

УДК 539.23; 539.216.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ Fe_xNi_{100-x} НАНОТРУБОК^{1,2)} Боргеков Д.Б., ^{1,2)} Козловский А.Л., ^{1,2)} Здоровец М.В., ¹⁾ Кадыржанов К.К.¹⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан²⁾ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

В работе представлены результаты исследования изменения структурных свойств поликристаллических Fe_xNi_{100-x} нанотрубок, полученных методом шаблонного синтеза. Исследуемые наноструктуры представляют с высокой степенью поликристалличности $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубки с объемно-центрированной кубической структурой для $0 \leq x \leq 0,4$ и с гранецентрированной кубической структурой для $0,5 \leq x \leq 0,9$. Установлены механизмы синтеза наноструктур с заданным фазовым составом и кристаллической структурой. Обнаружено, что наименьшей степенью кристалличности обладают Fe_{100} наноструктуры, что обусловлено высокой степенью разупорядоченности кристаллической структуры в процессе формирования железных наноструктур при заданных условиях синтеза. Увеличение концентрации никеля приводит к существенному снижению степени разупорядоченности нанотрубок и совершенству кристаллической структуры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие современной науки и техники дошло до такого уровня, когда появляется необходимость в новых материалах очень малых размеров и со специфическими свойствами. Решением этой проблемы стали бурно развивающиеся в последние годы нанотехнологии. Одним из актуальных вопросов этого направления является синтез наноструктур, которые обладают нехарактерными физико-химическими свойствами. Изменения физико-химических характеристик обусловлено не только уменьшением размеров, но и тем фактом, что на таком уровне начинают играть существенную роль квантово-механические эффекты и волновая природа процессов. Придавая наноматериалам и наносистемам принципиально новые качества, нанотехнология может обеспечить прогресс во многих отраслях современного мира [1–6]. В свою очередь знание магнитных свойств наноматериалов является одной из основных задач в области нанотехнологий. При этом немаловажную роль в изменении физико-химических свойств наноматериалов играют такие факторы, как геометрические характеристики и кристаллическая структура [6]. В связи с чем, в работе представлены результаты исследования влияния фазового состава и кристаллической структуры на магнитные свойства нанотрубок на основе сплава железа-никеля. Выбор материалов на основе железа-никеля обусловлен потенциальным применением наноструктур на их основе в различных приложениях, например, в катализе [7], биомедицине [8], магнитных носителях информации [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трековые мембраны, использованные в качестве шаблонной матрицы – темплата, были изготовлены из пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) марки *Hostaphan®* производства фирмы *Mitsubishi Polyester Film* (Германия). Пленки облучались на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Астана, Казахстан) ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и

флюенсом $4 \cdot 10^7$ ион/см² [10]. 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 с диаметром $\sim 380 \pm 10$ нм, не образующими конгломераты скрещенных или слитых пор [11]. Выбор метода электрохимического осаждения обусловлен простотой масштабирования и возможностью управления физико-химическими свойствами синтезируемых наноструктур.

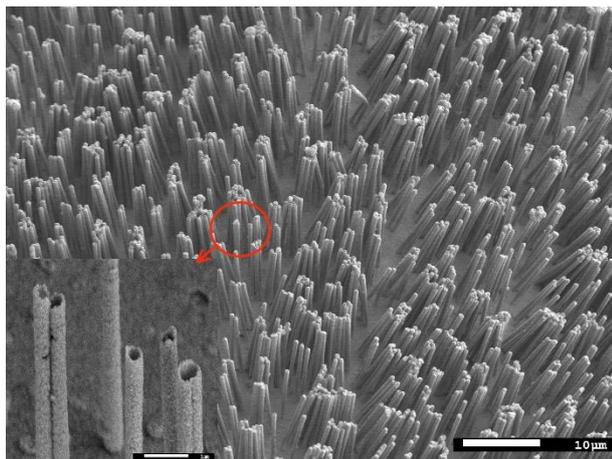
Электрохимическое осаждение в нанопоры ПЭТФ темплата проводилось в потенциостатическом режиме при напряжении 2,0 В. Состав раствора электролита для получения железных и железо-никелевых наноструктур: 7-водные сульфаты железа и никеля – $FeSO_4 \times 7H_2O$, $NiSO_4 \times 7H_2O$ в необходимом молярном соотношении, борная – H_3BO_3 и аскорбиновая $C_6H_8O_6$ 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 $CuK\alpha$ ($\lambda=1,54060$ Å). Для идентификации фаз и исследования кри-

