

06

Влияние электронного облучения на структурные свойства Со-нанотрубок

© А.Л. Козловский^{1,2}, Д.И. Шлимас^{1,2}, М.В. Здоровец^{1,2,3},
К.К. Кадыржанов²

¹ Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

³ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: artem88sddt@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 февраля 2016 г.

Со-нанотрубки, полученные методом темплатного синтеза в порах трековых мембран на основе полиэтилентерефталата, модифицированные с помощью электронного облучения, изучены методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что значение удельного сопротивления Со-нанотрубок в результате облучения электронами уменьшилось на 16.7 и 21.6% при дозах облучения 50 и 100 kGy соответственно. Показано, что изменение проводящих свойств связано с перестройкой кристаллической структуры, в результате электронного облучения, за счет снижения влияния метастабильной фазы β -Со и увеличения степени текстурирования образцов в направлении $\langle 100 \rangle$.

В настоящее время значительные усилия направлены на синтез и исследование свойств металлических одномерных наноматериалов или металлических нанотрубок/нанопроволок, таких как Au, Ag, Cu, Fe, Co [1,2], Ni [3], Pd, Bi, W и их соединений [4,5]. Эта тенденция связана с перспективностью их применения в оптоэлектронике, фотоэлектрохимии, катализе, медицине и т.д. [4]. Возможность контроля и регулирования физических и химических свойств таких структур вызывает к ним все больший интерес, так как это способствует расширению области использования наноматериалов. Электронное облучение металлических наноструктур является эффективным инструментом для стимулирования контролируемой модификации структурных, оптических, электриче-

ских и магнитных свойств материалов [6]. При облучении высокоэнергетичными электронами, которые при прохождении сквозь материал передают свою энергию атомам мишени, происходит электронное возбуждение, смещение атомов с первоначальных мест [6,7]. Контроль за радиационной модификацией материалов ведется путем регулирования энергии частиц, используемых для облучения [8,9]. При взаимодействии высокоэнергетичных электронов ($E \sim 1-5 \text{ MeV}$) с наноструктурами им передается лишь незначительная часть энергии налетающей частицы. Причем с увеличением энергии налетающих частиц количество создаваемых носителей заряда и дефектов линейно снижается в соответствии с уменьшением передачи энергии, что приводит к уменьшению сечения взаимодействия с атомами вещества наноструктур, в то время как в массивных образцах суммарное количество носителей заряда и дефектов структуры увеличивается с увеличением энергии налетающих частиц. Изменяя условия облучения, свойства материала мишени могут быть изменены в желаемом направлении. Облучение вызывает структурные изменения в материале, которые непосредственно оказывают влияние на его свойства [10–13].

Целью данной работы являлось получение Co-нанотрубок (НТ) с диаметрами $110 \pm 5 \text{ nm}$ и толщиной стенок $20 \pm 3 \text{ nm}$ методом темплатного синтеза, а также изучение влияния электронного облучения на структурные свойства синтезированных наноструктур.

Для получения Co-НТ методом темплатного синтеза использовались трековые мембраны (ТМ) на основе полимерной матрицы полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы Mitsubishi Polyester Film (Германия) толщиной $12 \mu\text{m}$. ТМ облучали на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Астана, Казахстан) ускоренными ионами ксенона с энергией 1.75 MeV/nucleon и флюенсом $1.0\text{E} + 09 \text{ ion/cm}^2$. Травление мембран осуществляли по стандартной методике двухстороннего травления, размерность пор составила $110 \pm 5 \text{ nm}$. Синтез Co-НТ в порах ТМ ПЭТФ проводился методом электрохимического осаждения (ЭХО) при разности прикладываемых потенциалов 1.75 V в потенциостатическом режиме. Состав электролита для получения Co-НТ: $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (120 g/l), H_3BO_3 (45 g/l), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1.5 g/l). Процесс осаждения контролировался методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410A. Исследование структуры и размерности полученных Co-НТ проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой энергодис-

