

УДК 546.56: 539:25

### **Применение трековых технологий для bottom-up синтеза 3d-наноструктур**

### **Application of track technology for the bottom-up synthesis of 3d-nanostructures**

Машенцева А.А.<sup>1,2</sup>, Здоровец М.В.<sup>1,2</sup>, Аубакиров Б.Н.<sup>2</sup>, Русакова А.В.<sup>1,2</sup>, Горин Е.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Астанинский филиал Института ядерной физики НЯЦ РК;

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: shpilka\_2005@mail.ru)

Полимерлік тректік мембраналарды негіздер арқылы өңдеу үрдісінің кинетикалық сипаттамасының зерттеуі өткізілді. Энергия активациясының және өңдеудің көлемдік жылдамдығының мәні есептелді. Температуралық, концентрациялық және диффузиялық факторларды ескере отырып, тректік мембраналарды өңдеудің көлемдік жылдамдығының жартылай эмпирикалық теңдеуі алынды. Аралардың өлшемі және геометриясы нүктелер көпіршіктері әдістерімен және сәйкесінше сканерлік электрондық микроскопиясымен анықталды.

The application of polymeric templates for the «bottom-up» synthesis of copper 3D-nanostructures in the channels of PET track-etch membranes irradiated at the heavy ion accelerator DC-60 in Astana was studied. Excellent images of copper micro- and nanostructures were obtained by a JEOL-7500 scanning electron microscope. The effect of solution composition on the surface and morphological properties of copper micro- and nanotubes as well as optical absorption spectra and current-voltage characteristics were studied.

Металлические 3D-наноструктуры (НС), обладая уникальными свойствами, являются одними из наиболее перспективных объектов современного материаловедения [1, 2]. Кроме того, металлические нанопроволоки (НП) интересны для изучения по причине простоты их получения различными техниками, при этом их диаметр может варьироваться в диапазоне от нескольких ангстрем до сотен нанометров, а длина — до нескольких микрон. Широкий диапазон соотношения параметров «длина-размер» обуславливает некоторую двойственность номенклатуры НС.

Так, НС с соотношением сторон, равным 20, называются НП, с меньшим — наностержни (НСТ). 3D-НС могут быть синтезированы с использованием темплейтных методов путем осаждения функциональных материалов в пористые матрицы с заранее заданными характеристиками [3].

Получение НП методами электрохимического осаждения (ЭХО) впервые было предложено *Bean* в 1969 г. при заполнении каналов трековых мембран (ТМ) серебром [4]. В 1970 г. *Possin* [5] при использовании в качестве шаблона предварительно травленных треков натуральной слюды методом ЭХО синтезировал НП индия и цинка диаметром 40 нм. Позднее методика изготовления катодов полевой электронной эмиссии, основанная на ЭХО, была запатентована *Spohr* [6] и усовершенствована в 1984 г. группой *Williams* и *Giordano* [7]. Многочисленные исследования *Martin et al.* [8–15] указывают на особый интерес научного сообщества к развитию «bottom-up» методов синтеза НС вследствие расширения диапазона сфер их применимости [16–20]. В 1991 г. в работе *Chakarvarti* и *Vetter* [21] сообщалось о получении микроструктур из металлических элементов (цилиндрические и полые микротрубочки) и полупроводниковых гетероструктур, используя технику ЭХО. Металлические проволоки и трубки меди [22, 23], серебра [24], золота [17, 19, 25], платины [8], никеля [3], кобальта [26], железа [27], висмута и кадмия [28] были получены методами химического и электрохимического осаждения в пористые полимерные или алюминиевые мембраны. Были изучены оптические [19] и магнитные [26] свойства полученных НС.

Наибольшую популярность среди исследователей приобрел метод ЭХО (electrochemical deposition), предназначенный для синтеза сплошных НП с большим соотношением сторон [2]. Одним из главных преимуществ ЭХО является возможность создавать НП с высокой степенью проводимости, так как электроосаждение зависит от переноса электронов, который в этом методе является наиболее быстрым вдоль проводящего канала. Структурный анализ показывает, что НП, полученные данным методом, являются плотными, непрерывными и обладают высокой степенью кристалличности, в отличие от других методов осаждения, таких как химическое парофазное осаждение веществ и др. Метод ЭХО не сводится только к получению НП, состоящих из чистых элементов, но также дает возможность синтезировать сплавы металлов с хорошим контролем стехиометрии. Другое важное преимущество данного метода — возможность контролировать соотношение сторон металлических НП путем регулирования количества пройденного заряда, что имеет немаловажное значение для их практического применения, например, оптические свойства НС критически зависят от соотношения их сторон [29].