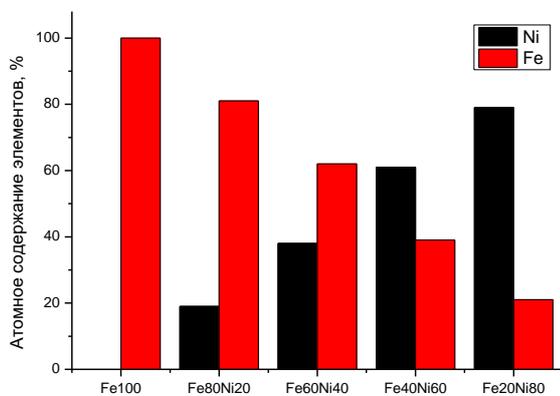
сталлической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения морфологии синтезированных нанотрубок была применена растровая электронная микроскопия. На рисунке 1, а представлены растровые электронные изображения синтезированных наноструктур. Для определения элементного состава были применены методы энергодисперсионного анализа.



а)



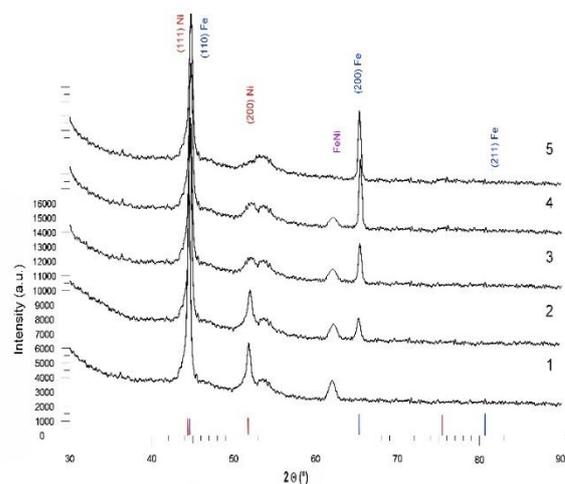
б)

Рисунок 1. РЭМ изображения синтезированных нанотрубок (а) и диаграмма атомного содержания элементов в наноструктурах (б)

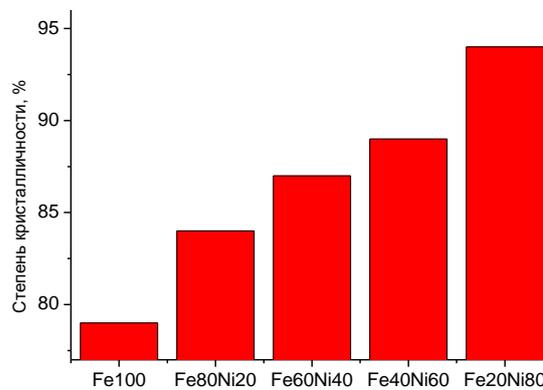
На рисунке 1, б представлены данные элементного состава. Достоверность результатов подтверждалась снятием спектров с пяти точек по поверхности исследуемого образца, а также снятием карт распределения элементов в структуре при помощи метода картирования. Как видно из представленных данных, атомное соотношение компонент в синтезированных образцах соответствует весовому соотношению компонент электролита, используемого для синтеза. Таким образом, применение метода электрохимического осаждения при заданных условиях

позволяет получать полые наноструктуры с заданными геометрическими свойствами и контролируемым атомным соотношением.

Для определения влияния условий осаждения на кристаллическую структуру был проведен рентгеноструктурного анализа синтезированных образцов при различных условиях синтеза. На рисунке 2, а представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов.



