

<sup>1</sup>Р.Е. Жумадилов\*, <sup>2</sup>А.Т. Жунисбеков, <sup>1,3</sup>С.А. Оразбаев, <sup>3</sup>М.Т. Габдуллин

<sup>1</sup>Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

\*e-mail: rakimzhan@gmail.com

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ПЛАЗМЕ КОМБИНИРОВАННОГО ВЧ+DC РАЗРЯДА

**Аннотация.** Наночастицы меди завоевывают все больше внимания исследователей благодаря таким своим свойствам, как высокая электрическая проводимость, хорошо выраженные каталитический и противомикробный эффекты, и пр. Спектр применения их достаточно широк – это медицина, микроэлектроника и др. На сегодняшний день разработаны и успешно применяются различные методы синтеза медных наночастиц, в частности химические, электрохимические, сонохимические и т.д. Но существенный недостаток подобных методов – неудовлетворительная чистота получаемого наноматериала. В данной работе для получения частиц Cu применялся комбинированный высокочастотный разряд с дополнительным постоянным напряжением (RF/DC). Была разработана методика получения медных частиц нанометрового размера и изучены ее возможности, и как показал дальнейший анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа, частицы обладают сферической формой с диаметрами в диапазоне от 60 нм до 240 нм.

**Ключевые слова:** наночастицы, наночастицы меди, наноматериалы, плазма ВЧ разряда.

**Введение.** Исследования наноматериалов получили значительное внимание из-за их уникальных свойств и многочисленных применений в разных областях [1]. Металлические наночастицы представляют большой интерес благодаря своим ценным химическим, физическим и каталитическим свойствам. Наночастицы меди привлекают большое внимание из-за их хорошо изученных свойств, таких как высокие электро- и теплопроводность [2], антибактериальные и противогрибковые эффекты [3], высокая каталитическая активность [4] и т. д. Применение наночастиц Cu нередко экономически более целесообразно по сравнению с дорогостоящими драгоценными металлами, такими как Ag, Au и Pt. Существуют различные методы синтеза наночастиц меди, такие как химическое восстановление, метод микроэмульсии, электролитический синтез, золь-гель-метод, вакуумное осаждение из паровой фазы и т. д. [5]. Однако каждый метод имеет свои собственные недостатки и ограничения.

К наиболее простым, но эффективным способам получения нано и микрочастиц относится метод синтеза в плазме RF-разряда [6]. Простота этого метода, вместе с преимуществом получения мелких наночастиц с узким распределением по размерам и слабой агломерацией делает его пригодным для синтеза металлических наночастиц. Суть данного метода: образование плазмы в газе или смеси газов низкого давления с применением емкостного разряда.

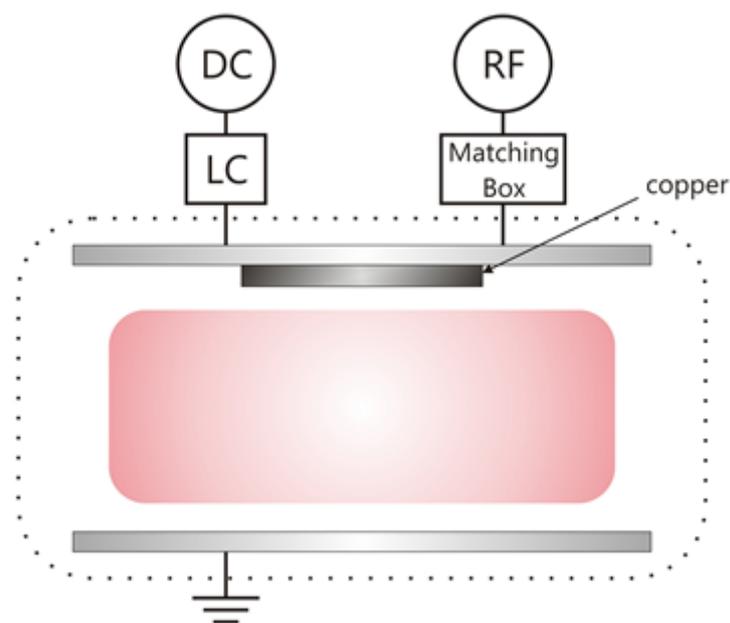
В этой работе основной частью экспериментальной установки является система электродов, которая расположена внутри камеры. Вакуумная часть экспериментальной установки представлена последовательно соединенными турбомолекулярным и форвакуумным насосами. Первоначальное удаление основной массы воздуха из рабочего объема установки производится форвакуумным насосом по трубопроводу до давления  $10^{-1} \div 10^{-2}$  Торр. Далее для получения высокого вакуума ( $10^{-5} \div 10^{-6}$  Торр) включается диффузионный насос. Также камера оснащена системой инъекции газа MassFlowMeter компании Bronkhorst, которая используется для напуска, контроля потока газа и рабочего давления. Один из

