

А.Л. Козловский<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана;<sup>2</sup>Филиал Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Астана  
(E-mail: artem88sddt@mail.ru)

## Модификация свойств Fe/Co нанотрубок путем изменения фазового состава

В статье рассмотрено изменение проводящих свойств Fe/Co нанотрубок, полученных методом электрохимического осаждения в треки шаблонных матриц на основе ПЭТФ. Показано, что с увеличением разности потенциалов атомное соотношение металлов в полученных нанотрубках смещается в пользу кобальта. С помощью рентгеноструктурного анализа было выявлено, что увеличение концентрации кобальта в кристаллической структуре нанотрубок приводит к уменьшению межплоскостного расстояния и увеличению величины удельной проводимости.

*Ключевые слова:* трековые мембраны, электрохимическое осаждение, нанотрубки.

### Введение

Вдохновленные открытием углеродных нанотрубок в 1991 году, научно-исследовательские группы посвятили свои работы получению и исследованию свойств трубчатых наноструктур. Металлические наноструктуры представляют огромный интерес, так как обладают необычными оптическими, электронными, магнитными и химическими свойствами. Существуют различные возможности их применения в оптоэлектронных устройствах [1–3], в качестве катализаторов [4–8] в химических реакциях, а также в качестве биосенсоров [9, 10].

Для получения металлических нанотрубок и нанопроволок удобно использовать метод темплатного синтеза. Осаждение металлов в поры темплата происходит путем пропускания постоянного тока через раствор электролита, что позволяет получать композитные наноструктуры. Главным достоинством данного метода является возможность контролировать скорость осаждения металлов в поры путем изменения величины силы тока и приложенного напряжения, а также временем осаждения. Регулируя эти параметры, можно получить наноразмерные объекты с желаемой структурой [11–16].

Учитывая, что практическое применение металлических наноструктур ограничивается лишь отсутствием метода, обеспечивающего возможность контролируемого получения нанотрубок с кристаллической структурой стенок, в данной работе рассматривается методика создания Fe/Co нанотрубок посредством темплатного синтеза и проводится характеристика их морфологических свойств, а также исследуется зависимость проводящих свойств от атомного соотношения металлов нанотрубок. В качестве темплатов используются полученные с применением ионно-трековой технологии полиэтилентерефталатовые мембраны толщиной 12 мкм, с номинальным диаметром пор 110 нм. Осаждение Fe/Co осуществляется электрохимическим методом при различных потенциалах осаждения.

### Экспериментальная часть

*Исходные материалы.* Для темплатного синтеза Fe/Co нанотрубок из растворов электролитов использовались трековые мембраны (ТМ) 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.

После облучения пленка была подвержена двухстороннему химическому травлению в 2М растворе NaOH при температуре 85±0,1 °С и последующей обработке в растворах нейтрализации: 1,0 % раствор уксусной кислоты и деионизированной воды.

*Электрохимическое осаждение в каналы нанопористых ПЭТФ ТМ.* Темплатный синтез в треки шаблонной матрицы проводился при напряжении от 1,3 В до 2,0 В в потенциостатическом режиме. Осуществление контроля в ходе эксперимента проходило при помощи мультиметра Agilent 34410А методом хроноамперометрии.

*Исследование структуры и свойств Fe/Co нанотрубок.* Исследование структуры и размерности полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu-анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов 30–70° 2θ, шаг 0,02° 2θ.

Для измерения вольтамперных характеристик использовался источник тока HP 66312A и амперметр 34401A Agilent.

Образцы перед исследованием структурных особенностей освобождали от полимерного темплата путем его растворения в горячем 9,0 М растворе гидроокиси натрия и последующей обработки в течение 10 с в ультразвуковой ванне для отделения остатков полимера.

#### Результаты и обсуждение

Для определения зависимости структурных особенностей от приложенного напряжения была выбрана шаблонная матрица на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор 1,0E+09 пор/см<sup>2</sup>, толщиной 12 мкм.