персионного микроанализа (ЭДА) Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 kV. Для изучения особенностей отдельных НТ ПЭТФ-шаблоны удалялись посредством погружения в горячий раствор гидроокиси натрия (9.0 M) с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 10 s для отделения остатков полимера. Кристаллическая структура НТ исследовалась методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения рентгеновской трубки и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Дифрактограммы записывались в угловом диапазоне $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом 0.03° при наборе спектров в течение 9 s в каждой точке. Модификация свойств полученных Со-НТ проводилась на ускорителе ЭЛВ-4 (г. Курчатов, Казахстан) путем облучения электронами с энергией 5 MeV, плотностью тока 8 mA. Дозы облучения составили 50 и 100 kGy. Для измерения вольт-амперных характеристик использовались источник тока HP 66312A и мультиметр. Схема установки для измерения вольт-амперных характеристик представляет собой ячейку, между двумя металлическими пластинами которой помещается образец с осажденными НТ, причем пластины перекрывают только часть образца с находящимися в пленке НТ. Затем пластины подсоединяются к источнику тока с последовательным соединением мультиметра. Так как шаблонные матрицы на основе ПЭТФ обладают диэлектрическими свойствами, то во всем измеряемом диапазоне напряжений ПЭТФ-матрица не вносит вклад в вольт-амперные характеристики. Важной особенностью ЭХО является возможность управления свойствами синтезируемых наноструктур благодаря использованию пор с заданной геометрией, подбору состава электролита и параметров осаждения. Так, использование пор цилиндрической формы вместе со специальной методикой нанесения электрода, позволяющей создавать не полностью закрывающий отверстие поры катод для синтеза наноструктур, обеспечивало формирование полых нанотрубок. На рис. 1, *a* и *b* представлены РЭМ-изображения полученных наноструктур после удаления ПЭТФ-шаблона. Анализ снимков показал, что наноструктуры представляют собой массив полых НТ высотой, равной толщине шаблона $12\ \mu\text{m}$, и диаметром $110 \pm 5\ \text{nm}$, что соответствует диаметру пор ТМ ПЭТФ, используемых в качестве шаблонов. Внутренний диаметр НТ, определенный методами газопроницаемости и РЭМ, составил $70 \pm 5\ \text{nm}$, толщина стенок НТ, вычисленная путем определения разности между внешним и внутренним диаметрами НТ,

