

ХИМИЯ

МРНТИ 31.17.15, 31.15.33

**А. Л. Козловский, Н. Е. Алешова, Т. Ю. Мейримова,
Д. И. Шлимас, К. К. Кадыржанов**

Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева,
г. Астана, Казахстан

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ Co/Fe НАНОТРУБОК*

Аннотация. Металлические наноструктуры представляют огромный интерес, так как обладают необычными оптическими, электронными, магнитными и химическими свойствами, которые можно использовать для создания средств записи и хранения информации высокой плотности, высокочувствительной сенсорной техники, наноэмиттеров. В данной работе рассмотрено получение Fe/Co нанотрубок методом темплатного синтеза диаметром 110 нм и высотой 12 мкм. Проведен расчет объемной скорости осаждения, результаты которого позволили контролировать рост нанотрубок. Исследование показало, что с увеличением скорости роста нанотрубок толщина стенки нанотрубок уменьшается по закону $y = 0,0148x^{-0,2411}$. С уменьшением толщины стенки нанотрубок структура магнитных доменов становится более упорядоченной.

Ключевые слова: нанотрубки, электрохимическое осаждение, нанотехнологии, темплатный синтез.



Түйіндеме. Металдық наноқұрылымдар қазіргі таңда айтарлықтай қызығушылық танытуда, өйткені өдеттен тыс оптикалық, электрондық, магниттік және химиялық қасиеттеріне ие. Мақалада диаметрі 110 нм және биіктігі 12 мкм Fe/Co нанотүтіктерін темплаттық синтез әдісімен алу үдерісі қарастырылған. Темплат ретінде ПЭТФ негізіндегі қустықтар тығыздығы $1,0E+09$ тректік мембраналары қолданылған. ПЭТФ пленкасы DC-60 үдеткішінде энергиясы $1,75$ МэВ/нуклон криптон иондарымен сәулелендірілген. Шаблонды матрицаның тректеріне темплаттық синтез кернеудің $1,3В$ -тан $2,0 В$

*Данная работа выполнена в рамках проекта, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан, № 45 от 12.02.2015 г.

дейінгі мәндері аралығында потенциостатикалық режимінде өтті. Көлемдік тұну жылдамдығын есептеу, нәтижесінде нанотүтіктердің өсуін бақылауға мүмкіндік берді. Зерттеу нанотүтіктердің өсу қарқынының артуы, нанотүтікшелердің қабырға қалыңдығы $y = 0,0148x^{-0,2411}$ заңына сәйкес азаятынын көрсетті. Магниттік домендер құрылымы нанотүтіктердің қабырғасының қалыңдығын қысқарту арқасында реттеледі. Қуыстықтардың геометриясын және наноқұрылымдардың элементік құрамын бақып берілген параметрлермен нанотүтіктерді сажауға болады, содан кейін оларды наноэммиттердің базалық элемент ретінде пайдалануға болады.

Түйінді сөздер: нанотүтіктер, электрохимиялық тұндыру, нанотехнологиялар, темплаттық синтез.



Abstract. Metallic nanostructures are of great interest, because they have unusual optic, electronic, magnetic and chemical properties that can be used to create the means of recording and storing the high-density information, highly sensitive sensor technology, nano-emitters. In this work we consider getting Fe/Co nanotubes by the method of template synthesis with a diameter of 110 nm and height of 12 mkm. It is carried out the calculation of the volume rate of deposition, which results allowed controlling the growth of nanotubes. The study showed, that while speed of growth of nanotubes is increasing, the wall thickness of nanotubes is reducing according to the law: $y = 0,0148x^{-0,2411}$. With the reduction of wall thickness of nanotubes, magnetic domain structure becomes more ordered.

Key words: nanotubes, electrochemical deposition, nanotechnology, template synthesis.

Введение. В современном мире возрастает интерес к искусственным магнитным наноструктурам, обусловленный не только желанием понять фундаментальные свойства этих материалов, но и разнообразием их возможных применений. Наноразмерные магнитные массивы являются привлекательными для хранения информации с сверхвысокой плотностью записи информации [1-3]. Плотность обычной продольной магнитной записи, как правило, меньше 50 Гбит/дюйм², а также ограничена термической нестабильностью. Массивы магнитных наноструктур имеют потенциал для проведения записи до 100 раз больше, чем на существующие запоминающие устройства. Другое перспективное применение магнитных наноструктур – биомагнетизм; манипулируя магниточувствительными нанопроволоками с помощью магнитных взаимодействий можно проводить раз-

личные исследования. Датчики на основе наноструктур имеют лучшее разрешение и чувствительность, высокую эффективность улавливания и быстрое время отклика из-за их большой поверхности для адсорбции и малого времени диффузии.