Путем изменения потенциала в растворе, содержащем различные ионы металлов, могут быть синтезированы НП, состоящие из нескольких упорядоченных сегментов разных металлов. Процессу ЭХО металла в каналы матрицы предшествует покрытие одной стороны мембраны металлическим проводящим слоем и использование этого слоя в качестве катода для гальванопокрытия [30, 31]. При этом длина НП контролируется количеством осажденного металла [17–19].

Методом ЭХО также могут быть синтезированы полые металлические трубки [32, 33], проводниковые полимеры [13].

Основными достоинствами метода ЭХО при заполнении пустот матрицы металлами являются:

- возможность кулонометрического контроля количества внедренного вещества;
- возможность создания НС с контролируемым фактором геометрической анизотропии путем варьирования режимов осаждения и формы пор;
- заполнение практически всего объема пор внедряемым материалом;
- проведение синтеза при комнатной температуре, что исключает растрескивание образцов вследствие термической усадки.

К недостаткам ЭХ подхода можно отнести:

- необходимость электрического контакта и наличия активных центров на подложке;
- возможность получения лишь материалов с металлическим или полупроводниковым типом проводимости (при получении толстых покрытий);
- необходимость обеспечения совместимости матрицы с раствором электролита;
- протекание конкурирующих реакций (например, выделение водорода), которые осложняют количественный анализ, а также способствуют блокировке пор или разрушению матрицы.

В методе ЭХО металлов электроны, необходимые для восстановления ионов металла, доставляются внешними источниками тока, в то время как в химическом методе осаждения (electroless deposition) необходимые электроны предоставляются каталитическим окислением восстановителя. Данный метод включает использование химического восстановителя для осаждения материала из раствора на поверхность шаблона [34, 35].

Данная техника также включает в себя процесс сенсбилизации и активации. На практике более удобными и универсальными являются химические методы сенсбилизации, так как они применимы для большинства металлизированных поверхностей. Этими методами на активируемую поверхность химическим путем наносят малые количества каталитически активного металла или насыщают поверхностные слои сильными восстановителями, способными в растворе химической металлизации восстановить ионы осаждаемого металла. Такие наносимые на поверхность металлы-активаторы, кроме каталитической активности, должны обладать и достаточной химической стойкостью. Чтобы их каталитические свойства сохранялись достаточно долго, активаторы не должны взаимодействовать с растворами металлизации. Наиболее универсальным является классический способ активации, состоящий из сенсбилизации солями олова(II), промывки водой и активирования раствором соли серебра или палладия [35].

Главная особенность процесса химического осаждения (ХО) заключается в том, что осаждение материала начинается со стенок пор. В отличие от ЭХО, где размер металлических НП контролируем, в технике ХО ширина НП равна ширине трека мембраны, а длина получаемых НС в общем случае

численно равна толщине используемой матрицы. Таким образом, контроль размеров синтезируемых НП — достаточно сложная задача.

Для полых нанотрубок (НТ), получаемых в процессе ХО, внутренний диаметр может быть определен по времени осаждения, в то время как внешний диаметр будет полностью зависеть от размера треков в шаблоне [15, 16]. Важно отметить, что углеродные трубки, так же как и полимерные материалы, могут быть использованы в качестве матрицы для синтеза НС методом ХО.

Представлялось интересным изучение процессов химического осаждения меди в каналы полимерных трековых мембран на основе полиэтилентерефталата с целью получения упорядоченных микро- и наноструктур, изучение их морфологических, оптических и вольтамперных характеристик.

Анализ литературных данных показал, что при комнатной температуре реакция восстановления ионов меди (II) возможна лишь при использовании формальдегида в качестве восстановителя. Применение гипофосфита или гидразина представляется возможным лишь при повышенной температуре, что ограничивает их широкое использование на практике. Так как восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии формальдегида протекает в щелочной среде, то для исключения возможности выпадения гидроксида меди в осадок в раствор вводят лиганды (оксалаты, аммиак, глицерин, но чаще всего применяют соль винной кислоты или трилон Б), связывающие ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в прочный комплекс [36].