Электрохимическое осаждение в треки шаблонных матриц проводилось в потенциостатическом режиме. Раствор электролита, использующийся для осаждения нанотрубок, и условия осаждения представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Условия эксперимента

№	Шаблонная матрица	Электролит	Условия осаждения	
			Напряжение, В	Время, с
1	Плотность пор 1,0E+09 пор/см <sup>2</sup> , диаметры пор 110±5 нм	CoSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O (110 г/л), FeSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O (110 г/л), H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (25 г/л), C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (3 г/л)	1,3 В	915 с
2			1,5 В	650 с
3			1,7 В	495 с
4			2,0 В	260 с

Контроль процесса роста наноструктур осуществлялся с помощью хроноамперограмм, анализ которых позволяет изучить механику и динамику процесса. На экспериментальных токовых кривых выделяют 4 стадии роста наноструктур:

- 1) начало заполнения темплатной матрицы;
- 2) рост наноструктур внутри матрицы;
- 3) окончание заполнения матрицы, начало процесса осаждения на поверхности мембраны;
- 4) осаждение металла на сплошной поверхности.

На рисунке 1 показаны экспериментальные кривые изменения силы тока в процессе осаждения Fe/Co нанотрубок.

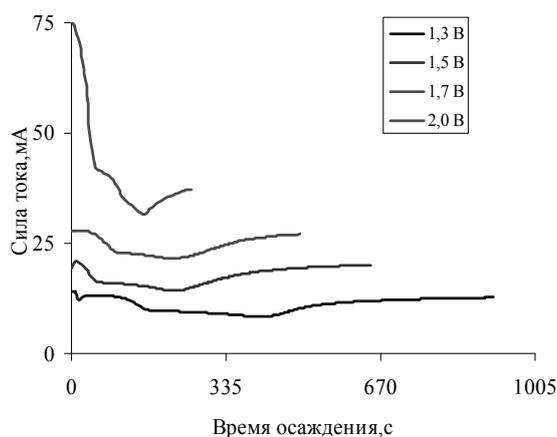
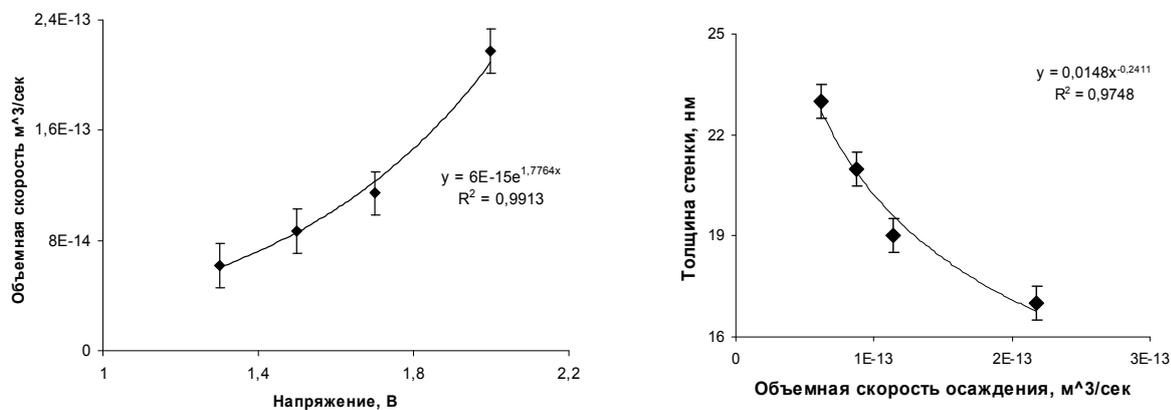


Рисунок 1. Хроноамперограммы процесса электрохимического осаждения

На основании полученных экспериментальных хроноамперограмм было определено время осаждения, соответствующее максимальной длине нанотрубок (полному заполнению пор шаблона). Во избежание закупоривания или образования «крышек» на поверхности нанотрубок, предназначен-

ных для изучения структурных и магнитных характеристик, процесс роста нанотрубок был остановлен в начале третьей стадии. Согласно полученным хроноамперограммам, была вычислена объемная скорость осаждения. Результат расчетов приведен на рисунке 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.