электродов, а также корпус камеры заземлен. Высокочастотный генератор (SEREN), энергия от которого подается на верхний электрод, образует плазму в газовой смеси в межэлектродном пространстве. В случае газовой смеси метана и аргона атомы и ионы углерода, рожденные в результате диссоциации молекул метана, образуют углеродные нано- и микрочастицы [7].

В настоящей работе комбинированный RF/DC разряд использовался для получения медных наночастиц и наноматериалов в плазменной среде. Мишень из меди прикреплена к верхнему электроду. В этом эксперименте для синтеза наночастиц меди используется инертный газ аргон. В нашем случае на верхний электрод кроме ВЧ генератора был подключен источник питания постоянного напряжения. Добавление постоянного потенциала на верхний электрод увеличивает плотность плазмы. Таким образом, при повышении постоянного потенциала усиливается процесс бомбардировки мишени ионами, в результате мишень распыляется, что приводит к быстрому образованию частиц в плазме [8-10].

Простота и низкое энергопотребление этого метода обеспечивают хорошую повторяемость результатов, уверенное управление размером частиц в зависимости от параметров разряда. Комбинированный (RF/DC) разряд используется для травления различных материалов, для стерилизации, плазменной очистки газоразрядных камер, в плазмохимии, для накачки газовых лазеров и т.д [11]. Таким образом, целью этой работы было синтезировать медные наночастицы в плазме комбинированного разряда (RF/DC) и исследовать зависимость размера частиц от параметров разряда.

**Детали эксперимента.** Для синтеза наночастиц меди в плазме RF/DC разряда была использована экспериментальная установка, представленная на рисунке 1 [12].



**Рисунок 1.** Схема установки разряда RF / DC

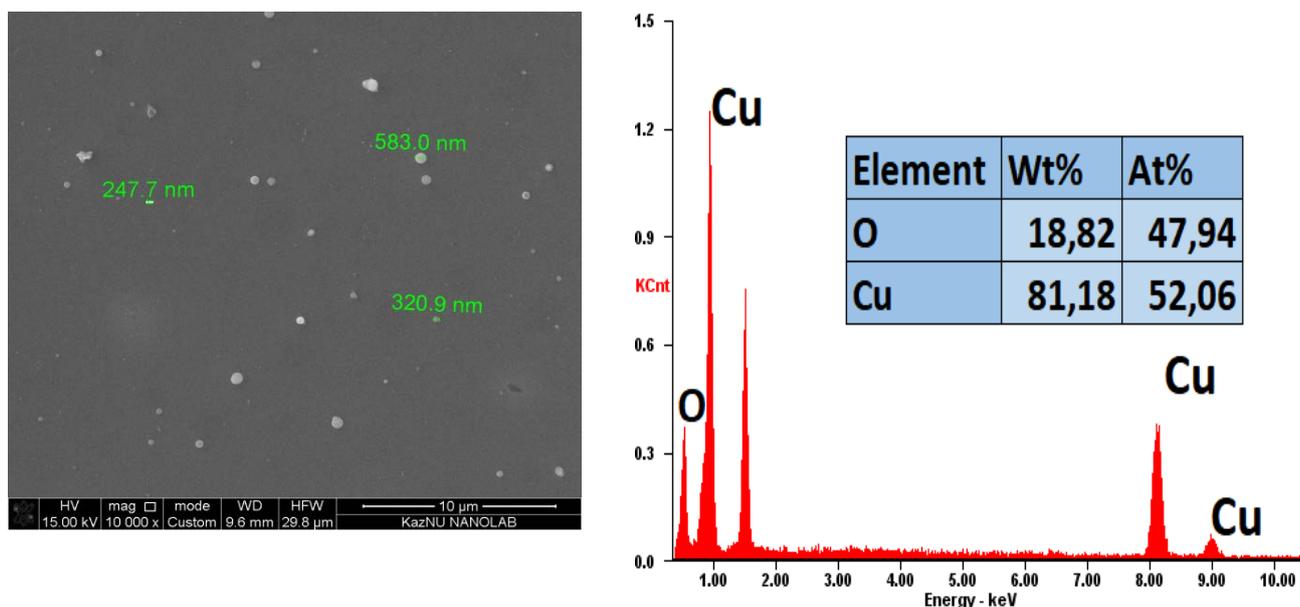
Экспериментальная установка состоит из нескольких частей: система питания (ВЧ генератор с согласующим устройством и источник постоянного тока), вакуумная система и вакуумная камера. Основной частью экспериментальной установки является система электродов, которая расположена внутри камеры. Плазма зажигается между плоскопараллельными электродами диаметром 10 см. Межэлектродное расстояние составляет 3 см. Верхний электрод подключен к ВЧ генератору Seren-R301 и источнику питания постоянного тока, а нижний электрод заземлен. Мишень из меди прикреплена к верхнему электроду.