В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих механизм процесса. Процесс химического меднения основан на восстановлении меди из ее комплексной соли формальдегидом в щелочной среде по уравнению [37]



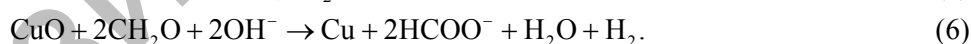
Предполагается, что процесс химического меднения определяется двумя реакциями: дегидрогенизацией формальдегида (2) с последующим восстановлением  $\text{Cu(II)}$  водородом (3):



В последнее время высказывается мнение, что этот процесс носит каталитический и автокаталитический характер. Было установлено, что водород выделяется лишь в том случае, когда в растворе содержится кислород. После его удаления инертным газом выделение водорода прекращается. Отсюда можно сделать заключение, что мы имеем дело с каталитическим окислением формальдегида кислородом (4):



Эта реакция при комнатной температуре заметно протекает лишь под влиянием катализатора, в данном случае — меди. Схема катализа представлена уравнениями (5)–(6):



На основании изложенного выше можно сделать вывод о том, что на холоде металлическая медь не вызывает дегидрогенизации формальдегида и, следовательно, механизм восстановления  $\text{Cu(II)}$ , предполагающий первой стадией именно дегидрогенизацию, маловероятен.

Предложен также гидридный механизм, согласно которому на поверхности катализатора из формальдегида отщепляется отрицательный ион водорода, восстанавливающий медь:



Для объяснения каталитического влияния металлической поверхности на процесс химического меднения предложена также ЭХ теория, по которой на отдельных участках поверхности катализатора происходит катодное восстановление  $\text{Cu(II)}$  и анодное окисление  $\text{CH}_2\text{O}$ . Катализатор служит для передачи электронов, переход которых от формальдегида к ионам меди затруднен [35].

В целом химический механизм восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  предполагает дегидрогенизацию формальдегида на медной поверхности и образование молекулярного или атомарного водорода либо гидрид-ионов, которые являются донорами электронов для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Не исключается возможность непосредственного контакта комплексов меди и формальдегида и перенос электронов от восстановителя на комплекс.

Использование полимерных ТМ для создания НС считается одним из наиболее перспективных направлений в современном материаловедении [38]. Применение ТМ в качестве шаблонного мате-

риала имеет ряд неоспоримых преимуществ, таких как химическая инертность полимера, контроль размера и форм НС, калиброванный размер пор, оптическая прозрачность полимерной пленки.

Схематично процесс ХО металла в каналы ТМ можно представить следующим образом (рис. 1):

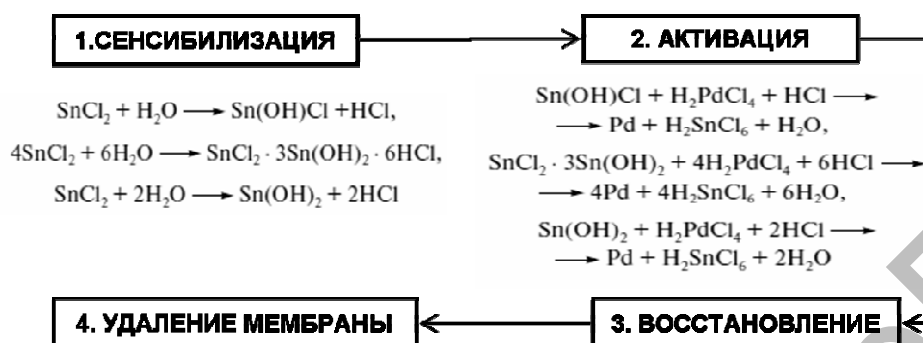


Рис. 1. Основные стадии процесса получения НС методом ХО

Стадия сенсibilизации обеспечивает повышение чувствительности полимерной матрицы и заключается в обработке поверхности раствором солей  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ , при этом наиболее эффективной является обработка поверхности в растворе хлорида олова (II). При последующей активации на покрываемую поверхность осаждается активный слой металла-катализатора (Pd, Pt, Ag, Au, Rh, Ru, Os, Ir).

Однако применение указанных способов подготовки полимерной матрицы обеспечивает не только двустороннюю активацию поверхности, но и двустороннее восстановление металла, что не является желательным при одностороннем осаждении.