а) зависимость изменения объемной скорости осаждения от прикладываемого напряжения

б) график зависимости изменения толщины стенок от объемной скорости осаждения

Рисунок 2. Результаты расчета объемной скорости осаждения

Исследование структурных особенностей и морфологии полученных наноструктур проводилось с привлечением РЭМ. РЭМ-изображения нанотрубок представлены на рисунке 3.

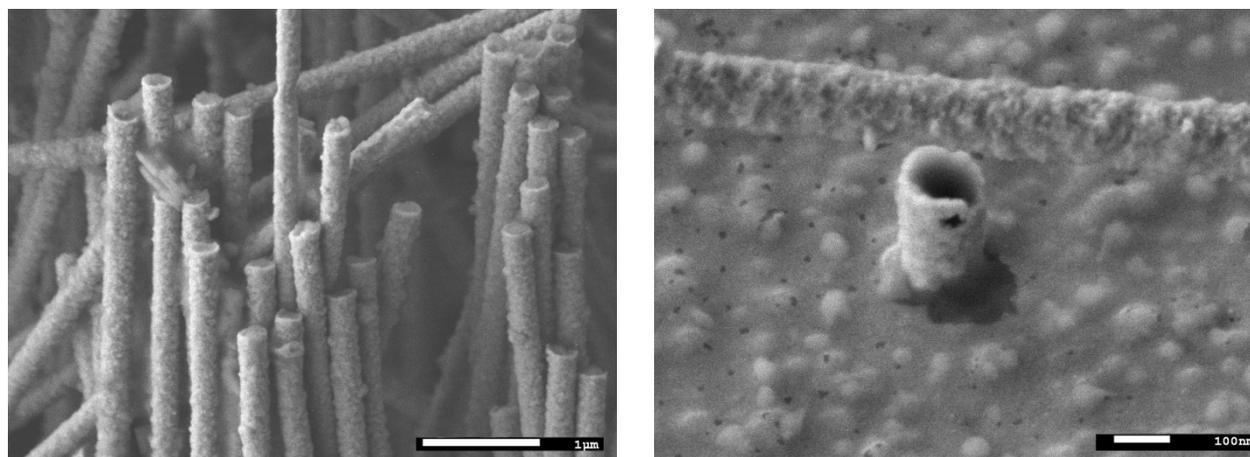


Рисунок 3. РЭМ-изображения Fe/Co нанотрубок

Анализ РЭМ-снимков полученных наноструктур показал, что высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм с диаметрами  $110 \pm 5$  нм. Из-за недостаточного разрешения РЭМ-анализ внутренних диаметров полученных нанотрубок не проводился. Изучение внутренних диаметров, находящихся в ПЭТФ-шаблонах наноструктур, велось манометрическим методом определения газопроницаемости, основанном на измерении изменения давления газа в замкнутой камере при давлениях в интервале от 0,008 до 0,020 МПа с шагом 0,004 МПа. На рисунке 2б представлен график изменения толщины стенки от объемной скорости осаждения. Из графика видно, что с увеличением скорости роста нанотрубок толщина стенок уменьшается по закону  $y = 0,0148x^{-0,2411}$ . Уменьшение толщины стенок нанотрубок с увеличением напряжения можно обосновать на основании следующих соображений. В процессе электрохимического осаждения рост нанотрубок обусловлен двумя механизмами: 1) рост существ-

вующих зерен и 2) зарождение новых зерен с последующим формированием новых слоев. С увеличением разности потенциалов начинает доминировать 2-й механизм роста, что приводит к возрастанию объемной скорости роста нанотрубок и к более быстрому заполнению пор с уменьшением толщины стенок.

Для определения влияния разности потенциалов на фазовый состав осажденных нанотрубок был проведен энергодисперсионный анализ полученных наноструктур. На рисунке 4 представлены ЭДА спектры нанотрубок, осажденных при разных напряжениях. Наличие пиков золота в спектрах соответствует подложке, напыляемой на темплат при создании проводящего слоя.

