Вестник НЯЦ РК выпуск 1, март 2019

УДК 539.23; 539.216.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ТЕКСТУРЫ ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОТРУБОК

 $^{1,2)}$ Козловский А.Л., $^{1,2)}$ Здоровец М.В., $^{1,2)}$ Кенжина И.Е., $^{3)}$ Шумская Е.Е., $^{1)}$ Кадыржанов К.К.

1) Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
2) Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
3) НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

В работе представлены результаты исследования изменения структурных свойств и магнитной текстуры Fe нанотрубок в зависимости от условий синтеза. В качестве метода получения был применен метод электрохимического синтеза из сернокислых растворов электролитов, диапазон напряжений составлял от 1,25 до 2,0 B, с шагом 0,25 B. Для исследования влияния условий осаждения на магнитные характеристики и сверхтонкую магнитную структуру нанотрубок были использованы методы рентгеноструктурного анализа и мессбауэровская спектроскопия. Установлено, что синтезированные нанотрубки представляют собой вискероподобные структуры с текстурным направлением роста кристаллитов (110), объемно-центрированной кубической решеткой характерной для фазы железа пространственной сингонии Im-3m(229). Согласно мессбауэровским данным спектры исследуемых наноструктур в общем случае представляют собой малоинтенсивный зеемановский секстет и квадрупольный дублет, характерный для парамагнитного состояния катионов Fe^{2+} и Fe^3 . Наличие квадрупольного дублета свидетельствует о наличие в структуре примесных включений, что приводит к разупорядочению магнитной текстуры, а также наличием большого количества катионных вакансий в кристаллической структуре. В ходе исследования установлена динамика изменения магнитной текстуры и концентрации примесных включений от условий синтеза.

Введение

Одной из актуальных проблем современного технологического процесса является получение новых металлических наноматериалов, обладающих уникальными свойствами. В свою очередь, качество металлических наноструктур зависит от метода получения, определяющего его структурные характеристики и физико-химические свойства [1-4]. Потенциальные приложения наноструктур варьируются от магнитной записи до датчиков и биомагнетизма. Наноразмерные магнитные массивы также являются привлекательными для хранения информации с сверхвысокой плотностью записи информации. Плотность обычной продольной магнитной записи, как правило, меньше, чем 50 Гбит/дюйм², а также ограничено термической нестабильностью. Массивы магнитных наноструктур имеют потенциал для проведения записи до 100 раз больше, чем на существующие запоминающие устройства [5-7]. 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 [8-10]. Среди разнообразия наноструктурных материалов, наноструктуры на основе Fe являются привлекательными из-за их превосходных ферромагнитных свойств, высокого уровня намагниченности и возможности управления магнитной текстурой, которая является одной из важных характеристик для потенциального применения наноструктур [11–14].

В работе представлены исследования влияния условий синтеза на структурные свойства и магнитную текстуру железных нанотрубок, полученных методом электрохимического синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве шаблонных матриц использовались трековые мембраны с плотностью пор $4\cdot10^7$ пор/см² с цилиндрическими порами диаметром $\sim 380\pm10$ нм. Выбор метода электрохимического осаждения обусловлен простотой масштабирования и возможностью управления физико-химическими свойствами синтезируемых наноструктур.

Электрохимическое осаждение в нанопоры ПЭТФ темплата проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов от 1,25 до 2,0 В, с шагом 0,25 В. Выбор диапазона разности потенциалов обусловлен полупотенциалами восстановления ионов железа из сернокислых растворов электролитов. Состав раствора электролита для получения железных наноструктур: 7-водный сульфат железа - $FeSO_4 \times 7H_2O$, борная (H_3BO_3) и аскорбиновая (С₆Н₈О₆) кислоты. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а или х.ч. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410A. Поскольку шаблонная матрица является диэлектриком, для создания проводящего слоя на матрице методом магнетронного напыления в вакууме наносился слой золота толщиной 10 нм, который служил рабочим электродом (катодом) при осаждении. При данных условиях напыления поры в матрице остаются открытыми, что позволило получить наносистемы в форме нанотрубок.