а)



б)

Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов: 1 - Fe₂₁Ni₇₉; 2 - Fe₃₉Ni₆₁; 3 - Fe₆₂Ni₃₈; 4 - Fe₈₁Ni₁₉; 5 - Fe₁₀₀Ni₀ (а) и диаграмма зависимости изменения степени кристалличности от фазового состава нанотрубок (б)

Анализ дифрактограмм показал следующее: при концентрации железа 80 и 60 % в структуре нанотрубок преобладает ОЦК фаза, при этом с увеличением концентрации железа наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки с 2,8794 для Fe₈₀Ni₂₀ до 2,8854 для Fe₆₀Ni₄₀. При этом для образца Fe₄₀Ni₆₀ наблюдается наиболее интенсивный пик характерный для соединения FeNi₃ с индексами Миллера (111) с параметром ячейки 3,5131. Для образца Fe₂₀Ni₈₀ в кристаллической структуре наблюдается

преобладание ГЦК фазы никеля с параметром элементарной ячейки 3,5695. При аппроксимации линий на дифрактограмме необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта была определена ширина зарегистрированных линий FWHM, которая позволила охарактеризовать совершенство кристаллической структуры и оценить степень кристалличности. Согласно представленным данным на диаграмме (рисунок 2, б) видно, что с увеличением концентрации никеля в структуре увеличивается степень кристалличности, а также меняются основные характеристики кристаллической структуры: параметр элементарной ячейки, средний размер кристаллитов, текстурные коэффициенты. В результате обработки полученных рентгеновских дифрактограмм были определены параметры элементарной ячейки для исследуемых образцов. Расчет параметра кристаллической решетки проводился с использованием экстраполяционной функции Нельсона – Гейлора:

$$a = f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta}{\theta} \right) \right]. \quad (1)$$

Значение и погрешность определения параметра a определены путем линейной экстраполяции этой функции к нулевому значению аргумента ($\theta = 90^\circ$). Средний размер кристаллитов по уравнению Шерера:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

где $k = 0,9$ – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шерера), $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина рефлекса на полувысоте (FWHM), θ – угол дифракции (угол Брегга). Результаты расчетов основных параметров кристаллической структуры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные кристаллической структуры синтезированных нанотрубок

	a, \AA	L, nm	Фазовое содержание			Атомное соотношение, %	
			Ni	Fe	FeNi	Ni	Fe
Fe ₁₀₀	2,8627	21	0	100	0	0	100
Fe ₈₀ Ni ₂₀	2,8794	19	5	82	13	19	81
Fe ₆₀ Ni ₄₀	2,8854	18	26	59	15	38	62
Fe ₄₀ Ni ₆₀	3,5131	15	37	45	18	61	39
Fe ₂₀ Ni ₈₀	3,5695	13	68	7	25	79	21

Согласно представленным данным изменения среднего размера кристаллитов в таблице 1, можно сделать следующий вывод: увеличение концентрации Ni в кристаллической структуре нанотрубок приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов. Изменение интенсивности и формы дифракционных пиков может быть обусловлено несовер-

шенством кристаллической структуры, а также дефектами, сформировавшимися в процессе синтеза нанотрубок. Наличие в структуре дефектов первого рода (точечные дефекты, дислокационные петли, частицы новой фазы) приводит к смещению дифракционных максимумов, но при этом не оказывает влияние на уширение дифракционных линий. Дефекты второго рода (дислокации, скопление дефектов) вызывают уширение дифракционных линий. Физическое уширение β (FWHM) характеризующее величину неоднородной упругой деформации $\Delta a/a$ определялось согласно формуле:

$$\beta = \frac{\Delta a}{a} \text{tg } \theta, \quad (3)$$

Наличие в кристаллической структуре микронапряжений и их влияние на искажение кристаллической структуры определялось по формулам:

$$K = \frac{\beta_{200}}{\beta_{110}}, \quad (4)$$

$$\frac{\sin \theta_{200}}{\sin \theta_{110}} \leq K \leq \frac{\text{tg } \theta_{200}}{\text{tg } \theta_{110}}. \quad (5)$$

Согласно теории кристаллографии, уширение дифракционных линий обусловлено двумя факторами: 1) уменьшением среднего размера кристаллитов; 2) увеличением количества микронапряжений в кристаллической структуре. При этом на количество микронапряжений и изменение среднего размера кристаллитов оказывает влияние изменение элементного состава нанотрубок, геометрия структуры. В таблице 2 представлены результаты изменения микронапряжений в структуре нанотрубок в зависимости от элементного состава.

