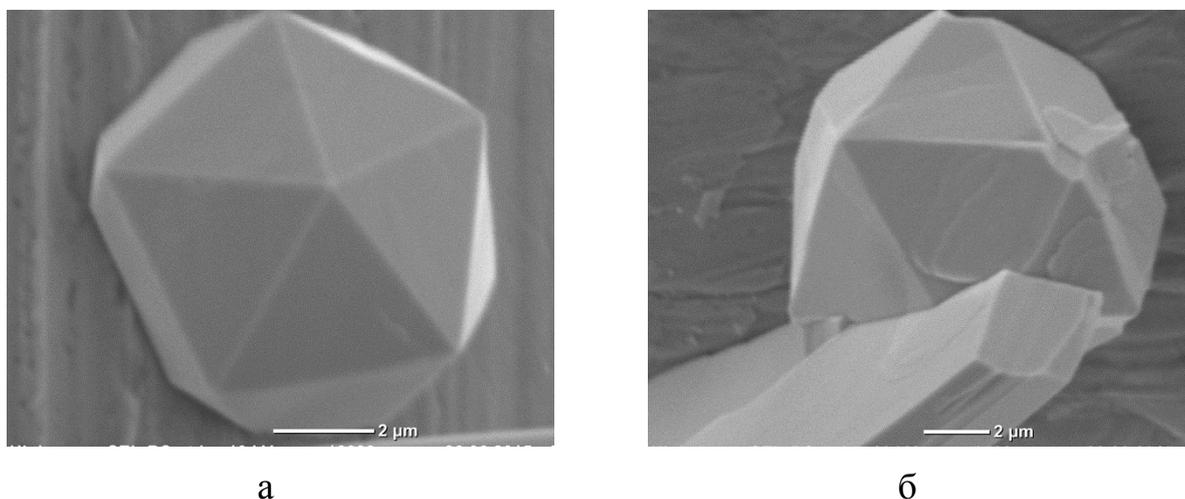


Рисунок 3.9 - Микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при электроосаждении серебра при перенапряжении  $\eta =150$  мВ время осаждения  $t=15$  мин подложка № 1

Установлено, что при использовании подложки № 2 при перенапряжениях 110 мВ и времени осаждения 45-60 мин наблюдается наибольшее число икосаэдрических микрокристаллов, а при использовании подложки № 1 перенапряжениях 100 мВ и времени осаждения 15-30 мин наблюдается наибольшее число декаэдрических микрокристаллов.

В таблице 3.1 приведены технологические режимы электроосаждения пентагональных микрокристаллов серебра различной морфологии и размеров.

Таблица 3.1 - Результаты экспериментальных исследований влияния технологических факторов (перенапряжения / плотности тока и времени осаждения) на морфологию и размеры серебряных пентагональных объектов

Вид пентагональных объектов	Подложка	Характерные размеры, мкм	Режим электроосаждения		
			Перенапряжение ( $\eta$ ), мВ	Плотность тока ( $j$ ), А/м <sup>2</sup>	Время (t), часа
Звездчатые пентагональные многогранники	2	$\varnothing=0,2-1,0$	100	-	0,5
	2	$\varnothing=0,2-1,5$	80	-	1,0
	2	$\varnothing=0,1-0,5$	90	-	0,5
	1	$\varnothing=0,1-0,8$	110	-	0,5
	1	$\varnothing=0,1-1,0$	100	-	0,25
	2	$\varnothing=20-100,$ $l=200-800$		10	3,0
	2	$\varnothing=10-20$	60	-	2,0
	2	$\varnothing=20-50,$ $l=200-800$	-	19	1,5
	2	$\varnothing=20-50,$ $l=200-800$	-	20	2,5
	2	$\varnothing=20-50,$ $l=200-800$	-	20	3,0
Декаэдрические малые частицы	2	$\varnothing=0,2-1,5$	110		0,5
	2	$\varnothing=0,2-1,0$	110		1,5
	2	$\varnothing=0,2-0,5$	100		1,0
	2	$\varnothing=0,2-0,5$	100		0,25
	2	$\varnothing=0,1-1,5$	80		0,5
	2	$\varnothing=0,1-2,0$	80		0,3

Вид пентагональных объектов	Подложка	Характерные размеры, мкм	Режим электроосаждения		
			Перенапряже ние ( $\eta$ ), мВ	Плотность тока ( $j$ ), А/м <sup>2</sup>	Время (t), часах
	2	Ø=0,2-2,0	75		0,5
	2	Ø=0,2-4,0	70		1,0
	2	Ø=0,2-1,0	100		0,5
	1	Ø=1,5-4,0	140		0,5
	1	Ø=1,0-2,5	140		0,25
	1	Ø=1,0-4,0	130		0,75
	1	Ø=1,0-1,5	130		0,5
	1	Ø=0,1-1,0	130		0,25
	1	Ø=0,1-0,8	120		0,5
	1	Ø=0,1-0,5	120		0,25
	1	Ø=0,1-0,5	120		0,17
	1	Ø=0,1-1,0	110		0,5
	1	Ø=0,1-1,0	110		0,17
	1	Ø=0,1-1,0	100		0,25
	1	Ø=0,1-0,5	100		0,5
	1	Ø=0,2-0,5	90		0,17
	1	Ø=0,1-0,5	90		0,25
	1	Ø=1,0-1,5	90		1,0
	1	Ø=0,2-3,0	100		0,3
	1	Ø=0,2-1,5	110		0,3
	1	Ø=0,1-0,5	90		0,3
	1	Ø=0,1-1,0	80		0,5

Вид пентагональных объектов	Подложка	Характерные размеры, мкм	Режим электроосаждения		
			Перенапряже ние ( $\eta$ ), мВ	Плотность тока ( $j$ ), А/м <sup>2</sup>	Время (t), часах
Икосаэдрически е малые частицы	2	$\emptyset=0,2-3,0$	110		0,5
	2	$\emptyset=0,2-3,0$	110		1,5
	2	$\emptyset=0,2-1,5$	100		1,0
	2	$\emptyset=0,1-0,3$	110		0,25
	2	$\emptyset=0,2-1,0$	100		0,5
	2	$\emptyset=0,1-1,0$	110		0,5
	2	$\emptyset=0,2-1,0$	100		1,0
	2	$\emptyset=0,2-1,0$	80		1,0
	2	$\emptyset=0,1-1,0$	80		0,5
	2	$\emptyset=0,1-2,0$	80		0,3
	2	$\emptyset=0,2-2,0$	70		1,0
	2	$\emptyset=0,1-1,0$	70		0,5
	2	$\emptyset=0,1-0,5$	60		0,5
	1	$\emptyset=1,5-4,0$	180		0,25
	1	$\emptyset=1,5-4,0$	170		0,25
	1	$\emptyset=1,5-2,5$	160		0,25
	1	$\emptyset=1,5-4,0$	150		0,25
	1	$\emptyset=1,5-4$	140		0,5
	1	$\emptyset=1,5-4,0$	140		0,25
	1	$\emptyset=2,0-5,0$	130		0,75
	1	$\emptyset=1,0-3,0$	130		0,5
	1	$\emptyset=0,1-3,0$	130		0,25

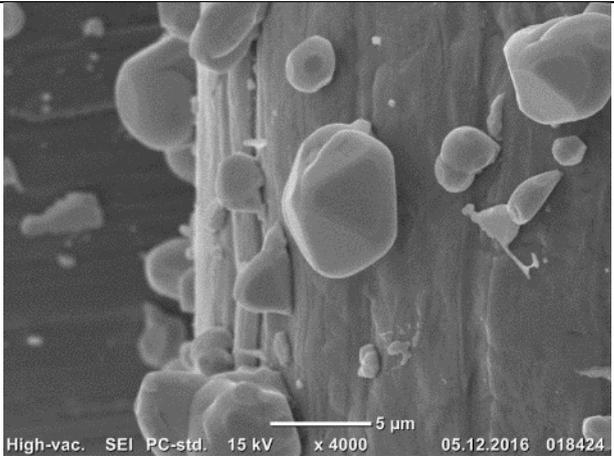
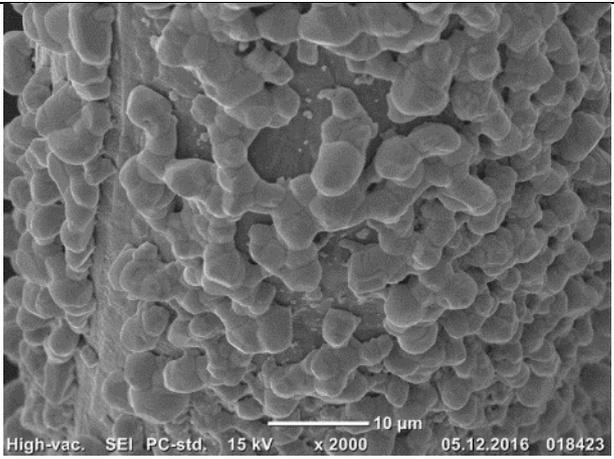
Вид пентагональных объектов	Подложка	Характерные размеры, мкм	Режим электроосаждения		
			Перенапряже ние ( $\eta$ ), мВ	Плотность тока ( $j$ ), А/м <sup>2</sup>	Время (t), часах
	1	$\varnothing=0,1-1,0$	120		0,5
	1	$\varnothing=0,1-1,0$	120		0,25
	1	$\varnothing=0,1-0,5$	120		0,17
	1	$\varnothing=0,2-1,5$	110		0,5
	1	$\varnothing=0,2-1,5$	110		0,25
	1	$\varnothing=0,1-1,5$	110		0,17
	1	$\varnothing=0,1-1,0$	100		0,25
	1	$\varnothing=0,1-1,0$	100		0,5
	1	$\varnothing=0,5-1,0$	90		0,17
	1	$\varnothing=0,2-0,5$	90		0,25
	1	$\varnothing=0,5-1,5$	90		0,5
	1	$\varnothing=1,0-2,5$	90		1,0
	1	$\varnothing=1,5-3,0$	80		1,0
	1	$\varnothing=0,5-1,5$	80		0,3
	1	$\varnothing=0,2-2,0$	110		0,3
	1	$\varnothing=0,2-1,5$	150		0,3
	1	$\varnothing=0,2-1,0$	90		0,3
	1	$\varnothing=0,1-2,0$	80		0,5
	1	$\varnothing=0,1-2,0$	70		0,67

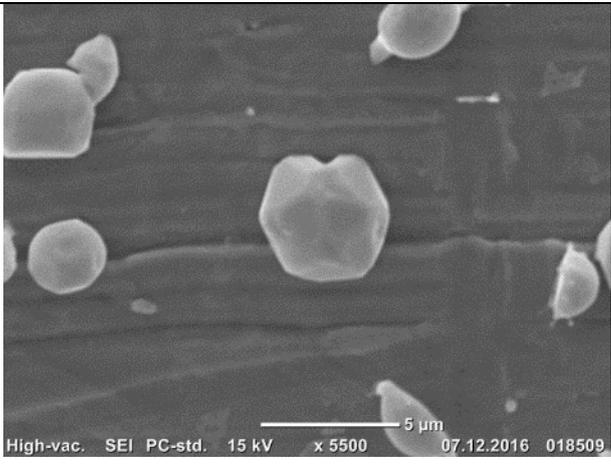
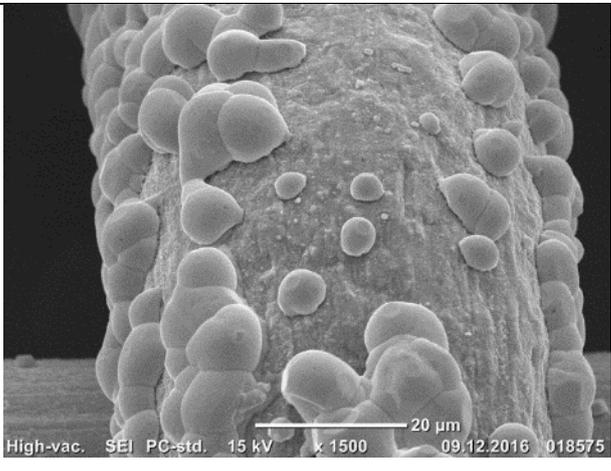
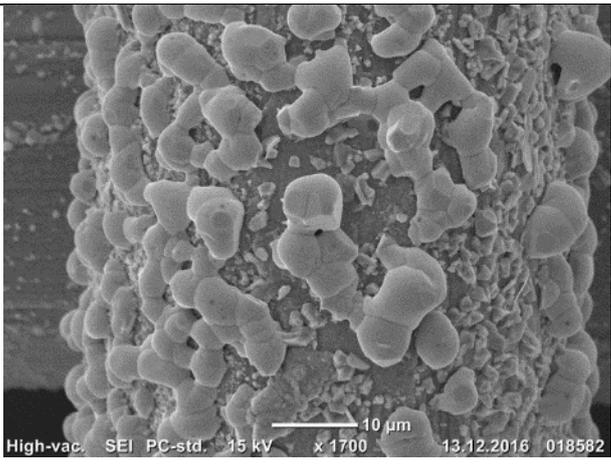
На примере работ [102] с отжигом медных икосаэдрических частиц с целью получения вискерных структур была произведена попытка повторить подобные эксперименты с микрокристаллами серебра.

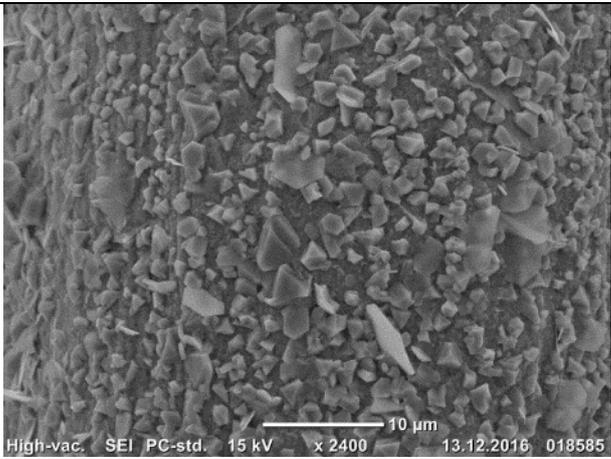
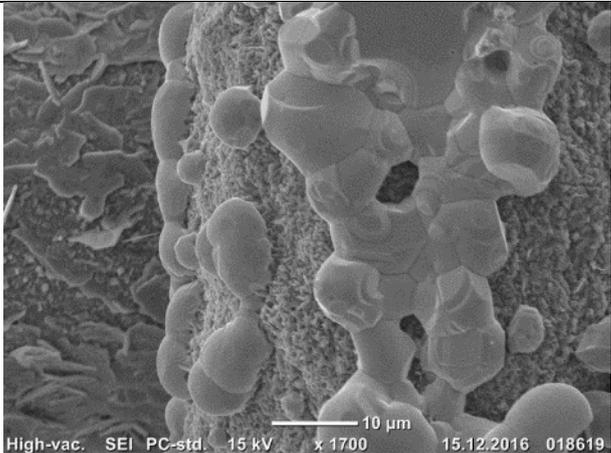
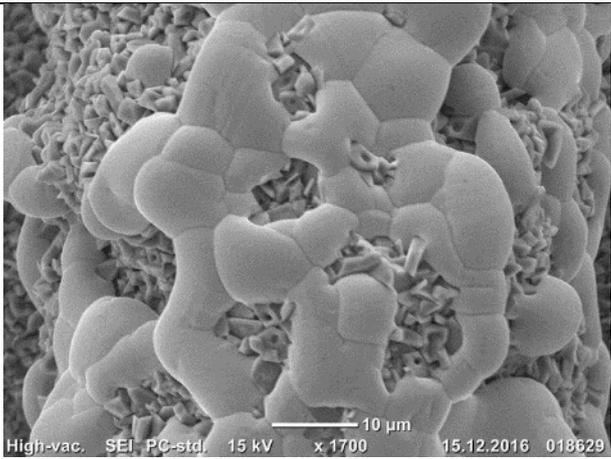
Так как температура плавления меди – 1085 °С, а температура плавления олова 962 °С, то образование вискерных структур возможно ожидать при температуре 350-400 °С, так как в результате отжига медных икосаэдров при температуре 400 °С (время выдержки 2-4 часа) происходит образование вискероов оксида меди.