электроду. Мощность ВЧ разряда поддерживалась равной 20 Вт, напряжение постоянного источника питания варьировалось в пределах  $0 \div 100$  В, а давление газа Ar составило 0,6 Торр.

Как видно из схемы, на верхний электрод подается дополнительное отрицательное DC напряжение. Синтез наночастиц в этом методе также основан на ионной бомбардировке мишени. В данном случае при подаче отрицательного напряжения, поверхность верхнего электрода заряжается отрицательно, за счет чего усиливается ионная бомбардировка медной мишени. Рабочий газ - аргон. Эксперименты по синтезу nano- и микрочастиц меди в RF/DC проводились при неизменных параметрах плазмы. Как было отмечено ранее, одним из важных факторов при синтезе наночастиц является время их роста, поэтому для определения времени синтеза были получены зависимости напряжения самосмещения от DC при давлении газа 0,6 Торр, мощности разряда 20 Вт [13].

**Результаты и обсуждение.** Таким образом, в данной работе были получены наночастицы меди методом комбинированного разряда, в частности, в ВЧ разряде с использованием дополнительного отрицательного напряжения.

В результате проведенных экспериментальных работ при различных отрицательных напряжениях были получены соответствующие образцы, которые были изучены на основе СЭМ. На рисунке 2 представлены СЭМ изображения и химический состав полученного образца.

