

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК НА ОСНОВЕ CoZnO ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Зикирина Айнур

agun_zikirina@mail.ru

Докторант 1 курса ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

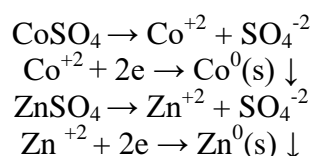
Научный руководитель – Кадыржанов К.К.

Уникальные физические свойства наноструктур на основе d-металлов, отличающиеся объемными формами, нашли широкое применение в органическом катализе, нанoeлектронике в качестве датчиков, устройств с ультравысоким объемом памяти, электронных блоков [1-3].

Многочисленные исследования по получению нанотрубок на основе Co показали, что последние обладают одноосной кристаллической структурой и магнитными анизотропными свойствами [4]. Такие свойства нанотрубок Co используют в спинтронике [5]. В свою очередь, наносистемы ZnO имеют пьезоэлектрические, электрооптические, акустооптические, люминесцентные свойства и являются перспективными полупроводниковыми материалами [6].

В связи с вышеизложенным, нанотрубки CoZnO могут найти широкое применение в электротехнике, биомедицине, микро- и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине и т.д. [6-8]. Поэтому актуальным является исследование физико-химических свойств синтезированных нанотрубок CoZnO и влияние на них различных факторов.

Синтез наноструктур в поры темплатных матриц проводился методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме при разности потенциалов от 1.2 до 2.5 В с шагом 0.25 В при температуре электролита 25°C. Состав раствора электролита: CoSO₄·7H₂O (167 g/l), ZnSO₄·7H₂O (58 g/l), H₃BO₃ (45 g/l), аскорбиновая кислота (1.5 g/l). Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410A». Так как полимерные темплаты являются диэлектриком, для создания проводящего слоя, методом магнетронного напыления в вакууме, наносился слой золота толщиной не более 10 нм, являющийся в дальнейшем рабочим электродом (катодом) в процессе синтеза. Контроль разности прикладываемых потенциалов дает возможность изменять фазовый состав получаемых наноструктур. Все возможные реакции синтеза в процессе осаждения приведены ниже.



В процессе синтеза сульфаты металлов кобальта и цинка диссоциируют на ионы и катионы солей, затем ионы восстанавливаются вблизи катода и формируют стенки нанотрубок. При этом изменения разности прикладываемой разности потенциалов приводит к формированию наноструктур разного фазового состава. Также немаловажную роль в процессе синтеза играет pH раствора, изменение которого приводит к неравномерному росту наноструктур. Для контроля уровня pH раствора использовалась аскорбиновая кислота, действующая в качестве буфера для поддержания pH.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения CuK α . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

На рисунке 1 представлена зависимость изменения рентгеновских дифрактограмм в зависимости от разности прикладываемых потенциалов. Вид дифрактограмм исследуемых образцов характерен для дифракции рентгеновских лучей на поликристаллических наноразмерных структурах (уширенные малоинтенсивные пики). Отклонение пиков на рентгеновских дифрактограммах от симметричной формы свидетельствует о наличии в кристаллической структуре микроискажений и дефектов возникших в процессе синтеза. Анализ дифрактограмм исследуемых нанопроволок позволил установить, что исследуемые образцы обладают поликристаллической структурой. Увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к изменению формы пиков и изменению положения дифракционных максимумов, что может быть обусловлено изменением фазового состава нанопроволок и перестройки кристаллической структуры.

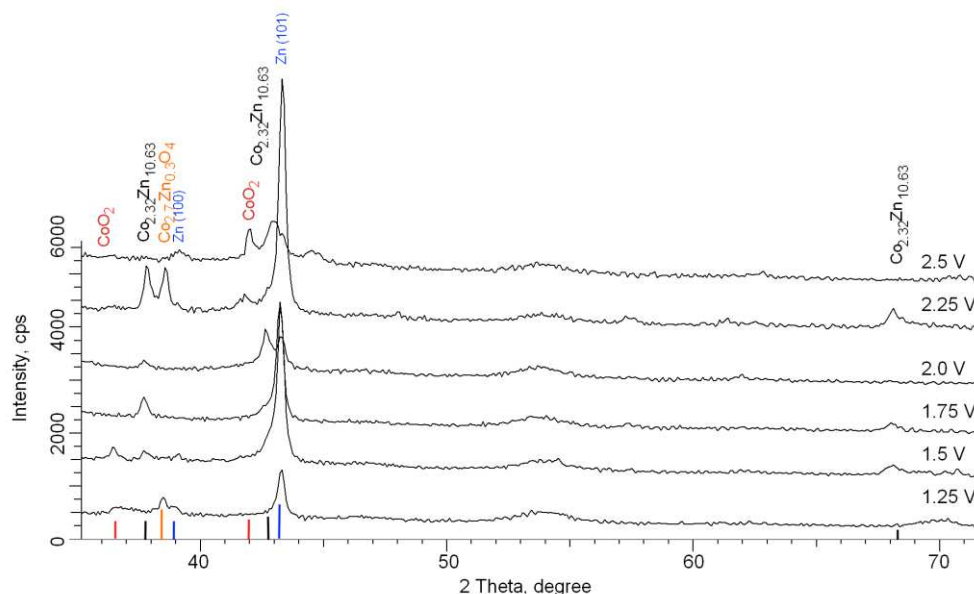


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых нанопроволок

На основании полученных рентгеновских дифрактограмм была проведена оценка фазового состава с применением метода Ритвельда. В таблице 1 представлены данные фазового состава и типов кристаллической решетки полученных наноструктур.