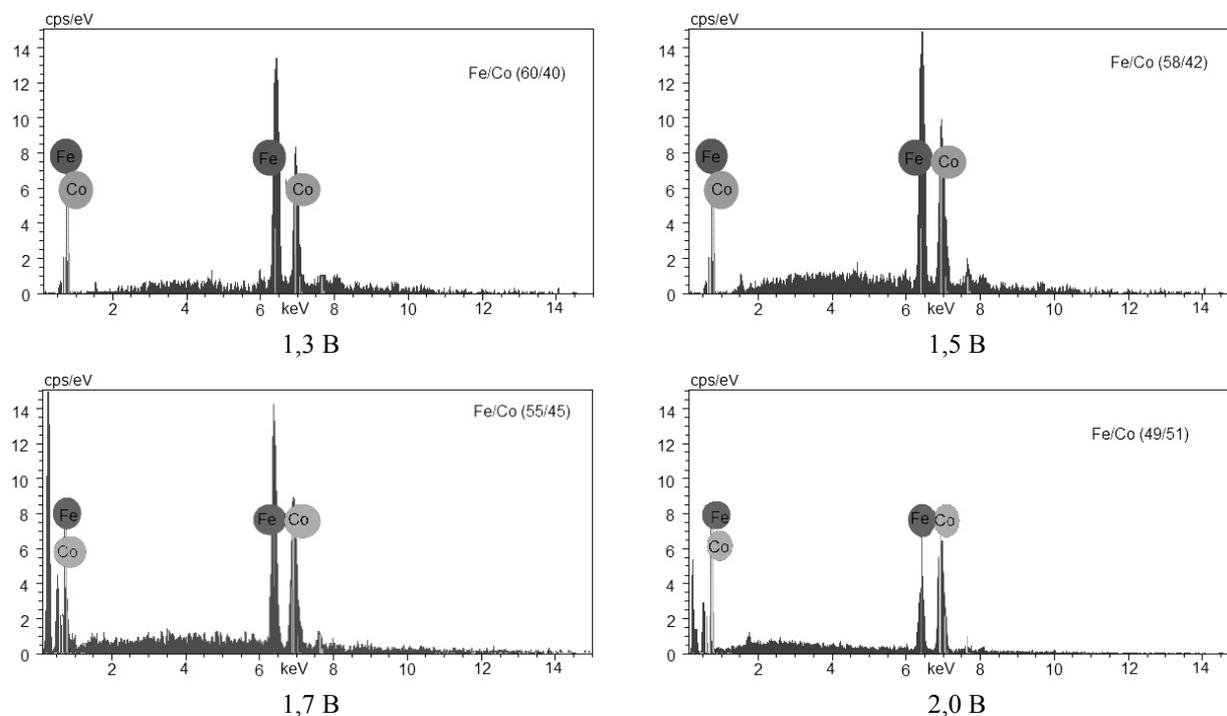


Рисунок 4. ЭДА спектры Fe/Co нанотрубок

На основании полученных результатов можно сделать следующий вывод: с увеличением разности потенциалов атомное соотношение металлов в полученных нанотрубках смещается в пользу кобальта (погрешность определения состава  $\sim 2\%$ ). В двухкомпонентном электролите при равной концентрации солей по массе (50/50) в процессе темплатного синтеза с увеличением разности потенциалов потенциал восстановления кобальта из раствора электролита преобладает над потенциалом восстановления железа.

