

## ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ В ПОЛУЧЕНИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОПРОВОЛОК. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

С.А. Бедин<sup>1, 2)</sup>, В.В. Коротков<sup>1, 3)</sup>, К.В. Фролов<sup>1)</sup>, Д.Л. Загорский<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт кристаллографии РАН,

Ленинский пр., 59, Москва, Россия, dzagoprskiy@gmail.com

<sup>2)</sup>ФГБОУ ВПО «Московский педагогический государственный университет»,

ул. Малая Пироговская д.1, стр. 1, Москва, Россия, fnao@mpgu.edu

<sup>3)</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Россия

В работе исследованы некоторые особенности использования трековых мембран в матричном синтезе металлических нанопроволок. Были получены массивы нанопроволок из железа и железо-кобальтового сплава. Получены Мёссбауэровские спектры для нанопроволок из чистого железа и показано, что при малых напряжениях роста и, соответственно, при низких скоростях роста, полученный материал представляет из себя альфа-железо. Увеличение ростового напряжения приводит к изменению структуры и/или захвату примесей из раствора. Для нанопроволок из железо-кобальтового сплава показано существование двух положений атома железа в структуре.

### Введение

Среди множества методов получения наноматериалов особое место занимает метод матричного синтеза. Суть метода состоит в заполнении требуемым материалом пор заданной геометрии в заранее приготовленной матрице. При этом матрицы, материалы и способы заполнения могут быть различны. В качестве матриц используются обычно два типа пористых структур – мембраны из пористого оксида алюминия и полимерные трековые мембраны. В настоящей работе применялся второй тип матриц - трековые мембраны (ядерные фильтры). Параметры поровых каналов (геометрия) в таких матрицах могут регулироваться на этапе их получения.

Наиболее распространённым методом синтеза является гальваническое заполнение металлом пор таких мембран [1, 2]. В свою очередь, гальванический процесс осаждения металла также представляет широкие возможности для управления параметрами получаемых реплик (слепков, металлических микро- или нанопроволок). Получение и изучение массивов нанопроволок (НП) из магнитных материалов, таких как кобальт, никель и железо [3-6], вызывает повышенный интерес исследователей из-за широких перспектив применения подобных объектов в новых устройствах хранения информации с высокой плотностью записи, магниторезистивных и магнитооптических устройствах малого размера [5, 7-9]. Изучению процесса электроосаждения кобальта и никеля посвящены и работы авторов [6-10]. Одной из первых работ, посвященных матричному синтезу НП железа, была статья [11]. В работах [12, 13] были выполнены мёссбауэровские исследования для массивов НП из железа, полученных в матрице из пористого оксида алюминия. В наших работах [14, 15] описаны результаты синтеза, исследования структуры и Мёссбауэровского спектра НП из железа.

До недавнего времени преимущественно синтезировались и исследовались НП из одного металла. В последнее время возрос интерес к многокомпонентным НП. Представляется интересным изучение НП из двух (а также трёх и четырёх)

металлов (сплавы и гетероструктуры). При переходе к многокомпонентным материалам появляется возможность изменения свойств, получаемых НП за счет изменения состава. Отметим, что многие закономерности таких процессов детально изучены для объёмных материалов и/или при осаждении пленок и осаждение металлов в порах представляет особый интерес.

### Методика эксперимента

В работе в качестве матриц были использованы трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм, полученные в ЛЯР (ОИЯИ, г. Дубна). Диаметры пор варьировались от 100 нм до 300 нм.

Гальваническое осаждение железа достаточно сложный процесс из-за нестабильности электролита вследствие окисления ионов  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  кислородом из воздуха. Эта реакция нежелательна, т.к. склонность ионов  $Fe^{3+}$  к сильному гидролизу приводит к включению в металлический осадок примеси кислорода в виде соединений гидроксидов железа. Гидролиз особенно активен в прикатодной области, где происходит подщелачивание из-за выделения водорода. Негативный эффект от подщелачивания можно уменьшить повышением кислотности раствора, применением буферных добавок (например, соли алюминия). Аскорбиновая кислота или другие восстановители (антиоксиданты) помогают предотвратить окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . Нами были апробированы несколько электролитов с различным содержанием вышеупомянутых компонентов, и в результате был выбран для использования электролит следующего состава:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 200 г/л,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  – 50 г/л, аскорбиновая кислота – 2 г/л. Гальванический процесс проводили при комнатной температуре при pH 2.5, использовался режим электроосаждения при фиксированном потенциале (в пределах от -600 до -1050 мВ) с регистрацией зависимости тока от времени. Электроосаждение проводили в трёхэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения ( $E=220$  мВ). Полученные результаты (хроноамперограмма процесса осаждения железа в

матрицу с порами диаметром 200 нм) представлены на рис. 1.