Для активации только одной поверхности ТМ нами впервые была применена техника ионно-плазменного напыления металла-катализатора. Напыление слоя платины толщиной 8–10 нм осуществляли в вакууме в магнетроне JEOL JFC-1600 Auto Fine Coater на одну сторону ТМ.

ПЭТФ пленку толщиной 19 мкм облучали на ускорителе ДЦ-60 ионами  $\text{Xe}^{+22}$  с энергией 230 МэВ, плотность пор  $5,86 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Анализ полученных данных проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения JEOL JSM-7500F.

Так как в растворах химического меднения после длительного хранения происходит разложение формальдегида по реакции Каннишцаро, то все рабочие растворы приготавливались отдельно и смешивались непосредственно перед началом процесса ХО.

В данной работе нами была использована серия растворов, качественный и количественный состав которых приведен в таблице.

Т а б л и ц а

Растворы для осаждения меди

№ состава	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , г/л	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , г/л	$\text{NaOH}$ , г/л	$\text{CH}_2\text{O}$ , мл	$[\text{Cu}]$ , моль/л
1	150	30	80	58,2	0,3
2	150	60	80	11,65	0,6
3	150	120	80	23,25	0,9

Представлялось интересным изучение влияния концентрации меди в растворе на скорость ХО металла из водного раствора на поверхность ТМ, а также изменения массы реплики при продолжительном осаждении.

Осаждение проводили при комнатной температуре в течение 1, 2 и 3-х часов, после осаждения реплики тщательно промывались в воде и высушивались. На рисунке 2 приведены графические зависимости изменения массы (рис. 2а) и толщины (рис. 2б) реплики от времени осаждения.

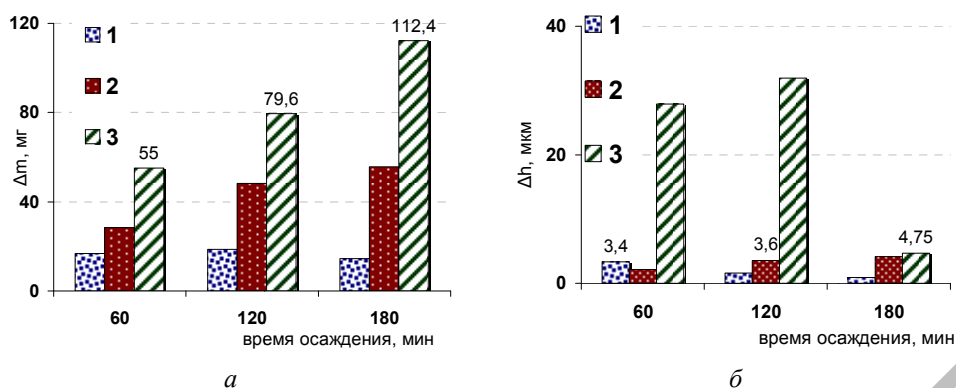


Рис. 2. Изменение массы (а) и толщины поверхностного слоя (б) реплики при осаждении меди растворами состава 1–3

Для всех используемых составов происходит резкое уменьшение толщины поверхностного слоя при продолжительности осаждения более 1 часа, что может быть обусловлено минимальной адгезией НЧ осаждаемого металла: при промывании реплики в воде происходило разрушение поверхностного слоя реплики. Оставшийся слой медного покрытия также был неустойчивым. Анализ данных РЭМ показал, что при часовом осаждении образуются конусообразные структуры высотой 5,08 мкм.

Плотные зеркальные медные покрытия были получены при использовании состава 1, который использовали в качестве основного при проведении дальнейших исследований.

Нами был изучен ряд реплик, полученных в интервале осаждения 10–120 минут. На рисунке 3 приведены микрофотографии боковых сколов медных реплик, полученных после растворения полимерной матрицы.