Была проведена серия отжигов электроосажденных микрокристаллов серебра икосаэдрической формы от 300 °С вплоть до 900 °С, в результате которого выявлено, что значительных изменений в структуре кристаллов не происходит кроме оплавления огранки (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Микроструктура серебряных микрокристаллов после отжига в интервальном диапазоне 300 – 900 °С

Режим отжига	Описание изменений в микроструктуре после отжига	Микроструктура микрокристаллов после отжига
300 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранки после отжига практически нет.	
350 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранки после отжига практически нет.	

Режим отжига	Описание изменений в микроструктуре после отжига	Микроструктура микрокристаллов после отжига
400 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранки после отжига практически нет.	 <p>High-vac. SEI PC-std. 15 kV x 5500 5 µm 07.12.2016 018509</p>
500 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранка после отжига полностью отсутствует.	 <p>High-vac. SEI PC-std. 15 kV x 1500 20 µm 09.12.2016 018575</p>
600 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранка после отжига полностью отсутствует.	 <p>High-vac. SEI PC-std. 15 kV x 1700 10 µm 13.12.2016 018582</p>

Режим отжига	Описание изменений в микроструктуре после отжига	Микроструктура микрокристаллов после отжига
700 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранки после отжига нет. Структура кристаллов мелко раздробленная.	
800 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранки после отжига нет.	
900 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержка	Отжиг лишь только оплавил частицы. Огранки после отжига нет.	

Таким образом, на основе экспериментальных данных нами предлагается методика получения пентагональных малых частиц (ПМЧ) серебра, которая состоит в следующем:

### 1. Подготовка электролита:

- в 0,5 л дистиллированной воды растворить при нагреве до температуры 75 - 90°C сернокислый аммоний;
- в другой емкости в 0,2 л дистиллированной воды растворить в теплой воде (40 - 50°C) азотнокислое серебро;
- после отстаивания полученные растворы залить в одну емкость и перемешать;
- отфильтровать раствор через фильтр синяя лента;
- довести электролит дистиллированной водой до 1 л.

### 2. Подготовка электрохимической ячейки:

- ячейку промыть разбавленным раствором азотной, соляной или серной кислоты;
- тщательно ополоснуть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

### 3. Подготовка электродов:

- вспомогательный электрод выдерживать в 10% растворе азотной кислоты 30-60 секунд (до окрашивания поверхности электрода белым цветом);
- промыть электроды в дистиллированной воде;
- просушить электрод под струей горячего воздуха.

### 4. Подготовка подложки:

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

Для подложки № 2 дополнительно:

- заклеить изолирующей лентой область, не подлежащей для электроосаждения;
- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

### 5. Сборка электрохимической ячейки:

- заполнить ячейку электролитом;  
- с помощью держателей закрепить в электрохимической ячейке вспомогательный электрод (напротив рабочего электрода) и рабочий электрод так.

6. Подготовка оборудования:

- включить потенциостат и компьютер;  
- подключить электрохимическую ячейку к потенциостату согласно схеме электроосаждения;

- в рабочей программе задать режим электроосаждения.

7. Провести электроосаждение в одном из установленных режимов:

- Для икосаэдрических микрокристаллов - подложка № 2 перенапряжения 110 мВ время осаждения 45-60 мин наблюдается наибольшее число икосаэдрических микрокристаллов,
- Для декаэдрических микрокристаллов - подложка № 1 перенапряжения 100 мВ время осаждения 15-30 мин наблюдается наибольшее число декаэдрических микрокристаллов.

8. Промыть образец в дистиллированной воде и провести его контрольный осмотр в сканирующем электронном микроскопе.

### **3.2 Методика получения микрочастиц серебра нитевидной формы**

Нитевидные микрокристаллы получали методом электроосаждения из водных растворов электролитов. Процесс электроосаждения протекал по двухэлектродной схеме.

Для электроосаждения была выбрана подложка из нержавеющей стали 12Х18Н10Т механически полированный до класса до 10б по ГОСТ 2789-73 с нанесённым покрытием нитрида титана, размерами  $(10 \times 8)$  мм<sup>2</sup>.

Подложку обклеивали изолирующей лентой, оставляя открытое окошко размером  $(10 \times 8)$  мм<sup>2</sup> с одной стороны. Площадь поверхности, на которую проводилось осаждение, составляла –  $(7 \times 5)$  мм<sup>2</sup>. Очистку поверхности образцов производили ультразвуком в этиловом спирте в течении 3-4 минут,

затем образцы промывались в дистиллированной воде и сушились под струей горячего воздуха.

Электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме (при постоянном перенапряжении  $\eta = \text{const}$ ) и в гальваностатическом (при постоянной плотности тока  $j = \text{const}$ ). Для получения пентагональные объектов из серебра в качестве вспомогательного электрода (анода) использовали пластину ( $20 \times 5 \times 40$ ) мм<sup>3</sup> из серебра марки Ср99.9. Перед сборкой электролитической ячейки вспомогательный электрод (анод) очищали от загрязнений и окисного слоя. Очистка от окиси на поверхности анода производилось путем растворения в 10% растворе азотной кислоты в течении 30 сек, после чего анод также, как и подложку (катод) промывали в дистиллированной воде и сушили под струей горячего воздуха.

В качестве электролита, для получения серебряных микрокристаллов, использовался водный раствор азотнокислого серебра и сернокислого аммония с концентрацией 35 г/л и 150 г/л соответственно. Чистота реактивов не хуже ч.д.а.

Приготовление электролита:

- 1) Растворение 35 г нитрат серебра в 200 мл дистиллированной воды, раствор интенсивно помешивая нагревать (но не доводить до кипения).
- 2) 150 г сульфата аммония соединить с 700 мл дистиллированной воды.
- 3) Соединить раствор 1 и 2. Общий объем довести до 1 л дистиллированной водой.
- 4) Получившийся раствор 3 фильтровать через фильтрующую бумагу (синяя лента) два раза.

Серебро осаждали на подложках 1 и 2, в потенциостатическом (от 50 мВ до 200 мВ) и в гальваностатическом (от 2 А/м<sup>2</sup> до 50 А/ м<sup>2</sup>) режимах с разным временем осаждения.

Методика выращивания серебряных пентагональных объектов включает следующие этапы:

1. Подготовка электролита:

- в 0,5 л дистиллированной воды растворить при нагреве до температуры 75 - 90°C сернокислый аммоний;

- в другой емкости в 0,2 л дистиллированной воды растворить в теплой воде (40 - 50°C) азотнокислое серебро;

- после отстаивания полученные растворы залить в одну емкость и перемешать;

- отфильтровать раствор через фильтр синяя лента;

- довести электролит дистиллированной водой до 1 л.

## 2. Подготовка электрохимической ячейки:

- ячейку промыть разбавленным раствором азотной, соляной или серной кислоты;

- тщательно ополоснуть дистиллированной водой;

- просушить под струей горячего воздуха.

## 3. Подготовка электродов:

- вспомогательный электрод выдержать в 10% растворе азотной кислоты 30-60 секунд (до окрашивания поверхности электрода белым цветом);

- промыть электроды в дистиллированной воде;

- просушить электрод под струей горячего воздуха.

## 4. Подготовка подложки:

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;

- промыть дистиллированной водой;

- просушить под струей горячего воздуха.

Для подложки № 2 дополнительно:

- заклеить изолирующей лентой область, не подлежащей для электроосаждения;

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;

- промыть дистиллированной водой;

- просушить под струей горячего воздуха.

## 5. Сборка электрохимической ячейки:

- заполнить ячейку электролитом;

- с помощью держателей закрепить в электрохимической ячейке вспомогательный электрод (напротив рабочего электрода) и рабочий электрод так.

6. Подготовка оборудования:

- включить потенциостат и компьютер;

- подключить электрохимическую ячейку к потенциостату согласно схеме электроосаждения;

- в рабочей программе задать режим электроосаждения.

7. Провести электроосаждение в установленном режиме.

8. Промыть образец в дистиллированной воде и провести его контрольный осмотр в сканирующем электронном микроскопе.

При росте частиц на подложке, в гальваностатическом режиме, в процессе увеличивается локальная площадь поверхности, что ведет к локальному изменению плотности тока.

Из известных литературных данные установлено, что при плотностях тока 10-20 А/м<sup>2</sup> на подложку из нержавеющей стали из раствора азотнокислого серебряного электролита в процессе электроосаждения растут серебряные нитевидные микрокристаллы по слоевому механизму. Таким образом, для получения нитевидных микрокристаллов мы использовали гальваностатический режим электроосаждения в диапазоне токов 2-44 А/м<sup>2</sup> с шагом 2 А/м<sup>2</sup>.

Во всем диапазоне плотностей тока 2-44 А/м<sup>2</sup>, приводит образование на поверхности подложки сплошного покрытия в виде пленки из ГЦК-кристаллов (рис. 3.10 а-б). Однако, при плотности тока 12-20 А/м<sup>2</sup>, начинают появляться небольшие нитевидные микрокристаллы толщиной не более 100 мкм и высотой в несколько сотен микрон (рис. 3.10 в-д).

Дальнейшее повышение плотности тока 22-30 А/м<sup>2</sup> приводит к увеличению количества таких образований (рис. 3.10 е-ж). В то же время на некоторых микрокристаллах наблюдается явная огранка пятого порядка (рис. 3.10 з).

С повышением плотности тока до  $40 \text{ А/м}^2$  на поверхности подложки образуется так называемый «лес» новообразований, в то же время растет и их длина до 1.5 мм, толщина так и остается в пределах 100 мкм (рис. 3.10 и-м)

Нами наблюдается общее сходство таких новообразований – наличие ступеней роста и заостренной вершины (рис. 3.12). Такие особенности говорят об слоевом (спиральном) механизме роста.

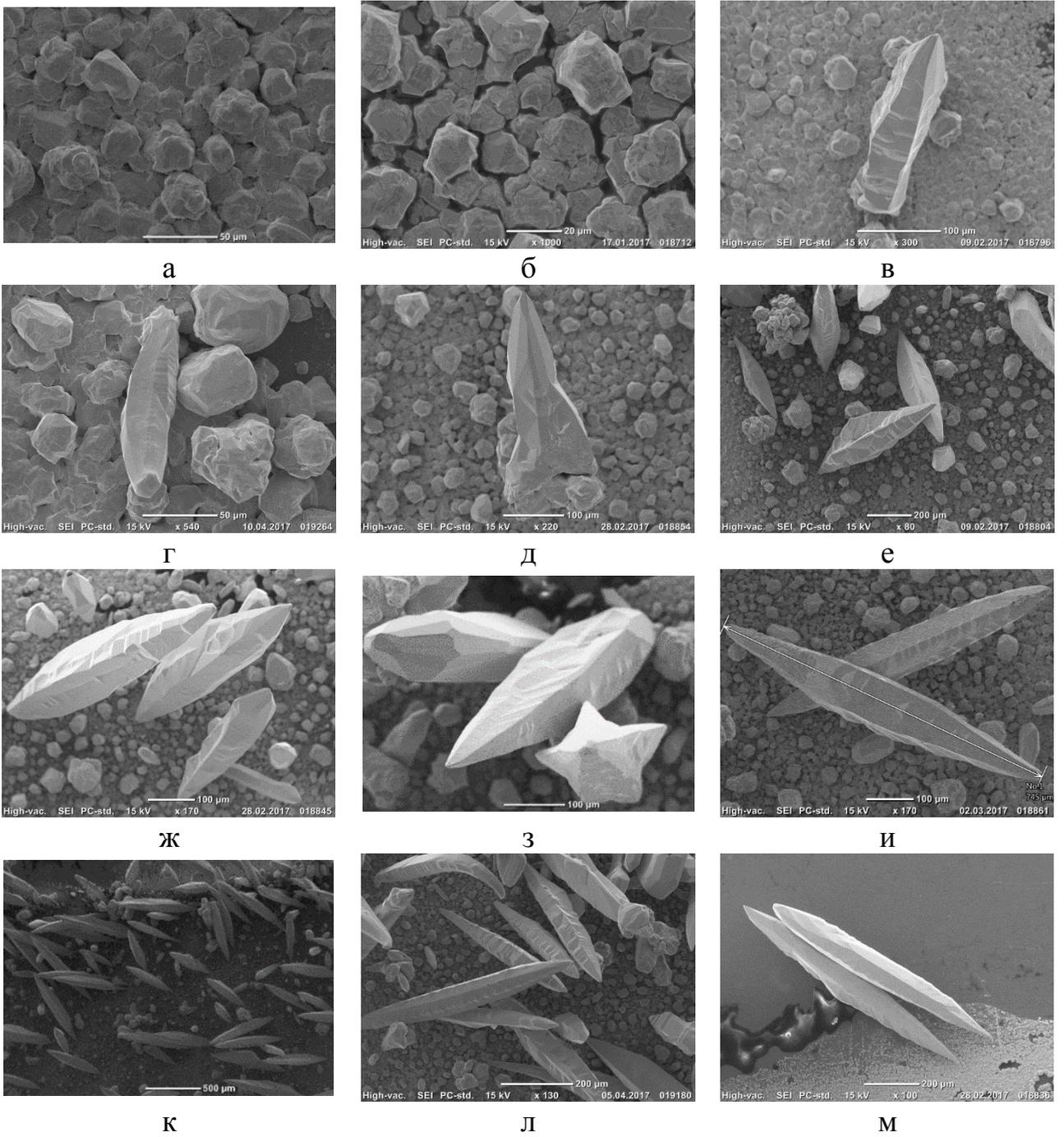


Рисунок 3.10 - Серебряные микрокристаллы, полученные в гальваностатическом режиме: а-б)  $4 \text{ A/m}^2$  и  $t=2 \text{ ч}$ , в-д)  $10 \text{ A/m}^2$  и  $t=2 \text{ ч}$ , е)  $20 \text{ A/m}^2$  и  $t=4 \text{ ч}$ , ж)  $24 \text{ A/m}^2$  и  $t=3 \text{ ч}$ , з)  $26 \text{ A/m}^2$  и  $t=3 \text{ ч}$ , и)  $40 \text{ A/m}^2$  и  $t=1,5 \text{ ч}$ , к)  $38 \text{ A/m}^2$  и  $t=1,5 \text{ ч}$ , л-м)  $36 \text{ A/m}^2$  и  $t=1,5 \text{ ч}$