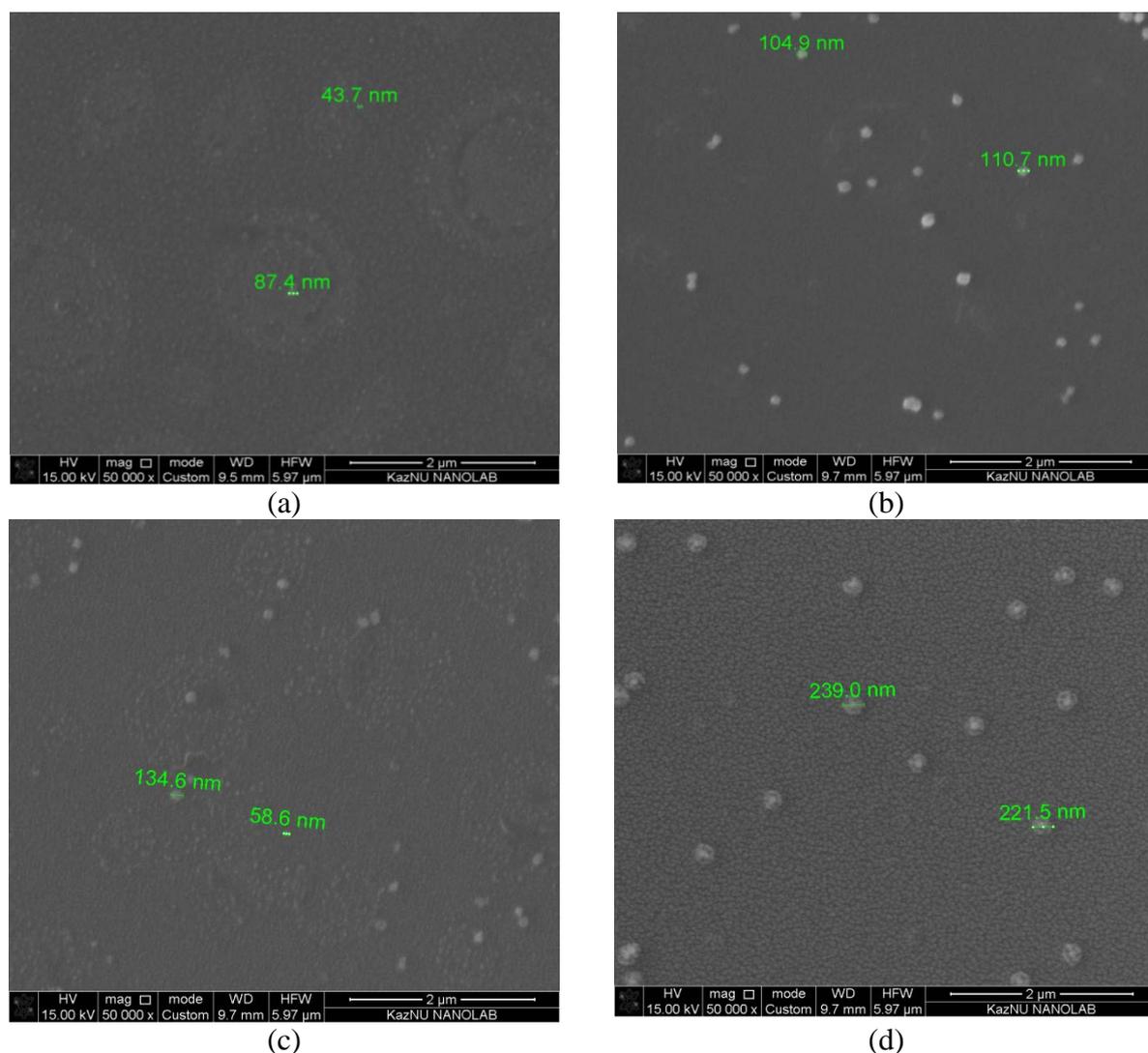


**Рисунок 2.** SEM-изображение синтезированных медных наночастиц и химический состав.

СЭМ анализ образцов и их химический состав свидетельствует о наличии медных наночастиц.

Экспериментально было установлено, что рост частиц в плазме зависит от значения напряжения постоянного тока. Контролируя напряжение постоянного тока, можно исследовать рост и концентрацию наночастиц.

На рисунке 3 показаны СЭМ-изображения наночастиц меди, полученные в различных условиях напряжения постоянного тока (0 В, -50 В, -80 В, -100 В), при этом другие параметры, такие как давление рабочего газа  $p=0.6$  Торр и мощность ВЧ генератора  $P=20$  Вт сохранялись постоянными. Было определено, что изменение напряжения постоянного тока существенно влияет на рост частиц в плазме .



**Рисунок. 3.** SEM-изображения образцов наночастиц меди, полученные при различных значениях напряжения  $V_{dc}$ : (a) 0 В, (b) -50 В, (c) -80 В, (d) -100 В.

На рисунке 4 показана зависимость времени синтеза от напряжения самосмещения при неизменных параметрах плазмы. Как видно из графика, напряжение постоянного источника питания варировалось от 0 В до 100 В, мощность  $P$  разряда и давление газа оставались неизменными  $P=20$  Вт,  $p=0,6$  Торр. Было определено, что с увеличением напряжения постоянного тока уменьшается время синтеза частиц. Это объясняется тем что добавление отрицательного потенциала на верхний электрод увеличивает плотность плазмы. Таким образом, при повышении отрицательного потенциала усиливается процесс бомбардировки мишени ионами, в результате этого мишень распыляется, что приводит к быстрому образованию частиц в плазме.