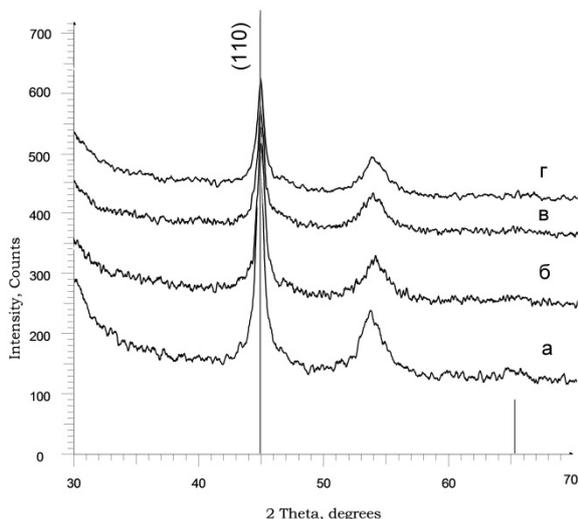
Для определения фазового состава Fe/Co нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование. В результате установлено, что исследуемые образцы однофазны, с ОЦК структурой, с параметром кристаллической решетки, отличающимся от эталонного значения. Поскольку полученное значение параметра оказалось несколько больше значения стандартного образца, можно предположить, что наблюдаемая фаза является твердым раствором замещения кобальта в железе.

Согласно литературным данным, ОЦК структура характерна для массивов Fe/Co нанотрубок с содержанием Co более 90% [17] и пленок с содержанием кобальта  $> 85\%$  [18]. Меньшая ширина на половине высоты (FWHM) основной дифракционной линии (110) на рентгенограммах ( $0,722^\circ$  для  $Fe_{60}Co_{40}$ ,  $0,706$  для  $Fe_{58}Co_{42}$ ,  $0,702$  для  $Fe_{55}Co_{45}$  и  $0,695$  для  $Fe_{49}Co_{51}$ ) свидетельствует об увеличении степени кристалличности с уменьшением атомного содержания железа в нанотрубках. В результате обработки полученных рентгенограмм были определены параметры элементарной ячейки  $a$ . График зависимости параметра элементарной ячейки от концентрации кобальта в нанотрубках приведен на рисунке 5б. При аппроксимации полученной зависимости было обнаружено, что параметр элементарной ячейки уменьшается с увеличением концентрации кобальта практически по линейному закону с коэффициентом  $da/dC = -0.0208 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Очевидно, что такое уменьшение параметра элементар-

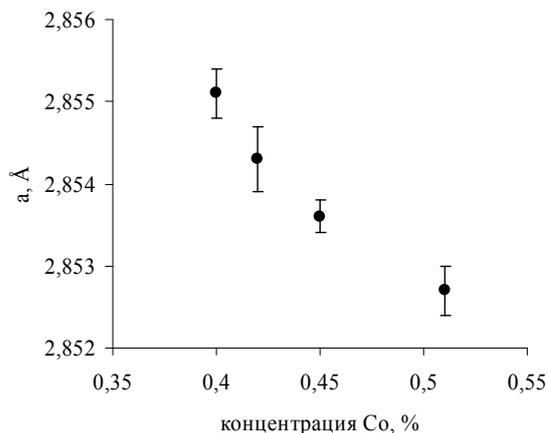
ной ячейки связано с различием радиусов  $r$  атомов Fe и Co, которые равны  $r(\text{Fe}) = 1.227 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Co}) = 1.191 \text{ \AA}$ . Средний размер кристаллитов рассчитывался по уравнению Шерера (1)

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $k = 0,9$  — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шерера);  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  — полуширина рефлекса на полувысоте (FWHM);  $\theta$  — угол дифракции (угол Брегга).



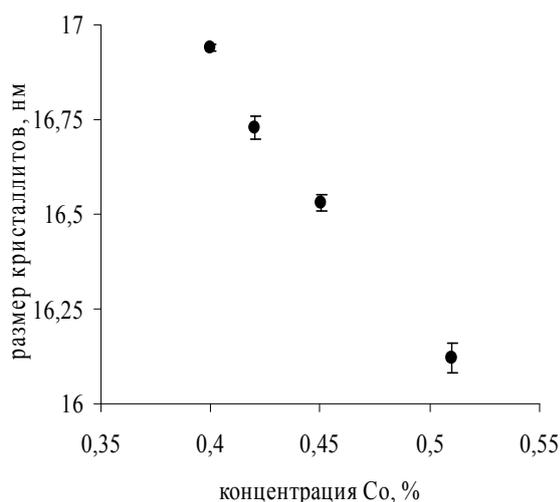
а) рентгенограммы Fe/Co нанотрубок:  
а — 1,3 В; б — 1,5 В; в — 1,7 В; г — 2,0 В