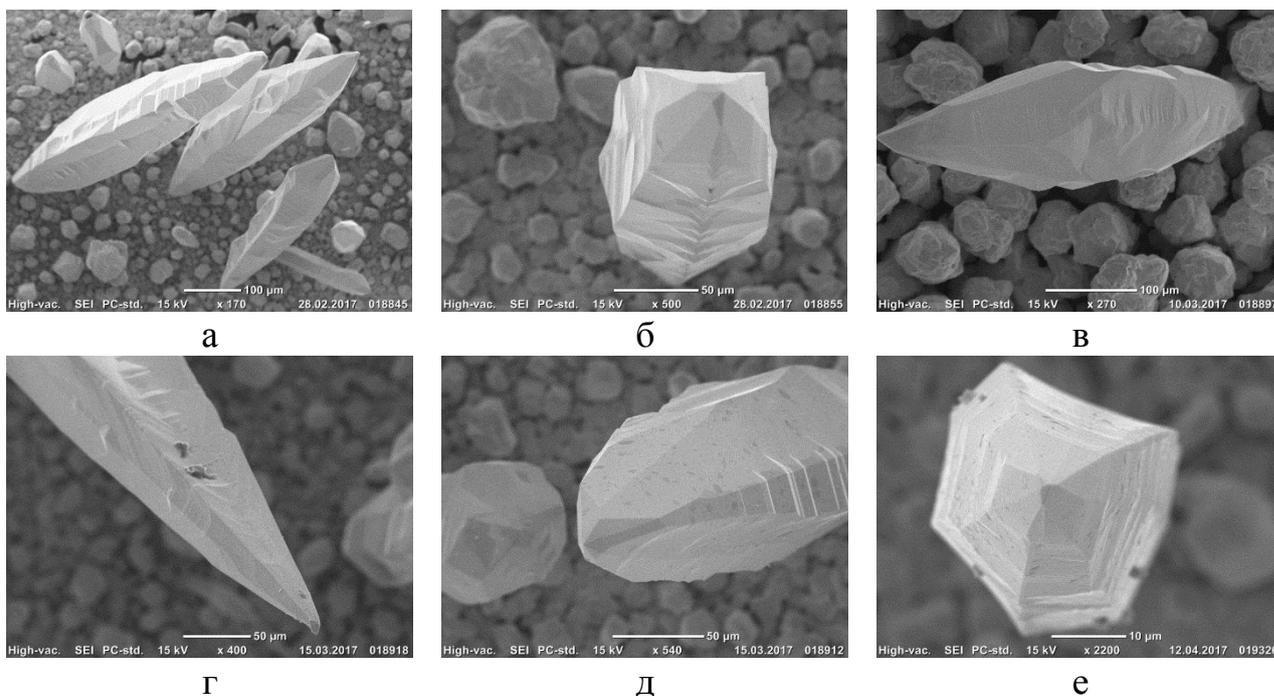


Рисунок 3.11 - Серебряные микрокристаллы, полученные в гальваностатическом режиме: а)  $26 \text{ A/m}^2$  и  $t=2 \text{ ч}$ , б-в)  $18 \text{ A/m}^2$  и  $t=2 \text{ ч}$ , г)  $32 \text{ A/m}^2$  и  $t=4 \text{ ч}$ , д-е)  $28 \text{ A/m}^2$  и  $t=3 \text{ ч}$

Так же нами наблюдались некоторые нитевидные микрокристаллы с дефектами в виде наличия полости внутри (рис. 3.12 а-в), или несложности вдоль всего кристалла или его части (рис. 3.12 г-е), закругления кончика кристалла в виде крючка (рис. 3.12 а-в), в некоторых кристалла отсутствовала заострённая вершина (рис. 3.12).

Дальнейшее повышение плотности тока свыше  $42 \text{ A/m}^2$  приводит к отслоению нитевидных микрокристаллов от поверхности серебряной пленки на подложке, в результате чего получается осадок таких кристаллов в колбе электролита.

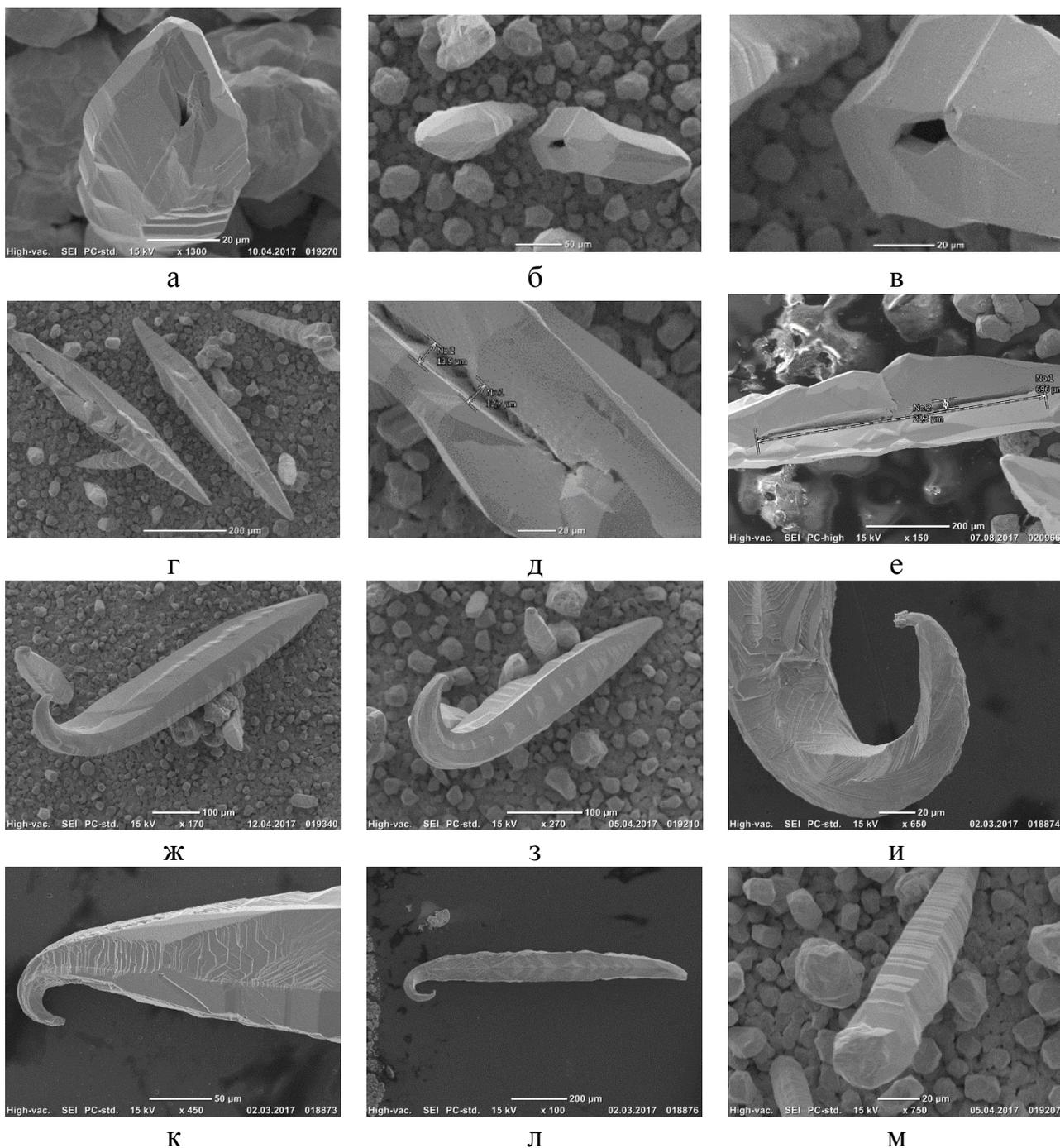


Рисунок 3.12 - Особенности в серебряных нитевидных микрокристаллах, сформированных в гальваностатическом режиме: а) 36 А/м<sup>2</sup> и t=1,5 ч, б-в) 32 А/м<sup>2</sup> и t=3 ч, г-е, и) 26 А/м<sup>2</sup> и t=3 ч, ж-и) 38 А/м<sup>2</sup> и t=1,5 ч, к-л) 42 А/м<sup>2</sup> и t=1 ч

Дальнейшее повышение плотности тока свыше 42 А/м<sup>2</sup> приводит к отслоению нитевидных микрокристаллов от поверхности серебряной пленки на подложке, в результате чего получается осадок таких кристаллов в колбе электролита.

Известно, что в процессе электроосаждения в гальваностатическом режиме

происходит изменение в локальной скорости массопереноса в виду увеличения поверхностной площади, а значит и локальная плотность тока изменяется. Иная ситуация в потенциостатическом режиме. Очевидно, что кинетика роста в этих двух режимах будет иная. Тем не менее, нитевидные микрокристаллы серебра были получены так же в потенциостатическом режиме в узком интервале перенапряжений (55-85 мВ). Однако количество таких нитевидных микрокристаллов значительно меньше по сравнению с гальваностатическим режимом.

В таблице 3.3 приведены технологические режимы электроосаждения микрокристаллов серебра нитевидной формы.

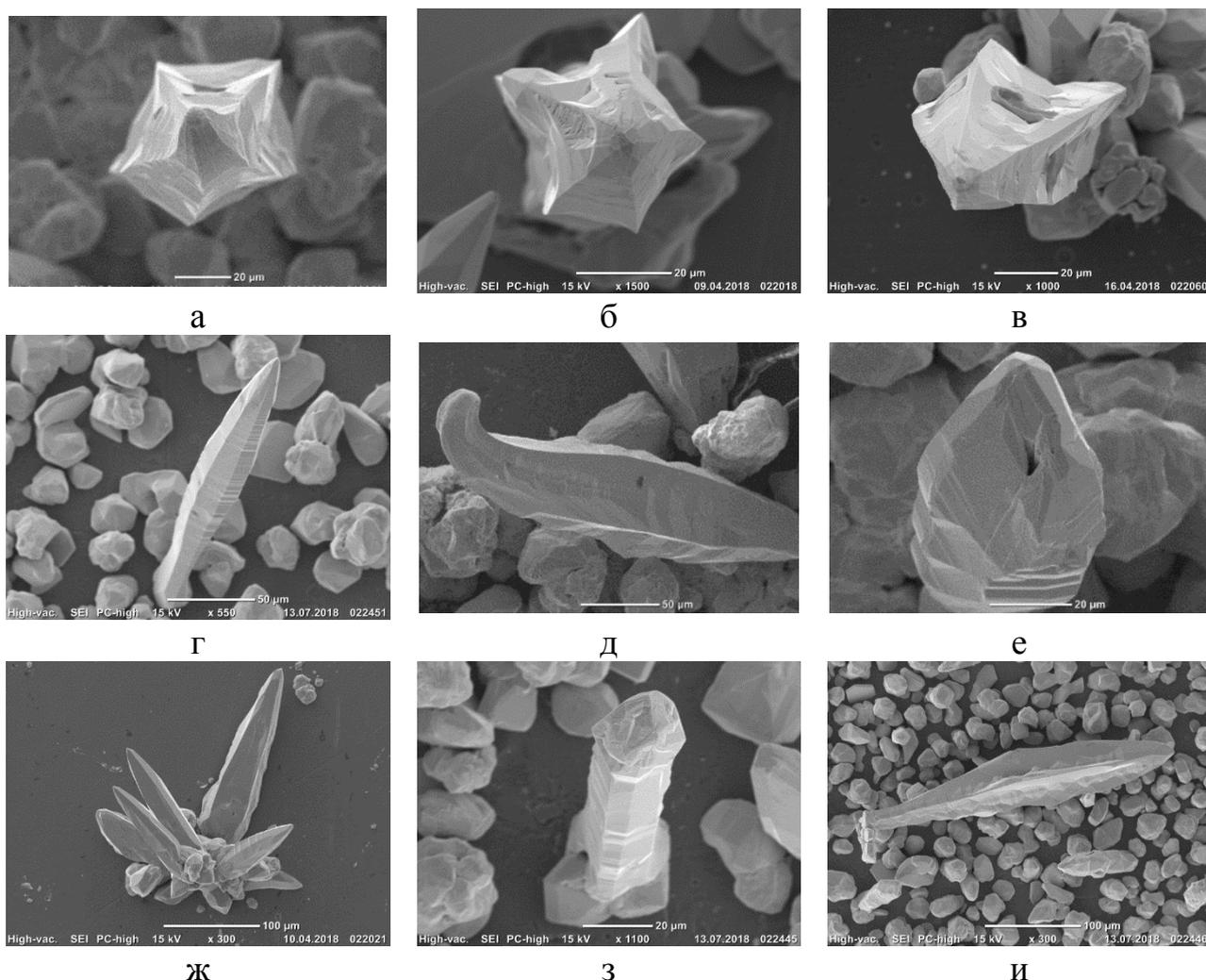


Рисунок 3.13 – Серебряные нитевидные микрокристаллы,

сформировавшиеся в потенциостатическом режиме: а, д, и)  $\eta = 70$  мВ и  $t=2$  ч, б-

г)  $\eta = 55$  мВ и  $t=2$  ч, е, з)  $\eta = 60$  мВ и  $t=2$  ч, ж)  $\eta = 80$  мВ и  $t=2$  ч

Таблица 3.3 - Результаты экспериментальных исследований влияния

технологических факторов (перенапряжения / плотности тока и времени осаждения) на морфологию и размеры серебряных микрокристаллов

Вид полученных объектов	Характерные размеры,	Режим электроосаждения		
		Перенапряже ние ( $\eta$ ), мВ	Плотность тока ( $j$ ), А/м <sup>2</sup>	Время (t), минут
Нитевидные пентагональные многогранники	Ø=10-20, l=200-500	-	5	240
	Ø=20-40, l=200-1500	-	10	240
	Ø=20-40, l=200-1500	-	13	180
	Ø=20-40, l=200-1500	-	12	180
	Ø=20-40, l=200-800	45	-	560
	Ø=20-40, l=200-1500	-	16	180
	Ø=20-40, l=200-1000	-	18	90
	Ø=10-20, l=100-500	60	-	120
	Ø=10-20, l=100-900	70	-	90
	Ø=20-40, l=200-1700	-	15	90
	Ø=20-40, l=200-1400	-	17	210
	Ø=20-50, l=200-1200	-	18	240
	Ø=20-50, l=200-800	-	19	90
	Ø=20-50, l=200-1000	-	19	240
	Ø=20-40, l=200-1000	-	20	90
	Ø=20-40, l=200-1000	-	20	150

Вид полученных объектов	Характерные размеры,	Режим электроосаждения		
		Перенапряжение ( $\eta$ ), мВ	Плотность тока ( $j$ ), А/м <sup>2</sup>	Время (t), минут
	l=200-1200			
	Ø=20-40, l=200-1800	-	20	240
	Ø=20-40, l=200-1000	-	21	60
	Ø=20-50, l=200-1200	-	21	240
	Ø=20-50, l=200-1200	-	22	240
	Ø=20-50, l=200-1200	-	23	240
	Ø=20-50, l=300-1300	-	24	240
	Ø=20-50, l=300-1300	-	25	240
	Ø=20-50, l=300-1300	-	26	240
Пентагональная призма	Ø=2-5, l=20-100	100		30
	Ø=5-20, l=100-1000	-	10	240
	Ø=5-20, l=100-1000	-	16	180

Таким образом, на основе экспериментальных данных нами предлагается методика получения серебряных нитевидных микрокристаллов, которая состоит в следующем:

1. Подготовка электролита:

- в 0,5 л дистиллированной воды растворить при нагреве до температуры 75 - 90°C серноокислый аммоний;

- в другой емкости в 0,2 л дистиллированной воды растворить в теплой воде (40 - 50°C) азотнокислое серебро;

- после отстаивания полученные растворы залить в одну емкость и перемешать;

- отфильтровать раствор через фильтр синяя лента;
- довести электролит дистиллированной водой до 1 л.

## 2. Подготовка электрохимической ячейки:

- ячейку промыть разбавленным раствором азотной, соляной или серной кислоты;

- тщательно ополоснуть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

## 3. Подготовка электродов:

- вспомогательный электрод выдержать в 10% растворе азотной кислоты 30-60 секунд (до окрашивания поверхности электрода белым цветом);

- промыть электроды в дистиллированной воде;
- просушить электрод под струей горячего воздуха.