Исследование структурных характеристик и элементного состава нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа *Hitachi TM3030* с системой микроанализа *Bruker XFlash MIN SVE* при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения СиКа (λ =1,54060 Å). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение BrukerAXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Мессбауэровские исследования проводились с использованием спектрометра MS1104Em, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра 57 Со в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя α -Fe. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовались методы восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра с учетом априорной информации об объекте исследования, реализованные в программе SpectrRelax [15].

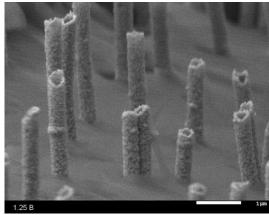
Результаты и обсуждение

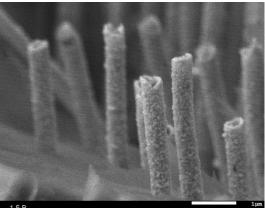
На рисунке 1 представлены РЭМ изображения полученных наноструктур в зависимости от разности прикладываемых потенциалов.

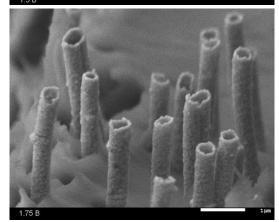
Как видно из представленных данных, исследуемые структуры представляют собой полые нанотрубки, внешний диаметр которых составляет 380 нм, что соответствует диаметру пор шаблонных матриц. Внутренний диаметр варьируется от 200—250 нм в зависимости от условий синтеза. При этом для образцов, полученных при разности потенциалов 1,25 и 2,0 В, наблюдается наличие небольших включений в структуре нанотрубок, что может быть обусловлено внедрением примесных включений в структуру нанотрубок.

Для оценки влияния условий облучения на структурные характеристики, а также определение фазового состава синтезированных наноструктур был применен метод рентгеноструктурного анализа. На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых Fe нанотрубок.

Исследуемые образцы представляют собой вискероподобные структуры с текстурным направлением роста кристаллитов (110), объемно-центрированной кубической решеткой, характерной для фазы железа пространственной сингонии *Im-3m(229)*. Малоинтенсивный пик в области 54–55° соответствует полимерной матрице, так как дифрактограммы снимались с массива нанотрубок в матрице. Как видно из представленных данных увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к изменению формы и интенсивности дифракционного пика (110), что свидетельствует об изменении концентрации напряжений в структуре.







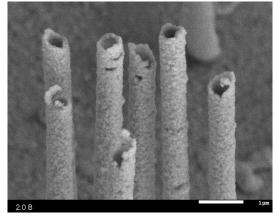


Рисунок 1. РЭМ изображения синтезированных наноструктур при различных условиях синтеза

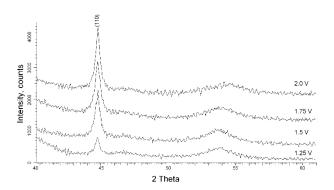


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов Fe нанотрубок

Для исследования влияния условий осаждения на магнитные характеристики и сверхтонкую магнитную структуру нанотрубок были измерены мессбауэровские спектры. Мессбауэровские спектры всех исследуемых образцов были сняты при комнатной температуре в диапазоне скоростей –10/+10 мм/с (рисунок 3) и были обработаны методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля.

Как видно из представленных данных, для нанотрубок, полученных при разности потенциалов 1,25 В, исследуемый спектр представляет собой малоинтенсивный зеемановский секстет и квадрупольный дублет, характерный для парамагнитного состояния катионов Fe²⁺ и Fe³. Наличие квадрупольного дублета свидетельствует о наличии в структуре примесных включений, что приводит к разупорядочению магнитной текстуры, а также наличию большого количества катионных вакансий в кристаллической структуре. На рисунке 4-а представлена динамика изменения интенсивностей парциальных спектров. Для образцов, полученных при разности потенциалов 1,5 и 1,75 В, наблюдается снижение вклада парамагнитного дублета и увеличение вклада зеемановского секстета, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа о снижении в структуре макроискажений и аморфноподобных включений. При этом для образцов, полученных при разности потенциалов 2,0 В, наблюдается увеличение вклада парциального спектра дублета, что подтверждает высказанное ранее предположение о разупорядочении структуры за счет примесных включений.