Среди различных исследованных материалов наноструктуры на основе Fe/Co являются наиболее привлекательными из-за их магнитных свойств, так как обладают высоким уровнем намагниченности [4-6].

В данной работе рассмотрен процесс получения Fe/Co нанотрубок диаметром 110 нм методом темплатного синтеза. В качестве темплатов использовались трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата плотностью пор $1,0E+09$. Рассчитаны объемные скорости осаждения нанотрубок, которые позволяют контролировать геометрию наноструктур (высоту, толщину стенки). Контролируя геометрию пор и элементный состав наноструктур, можно получать нанотрубки с заданными параметрами, которые в дальнейшем можно применять в качестве базовых элементов наноэмиттеров.

Экспериментальная часть. Для темплатного синтеза Fe/Co нанотрубок из растворов электролитов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон. Темплатный синтез в треки шаблонной матрицы проводился при напряжении 1,3-2,0 В в потенциостатическом режиме. Осуществление контроля в ходе эксперимента проходило при помощи мультиметра Agilent 34410A методом хроноамперометрии.

Исследование структуры и размерности полученных нанокатодов проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Результаты и обсуждения. Электрохимическое осаждение в треки шаблонных матриц проводилось при напряжении 1,3-2,0 В в потенциостатическом режиме. В таблице представлены условия осаждения и раствор электролита, использующийся для

Экспериментальные условия электрохимического осаднения нанотрубок

№	Шаблонная матрица	Электролит	Условия осаднения	
1	Плотность пор –	$\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (110 г/л)	1,3 В	915 с
2	$1,0\text{E}+09$ пор/см ²	$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (110 г/л)	1,5 В	650 с
3	Диаметр пор –	H_3BO_3 (25 г/л)	1,7 В	495 с
4	110 ± 5 нм	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (3 г/л)	2,0 В	260 с

осаднения наноструктур. Как видно, с увеличением разности потенциалов, время осаднения наноструктур снижается. Контроль за процессом электрохимического осаднения осуществлялся с помощью хроноамперограмм, так как их анализ позволяет контролировать динамику процесса роста. На экспериментальных токовых кривых выделяют 2 стадии роста наноструктур: начало заполнения темплатной матрицы; рост наноструктур внутри матрицы.

На рис. 1 показаны экспериментальные кривые изменения силы тока в процессе осаднения железа и кобальта.

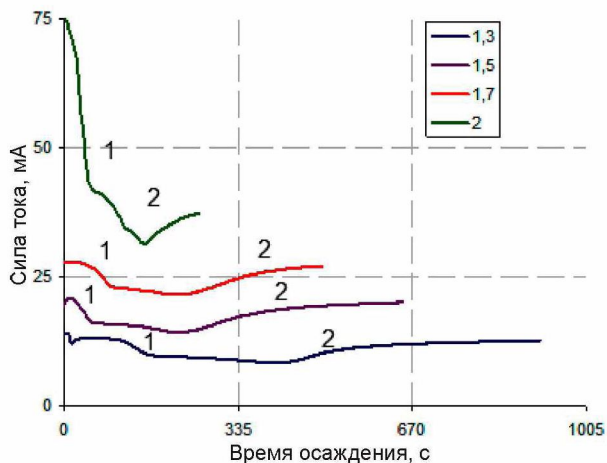


Рис. 1. Хроноамперограммы процесса электрохимического осаднения

Согласно полученным хроноамперограммам, была рассчитана объемная скорость осаждения. Результат расчетов приведен на рис. 2. С увеличением разности прикладываемых потенциалов объемная скорость осаждения возрастает по экспоненте. Зная константу объемной скорости для каждой разности потенциалов, можно контролировать высоту роста наноструктур в шаблонной матрице.