## 4. Подготовка подложки:

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.
- заклеить изолирующей лентой область, не подлежащей для электроосаждения;

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

## 5. Сборка электрохимической ячейки:

- заполнить ячейку электролитом;
- с помощью держателей закрепить в электрохимической ячейке вспомогательный электрод (напротив рабочего электрода) и рабочий электрод так.

## 6. Подготовка оборудования:

- включить потенциостат и компьютер;

- подключить электрохимическую ячейку к потенциостату согласно схеме электроосаждения;

- в рабочей программе задать режим электроосаждения.

7. Провести электроосаждение: гальваностатический режим с плотностью тока 36-40 А/м<sup>2</sup> и временем осаждения  $t=1,5$  ч.

8. Промыть образец в дистиллированной воде и провести его контрольный осмотр в сканирующем электронном микроскопе.

## Глава 4 Оловянные микрокристаллы: получение, морфология, эволюция формы

### 4.1 Методика получения микрокристаллов олова

Микрокристаллы олова получали методом электроосаждения из водного раствора электролита. Процесс электроосаждения происходил по трехэлектродной схеме.

Для электроосаждения микрокристаллов олова использовалась подложка из нержавеющей стали 12Х18Н10Т механически полированная до класса до 10б по ГОСТ 2789-73, размерами  $(10 \times 8)$  мм<sup>2</sup>.

Подложку обклеивали изолирующей лентой, оставляя открытое окошко размером  $(10 \times 8)$  мм<sup>2</sup> с одной стороны. Площадь поверхности, на которую проводилось осаждение, составляла –  $(7 \times 5)$  мм<sup>2</sup>. Очистку поверхности образцов производили ультразвуком в этиловом спирте в течении 3-4 минут, затем образцы промывались в дистиллированной воде и сушились под струей горячего воздуха.

В качестве вспомогательного электрода (анода) использовали пластину  $(20 \times 5 \times 40)$  мм<sup>3</sup> из олова марки О1. Перед сборкой электролитической ячейки вспомогательный электрод (анод) и электрод сравнения очищали от загрязнений и окисного слоя. Очистка от окиси на поверхности анода и электрода сравнения производилось путем растворения в 10% растворе азотной кислоты в течении 30 сек, после чего анод и электрод сравнения также, как и подложку (катод) промывали в дистиллированной воде и сушили под струей горячего воздуха.

Для получения электроосаждённых микрокристаллов олова использовали электролит, с концентрацией 0.2 М сернокислого олова и 0.3 М серной кислоты. Чистота реактивов не хуже х.ч.

Приготовление электролита:

1. Растворение 43 г сернокислого олова SnSO<sub>4</sub> в 200 мл дистиллированной воды, раствор интенсивно помешивая нагревать (но не доводить до кипения).

2. 30 г серной кислоты  $H_2SO_4$  соединить с 700 мл дистиллированной водой.
3. Соединить раствор 1 и 2. Общий объем довести до 1 л дистиллированной водой.
4. Получившийся раствор 3 фильтровать через фильтрующую бумагу (синяя лента).

Методика электроосаждения оловянных микрокристаллов включает следующие этапы:

1. Подготовка электролита:

- Растворение 43 г сернокислого олова  $SnSO_4$  в 200 мл дистиллированной воды, раствор интенсивно помешивая нагревать (но не доводить до кипения).
- 30 г серной кислоты  $H_2SO_4$  соединить с 700 мл дистиллированной водой.
- Соединить раствор 1 и 2. Общий объем довести до 1 л дистиллированной водой.
- Получившийся раствор 3 фильтровать через фильтрующую бумагу (синяя лента).

2. Подготовка электрохимической ячейки:

- ячейку промыть разбавленным раствором азотной, соляной или серной кислоты;
- тщательно ополоснуть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

3. Подготовка электродов:

- вспомогательный электрод выдержать в 10% растворе азотной кислоты 30-60 секунд (до окрашивания поверхности электрода белым цветом);
- промыть электроды в дистиллированной воде;
- просушить электрод под струей горячего воздуха.

4. Подготовка подложки:

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 3 мин.;

- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.
- заклеить изолирующей лентой область, не подлежащей для электроосаждения;
- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

5. Сборка электрохимической ячейки:

- заполнить ячейку электролитом;
- с помощью держателей закрепить в электрохимической ячейке вспомогательный электрод и рабочий электрод.

6. Подготовка оборудования:

- включить потенциостат и компьютер;
- подключить электрохимическую ячейку к потенциостату согласно схеме электроосаждения;
- в рабочей программе задать режим электроосаждения.

7. Провести электроосаждение в одном из установленных режимов.

8. Промыть образец в дистиллированной воде и провести его контрольный осмотр в сканирующем электронном микроскопе.

Режим электроосаждения микрокристаллов олова был подобран эмпирически. Исследование начали с плотности тока  $0,5 \text{ А/м}^2$ . При таких низких плотностях тока  $0,5 \div 12 \text{ А/м}^2$  на поверхности образуются мелкие «цветочнообразные» кристаллы олова без особой огранки (рис. 4.1 а-д). Повышение плотности тока в диапазоне  $15 \div 25 \text{ А/м}^2$  приводит к появлению уже отдельных микрокристаллов в виде пентагональной призмы, тетраэдра, куба (рис. 4.1 е-и). При плотностях тока  $27 \div 40 \text{ А/м}^2$  подложка покрывается плотным слоем кристаллов сложной конфигурации (рис. 4.1 к-м).

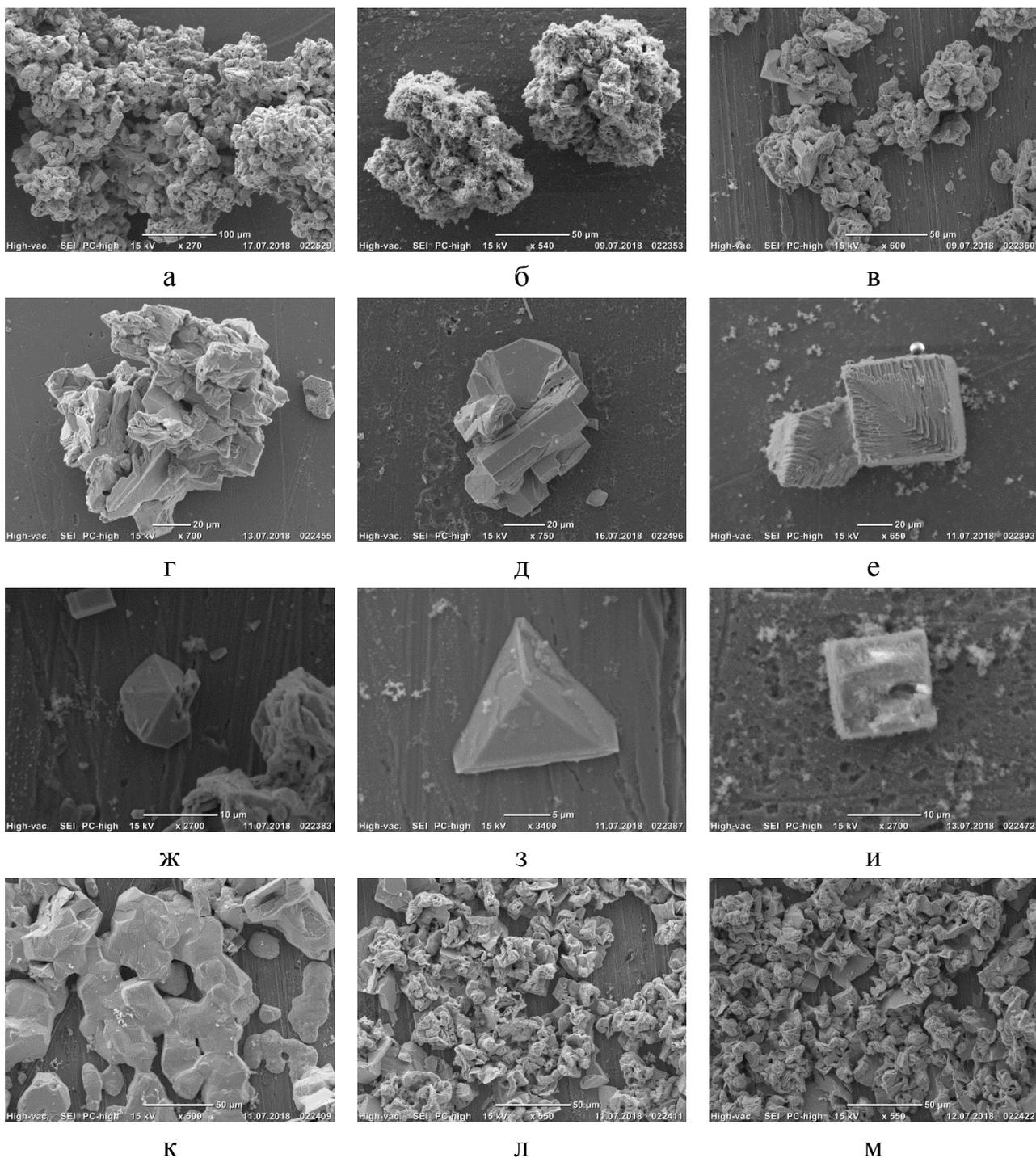


Рисунок 4.1 - Оловянные микрокристаллы, сформировавшиеся в гальваностатическом режиме: а)  $2 \text{ A/m}^2$ , 1 час; б-в)  $8 \text{ A/m}^2$ , 1 час; г-д)  $10 \text{ A/m}^2$ , 2 часа; е-ж)  $17 \text{ A/m}^2$ , 1 час; з-и)  $22 \text{ A/m}^2$ , 2 часа; к)  $27 \text{ A/m}^2$ , 1 час; л-м)  $35 \text{ A/m}^2$ , 1 час

Повышение плотности тока начиная с  $45 \text{ A/m}^2$  привело к появлению однородных ленточных структур. Дина таких лент лежит в диапазоне  $300\div 800$  мкм, ширина  $20\div 100$  мкм, толщина менее 1 мкм (рис. 4.2 а-в).

Также, как и в случае с серебряными микрокристаллами повышение плотности привело к увеличению их количества. Так, при плотности тока  $45\div 50 \text{ A/m}^2$  и времени осаждения доля ленточных структур составила  $5\div 10$  % от общего количества электроосажденных микрокристаллов олова. Однако, увеличение плотности тока до  $70\div 75 \text{ A/m}^2$  и времени осаждения 1 час (уменьшение времени электроосаждение необходимо, чтобы масса металлического осадка была одинаковой для сравнения) доля ленточных структур составила  $55\div 65$  % от общего количества электроосажденных оловянных микрокристаллов (рис. 4.2 г-е). Эмпирически было установлено, что наибольшая доля ленточных структур от общего количества электроосажденных микрокристаллов достигается при плотностях тока  $80\div 85 \text{ A/m}^2$  (рис. 4.2 ж-и).

Общей отличительной чертой электроосажденных микрокристаллов олова является наличие в морфологии на поверхности множество двойников и полос скольжения (рис. 4.3 к-м). наличие данных дефектов может указывать на релаксацию внутренних напряжений, которые образуются в процессе электроосаждения металла.

Стоит отметить, что дальнейшее увеличение плотности тока свыше  $95 \text{ A/m}^2$  приводит к отделению микрокристаллов от подложки и дальнейшему выпадению в осадок.

Таким образом, плотность тока  $80\div 85 \text{ A/m}^2$  и время электроосаждения 1 час – является наиболее оптимальными технологическими параметрами для получения двумерных наноструктур олова в виде нанолент толщиной менее 1 мкм.

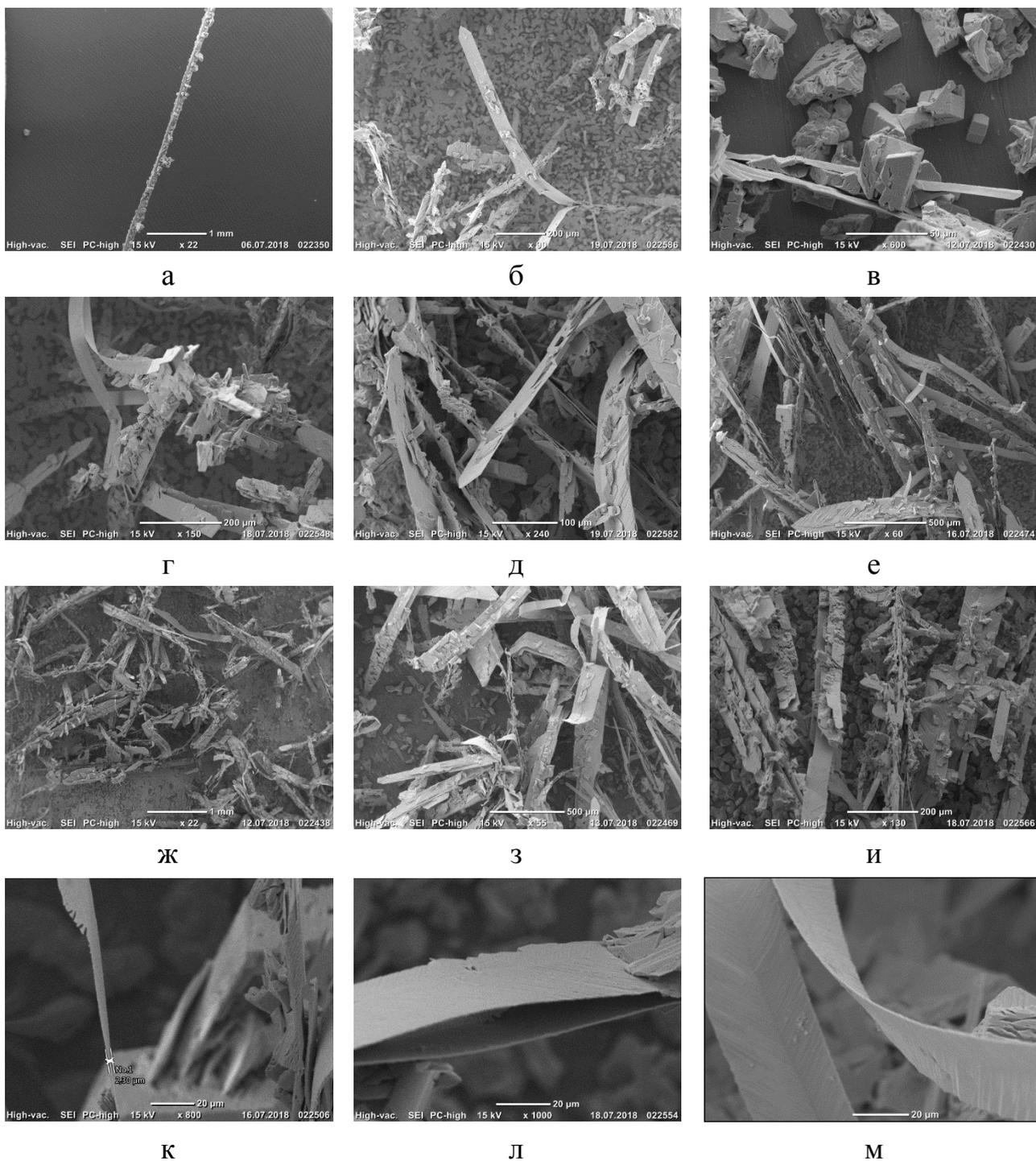


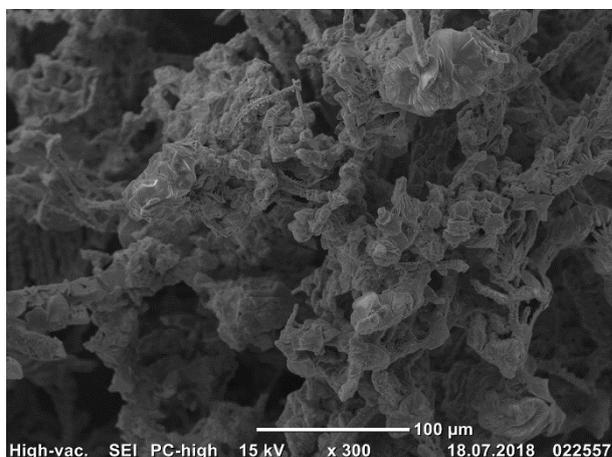
Рисунок 4.2 – Ленточные оловянные микрокристаллы, сформировавшиеся в гальваностатическом режиме: а)  $45 \text{ A/m}^2$ , 2 часа; б-в)  $48 \text{ A/m}^2$ , 2 часа; г)  $70 \text{ A/m}^2$ , 1 час; д-е)  $75 \text{ A/m}^2$ , 1 час; ж, л)  $80 \text{ A/m}^2$ , 1 час; з-и, м)  $85 \text{ A/m}^2$ , 1 час; к)  $55 \text{ A/m}^2$ , 2 часа

Так как повышение плотности тока приведёт к выпадению ленточных структур в осадок, а сама подложка при этом покрывается сплошным слоем оловянных микрокристаллов, то была выбрана иная стратегия – импульсный двухэтапный режим электроосаждения. Импульсный режим позволяет сформировать островки роста, на которых в дальнейшем при более низких плотностях тока растут кристаллы.