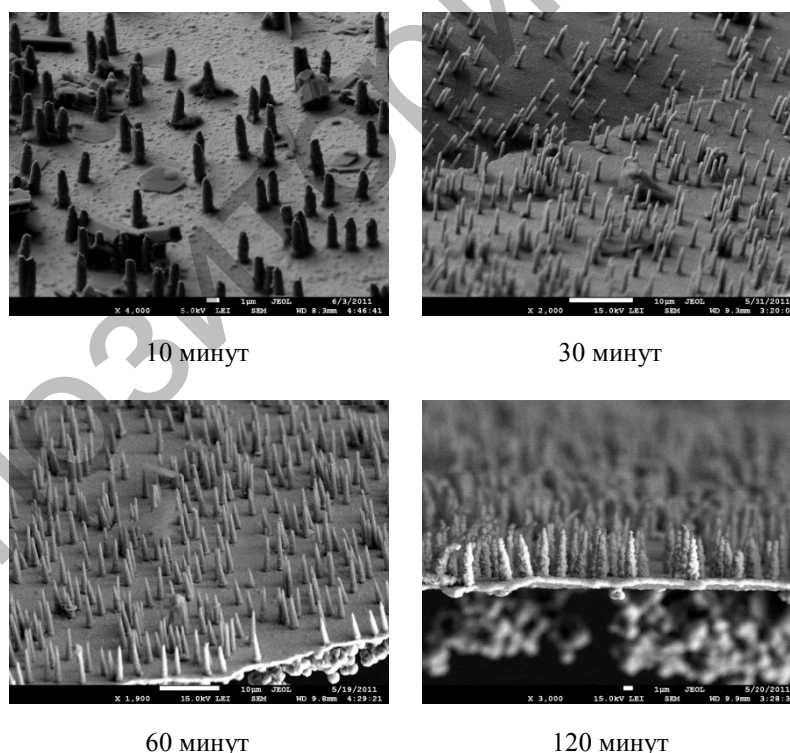


Рис. 3. РЭМ изображения медных НС, полученных в интервале 10–120 минут из раствора 1

Представленные на рисунке 3 данные подтверждают, что химическое восстановление меди наблюдается только с активированной платиной стороны мембраны. Одностороннее напыление позволяет получать конические НС, причем увеличение продолжительности осаждения не имеет значительного влияния на геометрию и структуру реплик.

На основании данных исследования нами был проведен сравнительный анализ полученных медных НС при напылении металла-катализатора на обе поверхности трековой мембраны. На рисунке 4 приведены графические данные изменения толщины поверхностного слоя меди для односторонней 1 и двусторонней 2 активации матрицы в зависимости от времени осаждения.

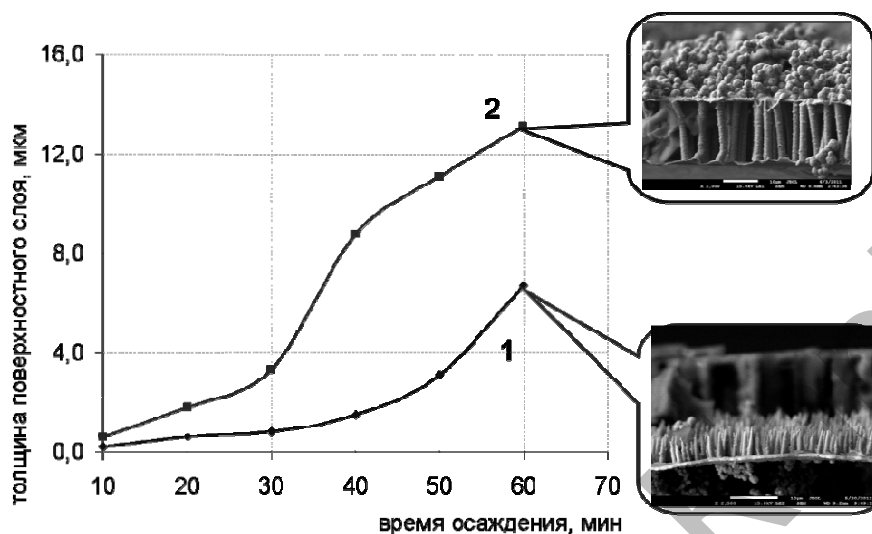


Рис. 4. График зависимости толщины осаждаемого на поверхности ТМ слоя меди в зависимости от времени осаждения при односторонней 1 и двусторонней 2 активации

При двустороннем напылении происходит формирование цилиндрических трубочек, а также наращивание более массивного поверхностного слоя.

Для получения асимметричных наноразмерных медных структур использовали ТМ с малым диаметром пор, полученных в результате травления смесью КОН и этанола.

