

УДК 539.216.2:620.198

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ Fe_xNi_{100-x} НАНОТРУБОК

Уразаева Мадина

madina_nph@mail.ru

Магистрант 2 курса ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Кадыржанов К.К.

В настоящее время ведется активный поиск новых технологий, которые позволят уменьшить размеры электронных приборов до нанометрового диапазона [1]. В этой связи, возрастает интерес к развитию недорогих и масштабируемых способов получения наноструктур. Перспективным является метод шаблонного синтеза, в котором шаблоны изготавливаются с использованием технологии треков быстрых тяжелых ионов за счет формирования в различных материалах узких и протяженных областей радиационного повреждения [2,3]. Такие области после селективного травления трансформируются в цилиндрические или конические поры с диаметром 10 - 1000 нм и их длиной до нескольких сотен микрометров. Большая часть потенциальных применений технологии ионных треков может быть реализована для изготовления сенсоров, которые способны регистрировать такие параметры как температура, давление, поток жидкости, напряженность магнитного поля, влажность и т.д. Идея создания таких сенсоров отличается достаточно простым подходом, заключающимся в том, что нанопоры в диэлектрическом слое заполняются чувствительным к определенному роду воздействиям материалом [4]. Учитывая, что в качестве пористых шаблонов могут использоваться гибкие полимерные пленки, актуальной становится задача создания устройств «гибкой электроники».

В свою очередь одним из уникальных материалов для практического применения является сплав железа и никеля. Наноструктуры на основе Fe_xNi_{100-x} обладают уникальными физико-химическими свойствами при изменении условий синтеза или химического состава, что позволяет им быть одними из универсальных материалов обладающих широким потенциальным применением.

Экспериментальная часть

Трековые мембраны, использованные в качестве шаблонной матрицы □ темплата, были изготовлены из полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки марки Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Пленки облучались на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 положительными ионами криптона Kr^+ с энергией 1.75 МэВ/нуклон и флюенсом $4 \cdot 10^7$ ион/см². После облучения полимерные пленки подвергались химическому травлению в течение 210 с в 2.2 М растворе NaOH. Данные условия и время травления позволили получить трековые мембраны с цилиндрическими порами диаметром $\sim 380 \pm 10$ нм, не образующими конгломераты скрещенных или слитых пор.

Состав раствора электролита для получения железных и железо-никелевых наноструктур: 7-водные сульфаты железа и никеля – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в

необходимом молярном соотношении, борная – H_3BO_3 и аскорбиновая $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ кислоты. Все растворенные компоненты переливались в одну колбу, и, для контроля уровня pH, к ним добавлялась аскорбиновая кислота. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а (содержание основного компонента выше 98 %) или х.ч (содержание основного компонента более 99 %).

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE ECO с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 25 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $40 - 90^\circ 2\theta$, шаг $0,02^\circ 2\theta$.

Результаты и обсуждение

Шаблонный синтез наноструктур подразумевает использование метода электрохимического осаждения в поры диэлектрических матриц, в нашем случае трековых ПЭТФ-мембран. Формирование проводящей золотой пленки (катада) на матрице осуществлялось методом магнетронного напыления в вакууме. Пленка напылялась таким образом, чтобы внутри поры формировался кольцевой электрод, который в дальнейшем задавал форму реализуемых наноструктур. Чтобы в процессе роста полый канал внутри нанотрубок не зарастал металлом, при электрохимическом синтезе прикладывался достаточно высокий потенциал ($U=1.75\text{ В}$). Это, с одной стороны, за счет высокой плотности тока, обеспечивало ускоренную диффузию ионов металла в поры, а с другой – газовыделение в центральной ее части, за счет диссоциации молекул воды. Оба параллельно протекающих процесса способствовали восстановлению металла возле стенок пор. Характерные РЭМ-изображения полученных методом шаблонного синтеза в порах железоникелевых наноструктур после удаления ПЭТФ-шаблон приведены на рисунке 1а-в.