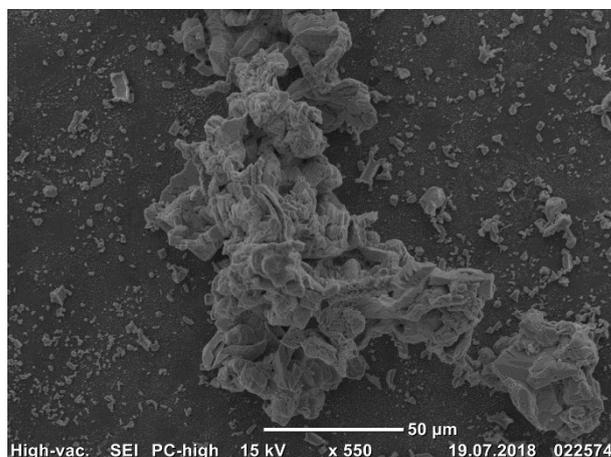
Эксперименты были начаты с импульсной плотности тока  $200 \text{ A/m}^2$  (с шагом в  $100 \text{ A/m}^2$ ) в течении 1 минуты и дальнейшим электроосаждением при плотности тока  $1 \text{ A/m}^2$ . Таким образом было установлено, что при первом этапе в диапазоне плотностей тока  $200\div 400 \text{ A/m}^2$  на подложки растут микрокристаллы олова сложной конфигурации (рис. 4.3 а-б). Однако, уже повышение плотности тока первого импульса до  $600 \text{ A/m}^2$  привело к появлению микрокристаллов с упорядоченным дендритным ростом (рис. 4.3 в-г).

Увеличение плотности тока первого импульса привел к количественному увеличению дендритной сетки. Так, например, при плотностях тока первого импульса  $2000 \text{ A/m}^2$  образуются сплошные дендритные «елочки» (рис. 4.4 а-в).

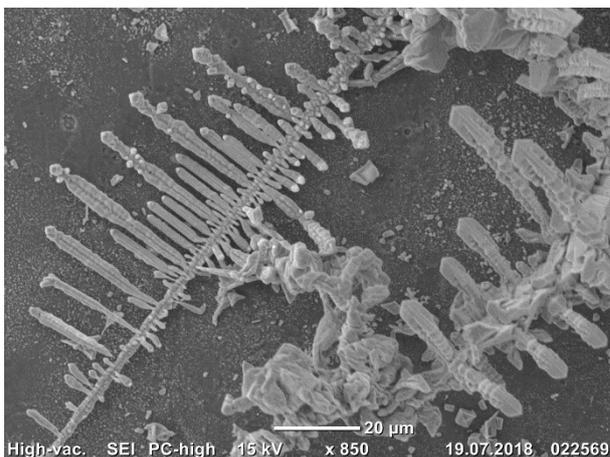
Стоит отметить, что при таких плотностях тока электролитический осадок состоит из очень плотной дендритной сетки (рис. 4.4 г-ж). Так же отмечено, что рост веток дендритов оканчивался многогранниками правильной формы (рис. 4.4 з-м).



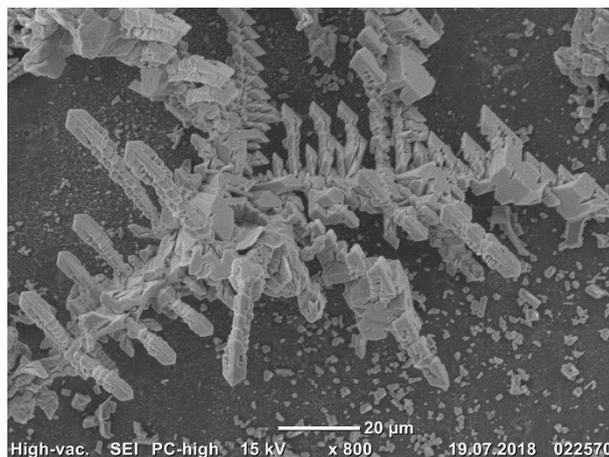
а



б



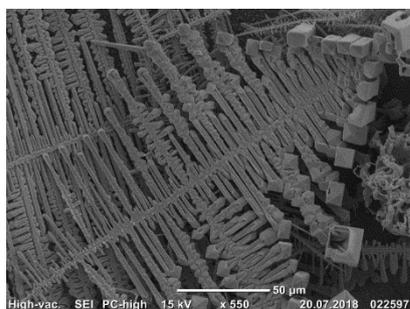
В



Г

Рисунок 4.3 –Микрокристаллы олова, сформированные в импульсном гальваностатическом режиме: а-б) первый этап  $300 \text{ A/m}^2$ , 60 сек и второй этап  $1 \text{ A/m}^2$ , 4,5 часа; в-г) первый этап  $500 \text{ A/m}^2$ , 60 сек и второй этап  $1 \text{ A/m}^2$ , 3 часа

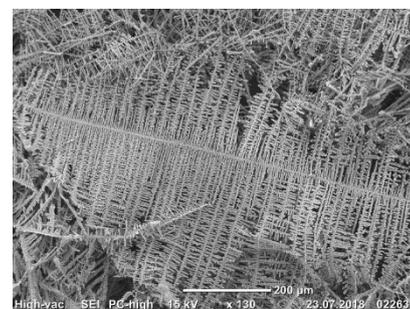
Процесс образования дендритной сетки сопровождается сильным обеднением ионов осаждаемого металла, в данном случае олова, у катода. Такое обеднение возможно только при высоких плотностях тока, так как в этом случае поток адатомов, встраивающихся в кристаллическую решетку имеет высокую скорость. При этом и градиент концентрации адатомов перед фронтом кристаллизации так ж высок (возникает концентрационное пересыщение). В таких условиях процесс роста кристаллов протекает неравновесно. Ввиду такой сильной неравновесности образование кристаллической огранки (при которой обеспечивается минимум свободной энергии) невозможно [104].



а



б



в

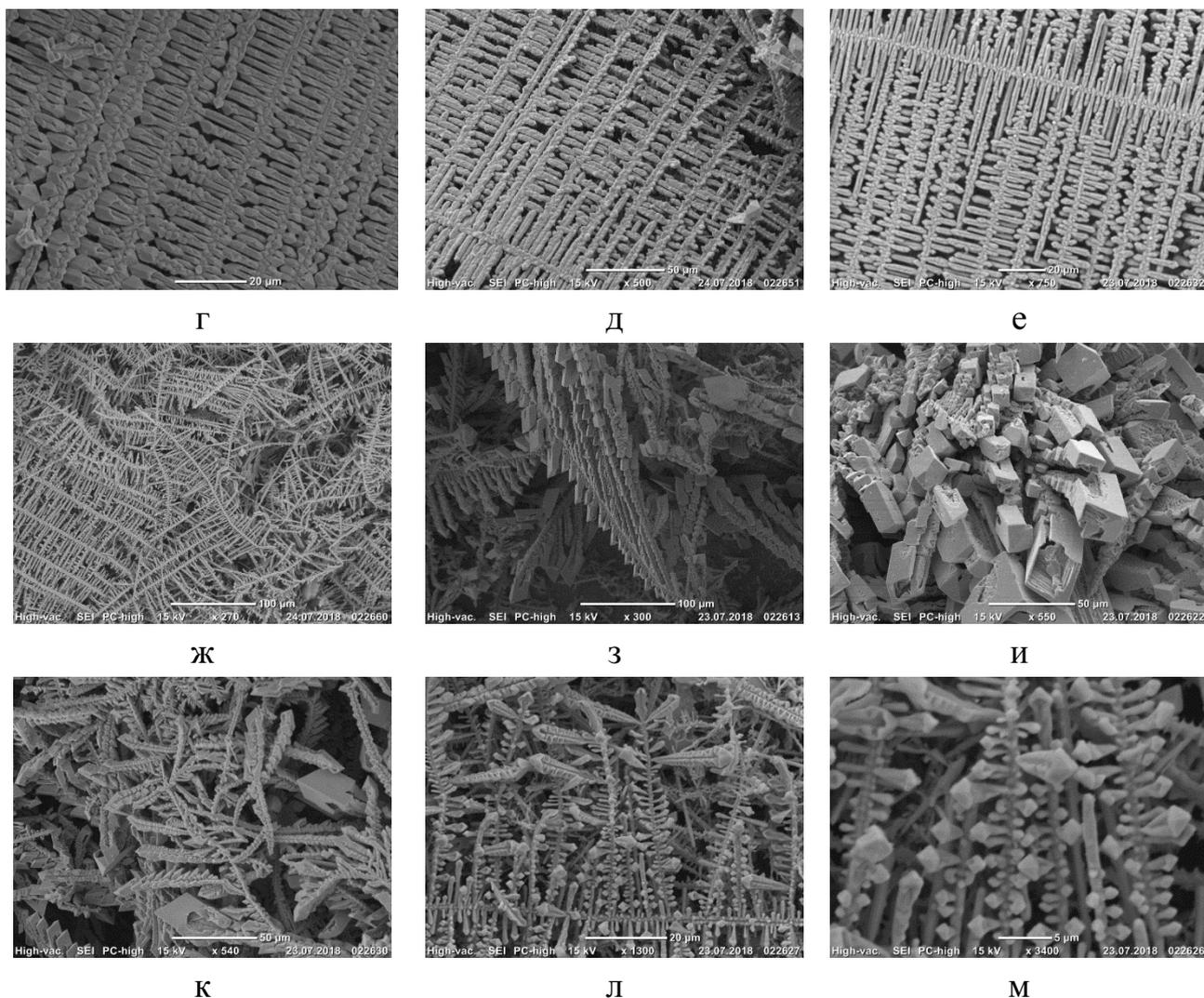


Рисунок 4.4 – Дендритные микрокристаллы олова, сформировавшиеся в импульсном гальваностатическом режиме: а, г, ж, к) первый этап 2000 А/м<sup>2</sup>, 60 сек и второй этап 1 А/м<sup>2</sup>, 1 час; б-в, з-и) первый этап 2500 А/м<sup>2</sup>, 60 сек и второй этап 1 А/м<sup>2</sup>, 1 час, д-е, л-м) первый этап 3000 А/м<sup>2</sup>, 60 сек и второй этап 1 А/м<sup>2</sup>, 1 час

Таким образом, при выбранных технологических параметрах будет иметь место так называемый кинетический фазовый переход, сопровождающийся скачкообразным изменением свойств и симметрии получаемых объектов.

Стоит также отметить, что при относительно высоких значениях плотности тока первого импульса 4000÷5000 А/м<sup>2</sup> были выявлены оловянные микрокристаллы в форме незаконченных правильных многогранников с полостью внутри (рис. 4.5).

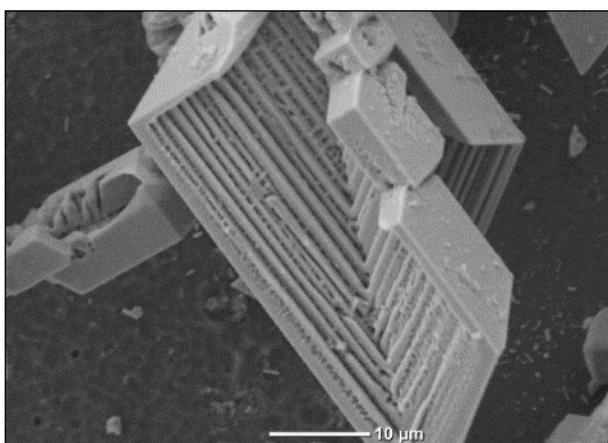
Интересно отметить, что морфология внутренней поверхности полости многогранника имеет ступенчатую форму (рис. 4.5).

Форма кристаллов всегда определяется двумя процессами [105]:

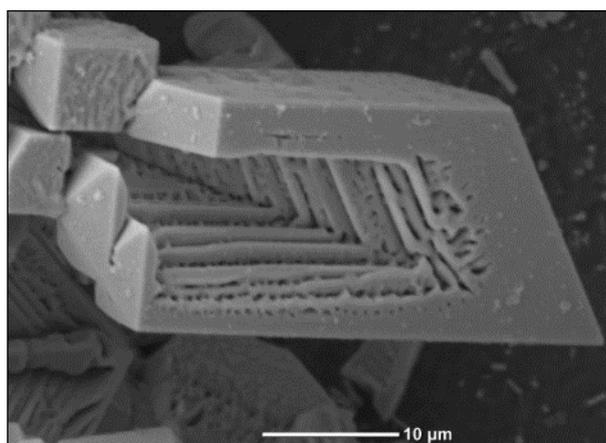
- 1) скоростью массопереноса,
- 2) обеспечением минимума свободной энергии.

Возможной причиной отсутствия выраженной кристаллографической поверхности может быть связано с задерживанием роста грани определенными кристаллографическими индексами.

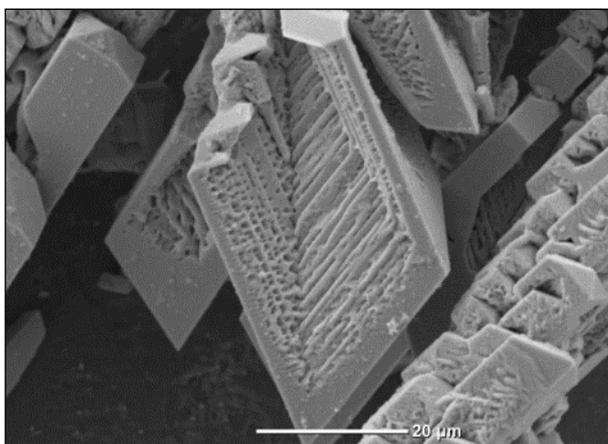
В ранее проведенных экспериментах [106, 107], целенаправленное изменение химического состава стандартного сернокислого электролита при электроосаждении меди приводило к преимущественной эволюции граней микрокристалла с альтернативной кристаллографической ориентацией. В этих экспериментах фактически рост низкоэнергетичных граней  $\{111\}$  прекращался, а вместо неё инициировался рост граней типа  $\{100\}$ . Не исключено, что и в настоящих экспериментах технологические условия электроосаждения (плотность тока, состав и температура электролита) спровоцировало подобную эволюцию граней на внутренней полости незаконченных правильных многогранников.