На рисунке 4-б представлен график зависимости изменения величины сверхтонкого магнитного поля от условий синтеза. Как видно из представленных данных, при разности потенциалов 1,25 В величина сверхтонкого поля составляет 269±12 кЭ, что свидетельствует о сильном разупорядочении структуры и большой концентрации катионных вакансий в кристаллической решетке. Уширение распределения сверхтонкого магнитного поля для образцов, полученных при 1,25 В, также подтверждает наличие локальных неоднородностей катионов Fe²⁺ и Fe³⁺, находящихся в парамагнитном состоянии в структуре нанотрубок.

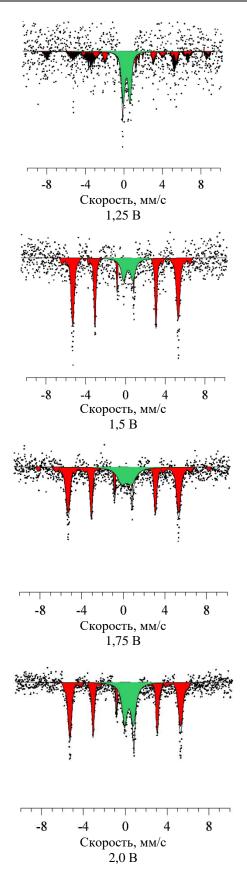
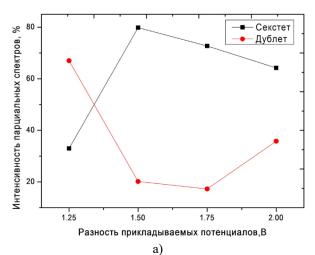


Рисунок 3. Мессбауэровские спектры исследуемых нанотрубок



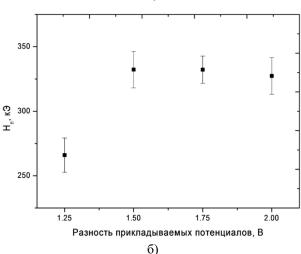


Рисунок 4. Динамика изменения интенсивностей парциальных спектров в зависимости от условий синтеза (а) и динамика изменения величины сверхтонкого магнитного поля от условий синтеза (б)

При этом увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к увеличению величины сверхтонкого магнитного поля до 329 ± 15 кОе, значения сдвига δ мессбауэровской линии и квадрупольного смещения ϵ для зеемановского секстета близки к нулю, которые характерны для α -Fe.

Известно, что в мессбауэровском спектре ядер 57 Fe отношение интенсивностей резонансных линий зеемановского секстета зависит от угла $\mathcal G$ между направлением пролета гамма кванта и сверхтонким магнитным полем на ядре (магнитным моментом атома Fe), и может быть описано как:

$$\frac{I_{2,5}}{I_{1,6}} = \frac{4\sin^2 \theta}{3(1+\cos^2 \theta)},$$

где $I_{2.5}$, $I_{1.6}$ – интенсивности второй и пятой, и первой и шестой линий в секстете.

На рисунке 5 представлен график зависимости изменения среднего значения угла θ от условий синтеза.