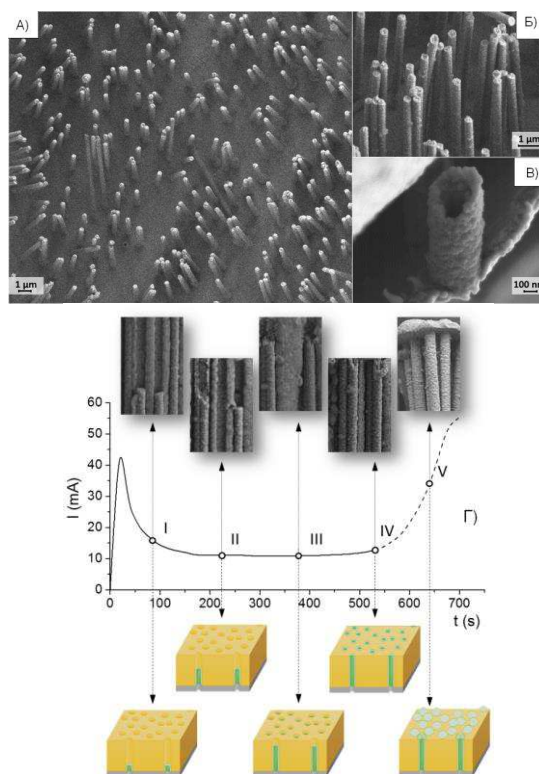


Рисунок 1 – РЭМ изображение массива FeNi нанотрубок после удаления ПЭТФ-шаблона при малом (а) и большом увеличении (б), а также сколотая единичная нанотрубка (в).

Хроноамперограмма процесса осаждения (г) со схематическим изображением этапов формирования нанотрубок с длиной: 3 мкм (I); 6 мкм (II); 9 мкм (III); 12 мкм (IV), а также после образования «крышек» (V)

Методом РЭМ было определено, что нанотрубки имеют внешние размеры, соответствующие параметрам исходного шаблона: длину 12 мкм и внешние диаметры 380 нм с незначительными отклонениями размеров (в пределах 5-8%) от средней величины. Анализ внутренних диаметров пор методом газопроницаемости позволил установить, что при выбранных напряжениях толщина стенок составила 110 нм. Оценка элементного состава показала, что соотношение железа к никелю составляет 20 к 80, что соответствует составу пермаллоя. Кислорода, азота и других элементов в нанотрубках, извлеченных из полимерного шаблона обнаружено не было, что косвенно указывает на отсутствие оксидов и силицидов в структуре.

Подбор времени осаждения осуществлялся на основании анализа зависимости тока электрохимического осаждения I от времени процесса (рис. 1г). Хроноамперограмме имеет следующий вид: ток осаждения с момента начала процесса резко возрастает, после чего происходит его скачкообразное снижение с выходом на плато. Такое поведение I связано с тем, что процесс электрохимического осаждения металлов в поры шаблона состоит из 4 стадий: зародышеобразования (до 30 сек), активного роста нанотрубок (30–540 сек), образования «крышек» на поверхности нанотрубок (540–700 сек) и формирования непрерывной металлической пленки на поверхности шаблона (более 700 сек, на хроноамперограмме этот участок не показан).

Присутствие борной кислоты в электролите усиливает осаждение металлов, благодаря способности понижать потенциал восстановления металлов. При этом, борная кислота играет ключевую роль в электроосаждении никелевых нанотрубок путем формирования поверхностного связанного никель-боратного комплекса на стенках пор. С увеличением времени осаждения происходит формирования полноценной трубки в процессе синтеза, при этом наблюдается укрупнение размеров наночастиц из которых формируются стенки трубок. Анализ полученных РЭМ изображений позволил провести расчеты изменению толщины стенок и высоты трубок в зависимости от времени осаждения. Результаты расчетов представлены на рисунке 2.