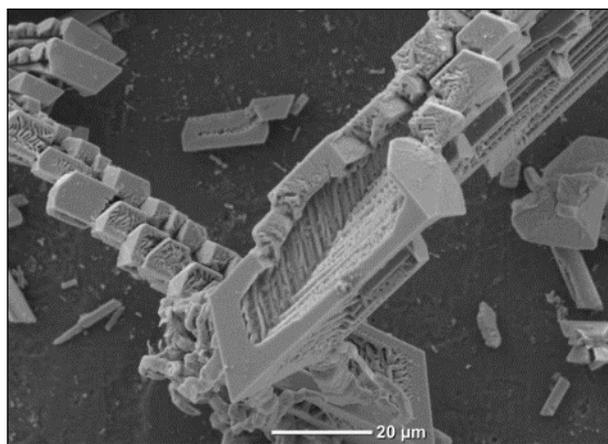
а)



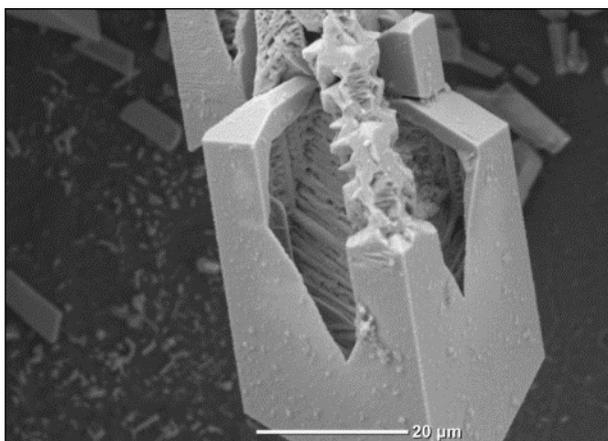
б)



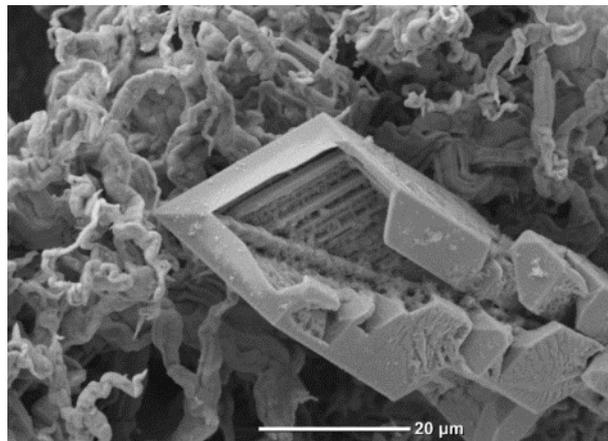
в)



г)



д



е

Рисунок 4.5 – Микрокристаллы олова типа «кристаллиты с полостью внутри» сформированные в гальваностатическом импульсном режиме: а, в-г) на первом этапе  $4500 \text{ A/m}^2$ , 60 сек и на втором этапе –  $0,5 \text{ A/m}^2$ , 2 часа; б, д-е) на первом этапе  $5000 \text{ A/m}^2$ , 60 сек и на втором этапе –  $0,5 \text{ A/m}^2$ , 2 часа;

Таким образом, экспериментально установлено, что каждый этап (импульс) электроосаждения олова при заданных плотностях тока отвечает за конкретную эволюцию морфологии микрокристаллов. Например, высокая плотность тока  $5000 \text{ A/m}^2$  первого импульса и снижение плотности тока до  $0,5 \text{ A/m}^2$  второго импульса приводит к образованию незаконченных правильных многогранников с полостью внутри на каждой ветки дендритной сетки (рис. 4.5 г). С другой стороны, при плотностях тока  $2000 \div 3000 \text{ A/m}^2$  на первом импульсе

и  $1 \text{ A/m}^2$  на втором импульсе способствует увеличению размера лепестков дендритов (рис. 4.3).

В таблице 4.1 приведены технологические режимы электроосаждения микрокристаллов олова различной морфологии и размеров.

Таблица 4.1 - Результаты экспериментальных исследований влияния технологических факторов (перенапряжения / плотности тока и времени осаждения) на морфологию и размеры микрокристаллов олова

Вид объектов	Характерные размеры, мкм	Подложка	Режим электроосаждения		
			Перенапряжение ( $\eta$ ), мВ	Плотность тока ( $j$ ), $\text{A/m}^2$	Время (t), минут
Дендриты	l=50-100 мкм	1		2	1
	l=50-100 мкм	1		3	1
	50-800	2		400 1	1 мин 4,5 часа
	50-800	2		500 1	1 мин 4,5 часа
	50-800	2		600 1	1 мин 4,5 часа
	50-800	2		700 1	1 мин 4,5 часа
	50-800	2		800 1	1 мин 4,5 часа
Игольчатые микрокристаллы	20-200	1		8	30
	20-200	1		9	30
	20-250	1		10	30
	20-300	1		11	30
	20-300	1		12	30
Цветкообразн	100-300	1		40	2 часа

Вид объектов	Характерные размеры, мкм	Подложка	Режим электроосаждения		
			Пере-напряжение (η), мВ	Плотность тока (j), А/м <sup>2</sup>	Время (t), минут
ые объекты	50-100	1		3	3 часа
	50-100	1		4	3 часа
	50-100	1		5	3 часа
	50-150	1		6	3 часа
	80-150	1		7	3 часа
	80-150	1		8	3 часа
	80-200	1		9	3 часа
	80-200	1		10	2 часа
	100-300	1		20	2 часа
	100-300	1		30	2 часа
Вискеры	100-500	1		20-30	3 часа
	100-500	1		25	3 часа
	100-500	1		30	2 часа
Ленты	200-1000	1		60	60
	200-1000	1		65	60
	250-1200	1		70	60
	300-1500	1		75	60
	300-1500	1		80	60
	300-1500	1		85	60

На примере работ [102] с отжигом медных икосаэдрических частиц с целью получения вискерных структур была произведена попытка повторить подобные эксперименты с микрокристаллами олова.

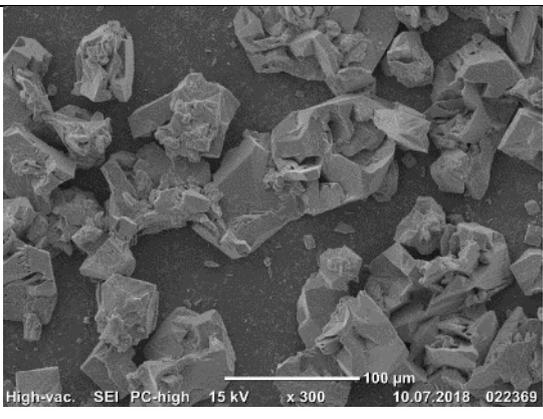
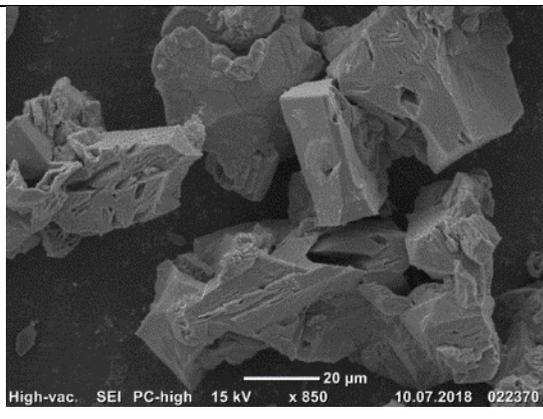
Так как температура плавления меди – 1085 °С, а температура плавления олова 232 °С, то образование вискерных структур возможно ожидать при

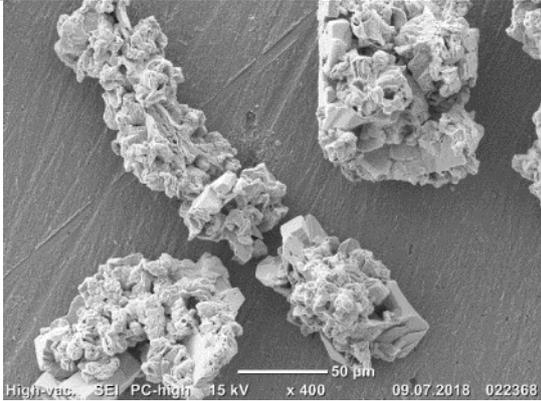
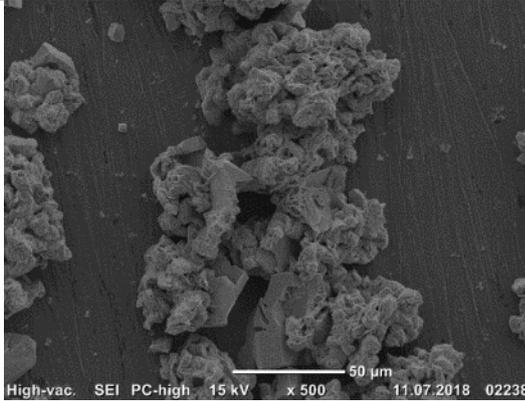
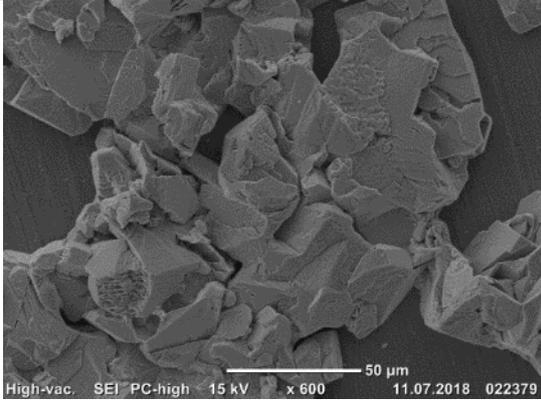
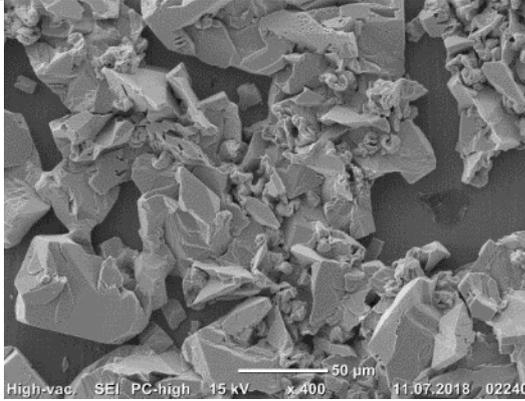
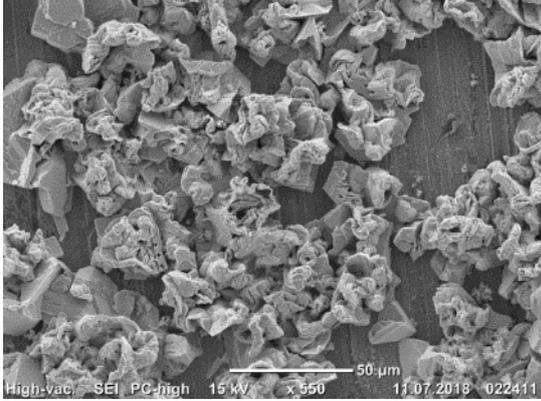
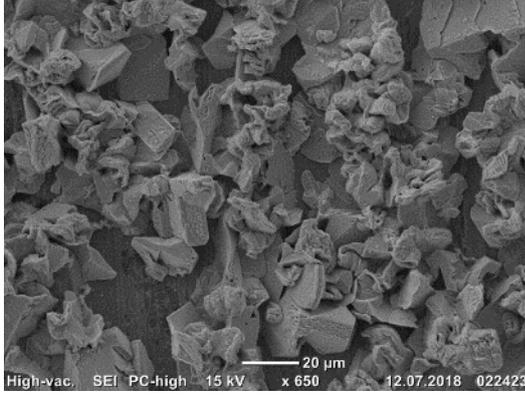
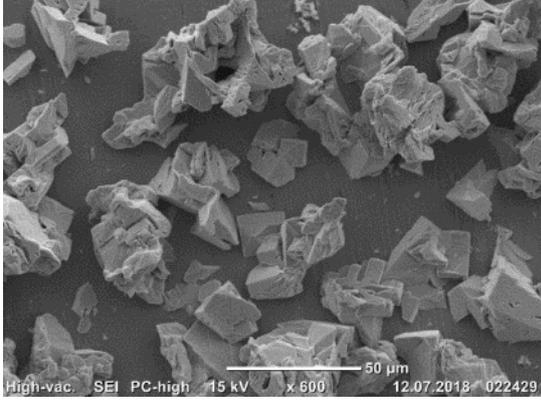
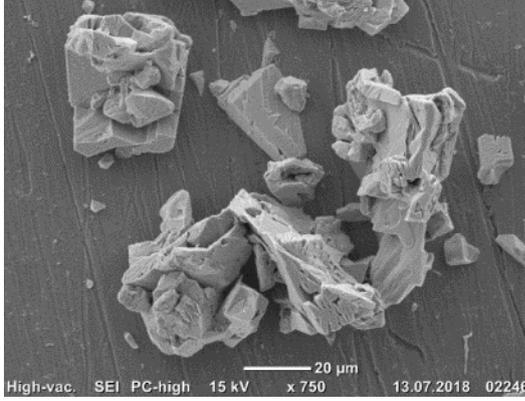
температуре 86-100 °С, так как в результате отжига медных икосаэдров при температуре 400 °С (время выдержки 2-4 часа) происходит образование вискеро́в оксида меди.