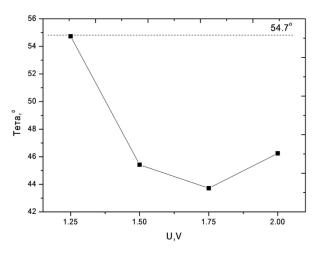


Рисунок 5. График зависимости изменения среднего значения угла θ от условий синтеза. Линия на графике показывает значение, характерное для отсутствия упорядочения магнитных моментов

Согласно расчетам для нанотрубок, полученных при разности потенциалов 1,25 В, значение угла составляет 54,73°, что соответствует случайной пространственной ориентации магнитного момента атома железа, что свидетельствует об отсутствии магнитной текстуры в нанотрубках. При этом увеличение разности потенциалов приводит к формированию в структуре нанотрубок магнитной текстуры со средним значением угла 44—46°.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены исследования влияния условий синтеза на структурные свойства и магнитную текстуру железных нанотрубок, полученных методом электрохимического синтеза. В качестве метода получения был применен метод электрохимического синтеза из сернокислых растворов электролитов, диапазон напряжений составлял от 1,25 до 2,0 В, с шагом 0,25 В. Установлено, что синтезированные нанотрубки представляют собой вискероподобные структуры с текстурным направлением роста кристаллитов (110), объемно-центрированной кубической решеткой характерной для фазы железа пространственной сингонии Іт-3т(229). Согласно мессбауэровским данным спектры исследуемых наноструктур в общем случае представляют собой малоинтенсивный зеемановский секстет и квадрупольный дублет, характерный для парамагнитного состояния катионов Fe²⁺ и Fe³. Установлено, что увеличение разности потенциалов выше 1,25 В приводит к снижению вкладов примесных включений и формированию магнитной текстуры со средним значением угла 44-46°.

Работа выполнена в рамках Грантового финансирования МОН РК по договору №132 от 12 марта 2018 года.

Литература

- 1. Wulfhekel W. et al. Growth and magnetism of Fe nanostructures on W (001) //Physical Review B. − 2003. − Vol. 68. − №. 14. − P. 144416.
- 2. Osterloh F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting //Chemical Society Reviews. 2013. Vol. 42. №. 6. P. 2294-2320.
- 3. Kipferl W. et al. Thermal spin excitations in epitaxial Fe nanostructures on GaAs (001) //Journal of applied physics. 2003. Vol. 93. №. 10. P. 7601-7603.
- 4. Oster J. et al. Crystallography, morphology, and magnetic properties of Fe nanostructures on faceted α-Al 2 O 3 m plane //Journal of applied physics. − 2005. − Vol. 97. − №. 1. − P. 014303.
- 5. Aravamudhan S. et al. Porous silicon templates for electrodeposition of nanostructures //Applied Physics A. − 2007. − Vol. 87. − № 4. − P. 773-780.
- 6. Hu J. et al. Fe nanostructures stabilized by long-range interactions on Cu (111): kinetic Monte Carlo simulations //New Journal of Physics. 2008. Vol. 10. №, 2. P. 023033.
- 7. Zanganeh S. et al. CVD fabrication of carbon nanotubes on electrodeposited flower-like Fe nanostructures //Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 507. №. 2. P. 494-497.
- 8. Fleischer K. et al. Optical reflectance anisotropy of buried Fe nanostructures on vicinal W (110) //Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. Vol. 19. №. 26. P. 266003.
- Luches P. et al. Structure and electronic properties of Fe nanostructures on MgO (0 0 1) //Surface Science. 2007. Vol. 601. №. 18. P. 3902-3906.
- 10. Wiley B., Sun Y., Xia Y. Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe (II) or Fe (III) species //Langmuir. − 2005. − Vol. 21. − №. 18. − P. 8077-8080.
- 11. Kong X. et al. Very high-resolution etching of magnetic nanostructures in organic gases //Microelectronic Engineering. 2008. Vol. 85. №. 5-6. P. 988-991.
- $12. \ Oster\ J.\ et\ al.\ Growth\ of\ Fe\ nanostructures\ // Journal\ of\ magnetism\ and\ magnetic\ materials. -2004. -Vol.\ 272. -P.\ 1588-1589.$
- 13. Honda Y. et al. Growth and characterization of Fe nanostructures on GaN //Applied Surface Science. 2009. Vol. 256. №. 4. P. 1069-1072.
- 14. Yang C., Wu J., Hou Y. Fe 3 O 4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications //Chemical Communications. 2011. Vol. 47. №. 18. P. 5130-5141.
- 15. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting //AIP Conference Proceedings. AIP, 2012. Vol. 1489. №. 1. P. 178-185.