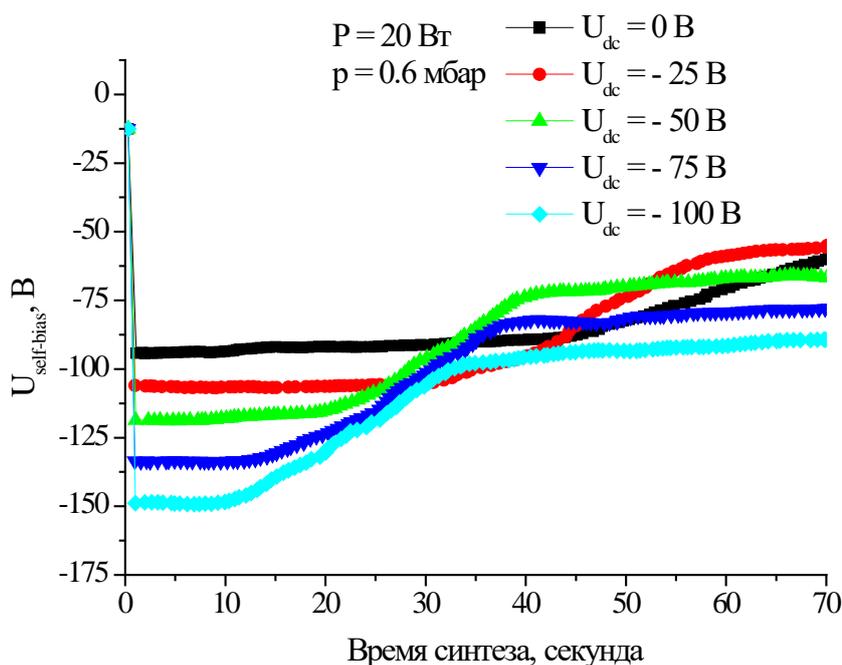


Рисунок. 4. Зависимость напряжения самосмещения от времени при различных параметрах плазмы.

**Заключение.** В данной работе представлены экспериментальные результаты по получению медных наночастиц плазменным методом в RF/DC разряде. В результате экспериментальных работ было выявлено, что на синтез медных наночастиц данным методом значительное влияние оказывает напряжение постоянного источника питания. Полученные образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Были получены зависимости времени синтеза от напряжения самосмещения при постоянных параметрах плазмы (давление газа и мощность разряда). Установлено, что с ростом величины напряжения  $V_{DC}$  увеличивается плотность ионов в плазме, что приводит к уменьшению времени синтеза частиц.

#### REFERENCES

- [1] W.T. Lai, C.J. Hwang, A.T. Wang, J.C. Yau, J.H. Liao, L.H. Chen, K. Adachi and S. Okamoto // Proc. Int. Symp. on Dry Process – 2006. – P. 109
- [2] Muhammad Imran Din & Rida Rehan, Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles// Analytical Letters. – 2017. – Vol. 50. – P.50-62.
- [3] A. M. R. Galletti, C. Antonetti, M. Marracci, F. Piccinelli and B. Tellini, Novel microwavesynthesis of Cu nanoparticles in the absence of any stabilizing agent and their antibacterial and antistatic applications//Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 280. – P. 610.
- [4] N. V. Suramwar, S. R. Thakare and N. T. Khaty, One pot synthesis of copper nanoparticles at room temperature and its catalytic activity// Arabian Journal of Chemistry. – 2012. – Vol.4. – P.1–6.
- [5] K. A. Easom, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen and G. C. Hadjipanayis, Nanoscale magnetic particles. New methods to surface protected metallic and immiscible bimetallic clusters/particles// Polyhedron. – 1994. – Vol.13. – P.1197–223.
- [6] M. Shiratani, H. Kawasaki, T.Fukuzawa, T.Yoshioka, Y.Ueda, S. Singh and Y. Watanabe, Simultaneous in situ measurements of properties of particulates in rf silane plasmas using a polarization-sensitive laser-light-scattering method // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 104.
- [7] S. A. Orazbayev, Y. A. Ussenov, T. S. Ramazanov, M. K. Dosbolayev, A.U. Utegenov // Contributions to Plasma Physics. – 2015. – Vol. 55, №. 5. – С. 428-433.
- [8] M. K. Dosbolayev, A. U. Utegenov and T. S. Ramazanov// IEEE Transactions on Plasma Science. –

2016. Vol. – 44, №.4. – P.469.

[9] N. Kh. Bastykova, Z. Donko, S. K. Kodanova, T. S. Ramazanov and Zh. A. Moldabekov, IEEE Transactions on Plasma Science. – 2016. – Vol. 44, №.4. – P.545.