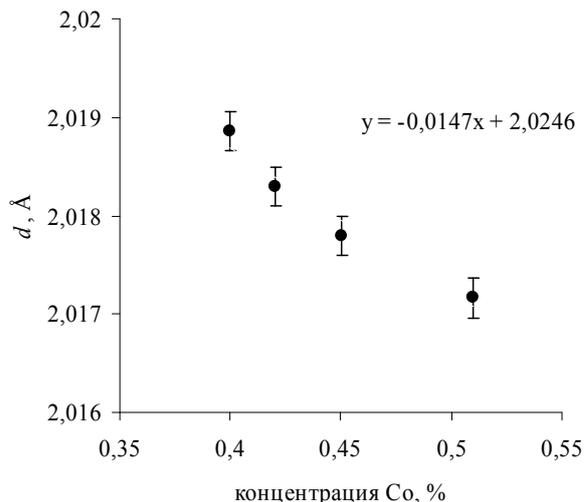
б) зависимость параметра элементарной ячейки  $a$  для образцов Fe/Co нанотрубок

Рисунок 5. Параметры Fe/Co нанотрубок

На рисунке 6а представлен график зависимости среднего размера кристаллитов от концентрации кобальта в нанотрубках. Из полученного графика видно, что увеличение концентрации Co в кристаллической структуре нанотрубок приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов.



а) зависимость среднего размера кристаллитов для образцов Fe/Co нанотрубок



б) зависимость межплоскостного расстояния для образцов Fe/Co нанотрубок

Рисунок 6. График зависимости размера кристаллитов от концентрации кобальта в нанотрубках

Рассмотрим изменение межплоскостных расстояний для исследуемых образцов в зависимости от фазового состава и параметров кристаллической решетки. Межплоскостное расстояние  $d$  рассчитывалось по формуле (2)

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (2)$$

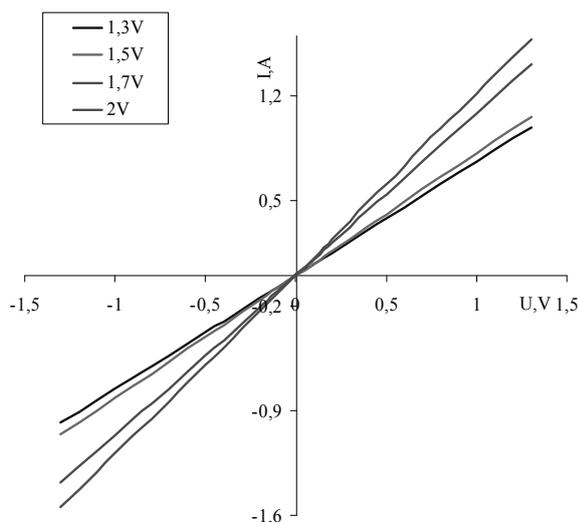
Результат расчетов представлен на рисунке 6б. Как видно из графика, увеличение концентрации кобальта в кристаллической структуре нанотрубок приводит к уменьшению межплоскостного расстояния.