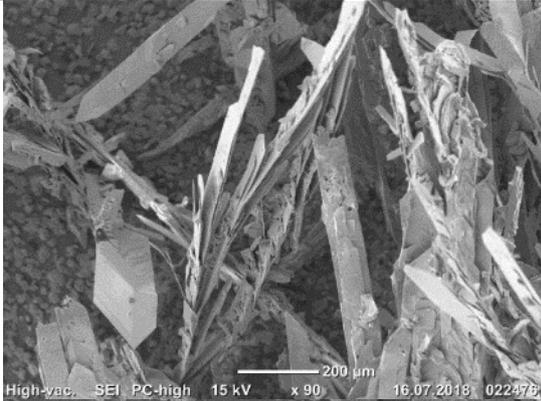
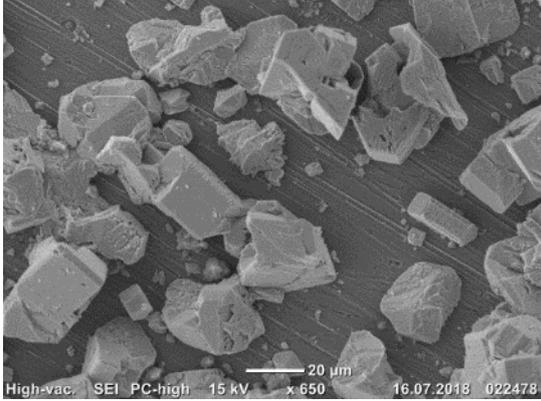
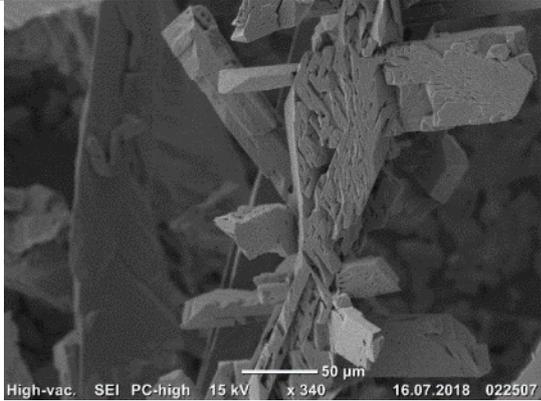
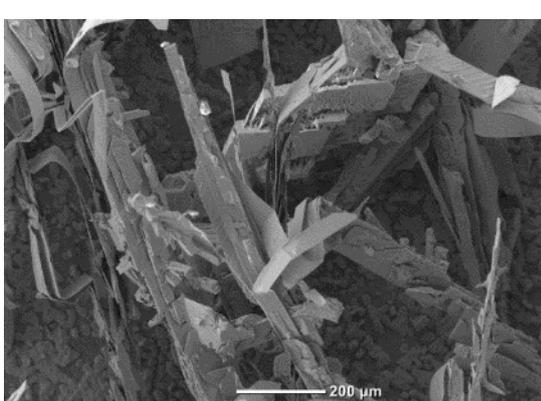
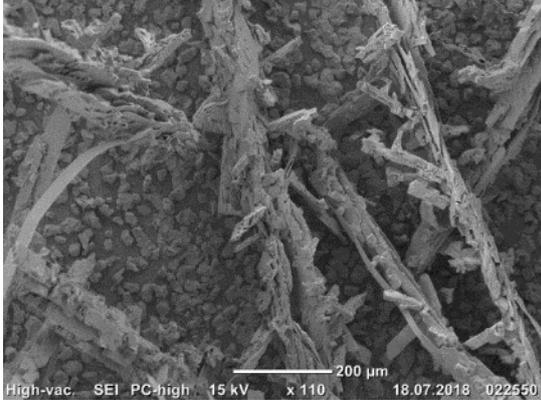
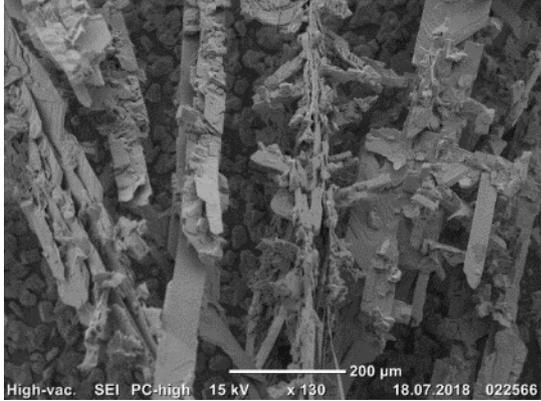
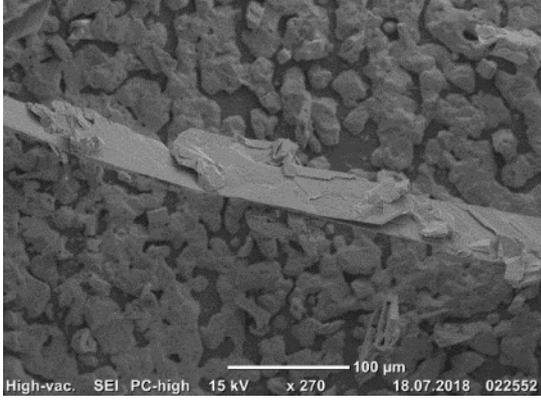
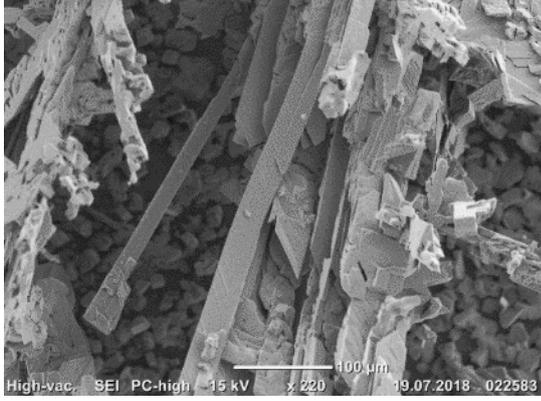
Была проведена серия отжигов электроосажденных микрокристаллов олова от 86 °С вплоть до 230 °С, в результате которого выявлено, что значительных изменений в структуре кристаллов не происходит.

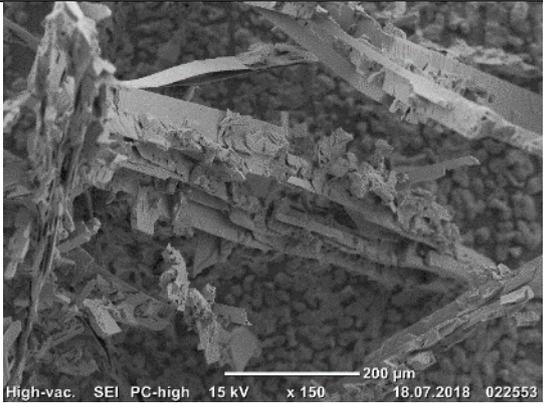
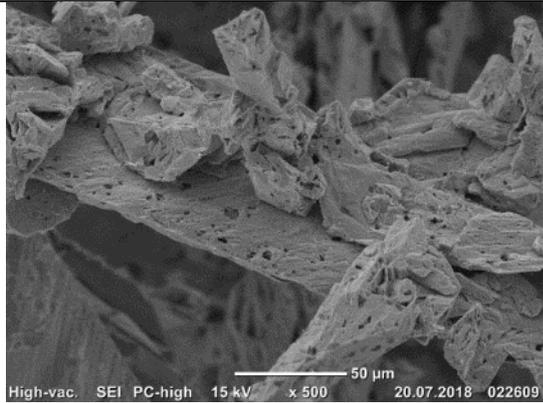
Из таблицы 4.2 видно, что при температуре 230 °С поверхность кристаллов немного оплывает и возникает впечатление, что образуются маленькие дырки-поры. Однако при более низких температурах отжига в кислородсодержащей среде электроосажденного олова не приводит к значительным изменениям структуры кристаллов.

Таблица 4.2 – Микроструктура олова до и после отжига в интервальном диапазоне 86 – 230 °С

Режим отжига	Кристаллы до отжига	Кристаллы после отжига
86 °С нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		

Режим отжига	Кристаллы до отжига	Кристаллы после отжига
106 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		
126 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		
146 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		
166 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		

Режим отжига	Кристаллы до отжига	Кристаллы после отжига
186 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а	 	 
206 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		
220 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		

Режим отжига	Кристаллы до отжига	Кристаллы после отжига
230 °C нагрев за 20 минут, 3 часа выдержк а		

Таким образом, на основе экспериментальных данных нами предлагается методика получения микрокристаллов олова в виде нанолент, дендритов, а также микрокристаллов в виде незаконченных правильных многогранников с полостью внутри, которая состоит в следующем:

#### 1. Подготовка электролита:

- Растворение 43 г сернокислого олова  $\text{SnSO}_4$  в 200 мл дистиллированной воды, раствор интенсивно помешивая нагревать (но не доводить до кипения).
- 30 г серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соединить с 700 мл дистиллированной водой.
- Соединить раствор 1 и 2. Общий объем довести до 1 л дистиллированной водой.
- Получившийся раствор 3 фильтровать через фильтрующую бумагу (синяя лента).

#### 2. Подготовка электрохимической ячейки:

- ячейку промыть разбавленным раствором азотной, соляной или серной кислоты;
- тщательно ополоснуть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

#### 3. Подготовка электродов:

- вспомогательный электрод выдержать в 10% растворе азотной

кислоты 30-60 секунд (до окрашивания поверхности электрода белым цветом);

- промыть электроды в дистиллированной воде;
- просушить электрод под струей горячего воздуха.

4. Подготовка подложки (нержавеющей стали 12Х18Н10Т механически полированный до класса до 10б по ГОСТ 2789-73, размерами  $(10 \times 8)$  мм<sup>2</sup>):

- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 3 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.
- заклеить изолирующей лентой область, не подлежащей для электроосаждения;
- обезжирить в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.;
- промыть дистиллированной водой;
- просушить под струей горячего воздуха.

5. Сборка электрохимической ячейки:

- заполнить ячейку электролитом;
- с помощью держателей закрепить в электрохимической ячейке вспомогательный электрод и рабочий электрод.

6. Подготовка оборудования:

- включить потенциостат и компьютер;
- подключить электрохимическую ячейку к потенциостату согласно схеме электроосаждения;
- в рабочей программе задать режим электроосаждения.

7. Провести электроосаждение:

- Для получения нанолент толщиной 1 мкм - гальваностатический режим с плотностью тока 85 А/м<sup>2</sup> и временем осаждения  $t=1$  ч;
- Для получения плотной дендритной сетки - гальваностатический импульсный режим, первый этап 2500 А/м<sup>2</sup>, 60 сек и второй этап 1 А/м<sup>2</sup>, 1 час;

- Для получения незаконченных правильных многогранников с полостью внутри - гальваностатический импульсный режим, первый этап  $2000 \div 3000 \text{ А/м}^2$  60 сек и второй этап  $0,5 \text{ А/м}^2$  2 часа.

8. Промыть образец в дистиллированной воде и провести его контрольный осмотр в сканирующем электронном микроскопе.

## Заключение

В настоящее время большое количество работ посвящено поиску новых возможностей в применение микро и наночастиц разных форм. В данной работе с целью сохранения общей идеологии научного направления были получены микрокристаллы олова и серебра с существенно различной морфологией, при этом менялись лишь технологические параметры электроосаждения (время, подложка, режим, и прочее). Сканирующая электронная микроскопия позволила детально изучить морфологию полученного электролитического осадка.

Экспериментально выявлены и подтверждены механизмы релаксации полей упругих напряжений в ПМЧ серебра, такие как: образование «открытого сектора» или его части, расщепление ядра дисклинации, сдвиг ядра дисклинации от центра ПМЧ. Вероятно, что дефекты в виде ямок в вершинах частиц являются одним из механизмов релаксации полей напряжений.

Мы предполагаем, что механизм роста нитевидных микрокристаллов – осевой (спиральный) или слоевой, на что указывают наблюдаемые ступени роста. Полученные структуры могут являться затравкой для создания материалов с экстремально высокой плотностью дефектной структуры, которая будет задавать уникальные свойства в микро- и наномасштабе, а также могут послужить для выращивания уже готовых изделий в виде щупов, игл, кантилеверов, крючков и пр.

К особенностям серебряных нитевидных микрокристаллов можно отнести: отверстия, трещины и несплошности вдоль кристалла, отсутствие заостренного конца, закругления кончика в виде крючка, пентагональную огранку.

С физической точки зрения подобные материалы являются интересными объектами для исследования их поведения в температурных полях и при механических нагрузениях. Наличие высокоэнергетических дефектов: дисклинаций, оборванных границ, множества двойников – приводит к изменению свойств материалов, что является актуальной темой в механохимии

и становится предметом дальнейшего исследования.

Представленные экспериментальные данные по зависимости выявляемых морфологических типов от технологических параметров очень хорошо воспроизводятся, и, следовательно, позволяют однозначно определить технологию их получения. Некоторые из полученных морфологических типов обладают перспективой практического применения в силу их уникальных свойств.

Например, одномерные ленточные структуры олова являются перспективными для литиевых и натриевых аккумуляторов благодаря двум факторам одновременно. Во-первых, высокой теоретической емкости олова, а во-вторых, одномерные материалы улучшают механическую стабильность и кинетику электрохимической реакции и переноса заряда в электроде.

Ограниченные кристаллы с полостью внутри и дендриты обладают высокой удельной поверхностью и являются хорошими кандидатами в катализаторы химических реакций.

## Список используемой литературы

1. Langley D. et al. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review // *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24, № 45. P. 452001.
2. Kim H.-M. et al. Performance improvement of a glucose sensor based on fiber optic localized surface plasmon resonance and anti-aggregation of the non-enzymatic receptor // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 884. P. 161140.
3. Aremu O.S. et al. Synergistic broad-spectrum antibacterial activity of Hypoxis hemerocallidea-derived silver nanoparticles and streptomycin against respiratory pathobionts // *Sci Rep*. 2021. Vol. 11, № 1. P. 15222.
4. Adegbemiga Yusuf B. et al. Ni nanoparticles oriented on MoO<sub>2</sub>@BC nanosheets with an outstanding long-term stability for hydrogen evolution reaction // *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 246. P. 116868.
5. Rathore B.S. et al. Synthesis and characterization of chitosan-polyaniline-nickel(II) oxide nanocomposite // *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1242. P. 130750.
6. Wang S.-Z. et al. Fine synthesis of hierarchical CuO/Cu(OH)<sub>2</sub> urchin-like nanoparticles for efficient removal of Cr(VI) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 884. P. 161052.
7. Sau T.K., Rogach A.L. Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control // *Adv. Mater*. 2010. Vol. 22, № 16. P. 1781–1804.
8. Guntern Y.T. et al. Synthetic Tunability of Colloidal Covalent Organic Framework/Nanocrystal Hybrids // *Chem. Mater*. 2021. Vol. 33, № 7. P. 2646–2654.
9. Rashidashmagh F. et al. Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> crystalline nanoparticles: A new approach for enhancing the catalytic ozonation of acetaminophen // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 404. P. 124154.
10. Bid A., Bora A., Raychaudhuri A.K. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter  $\geq 15$  nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74, № 3. P. 035426.

11. Kegl T. et al. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 386. P. 121632.
12. Seisenbaeva G.A. et al. Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 406. P. 124698.
13. Augusto P.A. et al. Water Decontamination with Magnetic Particles by Adsorption and Chemical Degradation. Influence of the Manufacturing Parameters // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 10. P. 2219.
14. Wu T. et al. Efficient and stable tin-based perovskite solar cells by introducing  $\pi$ -conjugated Lewis base // *Sci. China Chem*. 2020. Vol. 63, № 1. P. 107–115.
15. Mieszawska A.J. et al. Multifunctional Gold Nanoparticles for Diagnosis and Therapy of Disease // *Mol. Pharmaceutics*. 2013. Vol. 10, № 3. P. 831–847.
16. Bertorelle F. et al. Efficient AuFeO<sub>x</sub> Nanoclusters of Laser-Ablated Nanoparticles in Water for Cells Guiding and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Imaging // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 26. P. 14534–14541.
17. Tkachenko A.G. et al. Multifunctional Gold Nanoparticle–Peptide Complexes for Nuclear Targeting // *J. Am. Chem. Soc*. 2003. Vol. 125, № 16. P. 4700–4701.
18. Pitsillides C.M. et al. Selective Cell Targeting with Light-Absorbing Microparticles and Nanoparticles // *Biophysical Journal*. 2003. Vol. 84, № 6. P. 4023–4032.
19. Liu W.-Y. et al. Functional microparticles from multiscale regulation of multiphase emulsions for mass-transfer intensification // *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 231. P. 116242.
20. Huang Y. et al. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks // *Science*. 2001. Vol. 291, № 5504. P. 630–633.
21. Masteghin M.G., Varela J.A., Orlandi M.O. Controlling the breakdown electric field in SnO<sub>2</sub> based varistors by the insertion of SnO<sub>2</sub> nanobelts // *Journal of*

the European Ceramic Society. 2017. Vol. 37, № 4. P. 1535–1540.

22. Zheng Y. et al. Boosted Charge Transfer in SnS/SnO<sub>2</sub> Heterostructures: Toward High Rate Capability for Sodium-Ion Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, № 10. P. 3408–3413.