ТЕМІР НАНОТҮТІКТЕРІНІҢ МАГНИТ ТАЛШЫҒЫН ЗЕРТТЕУ

^{1,2)} А.Л. Козловский, ^{1,2)} М.В. Здоровец, ^{1,2)} И.Е. Кенжина, ³⁾ Е.Е. Шумская, ¹⁾ К.К. Кадыржанов

1) Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан 2) Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан 3) Беларусь ҰҒА Материалтану Ғылыми-Өндірістік Орталығы, Минск, Беларусь

Зерттеудің синтез шарттарына байланысты Fe нанотүтікшелер құрылымдық қасиеттерінің және магниттік құрылымының өзгеруін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Өндіріс әдісі ретінде күкірт қышқылының электролит ерітінділерінен электрохимиялық синтездеу әдісі қолданылды, кернеу диапазоны 0,25 B қадаммен 1,25-тен 2,0 В-ға дейін болды. Тұндыру жағдайларын магниттік сипаттамаларға және нанотүтіктердің ультратиндік магниттік құрылымына әсерін зерттеу үшін рентгендік құрылымдық талдау және Мостбауэр спектроскопиясы қолданылды. Синтезделген нанотүтікшелердің кристалды өсімдіктің текстуралық бағытымен (110), Іт-Зт (229), темір фазалық кеңістіктік жүйенің торлы-торлы текше торлы сипаттамасымен виськиге ұқсас құрылымдар екендігі анықталды. Мостбауэр мәліметтеріне сәйкес, жалпы жағдайда зерттелген наноқұрылымдардың спектрі төмен қарқынды зееман секстеті және Fe²+ және Fe³ катиондарының парамагнитналық күйінің квадраколды дублет сипаттамасы болып табылады. Квадрупол дублетінің болуы құрылымда қоспалардың қосылыстарының болуын көрсетеді, бұл магниттік құрылымның бұзылуына әкеледі, сондай-ақ кристалдық құрылымда көптеген катиондық бос орындардың болуы. Зерттеу барысында магниттік құрылымдағы өзгерістердің динамикасы және синтез жағдайынан қоспалардың қосындыларының концентрациясы анықталды.

STUDY OF MAGNETIC TEXTURE OF IRON NANOTUBES

1,2) A.L. Kozlovskiy, 1,2) M.V. Zdorovets, 1,2) I.E. Kenzhina, 3) E.E. Shumskaya, 1) K.K. Kadyrzhanov

¹⁾ Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
²⁾ Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
³⁾ Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

The paper presents the results of a study of changes in the structural properties and magnetic structure of Fe nanotubes depending on the synthesis conditions. As a method of obtaining, the method of electrochemical synthesis from sulfuric acid electrolyte solutions was used, the voltage range was 1.25 to 2.0 V, with a step of 0.25 V. To study the influence of deposition conditions on the magnetic characteristics and the hyperfine magnetic structure of nanotubes, X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy were used. It has been established that the synthesized nanotubes are whisker-like structures with a textural direction of crystallite growth (110), a body-centered cubic lattice characteristic of the iron phase of the spatial system *Im-3m* (229). According to the Mossbauer data, the spectra of the studied nanostructures in the general case are a low-intensity Zeeman sextet and a quadrupole doublet characteristic of the paramagnetic state of the Fe²⁺ and Fe³ cations. The presence of a quadrupole doublet indicates the presence of impurity inclusions in the structure, which leads to a disordering of the magnetic texture, as well as the presence of a large number of cationic vacancies in the crystal structure. During the study, the dynamics of changes in the magnetic texture and the concentration of impurity inclusions from the synthesis conditions were established.