Таблица 2. Изменения микронапряжений в структуре

Состав нанотрубок Fe _x Co _{100-x}	$\frac{\sin \theta_{200}}{\sin \theta_{110}}$	$\frac{\text{tg } \theta_{200}}{\text{tg } \theta_{110}}$	K
Fe ₁₀₀	3,44	4,48	4,21
Fe ₈₀ Co ₂₀	3,42	4,47	4,19
Fe ₆₀ Co ₄₀	3,43	4,47	4,01
Fe ₄₀ Co ₆₀	3,46	4,49	3,96
Fe ₂₀ Co ₈₀	3,42	4,48	3,93

Согласно полученным данным расчета K видно, что на изменение формы дифракционных пиков оказывают влияние оба фактора. В процессе синтеза нанотрубок с увеличением концентрации железа в кристаллической структуре образуется большое количество дефектов, обусловленное разницей между диаметрами радиусов атомов железа и никеля. В свою очередь увеличение концентрации никеля в структуре приводит к появлению дополнительной фазы FeNi₃.

Определение динамики изменения текстурных плоскостей и ориентации нанотрубок в результате

облучения проводилось посредством расчета текстурных коэффициентов при помощи уравнения Харриса:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} / \frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}}, \quad (6)$$

где I_{hkl} – экспериментально полученная интенсивность рефлекса, I_{0hkl} – соответствующая интенсивность согласно базе JCPDS, n – количество рефлексов. Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Данные изменения фазового состояния и текстурных коэффициентов

	T_{hkl}					FeNi
	Ni		Fe			
	111	200	110	200	211	
Fe ₁₀₀	–	–	1,5631	0,4369	–	–
Fe ₈₀ Ni ₂₀	0,2313	–	1,3451	0,4236	–	0,2131
Fe ₆₀ Ni ₄₀	0,5632	0,3511	1,2414	0,3414	–	0,3234
Fe ₄₀ Ni ₆₀	1,2314	0,4515	1,0515	0,2351	–	0,4521
Fe ₂₀ Ni ₈₀	1,5641	0,7832	0,5356	–	–	0,5625

Текстурные коэффициенты больше единицы указывают на преимущественную ориентацию массива нанотрубок вдоль соответствующих направлений, что предполагает увеличение числа зерен вдоль этих направлений. Число отражений (n) соответствует

ЛИТЕРАТУРА

- Zhou D. et al. Template synthesis and magnetic behavior of FeNi alloy nanotube arrays //Chinese Journal of Chemical Physics. – 2007. – V. 20. – №. 6. – P. 821.
- Lv R. et al. Effect of using chlorine-containing precursors in the synthesis of FeNi-filled carbon nanotubes //Carbon. – 2007. – V. 45. – №. 7. – P. 1433–1438.
- Xue S. et al. Electrochemically synthesized binary alloy FeNi nanorod and nanotube arrays in polycarbonate membranes //Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – №. 20. – P. 5922–5926.
- Chen X. H. et al. The formation conditions of carbon nanotubes array based on FeNi alloy island films //Thin Solid Films. – 1999. – V. 339. – №. 1-2. – P. 6–9.
- Wen F. et al. Microwave absorption properties of multiwalled carbon nanotube/FeNi nanopowders as light-weight microwave absorbers //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – V. 343. – P. 281–285.
- Yang Q. et al. Microstructure, electrical conductivity and microwave absorption properties of γ -FeNi decorated carbon nanotube composites //Composites Part B: Engineering. – 2016. – V. 87. – P. 256–262.
- Wu H. et al. Synthesis and magnetic properties of size-controlled FeNi alloy nanoparticles attached on multiwalled carbon nanotubes //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2010. – V. 71. – №. 3. – P. 290–295.
- Jiang W. et al. Magnetic properties and thermodynamics in a metallic nanotube //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – V. 355. – P. 309–318.
- Tang X. et al. Halloysite-nanotubes supported FeNi alloy nanoparticles for catalytic decomposition of toxic phosphine gas into yellow phosphorus and hydrogen //Chemosphere. – 2013. – V. 91. – №. 9. – P. 1368–1373.
- Zdorovets M. et al. Accelerator complex based on DC-60 cyclotron //Proc. 24th Russian Particle Accelerator Conf. – 2014. – P. 287–289.
- Kaniukov E. Y. et al. Evolution of the polyethylene terephthalate track membranes parameters at the etching process //Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences). – 2017. – V. 52. – №. 2. – P. 155–160.