23. Masteghin M.G., Bertinotti R.C., Orlandi M.O. Coalescence growth mechanism of inserted tin dioxide belts in polycrystalline SnO<sub>2</sub>-based ceramics // *Materials Characterization*. 2018. Vol. 142. P. 289–294.

24. Dong J. et al. Engineering plasmonic nanochain for optical sensor via regulating electric field // *Optik*. 2021. Vol. 240. P. 166827.

25. Li Q. et al. Energy storage through CO<sub>2</sub> electroreduction: A brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2018. Vol. 27. P. 48–59.

26. Zhou T. et al. Enhanced Sodium-Ion Battery Performance by Structural Phase Transition from Two-Dimensional Hexagonal-SnS<sub>2</sub> to Orthorhombic-SnS // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, № 8. P. 8323–8333.

27. Salem A.K., Searson P.C., Leong K.W. Multifunctional nanorods for gene delivery // *Nature Mater.* 2003. Vol. 2, № 10. P. 668–671.

28. Kumari S., Sautet P. Highly dispersed Pt atoms and clusters on hydroxylated indium tin oxide: a view from first-principles calculations // *J. Mater. Chem. A*. 2021. Vol. 9, № 28. P. 15724–15733.

29. Blessi S. et al. Enhanced electrochemical performance and humidity sensing properties of Al<sup>3+</sup> substituted mesoporous SnO<sub>2</sub> nanoparticles // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2021. Vol. 133. P. 114820.

30. Ghiassian S. et al. Nitrene-Modified Gold Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Potential as <sup>18</sup>F-Labeled Positron Emission Tomography Probes via I-SPANC // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 21. P. 19106–19115.

31. Nosheen E. et al. Amphiphilic Z907 dye grafted ZnS/rGO and Zn<sub>1</sub>-XCdXS/rGO decorated nano-hybrid structures: Synthesis, characterization and applications in solid state dye sensitized solar cells // *Optik*. 2021. Vol. 244. P. 167609.

32. Zhang Y.C. et al. High-Performance Visible-Light-Driven SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanocomposite Photocatalyst Prepared via In situ Hydrothermal Oxidation of SnS<sub>2</sub> Nanoparticles // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. Vol. 3, № 5. P. 1528–1537.
33. Guo Q. et al. Entanglement-Based Thermoplastic Shape Memory Polymeric Particles with Photothermal Actuation for Biomedical Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10, № 16. P. 13333–13341.
34. Mondal C. et al. Morphology Controlled Synthesis of SnS<sub>2</sub> Nanomaterial for Promoting Photocatalytic Reduction of Aqueous Cr(VI) under Visible Light // Langmuir. 2014. Vol. 30, № 14. P. 4157–4164.
35. Lin Y. ‘Adam’ et al. Formation of high electromagnetic gradients through a particle-based microfluidic approach // J. Micromech. Microeng. 2007. Vol. 17, № 7. P. 1299–1306.
36. Samadishadlou M. et al. Magnetic carbon nanotubes: preparation, physical properties, and applications in biomedicine // Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology. 2018. Vol. 46, № 7. P. 1314–1330.
37. Wang Z.L. FUNCTIONAL OXIDE NANOBELTS: Materials, Properties and Potential Applications in Nanosystems and Biotechnology // Annu. Rev. Phys. Chem. 2004. Vol. 55, № 1. P. 159–196.
38. Zhang X. et al. SnS/SnO heterostructures embedded in porous carbon microcages by boosting charge transfer for enhanced sodium-ion storage // Materials Technology. 2018. Vol. 33, № 8. P. 548–554.
39. Wu X.-L., Guo Y.-G., Wan L.-J. Rational Design of Anode Materials Based on Group IVA Elements (Si, Ge, and Sn) for Lithium-Ion Batteries // Chem. Asian J. 2013. Vol. 8, № 9. P. 1948–1958.
40. Xie Y. et al. SnS<sub>2</sub> nanoplates as stable anodes for sodium ion and lithium ion batteries // Materials Technology. 2016. Vol. 31, № 11. P. 646–652.
41. Elghanian R. et al. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles // Science. 1997. Vol. 277, № 5329. P. 1078–1081.
42. Ejaz A., Jeon S. The insight study of SnO pico size particles in an

ethanol-water system followed by its biosensing application // *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. Vol. 117. P. 129–137.

43. Yao Y. et al. DNA-Templated Silver Nanocluster/Porphyrin/MnO<sub>2</sub> Platform for Label-Free Intracellular Zn<sup>2+</sup> Imaging and Fluorescence-/Magnetic Resonance Imaging-Guided Photodynamic Therapy // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 15. P. 13991–14003.

44. Yang C. et al. Injectable Slippery Lubricant-Coated Spiky Microparticles with Persistent and Exceptional Biofouling-Resistance // *ACS Cent. Sci.* 2019. Vol. 5, № 2. P. 250–258.

45. Hosier C.A., Ackerson C.J. Regiochemistry of Thiolate for Selenolate Ligand Exchange on Gold Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 1. P. 309–314.

46. Shao Q., Hall C.K. Selectivity of Glycine for Facets on Gold Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. 2018. Vol. 122, № 13. P. 3491–3499.

47. Torchi A. et al. Local Enhancement of Lipid Membrane Permeability Induced by Irradiated Gold Nanoparticles // *ACS Nano*. 2017. Vol. 11, № 12. P. 12553–12561.

48. Mallidi S. et al. Molecular specific optoacoustic imaging with plasmonic nanoparticles // *Opt. Express*. 2007. Vol. 15, № 11. P. 6583.

49. Zhong Y. et al. Three Dimensional Functionalized Carbon/Tin(IV) Sulfide Biofoam for Photocatalytical Purification of Chromium(VI)-Containing Wastewater // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Vol. 6, № 8. P. 10660–10667.

50. Samim M. Synthesis and characterization of gold nanorods and their application for photothermal cell damage // *IJN*. 2011. P. 1825.

51. Riley R.S., Day E.S. Gold nanoparticle-mediated photothermal therapy: applications and opportunities for multimodal cancer treatment: Gold nanoparticle-mediated photothermal therapy // *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* 2017. Vol. 9, № 4. P. e1449.

52. Law M. Nanoribbon Waveguides for Subwavelength Photonics Integration // *Science*. 2004. Vol. 305, № 5688. P. 1269–1273.

53. Kang Y.S., Kim C.W. Morphology Selective Cu<sub>2</sub>O Microcrystal by Electrodeposition on TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Enhancing Photoelectrochemical Performance // *Crystal Growth & Design*. 2018. Vol. 18, № 11. P. 6929–6935.
54. Tokonami S. et al. Synthesis and bioanalytical applications of specific-shaped metallic nanostructures: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 716. P. 76–91.
55. Li X. et al. The Sensing Properties of Single Y-Doped SnO<sub>2</sub> Nanobelt Device to Acetone // *Nanoscale Res Lett*. 2016. Vol. 11, № 1. P. 470.
56. Ye X. et al. Synthesis and the field emission performances of SnO<sub>2</sub> micrograsses // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2017. Vol. 28, № 2. P. 1159–1167.
57. Ramya M. et al. Shape dependent heat transfer and nonlinear optical limiting characteristics of water stable ZnO nanofluid // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 26. P. 101345.
58. Blossi M. et al. Highly durable amphiphobic coatings and surfaces: A comparative step-by-step exploration of the design variables // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 421. P. 127419.
59. Ma Q. et al. Cubic-like In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures assembled with 2D porous nanoplates for superior triethylamine gas-sensing behavior // *Materials Letters*. 2021. Vol. 302. P. 130452.
60. Leteba G.M. et al. Formation of Pt-Based Alloy Nanoparticles Assisted by Molybdenum Hexacarbonyl // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 7. P. 1825.
61. Yellapurkar I. et al. Magnesium ferrichromate nanoparticles: an efficient and recyclable catalyst in the synthesis of pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives // *Res Chem Intermed*. 2021. Vol. 47, № 7. P. 2669–2687.
62. Singh G. et al. Low Temperature Synthesis of Elongated Triangular Bipyramidal ZnO Nanostructures for Photocatalytic Activity // *JNanoR*. 2018. Vol. 52. P. 1–14.
63. Bootharaju M.S. et al. Magic- Sized Stoichiometric II–VI Nanoclusters // *Small*. 2021. Vol. 17, № 27. P. 2002067.
64. Kumari K. et al. Fabrication of Ag/PDMS-TiO<sub>2</sub> flexible piezoresistive

pressure sensor // *Physica B: Condensed Matter*. 2020. Vol. 597. P. 412386.

65. Oladazimi M. et al. Conveyance of texture signals along a rat whisker // *Sci Rep*. 2021. Vol. 11, № 1. P. 13570.

66. de Kock C.P.J. et al. High-frequency burst spiking in layer 5 thick-tufted pyramids of rat primary somatosensory cortex encodes exploratory touch // *Commun Biol*. 2021. Vol. 4, № 1. P. 709.

67. Murphy C.J. et al. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, № 29. P. 13857–13870.

68. Silly F., Castell M.R. Growth of Ag icosahedral nanocrystals on a SrTiO<sub>3</sub>(001) support // *Appl. Phys. Lett*. 2005. Vol. 87, № 21. P. 213107.

69. Ahmadi T.S. et al. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles // *Science*. 1996. Vol. 272, № 5270. P. 1924–1925.

70. Sun Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles // *Science*. 2002. Vol. 298, № 5601. P. 2176–2179.

71. Ducamp-Sanguesa C., Herrera-Urbina R., Figlarz M. Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape // *Journal of Solid State Chemistry*. 1992. Vol. 100, № 2. P. 272–280.

72. Zhang Y.C. et al. One-step hydrothermal synthesis of high-performance visible-light-driven SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanoheterojunction photocatalyst for the reduction of aqueous Cr(VI) // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. Vol. 144. P. 730–738.

73. Cordente N. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods // *Nano Lett*. 2001. Vol. 1, № 10. P. 565–568.

74. Buniyamin I. et al. Effect of calcination time on biosynthesised SnO<sub>2</sub> nanoparticles using bioactive compound from leaves extract of *Chromolaena Odorata*. Shah Alam, Malaysia, 2021. P. 020006.

75. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105, № 19. P. 4065–4067.

76. Deng T. et al. Significant improving magnetoelectric sensors

performance based on optimized magnetoelectric composites via heat treatment // Smart Mater. Struct. 2021. Vol. 30, № 8. P. 085005.

77. Puntès V.F. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt // Science. 2001. Vol. 291, № 5511. P. 2115–2117.

78. Karthik Kannan S. et al. Facile Synthesis of Indium Doped Tin Oxide (ITO) Nanoparticles and Development of a p-Si/n-ITO Photodiode for Optoelectronic Applications // Journal of Elec Materi. 2021. Vol. 50, № 7. P. 3937–3948.

79. Guo X. et al. Dual- Carbon Confined  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  with Enhanced Pseudocapacitances for Improved Li/Na- Ion Batteries // ChemElectroChem. 2021. Vol. 8, № 14. P. 2708–2714.

80. Bao J. et al. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires by High-Gravity Technology for Flexible Transparent Conductive Electrodes // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58, № 45. P. 20630–20638.

81. Peng Z.A., Peng X. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 7. P. 1389–1395.

82. Fleischer M. et al. Tailoring gold nanostructures for near-field optical applications // Nanotechnology. 2010. Vol. 21, № 6. P. 065301.

83. Zach M.P., Ng K.H., Penner R.M. Molybdenum Nanowires by Electrodeposition // Science. 2000. Vol. 290, № 5499. P. 2120–2123.

84. Li Z. et al. Nanochitin whisker enhances insecticidal activity of chemical pesticide for pest insect control and toxicity // J Nanobiotechnol. 2021. Vol. 19, № 1. P. 49.

85. Peng H. et al. Synthesis of morphologically controlled tin sulfide nanostructures // J Nanopart Res. 2007. Vol. 9, № 6. P. 1163–1166.

86. Sivakumar P. et al. Long-term thermal aging of parylene conformal coating under high humidity and its effects on tin whisker mitigation // Polymer Degradation and Stability. 2021. Vol. 191. P. 109667.

87. Pan Z.W. Nanobelts of Semiconducting Oxides // Science. 2001. Vol. 291, № 5510. P. 1947–1949.

88. Sun S., Murray C.B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and

their assembly into magnetic superlattices (invited) // Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 85, № 8. P. 4325–4330.

89. Ramachandran A., Babu P.R., Senthilnathan K. Design of a terahertz chemical sensor using a dual steering-wheel microstructured photonic crystal fiber // Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications. 2021. Vol. 46. P. 100952.

90. Martin C.R. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach // Science. 1994. Vol. 266, № 5193. P. 1961–1966.

91. Payne E.K. et al. Multipole Plasmon Resonances in Gold Nanorods // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 5. P. 2150–2154.

92. Fang Y. et al. Properties of Ti(C,N)-based cermets reinforced with ZrO<sub>2</sub> whiskers deposited via sulfate flux at high temperatures // Vacuum. 2021. Vol. 191. P. 110336.

93. Bhattacharyya S., Saha S.K., Chakravorty D. Silver nanowires grown in the pores of a silica gel // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77, № 23. P. 3770–3772.

94. Lu Y. et al. Hardness gradient layer on pure titanium based on the prefabricated TiB whiskers // Ceramics International. 2021. Vol. 47, № 17. P. 25142–25146.

95. Gong R. et al. Topological photonic crystal fibers based on second-order corner modes // Opt. Lett. 2021. Vol. 46, № 16. P. 3849.

96. Муфельные печи. Руководство по эксплуатации. СПб, 2015. – 15 с.

97. Weillie Z. Scanning Microscopy for Nanotechnology / Z. Weillie, Z.L. Wang // Springer, - 2006. – P. 522-527.

98. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуинин и др. – М.: Техносфера, 2009. – С. 208-213.

99. Быков, Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение / Ю. А. Быков, С. Д. Карпужин, М. К. Бойченко и др. - Электр. дан. М.: МГТУ им. Н.

Э. Баумана, 2003. – С. 31-47.

100. Российская национальная нанотехнологическая сеть [Электронный ресурс]. URL: [http://www.rusnanonet.ru/equipment/zeiss\\_sigma/](http://www.rusnanonet.ru/equipment/zeiss_sigma/) (дата обращения: 18.05.2021).

101. Ясников И.С. Получение наноструктурных объектов с пентагональной симметрией методом электроосаждения / И.С. Ясников, А.А. Викарчук, Д.А. Денисова и др. // Журнал технической физики. – 2007. Т. 77. № 10. – С. 81-84.

102. Абрамова А.Н. и др. Нановискеры оксида меди: методика получения, особенности структуры и механические свойства // Materials Physics and Mechanics. 2014. Vol. 19. P. 88-95

103. Ясников И.С., Цыбускина И.И. Морфологические особенности строения микрокристаллов серебра электролитического происхождения // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. № 11. С. 130-133.

104. Галенко, П.К., Журавлев, В.А., Физика дендритов, М.: Софт-Москва, 1993. 181 с.

105. Ясников, И.С., Гамбург, Ю.Д., Прохоров, П.Э., Особенности морфологии микрокристаллов серебра, полученных методом электроосаждения в потенциостатическом режиме из аммиачных растворов // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 556.

106. Ясников, И.С., Денисова, Д.А., Формоизменение габитуса микрокристаллов меди электролитического происхождения при ингибировании роста низкоэнергетичных граней // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. С. 270.

107. Ясников, И.С., Денисова, Д.А., Некоторые особенности эволюции микрокристаллов меди электролитического происхождения при ингибировании роста низкоэнергетичных граней // Физика твёрдого тела. 2013. Т. 55. С. 585.