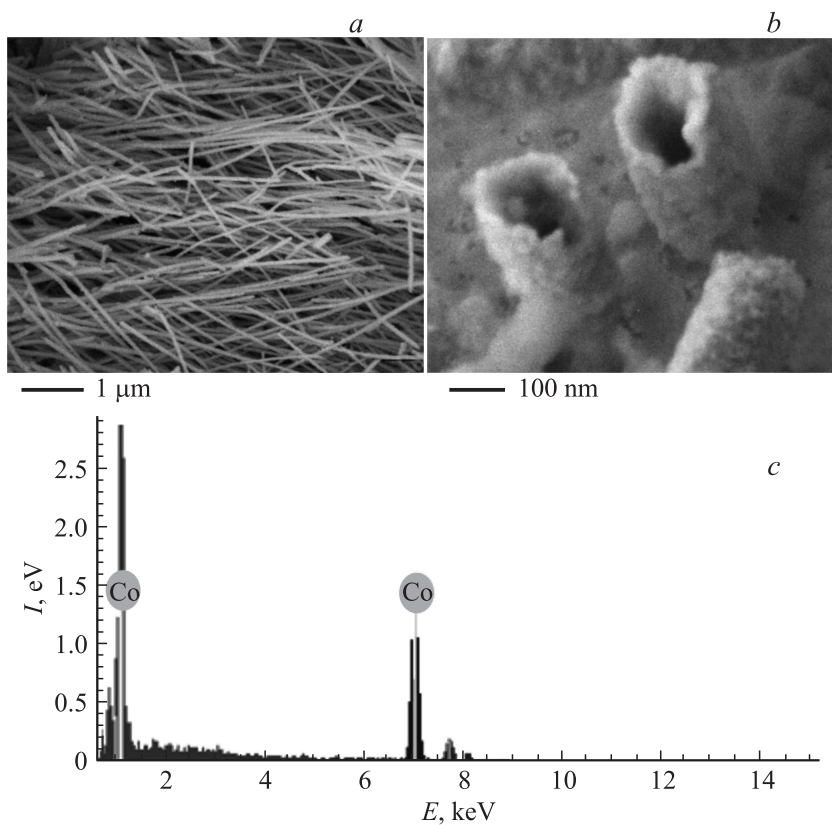


Рис. 1. *a, b* — РЭМ-изображения Co-НТ; *c* — ЭДА-спектр Co-НТ.

составила 20 ± 3 nm. Методом ЭДА был проведен качественный и количественный анализ полученных образцов. Достоверность ЭДА достигалась путем снятия пяти спектров в различных областях исследуемого образца. Согласно данным ЭДА (рис. 1, *c*), образцы до и после облучения являются монокомпонентными, атомное соотношение Co в НТ составило 99.1%, наличие 0.9% в спектре обусловлено напылением проводящего слоя. Форма поверхности, проводящей электрический ток, важна, так как оказывает влияние на движение электрического

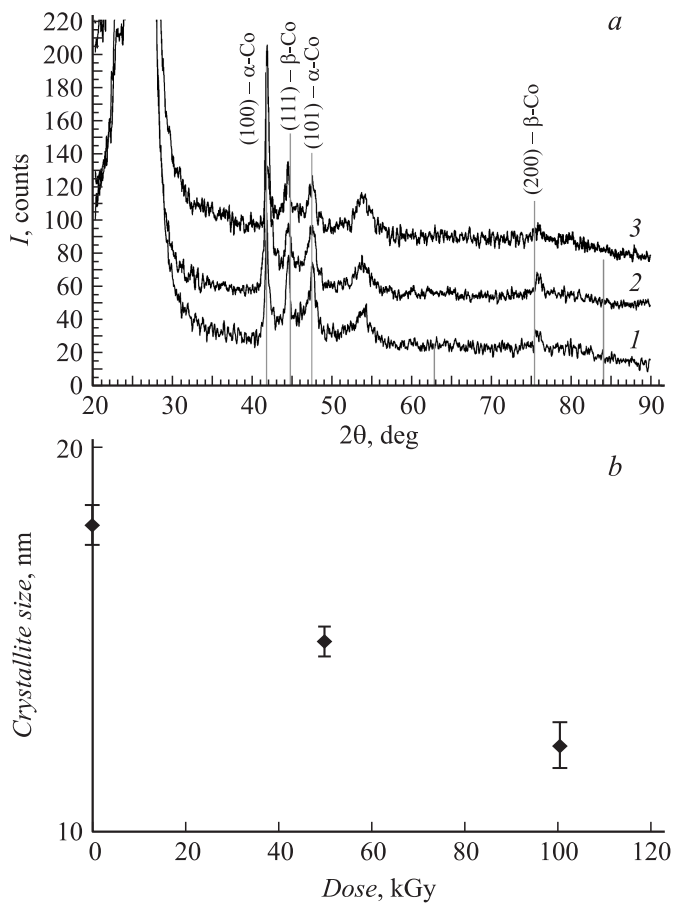


Рис. 2. *a* — рентгеновские дифрактограммы Co-НТ, дозы облучения: 1 — исходная, 2 — 50 kGy, 3 — 100 kGy. *b* — график зависимости средних размеров кристаллитов от дозы облучения.