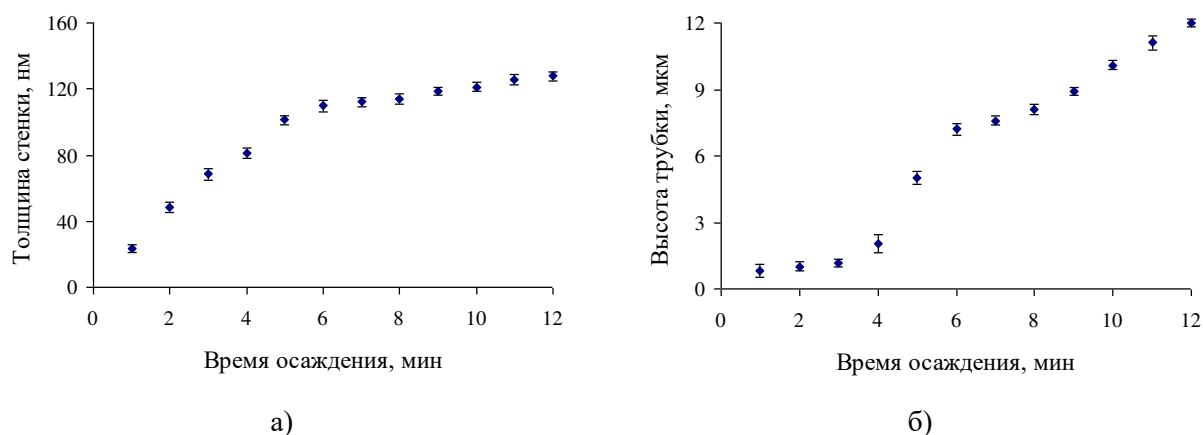


Рисунок 2 – а) График зависимости изменения толщины стенки в процессе осаждения; б) График зависимости изменения высоты трубки в процессе осаждения

Как видно из представленных данных на рисунке 5а изменение толщины стенки трубки в процессе синтеза состоит из двух этапов. Первый этап (0-4 минут) происходит резкое увеличение толщины стенок, что может быть объяснено процессом нуклеации наночастиц из раствора электролита вблизи золотых контактов, в результате чего происходит обеднение раствора электролита в данной области, что и приводит к падению величины тока на хроноамперограмме. При этом согласно графику зависимости изменения высоты трубки в процессе синтеза представленному на рисунке 4б рост трубки в высоту на данном этапе минимален. Можно сделать предположение о том, что на данном этапе

происходит трехмерный рост трубок в порах матрицы, в результате, которого формируется катодная поверхность для дальнейшего роста трубок. С увеличением времени осаждения в данной области наблюдается обеднение раствора электролита, которое приводит к снижению роста толщины стенок. Второй этап характеризуется увеличением высоты трубки, при этом величина толщины стенки практически не изменяется. Происходит двумерный рост трубок вдоль стенок пор, что характерно для приблизительно постоянного значения плотности тока на хроноамперограмме.

Заключение

В ходе работы были изучены методологические основы синтеза упорядоченных массивов наноструктур на основе железа – никеля с использованием трековых мембран в качестве шаблонов, а также установление состава и структуры синтезированных объектов и исследование их магнитных свойств. Для изучения характеристик полученных наноструктур были использованы методы растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, магнитной спектроскопии, энергодисперсионного анализа. На примере FeNi нанотрубок было установлено закономерности контролируемого изменения геометрических параметров и кристаллической структуры в процессе осаждения.

Список использованных источников

1. Vivas L.G., Ivanov Y.P., Trabada D.G., Proenca M.P. Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates. // *Nanotechnology*. – 2013. – V.24. – P.105703.
2. Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery. // *Theranostics*. – 2013. – V.3. – P.986–1003.
3. Rawtani D., Sajan T., Agrawal Y.K. Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: a review. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2015. – V.40. – P.177–187.
4. Lisiecki I., Pileni M.P. Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 3887.