Форма проводящей электрический ток поверхности особенно важна, так как она оказывает влияние на свойства дисперсии покрытия. В отношении формы возможны многочисленные варианты. Форма проводящих электрический ток частиц может быть, например, игольчатой, цилиндрической, пластинчатой, трубчатой или шаровидной. Это идеализированные формы частиц, причем фактическая форма, обусловленная изготовлением, более или менее сильно отклоняется от них. В данной работе исследовалась проводящая поверхность в форме массива идентичных цилиндров. Площадь проводящей поверхности рассчитывалась по формуле (3)

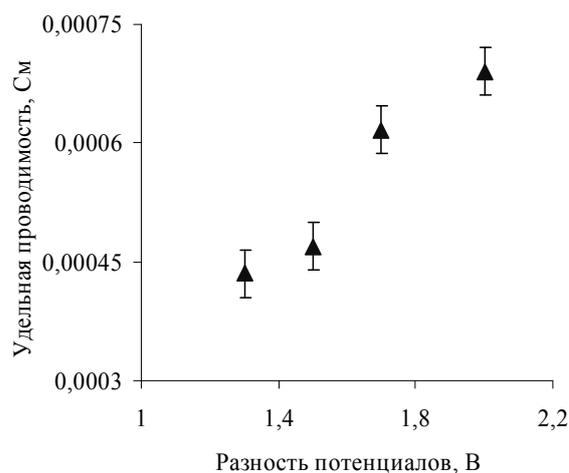
$$S_{пр.пов.} = (S_{вн.} - S_{внутр.}) \cdot N \cdot h, \quad (3)$$

где  $S_{вн.}$  — площадь трубки;  $S_{внутр.}$  — площадь внутреннего кольца;  $N$  — плотность пор;  $h$  — высота трубок.

Вольтамперные характеристики снимались с массива нанотрубок площадью  $1,5 \text{ см}^2$ . На рисунке 7а представлены графики вольтамперных характеристик исследуемых нанотрубок. Из графиков видно, что с увеличением концентрации Co в полученных нанотрубках угол наклона  $dI/dU$  возрастает.



а) графики ВАХ Fe/Co нанотрубок



б) график зависимости изменения проводимости от разности потенциалов Fe/Co нанотрубок

Рисунок 7. Характеристики Fe/Co нанотрубок

Удельная проводимость массивов нанотрубок рассчитывалась по формуле (4)

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \frac{l}{A}, \quad (4)$$

где  $l$  — длина нанотрубок;  $A$  — площадь;  $dI/dU$  — тангенс угла наклона  $I-U$ . Результат изменения проводимости представлен на рисунке 7б. С увеличением разности потенциалов при темплатном синтезе Fe/Co нанотрубок, которая приводит к увеличению концентрации Co в наноструктурах, величина удельной проводимости растет.

#### Заключение

В данной работе рассмотрено влияние условий осаждения на фазовый состав, кристаллическую структуру и проводящие свойства Fe/Co нанотрубок, полученных методом электрохимического оса-

ждения. Выявлено, что с увеличением разности потенциалов атомное соотношение металлов в полученных нанотрубках смещается в пользу кобальта. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемые образцы однофазны, с ОЦК структурой, с параметром кристаллической решетки, отличающимся от эталонного значения. Уменьшение величины FWHM основной дифракционной линии (110) на рентгенограммах свидетельствует об увеличении степени кристалличности с уменьшением атомного содержания железа в нанотрубках, при этом величина удельной проводимости увеличивается с ростом концентрации кобальта в структуре нанотрубок. Таким образом, контролируя фазовый состав и проводящие свойства нанотрубок путем изменения разности потенциалов в процессе электрохимического осаждения, можно получить упорядоченные массивы магнитных нанотрубок с заданными свойствами, которые в дальнейшем можно применять для создания магнитных носителей на основе наноструктур.