заряда в материале. Частицы, проводящие электрический ток, могут обладать различной формой: 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 полых цилиндров. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что для Со-НТ характерен омический характер изменения сопротивления. Изменение удельного сопротивления для Со-НТ подчиняется полиномиальному закону $y = 3 \cdot 10^{-5}x^2 - 0.005x - 1.0737$. Согласно полученным данным, облучение электронами привело к снижению сопротивления на 16.7 и на 21.6% при дозах облучения 50 и 100 кГу соответственно. При этом значение проводимости увеличилось на 19.5 и 25.5% при дозах 50 и 100 кГу соответственно. Для определения влияния электронного облучения на кристаллическую структуру было проведено РСА полученных образцов до и после облучения. Так как исследуемые образцы при проведении анализа находились в полимерной матрице, на дифрактограмме (рис. 2, а) наблюдается широкое гало — пик с угловым пиком $2\theta = 20-35^\circ$ и малый пик $2\theta = 52-55^\circ$, соответствующие матрице. Все дифрактограммы исследуемых образцов имели малоинтенсивные пики, характерные для дифракции на наноразмерных объектах. Уширение пиков свидетельствует о поликристаллической структуре Со-НТ. Анализ данных показал, что синтезированные нанотрубки двухфазны: в спектрах присутствует гранецентрированная (ГЦК) β -Со фаза и гексагональная примитивная (ГП) α -Со-фаза с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от эталонных значений. На рентгеновской дифрактограмме наблюдается изменение величин интенсивности ГП-фазы (α -Со) и метастабильной ГЦК-фазы (β -Со), причем наблюдается увеличение интенсивности α -Со в результате облучения, что приводит к упорядочению кристаллической структуры в процессе облучения. При этом наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов (рис. 2, б), рассчитанного при помощи уравнения Шерера, что также свидетельствует об изменении кристаллической структуры. Также наблюдалось увеличение степени текстурирования образцов в процессе электронного облучения вдоль направления $\langle 100 \rangle$, причем степень текстурирования, рассчитанная по уравнению Харриса, с увеличением дозы облучения возрастает с 1.147 для исходного образца до 1.258 и 1.372 при дозах облучения 50 и 100 кГу соответственно. Таким образом, увеличение дозы облучения приводит к перестройке кристаллической структуры Со-НТ за счет снижения влияния метастабильной фазы β -Со, а также снижения количества микронапряжений, создаваемых ГЦК-фазой в кристаллической решетке.

В результате облучения потоком электронов наблюдается упорядочение кристаллической структуры полученных Со-НТ, что говорит об электронном отжиге дефектов. С увеличением дозы облучения происходит перестройка кристаллической структуры Со-НТ. Образующиеся дефекты приводят к изменению проводящих свойств исследуемых НТ. Таким образом, облучение потоком электронов позволяет модифицировать кристаллическую структуру НТ, проводить электронный отжиг дефектов, который не разрушает наноструктуры, при этом наблюдается изменение проводящих свойств. Данное исследование показало эффективность изменения кристаллической структуры Со-НТ путем электронного облучения, не вызывающего разрушение структуры, что в дальнейшем можно использовать для практического применения наноструктур на основе кобальта.

Список литературы

- [1] *Li D.* et al. // *Adv. Mat.* 2008. V. 20. P. 4575–4578.
- [2] *Hui-min Zhang* et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V. 342. P. 69–73.
- [3] *Wang X.B.* et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 125. P. 1–4.
- [4] *Torati* et al. // *Int. J. Nanomedicine.* 2015. V. 10. P. 645–651.
- [5] *Almasi Kashi* et al. // *IEEE Trans Magn.* 2013. V. 49. N 3.
- [6] *Ilyin A.M.* et al. // *Int. J. Math. Phys.* 2010. V. 1. P. 36–38.
- [7] *Ilyin A.M.* et al. // *Int. Math. Phys.* 2010. V. 1. P. 39–41.
- [8] *Park W.I., Kim J.S.* et al. // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 1393.
- [9] *Mofor A.C., Bakin A.* et al. // *Superlattices Microstruct.* 2007. V. 42. P. 415.
- [10] *Haung Q., Lilley C.M., Bode M., Divan R.* // *J. Phys.* 2008. V. 104. P. 023 709.
- [11] *Kim H.W., Kebede M.A., Kim H.S.* et al. // *Cur. Appl. Phys.* 2010. V. 10. P. 52–56.
- [12] *Gehlawat D., Chauhan R.P.* // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 49. P. 454–461.
- [13] *Gehlawat D., Chauhan R.P.* // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 145. P. 60–67.