Напыление катализатора производили с двух сторон, для осаждения использовали раствор состава 1, время осаждения 15–20 минут. Необходимо отметить, что в данном эксперименте полученное покрытие отличалось повышенной прочностью, реакция осаждения шла с интенсивным выделением водорода.

РЭМ анализ выявил образование игольчатых НС: ширина основания порядка 150 нм, «острие» — около 30 нм (рис. 5).

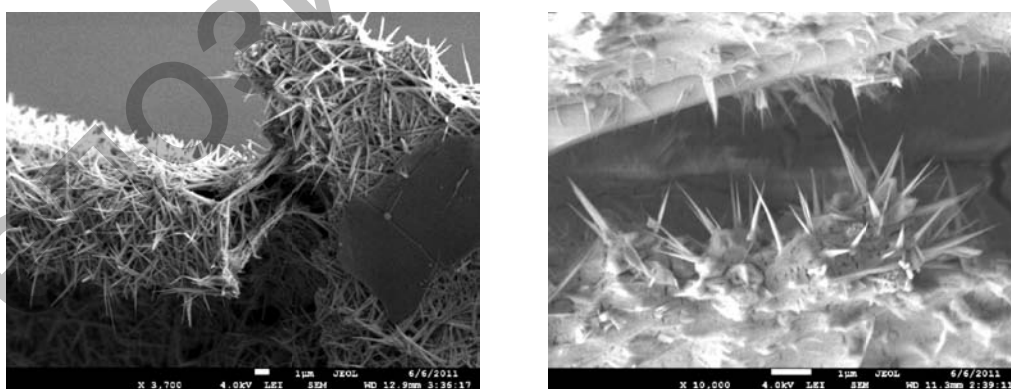


Рис. 5. Микрофотографии игольчатых 3D-НС меди

Таким образом, методом химического осаждения нами были получены медные микро- и наноструктуры различной геометрической формы, при этом представлялось интересным исследовать влияние размерности НС на спектральные и вольтамперные характеристики.

Ниже приведены спектры оптического поглощения (рис. 6а) и вольтамперные (рис. 6б) характеристики реплик цилиндрической (1) и игольчатой (2) форм, время осаждения которых составляло 25 минут, а диаметр — 3300 и 30 нм соответственно.

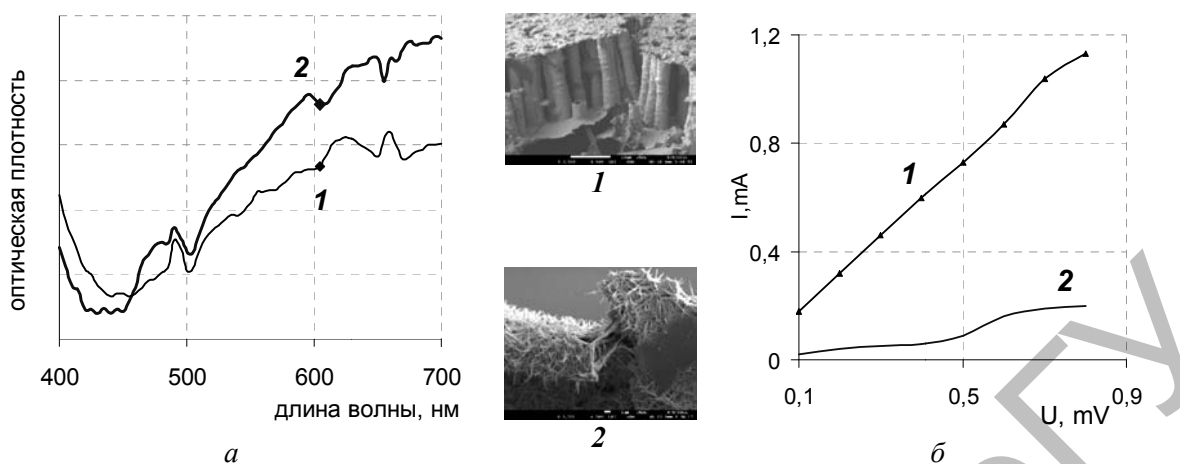


Рис. 6. Графические зависимости изменения спектральных (а) и вольтамперных (б) характеристик цилиндрической (1) и игольчатой (2) наноструктур меди