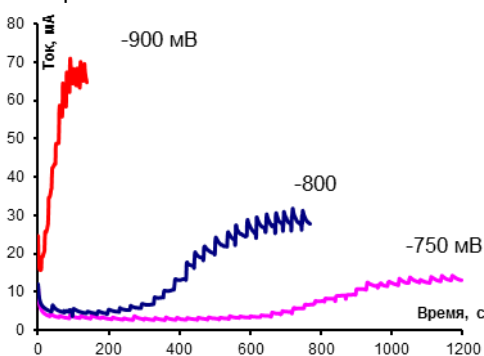


Рис. 1. Зависимость величины тока от времени электроосаждения железа при различных напряжениях -750, -800 и -900 мВ. Диаметр пор 200 нм, температура 20° С.

Показано, что увеличение температуры значительно ускоряет процесс: при температуре 60° С заполнение пор происходит примерно в пять раз быстрее. Из экспериментов следует, что перемешивание электролита в процессе электроосаждения значительно ускоряет процесс. Нами применялось импульсное перемешивание.

Для получения НП из железо-кобальтового сплава был использован смешанный хлоридно-сульфатный электролит с соотношением компонентов  $Fe^{2+} : Co^{2+} = 0,54 : 0,18$  моль/л, при pH=1,2 и при комнатной температуре. Процесс проводился при различных потенциалах от -750 до -900 мВ (относительно стандартного водородного электрода). Электроосаждение железо-кобальтовых НП вели в потенциостатическом режиме. Скорости роста НП при этих условиях достаточно высокие и составляют 2 мкм/мин, 6 мкм/мин и 25 мкм/мин соответственно. В последнем случае предполагается образование НП не сплошной структуры.

По виду хроноамперограмм был сделан вывод, что электроосаждение сплава Fe-Co в поры ТМ подчиняется тем же закономерностям, что и рост НП из отдельных металлов. Процессы заполнения пор различных диаметров (100 нм и 300 нм) не имеют принципиальных отличий.

Для контрольных измерений было проведено также гальваническое осаждение железо-кобальтового сплава на плоскую поверхность. (Процесс проводился из электролита того же состава и при тех же условиях, при напряжении 800 мВ).

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе TESLA BS-340 и JEOL стандартным методом в режиме вторичных электронов. По полученным фотографиям оценивали степень заполнения пор металлом.

Мёссбауэровская спектроскопия проводилась на стандартном спектрометре MS-1104Em. Использовался источник гамма-квантов  $^{57}Co(Rh)$ , абсорбционные спектры на ядрах  $^{57}Fe$  были получены при комнатной температуре. Изомерные сдвиги измерялись относительно стандартного мёссбауэровского поглотителя металлического  $\alpha-Fe$ .

## Результаты эксперимента

Пример получаемых спектров для образца с диаметром пор 100 нм представлен на рис. 2.

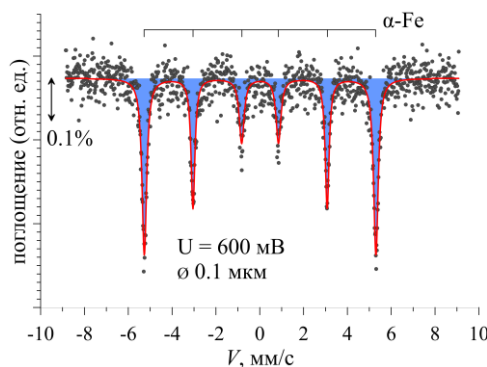


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр образца, полученного при напряжении -600 мВ.

Характер спектров НП сильно меняется при увеличении ростового напряжения: для образца, выращенного при минимальном напряжении (-600 мВ) (рис. 2), спектр близок к спектру (секстету) для чистого альфа-железа. Повышение напряжения приводит к изменению этого соотношения, что позволяет сделать предположения, о том, что растущее железо захватывает примеси из раствора. В последнем образце секстета железа (напряжение осаждения – 1050 мВ) не обнаружено. Это может свидетельствовать о том, что при этом напряжении атомы железа не заполняют поры мембраны. Как было показано в [14] отсутствие железа в этом образце также подтверждается результатами энергодисперсионного элементного анализа. Возможно, что при высоких напряжениях осаждения процессу роста мешает образующийся водород.

Мёссбауэровские спектры НП из железо-кобальтового сплава представлены на рис. 3.

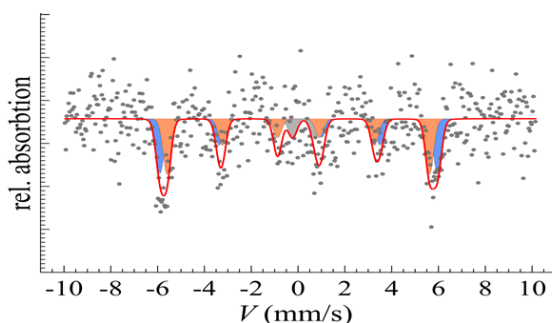


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр массива железо-кобальтовых нанопроволок в порах трековой мембраны.