[10] N.Kh. Bastykova, A.Zs. Kovács, S.K. Kodanova, T.S. Ramazanov, I. Korolov, P. Hartmann, Z. Donkó // Contributions to Plasma Physics. – 2015. – Vol.55, №.9. – P.671-676.

[11] V.A. Lisovskiy, N.D. Kharchenko and V.D. Yegorenkov // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol.43. – P.425202.

[12] T.S. Ramazanov, A.N. Jumabekov, S.A. Orazbayev, M.K. Dosbolayev and M. N. Jumagulov // Phys. Plasmas. – 2012. – Vol.19. – P. 023706.

[13] Boufendi L et al. Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 4301.

<sup>1</sup>Р.Е. Жумадилов\*, <sup>2</sup>А.Т. Жунисбеков, <sup>1,3</sup>С.А. Оразбаев, <sup>3</sup>М.Т. Габдуллин

<sup>1</sup>Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхана, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Эксперименттік және теориялық физика ғылыми зерттеу институты, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан  
\*e-mail: rakimzhan@gmail.ru

#### RF+DC РАЗРЯД ПЛАЗМАСЫНДА МЫС НАНОБӨЛШЕКТЕРІН АЛУ

**Андатпа.** Мыс нанобөлшектері жоғары электр өткізгіштігі, жақсы айқындалған каталитикалық және микробқа қарсы әсерлер, және т.б. қасиеттерінің арқасында зерттеушілердің назарын аударуда. Мыс нанобөлшектері ғылыми зерттеулерде, медицинада, микроэлектроника және т.б. салаларда кеңінен қолданылуда. Бүгінгі таңда мыс нанобөлшектерін синтездеудің әртүрлі әдістері, атап айтқанда химиялық, электрохимиялық, сонохимиялық және т.б. әдістер табысты қолданылады. Бірақ бұл әдістердің елеулі жетіспеушілігі бар, ол алынған наноматериалдың қанағаттанғысыз тазалығы. Бұл жұмыста Cu бөлшектерін алу үшін қосымша тұрақты кернеумен (RF/DC) қосымша жоғары жиілікті разряд қолданылды. Нанометр өлшеміндегі мыс бөлшектерді алу әдістемесі әзірленді және зерттелді, сканерлеуші электронды микроскоп арқылы синтезделген бөлшектердің диаметрі 60 нм-дан 300 нм-ге дейінгі диапазонда және сфералық формаға ие екендігі анықталды.

**Негізгі сөздер:** мыс нанобөлшектері, наноматериалдар, RF разряд плазмасы.

<sup>1</sup>R.E. Zhumadilov\*, <sup>2</sup>A.T. Zhunisbekov, <sup>1,3</sup>S.A. Orazbayev, <sup>3</sup>M.T. Gabdullin

<sup>1</sup>National Nanotechnology Laboratory of the Open Type, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Experimental and Theoretical Physics, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan  
\*e-mail: rakimzhan@gmail.ru

#### OBTAINING OF COPPER NANOPARTICLES IN COMBINED RF+DC DISCHARGE PLASMA

**Abstract.** Copper nanoparticles are gaining more and more attention of researchers due to their properties such as high electrical conductivity, well-defined catalytic and antimicrobial effects, etc. The range of their application is extensive – scientific research, medicine, microelectronics and much more. To date, various methods for the synthesis of copper nanoparticles have been developed and successfully applied, in particular chemical, electrochemical, sonochemical, etc. But a significant drawback of such methods is the unsatisfactory purity of the resulting nanomaterial. In this work, a combined high-frequency discharge with an additional constant voltage (HF/DC) was used to obtain Cu particles. A technique for producing nanometer-sized copper particles was developed and studied, and as further analysis using a scanning electron microscope showed, the particles have a spherical shape with diameters ranging from 60 nm to 300 nm.

**Keywords:** nanoparticles, copper nanoparticles, nanomaterials, RF plasma.