максимальному значению текстурных коэффициентов. Как видно из представленных данных, с увеличением концентрации содержания никеля в структуре наблюдается перестройка кристаллической структуры с преобладанием текстурной плоскости (111), характерной для никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полые наноструктуры на основе сплава Fe_xNi_{100-x} были синтезированы в порах полимерных темплатных матриц на основе ПЭТФ с применением метода электрохимического осаждения. Обнаружена зависимость изменения структурных свойств от атомного содержания компонент в структуре нанотрубок. Установлено, что синтезированные наноструктуры представляют с высокой степенью поликристалличности Fe_{100-x}Ni_x нанотрубки с ОЦК структурой для $0 \leq x \leq 0,4$ и с ГЦК структурой для $0,5 \leq x \leq 0,9$, при этом увеличение концентрации Ni в кристаллической структуре нанотрубок приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов и изменению текстурных коэффициентов, а также к формированию в структуре дополнительной фазы FeNi₃.

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

Fe_xNi_{100-x} НАНОТҮТІКТЕРІНІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

^{1,2)} Д.Б. Боргеков, ^{1,2)} А.Л. Козловский, ^{1,2)} М.В. Здоровец, ¹⁾ К.К. Кадыржанов

¹⁾ *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

²⁾ *Ядролық физика институтының, Алматы, Қазақстан*

Бұл жұмыста үлгілі синтез әдісімен алынған, поликристалды Fe_xNi_{100-x} нанотүтіктерінің құрылымдық қасиеттерінің өзгерісін зерттеудің нәтижелері көрсетілген. Зерттеліп отырған Fe_{100-x}Ni_x нанотүтіктер көлемдік кубтық центрілген құрылым үшін $0 \leq x \leq 0.4$ және қырлық кубтық центрілген құрылым үшін $0.5 \leq x \leq 0.9$ жоғары дәрежелі поликристалды наноқұрылымдар болып табылады. Арнайы фазалық құрамы мен кристалдық құрылымы бар наноқұрылымдарды синтездеу механизмдері анықталды. Fe₁₀₀ наноқұрылымдары ең төменгі кристаллиттік дәрежесіне ие екендігі анықталды, бұл берілген синтез жағдайында темір наноқұрылымдарын қалыптастыру кезінде кристалды құрылымның бұзылуының жоғары дәрежесіне байланысты. Никель концентрациясының жоғарылауы нанотүтіктердің бұзылу дәрежесін айтарлықтай төмендетуге және кристалдық құрылымды жетілдіруге әкеледі.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES OF Fe_xNi_{100-x} NANOTUBES

^{1,2)} D.B. Borgekov, ^{1,2)} A.L. Kozlovskiy, ^{1,2)} M.V. Zdorovets, ¹⁾ K.K. Kadyrzhanov

¹⁾ *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

²⁾ *Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

The paper presents the results of studying the structural properties of polycrystalline Fe_xNi_{100-x} nanotubes obtained by the template synthesis method. The nanostructures represent nanotubes with a high degree of polycrystallinity of Fe_{100-x}Ni_x with a body-centered cubic structure for $0 \leq x \leq 0.4$, and with face-centered cubic structure for $0.5 \leq x \leq 0.9$. Mechanisms for the synthesis of nanostructures with a specified phase composition and crystal structure have been established. It was found that Fe₁₀₀ nanostructures possess the lowest degree of crystallinity, which is caused by a high degree of disorder of the crystal structure during the formation of iron nanostructures under given synthesis conditions. An increase in the concentration of nickel leads to a substantial decrease in the degree of disorder of the nanotubes and to the perfection of the crystal structure.