Показано, что спектры образцов могут быть представлены как суперпозиция двух магнитных секстетов с близкими сверхтонкими мёссбауэровскими параметрами. Значения сверхтонкого магнитного поля и изомерного сдвига соответствуют литературным данным для бсс фазы железа в объемных сплавах Fe-Co [16, 17]. Значения сверхтонких параметров для двух образцов близки друг другу, что указывает на формирование в порах трековых мембран сплава Fe-Co, сходного по свойствам с объемной фазой. Кроме того, ре-

зультаты предварительных мёссбауэровских экспериментов указывают на существование двух различных состояний ионов железа с близкими параметрами.

### Заключение

В работе исследованы особенности электроосаждения как чистого железа, так и железо-кобальтового сплава в поры трековых матриц. Подобраны составы электролита и режимы гальванического осаждения. Для чистого железа показано, что получение НП со структурой альфа-железа возможно при величинах потенциалов до – 900 мВ (при условии перемешивания раствора). Показано, что хроноамперограммы двойного сплава сходны в общих чертах с таковыми для однокомпонентного состава (чистого железа). С помощью Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что фазовый состав НП в основном отвечает чистому металлическому альфа-железу, а их магнитные свойства характерны для объемного материала. Для двухкомпонентного соединения Мёссбауэровская спектроскопия позволила установить сходство со спектрами однокомпонентных НП. Вместе с тем впервые обнаружено существование двух положений железа.

### Благодарности

Работа поддержана грантами РФФИ 14-12-00848 и РФФИ 15-08-04949. Авторы также выражают благодарность В.В.Артёмову (ИК РАН) за проведение части исследований на РЭМ и П.Ю. Апелю (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление образцов трековых мембран.

### Список литературы

1. Martin C.R. // Science. 1994. V. 266.
2. Sun L., Seanson P.C., and Chien C.L. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. R6463.
3. Peng Y., Zhang H.L., Pan S.L., and Li H.L. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 7405.
4. Yin A.J., Li J., Jian W., Bennett A. J., and Xu J. M. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 7. P. 1039.

5. Metzger R.M., Kononov V.V., Sun M., Xu T. et al. // IEEE Transact. on Magnet. 2000. V. 36. № 1. P. 30.
6. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. № 4. Т. XIX. С. 23-28.
7. Dubois S., Beuken J.M., Piraux L., Duvail J.L. et al. // J. Magn. Mater. 1997. V. 165. P. 30.
8. Duan X., Huang Y., Cui Y., Wang J., and Lieber C.M. // Nature. 2001. V. 409. P. 66.
9. Lupu N. Electrodeposited Nanowires and Their Applications. InTech. 2010.
10. Загорский Д.Л., Коротков В.В., Бедин С.А., Березкин В.В., Виленский А.И., Кудрявцев В.Н., Мчедлишвили Б.В. Трековые каналы в полимерной матрице: особенности электроосаждения различных металлов. // 10-я Международная конференция Взаимодействие излучения с твердым телом. (Минск, Беларусь, 24-27 сентября 2013 г.), Материалы конференции. С. 113.
11. Dobrev D., Vetter J., Angert N., and Neumann R. // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 729.
12. Zhan Q., He W., Ma X., Liang Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 20. С. 4690.
13. Zhan Q., Gao J. Liang Y., Di N. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024428.
14. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С., Коротков В.В., Бедин С.А., Сульянов С.Н. Артёмов В.В., Мчедлишвили Б.В. Синтез, фазовый состав и магнитные свойства нанопроволок железа, полученных в порах полимерных трековых мембран // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. Вып. 10. С. 656 – 663.
15. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. XXIII. № 1. С. 24–33.
16. Johnson C.E., Ridout M.S. and Cranshaw T.E. Proc. Phys. Soc. 1963. V. 81. P. 1079-1090.
17. Chisholm C., Kuzmann E., Doyle O., El-Sharif M., Stichleitner S., Homonnay Z., Sólymos K., Vértes A. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2005. V. 266. № 3. P. 533–542.

## TRACK ETCHED MEMBRANE OBTAINING IRON NANOWIRES SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES

S.A. Bedin<sup>1,2</sup>, V.V. Korotkov<sup>1,3</sup>, K.V. Frolov<sup>1</sup>, D.L. Zagorskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Crystallography, Moscow, Leninski prosp.,59, dzagoprskiy@gmail.com

<sup>2</sup>Moscow State Pedagogical University, Moscow, M.Pirogovskaya,1/1, fnano@mpgu.edu

<sup>3</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Miusskaya sq. 9

Track membranes were used as the matrixes for template synthesis of metal nanowires. The ensembles of pure-iron wires and iron-cobalt alloy wires were obtained and processes of electrodeposition were investigated. The Mossbauer spectra for Fe-nanowires were obtained and it was shown that for low growing voltage (and, therefore, for slow growing speed) the obtained material is  $\alpha$ -Fe. The increasing of growing voltage leads to changing of the structure. For iron-cobalt nanowires two positions of iron-atoms in the structure were found.