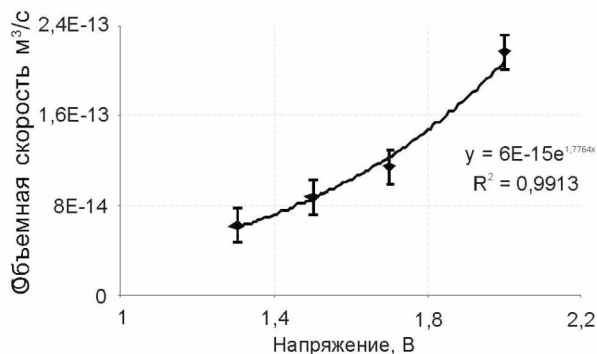


Рис. 2. Зависимость изменения объемной скорости осаждения от разности потенциалов

Анализ РЭМ-снимков полученных нанотрубок показал, что высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм, и диаметр 110 ± 5 нм. Внешний диаметр нанотрубок измерялся при помощи растрового электронного микроскопа. Внутренний диаметр нанотрубок оценивался методом газопроницаемости по уравнению:

$$Q = \frac{4\pi r^3}{3l} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p, \quad (1)$$

где Q – объем пройденного газа;
 R – универсальная газовая постоянная;
 M – молекулярная масса;
 l – толщина мембраны;
 Δp – приложенное давление.

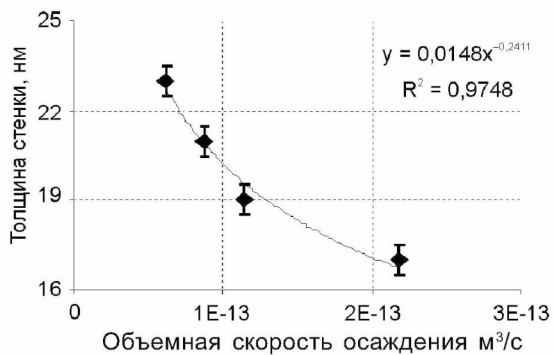
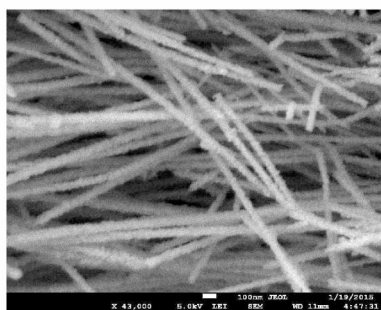
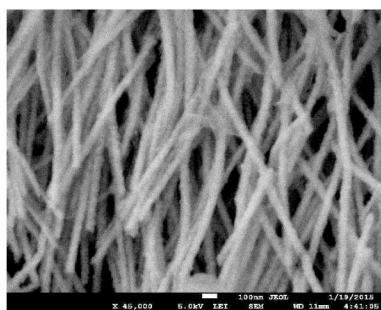


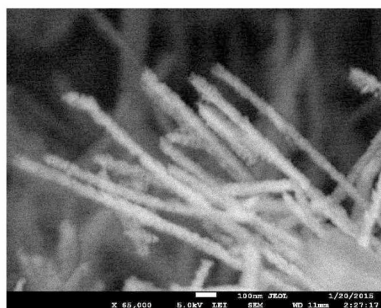
Рис. 3. График зависимости изменения толщины стенок от объемной скорости осаждения



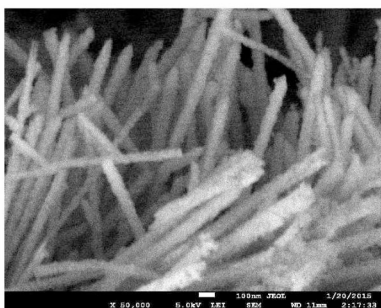
1,3 В



1,5 В



1,7 В



2,0 В

Рис. 4. РЭМ-изображения *Fe/Co* нанотрубок

График изменения толщины стенки от объемной скорости осаждения (рис. 3) показывает, что с увеличением скорости роста нанотрубок, толщина стенок уменьшается по закону $y = 0,0148x^{-0,2411}$. На рис. 4 представлены РЭМ-изображения полученных *Co/Fe* нанотрубок.

Для определения влияния разности потенциалов на фазовый состав осажденных нанотрубок был проведен энергодисперсионный анализ полученных наноструктур. На рис. 5 приведена диаграмма изменения фазового состава *Fe/Co* нанотрубок в зависимости от прикладываемой разности потенциалов.