Таблица 1

Данные фазового состава

Тип структуры	Разность прикладываемых потенциалов, В	Содержание фазы, %					
		1.25	1.5	1.75	2.0	2.25	2.5
Фаза Zn, гексагональный тип решетки		58.8	48.5	49.7	52.3	80.4	24.7
Фаза CoO ₂ , гексагональный тип решетки		29.0	31.6	-	-	6.2	33.3
Co _{2.7} Zn _{0.3} O ₄ , кубический тип решетки		12.2	-	-	-	1.4	-
Co _{2.34} Zn _{10.63} , кубических тип решетки		-	19.9	50.3	47.7	12.0	42.0

Как видно из представленных данных в структуре нанопроволок при разностях потенциалов от 1.25 до 2.25 В преобладает фаза цинка, с гексагонального типа кристаллической решетки, в то время как при разности потенциалов 2.5 В доминирующей в

структуре является кубическая фаза твердого раствора $\text{Co}_{2.34}\text{Zn}_{10.63}$, характерная нестехиометрическому соотношению кобальта и цинка в структуре. Появление фазы $\text{Co}_{2.34}\text{Zn}_{10.63}$, наблюдается при разности потенциалов 1.5 В, что обусловлено преобладанием полупотенциала восстановления ионов кобальта из раствора электролита над полупотенциалом восстановления ионов цинка. Однако при 1.5 В, 2.25 В и 2.5 В в структуре проволок наблюдается наличие рефлексов характерных для фазы оксида кобальта, содержание которой колеблется от 6 до 33%. Наличие оксидной фазы в структуре может быть обусловлено процессами внедрения ионов кислорода из раствора электролита в процессе синтеза, с последующим образованием оксидных включений в структуре нанопроволок. На рисунке 2 представлен график зависимости изменения степени кристалличности нанопроволок в зависимости от фазового состава и разности прикладываемых потенциалов. Степень кристалличности была оценена путем аппроксимации линий на дифрактограмме необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта и вычислением ширины зарегистрированных линий FWHM.

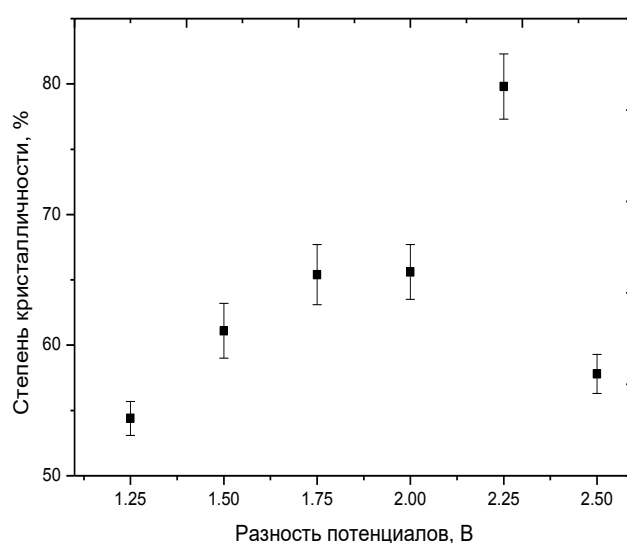


Рисунок 2 – График зависимости изменения степени кристалличности от разности прикладываемых потенциалов

Как видно из представленных данных, снижение в структуре оксидных включений приводит к увеличению степени кристалличности, которое обусловлено снижением концентрации дислокационных дефектов и искажений кристаллической решетки. Таким образом, изменение разности прикладываемых потенциалов приводит к контролируемому изменению морфологии, фазового состава и кристаллической структуры CoZnO нанопроволок. Уменьшение концентрации кислорода в структуре CoZnO наноструктур приводит к увеличению степени кристалличности, что может быть использовано в дальнейшем в практическом применении наноструктур.

Список использованных источников

1. Podila R. et al. Evidence for surface states in pristine and Co-doped ZnO nanostructures: magnetization and nonlinear optical studies //Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22. – №. 9. – P. 095703.
2. Ibragimova M. A. et al. Influence of the applied potentials difference on structural and conductive properties of CoZnO nanotubes //Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5. – №. 4. – P. 045010.

3. Manthina V., Agrios A.G. Facile synthesis of $Zn_{1-x}Co_xO/ZnO$ core/shell nanostructures and their application to dye-sensitized solar cells // *Superlattices and Microstructures*. – 2017. – Vol. 104. – P. 374-381.
4. Wen F. et al. Shell morphology and Raman spectra of epitaxial $Ge-SixGe_{1-x}$ and $Si-SixGe_{1-x}$ core-shell nanowires // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 121. – №. 23. – P. 234302.
5. Bae S.Y. et al. Influence of In incorporation on the electronic structure of ZnO nanowires // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86. – №. 3. – P. 033102.
6. El-Molla S. A. et al. Effect of preparation method, loading of Co_3O_4 and calcination temperature on the physicochemical and catalytic properties of Co_3O_4/ZnO nanomaterials // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 185. – P. 44-54.
7. Meng X.Q. et al. Influence of ZnS and MgO shell on the photoluminescence properties of ZnO core/shell nanowires // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 114. – №. 3. – P. 1467-1471.
8. Han S., Zhang D., Zhou C. Synthesis and electronic properties of ZnO/ $CoZnO$ core-shell nanowires // *Applied physics letters*. – 2006. – Vol. 88. – №. 13. – P. 133109.