Предполагаем, что нелинейное изменение спектров поглощения обусловлено возникновением эффекта плазмонного резонанса поверхности, возникающего для наночастиц (НЧ) таких металлов, как серебро, золото, медь. Литературные данные [39–42] указывают на неравномерность изменения оптических спектров для НЧ меди в зависимости от их размера в диапазоне 560–750 нм. Для медной реплики с игольчатой структурой (2) наблюдается отчетливый скачок оптической плотности при длине волны 605 нм, в то время как для образца (1) зарегистрировано незначительное отклонение. Размер НЧ на поверхности реплики напрямую зависит от продолжительности нахождения полимерной матрицы в растворе: происходит укрупнение НЧ металлов и образование их ассоциатов. Нелинейность вольтамперной кривой (рис. 6б), отчетливо регистрируемой для образца (2), также свидетельствует о появлении новых уникальных свойств наноразмерных структур, полученных на основе трековых мембран.

*Исследования выполнены в рамках подпроекта «Создание фильтрационных материалов и металлических наноструктур на основе трековых мембран», финансируемого в рамках Проекта коммерциализации технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.*

## References

1. Reutov V.F., Dmitriyev S.N. Ion-track nanotechnology // Russian Chem. J. — 2002. — Vol. 46(5). — P. 74–80.
2. Parthasarathy R.V., Phani K.L.N., Martin C.R. Template synthesis of graphitic nanotubules // Adv. Mater. — 1995. — Vol. 7. — P. 896–897.
3. Nikosi M.M. Preparation, physico-chemical properties of nickel nanostructured materials deposited in etched ion-track membrane // Int. J. of hydrogen energy. — Vol. 33(12). — P. 3102–3106.
4. Bean C.P. — 1969. — U.S. Patent. — 3483095.
5. Possin G.E. A method for forming very small diameter wires // Review of scientific Instruments. — 1970. — Vol. 41. — P. 772–774.
6. Spohr R. — 1982. — U.S. Patent. — 4338164.
7. Williams W.D., Giordano N. Fabrication of 80Å metal wires // Review of scientific instruments. — 1984. — Vol. 55. — P. 410–412.
8. Penner R.M., Martin C.R. Preparation, electrochemical characterization of ultramicroelectrodes ensembles // J. Analyt. Chem. — 1987. — Vol. 59. — P. 2625–2630.
9. Martin C.R. Membrane-based synthesis of nanomaterials: special issue on nanostructured materials // J. Chemical Mat. — 1996. — Vol. 8. — P. 1739–1746.
10. Parthasarathy R.V., Martin C.R. Enzyme, chemical encapsulation in polymeric microcapsules // J. Polymer Sci. — 1996. — Vol. 62. — P. 875–886.
11. Martin C.R., Parthasarathy R.V., Menon V. Template synthesis of electronically conductive polymers — a new route for achieving higher electronic conductivities // Synthetic Metals. — 1993. — Vol. 1165. — P. 55–57.
12. Martin C.R. Template synthesis of polymeric, metal microtubules // Advanced Materials. — 1991. — Vol. 3. — P. 457–459.