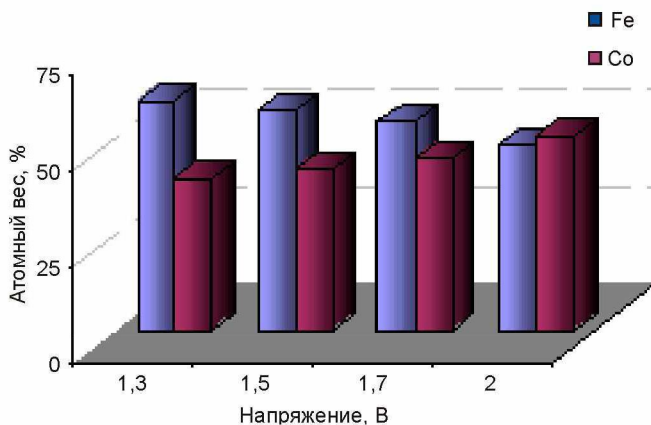


Рис. 5. Диаграмма изменения фазового состава от разности потенциалов

Основываясь на полученных результатах, можно сделать следующий вывод: с увеличением разности потенциалов атомное соотношение металлов в полученных нанотрубках смещается в пользу кобальта.

Форма проводящей электрический ток поверхности особенно важна, так как оказывает влияние на свойства дисперсии после покрытия. В отношении формы возможны многочисленные варианты. В данной работе исследовалась проводящая поверхность в форме массива идентичных цилиндров.

Удельная проводимость массивов нанотрубок рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \frac{l}{A}, \quad (2)$$

где l – длина нанотрубок;

A – площадь;

dI/dU – тангенс угла наклона $I-U$.

Результаты изменения проводимости представлены на рис. 6.

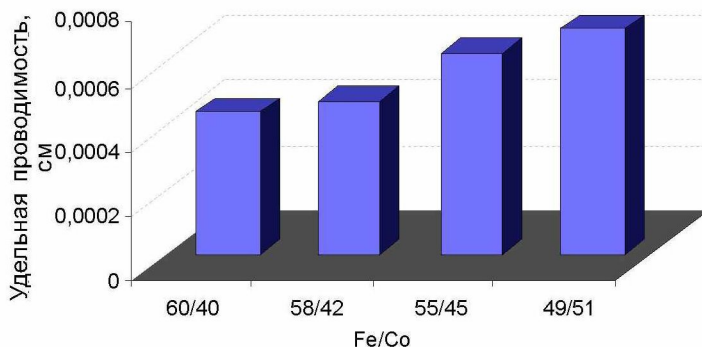


Рис. 6. Диаграмма зависимости изменения удельной проводимости от атомного соотношения металлов в нанотрубках

С увеличением Co содержания в нанотрубках удельная проводимость увеличивается.

Закключение. В данной работе рассмотрено получение Fe/Co нанотрубок методом темплатного синтеза. В качестве темплатов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ с плотностью пор $1,0E+09$ и толщиной 12 мкм. Проведен расчет объемной скорости осаждения. Зная константу для каждой разности потенциалов, можно контролировать высоту роста наноструктур в шаблонной матрице. С увеличением скорости роста нанотрубок толщина стенок уменьшается по закону $y = 0,0148x^{-0,2411}$, что приво-

дит к изменению проводящей поверхности нанотрубок. ЭДА показал, что с увеличением разности потенциалов атомное соотношение металлов в полученных нанотрубках смещается в пользу кобальта. Изменение атомного соотношения металлов в наноструктурах напрямую влияет на проводящие свойства нанотрубок. Контролируя геометрию пор и элементный состав наноструктур, можно получать нанотрубки с заданными параметрами, которые в дальнейшем могут применяться в качестве базовых элементов нанозмиттеров.

Список литературы

- 1 *Amandeep Kaur, Chauhan R.P.* J. Mater Sci: Mater Electron. – 2013. – Vol. 24. – P. 4302-4310.
- 2 *Gehlawat D., Chauhan R.P.* Materials Research Bulletin. – 2014. – Vol. 49. – P. 454-461.
- 3 *Duan J. et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2009. – Vol. 267. – P. 2567-2570.
- 4 *Nasirpouri F. et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 308. – P. 35-39.
- 5 *Azarian A. et al.* Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 1736-1739.
- 6 *Baranova L.A. et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2010. – Vol. 268. – P. 1686-1688.

Кадыржанов Кайрат Камалович, профессор, доктор физико-математических наук; e-mail: kadyrzhhanov1945@gmail.com

Козловский Артем Леонидович, магистр по специальности Ядерная физика
e-mail: artem88sddt@mail.ru

Алешова Назгуль Ерлановна, бакалавр по специальности Ядерная физика
e-mail: Aleshova.nazgul@maqil.ru