### Список литературы

- 1 *Hulteen J.C., Martin C.R.* A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *J. Mater. Chem.* — 1997. — Vol. 7. — P. 1075.
- 2 *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.
- 3 *Piroux L., Dubous S., Demoustier-Champagne S.* // *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res.* — 1997. — Vol. B.131. — P. 357.
- 4 *Fink D., Petrov A.V., Rao V. et al.* Template synthesis of nanoscale materials using the membrane porosity // *Radiation Measurements.* — 2003. — Vol. 36. — P. 751.
- 5 *Veena Gopalan E., Malini K.A., Santhoshkumar G. et al.* Template-assisted synthesis and characterization of passivated nickel nanoparticles // *Nanoscale Res. Lett.* — 2010. — Vol. 5. — P. 889–897.
- 6 *Stortini A.M., Moretto L.M., Mardegan A. et al.* Arrays of copper nanowire electrodes: Preparation, characterization and application as nitrate sensor // *Sensors and Actuators B.* — 2015. — Vol. 207. — P. 186–192.
- 7 *Gehlawat D., Chauhan R.P.* Swift heavy ions induced variation in the electronic transport through Cu nanowires // *Materials Chemistry and Physics.* — 2014. — Vol. 145. — P. 60–67.
- 8 *Chauhan R.P. et al.* Ion beam fluence induced variation in optical band-gap of ZnO nanowires // *Journal of Experimental Nanoscience.* — 2014. — Vol. 9, No. 8. — P. 871–876.
- 9 *Amandeep Kaur, Chauhan R.P.* Modifications induced by silicon and nickel ion beams in the electrical conductivity of zinc nanowires // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* — 2013. — Vol. 24. — P. 4302–4310.
- 10 *Gehlawat D., Chauhan R.P.* Study of electronic transport in gamma ray exposed nanowires // *Materials Research Bulletin.* — 2014. — Vol. 49. — P. 454–461.
- 11 *Duan J. et al.* Magnetic and optical properties of cobalt nanowires fabricated in polycarbonate ion-track templates // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* — 2009. — Vol. 267. — P. 2567–2570.
- 12 *Nasirpour F. et al.* GMR in multilayered nanowires electrodeposited in track-etched polyester and polycarbonate membranes // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* — 2007. — Vol. 308. — P. 35–39.
- 13 *Azarian A. et al.* Field emission of Co nanowires in polycarbonate template // *Thin Solid Films.* — 2009. — Vol. 517. — P. 1736–1739.
- 14 *Baranova L.A. et al.* Nickel field-emission microcathode: art of fabrication, properties, and applications // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* — 2010. — Vol. 268. — P. 1686–1688.
- 15 *Adam et al.* Vortex detection by electrical transport measurements on a single lead nanowire under axial magnetic field // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 92 — P. 012516.
- 16 *Sanchez-Barriga J. et al.* Magnetoelectrolysis of Co nanowire arrays grown in a track-etched polycarbonate membrane // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* — 2007. — Vol. 312. — P. 99–106.
- 17 *Chen Z., Zhan Q., Xue D., Li F., Zhou X.* Mössbauer study of Fe-Co nanowires // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2002. — Vol. 14. — P. 613–620.
- 18 *Hunter D., Osborn W., Wang K., Kazantseva, N. et al.* Giant magnetostriction in annealed  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$  thin-films // *Nat. Commun.* — 2011. — Vol. 2. — P. 518.

А.Л. Козловский

## Фазалық құрамын өзгерту арқылы Fe/Co нанотүтікшелер сипаттарын түрлендіру

Мақалада ПЭТФ негізінде үлгілі матрицасы іздеріне электрохимиялық тұндыру арқылы алынған Fe/Co нанотүтікшелердің өткізгіш қасиеттерінің өзгеруі қарастырылған. Алынған металл нанотүтікшелердің атом қатынасы потенциал айырмасын ұлғайтқан сайын кобальт пайдасына сырғығаны

көрсетілген. Рентгенқұрылымдық талдау арқылы нанотүтікшелердің кристалды құрылымындағы кобальт концентрациясының артуы интервал төмендеуіне және нақты өткізгіштігінің өсуіне әкелетіні анықталған.

A.L. Kozlovskiy

**Modification of the properties of Fe/Co nanotubes  
by changing the phase composition**

In this paper, changes of the conducting properties of Fe/Co nanotubes prepared by electrochemical deposition into the tracks of matrices based on PET. It was shown that increasing the difference of electric potential, atomic ratio of metal in nanotube composition is shifted to cobalt. X-ray analysis showed us that increasing the concentration of cobalt in the crystal structure of the nanotubes led to decreasing in inter planar distance and increasing the value of conductivity.