13. *Cai Z., Lei J., Liang W. et al.* Molecular, supermolecular origins of enhanced electronic conductivity in template-synthesized polyheterocyclic fibrils // *J. Chemistry of Materials*. — 1991. — Vol. 3. — P. 960–967.
14. *Hulteen J.C., Menon V.P., Martin C.R.* Template preparation of nanoelectrode ensembles-achieving the 'pure-radial' electrochemical-response limiting case // *J. Chem. Soc., Faraday Transact.* — 1996. — Vol. 92. — P. 4029–4032.
15. *Menon V.P., Martin C.R.* Fabrication, evaluation of nanoelectrode ensembles // *J. Analyt. Chem.* — 1995. — Vol. 67. — P. 1920–1928.
16. *Nishizawa M., Menon V.P., Martin C.R.* Metal nanotubule membranes with electrochemically switchable ion-transport selectivity // *Science*. — 1995. — Vol. 268. — P. 700–702.
17. *Foss C.A.J., Hornyak G.L. et al.* Template-synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape // *J. Phys. Chem.* — 1994. — Vol. 98. — P. 2963–2971.
18. *Foss C.A.J., Hornyak G.L. et al.* Optically transparent nanometal composite membranes // *Advanced Materials*. — 1993. — Vol. 5(2). — P. 135–136.
19. *Foss C.A.J., Hornyak G.L. et al.* Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96. — P. 7497–7499.
20. *Brumlik C.J., Martin C.R.* Template synthesis of metal microtubules // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1991. — Vol. 113. — P. 3174–3175.
21. *Chakarvarti S.K., Vetter J.* Morphology of etched pores and microstructures fabricated from nuclear track filters // *Nucl. Inst., Methods in Physics Research B*. — 1991. — Vol. 62. — P. 109.
22. *Chakarvarti S.K., Vetter J.* Template synthesis a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review // *Radiation Measurements*. — 1998. — Vol. 29. — P. 149–159.
23. *Dobrev D., Vetter J. et al.* Electrochemical growth of copper single crystals in pores polymer iontrack membranes // *Applied Physics A*. — 1999. — Vol. 69. — P. 233–237.
24. *Tierney M.J., Martin C.R.* Transparent metal microstructures // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93. — P. 2878–2880.
25. *Kautek W., Reetz S., Pentzien S.* Template electrodeposition of nanowire arrays on gold foils fabricated by pulsed-laser deposition // *Electrochimica Acta*. — 1995. — Vol. 40. — P. 1461–1468.
26. *Whitney T.M., Jiang J.S. et al.* Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires // *Science*. — 1993. — Vol. 216. — P. 1316–1319.
27. *Dobrev D., Vetter J. et al.* Formation of metal membranes by direct duplication of etched ion-track templates // *Applied Physics A*. — Materials science & processing. — 2003. — Vol. 76. — P. 787–790.
28. *Al-Mawlawi D., Liu C. Z., Moskovits M.* Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates // *J. of Materials Res.* — 1994. — Vol. 9. — P. 1014–1018.
29. *Klein J.D., Herrick R.D.I. et al.* Electrochemical fabrication of cadmium chalcogenide microdiode arrays // *J. Chem. Materials*. — 1993. — Vol. 5. — P. 902–904.
30. *Hulteen J.C., Martin C.R.* A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *J. of Mat. Chem.* — 1997. — Vol. 7. — P. 1075–1087.
31. *Molares T.* Fabrication, characterization of copper nanowires electrochemically deposited in etched ion-track membranes: PhD dissertation. — Ruperto-Carola University of Heidelberg: Germany, 2001. — 151 p.
32. *Guo P., Martin C.R. et al.* General method for producing organic nanoparticles using nanoporous membranes // *Nano Lett.* — 2010. — Vol. 10. — P. 2202–2206.
33. *Piao Y., Lim H., Chang J.Y. et al.* Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes // *Electrochim. Acta*. — 2005. — Vol. 50(15). — P. 2997–3013.
34. *Brumlik C.J., Menon V.P., Martin C.R.* Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical and vacuum deposition techniques // *J. Mater. Res.* — 1994. — Vol. 9. — P. 1174–1183.
35. *Shalkauskas M.I.* Metallization of plastics. — M.: Znanie, 1983. — 64 p.
36. *Petrova T.* The chemical coating // *Soros Educational Journal*. — 2000. — Vol. 11. — P. 57–62.
37. *Rozovsky G.I., Vyashkalis A.I.* Electroless copper plating. — Vilnius: RINTIP, 1966. — 60 p.
38. *Zdorovets M.V., Mashentseva A.A. et al.* Track membranes — a promising material of new generation // *Bulletin of al-Farabi Kazakh National University*. — Biological Issue. — 2011. — Vol. 48(2). — P. 25–29.
39. *Ganeyev R.A., Usmanov T. et al.* Nonlinear optical response of silver and copper nanoparticles in the near-ultraviolet spectral range // *Physics of the Solid State*. — 2004. — Vol. 46(2). — P. 341–346.
40. *Duan J.L., Cornelius T.W. et al.* Surface plasmon resonances of Cu nanowire arrays // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — Vol. 113(31). — P. 13583–13587.
41. *Locharoenrat K., Sano H., Mizutania G.* Phenomenological studies of optical properties of Cu nanowires // *Sci. Techn. Adv. Mat.* — 2007. — Vol. 8. — P. 277–281.
42. *Khlebtsov N G.* Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance // *Quantum electron*. — 2008. — Vol. 38(6). — P. 504–529.