

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА Zn – НАНОТРУБОК

А.Л. Козловский<sup>1,2)</sup>, К.К. Кадыржанов<sup>2)</sup>, Т.Ю. Мейримова<sup>2)</sup>, А.А. Машенцева<sup>1,2)</sup>,  
М.В. Здоровец<sup>1,2)</sup>, Е.Ю. Канюков<sup>3)</sup>, Д.В. Якимчук<sup>3)</sup>, А.В. Петров<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, 050032, Казахстан,  
artem88sddt@mail.ru, kadyrzhhanov1945@gmail.com, tanya91@mai.ru, mashentseva@mail.com,  
mzdorovets@gmail.com

<sup>2)</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, 010008, Казахстан

<sup>3)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072,  
ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by

В последние годы огромный интерес проявляется к использованию различных трековых мембран в качестве шаблонов матриц для формирования одномерных наноструктур из различных металлов и сплавов, в виде нанопроволок и нанотрубок. В данной работе рассмотрено влияние электронного облучения на проводящие свойства нанотрубок на основе цинка, полученных методом темплейтного синтеза. В качестве шаблонных матриц использовались трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор  $4.0 \cdot 10^7$  и диаметрами  $380 \pm 10$  нм, толщиной 12 мкм. Темплейтный синтез проводился при разности потенциалов 1.75 В. Облучение Zn – нанотрубок проводилось пучком электронов с энергией 5 МэВ с плотностью тока 8 мА. Дозы облучения составили 50 и 100 кГр. В ходе работы было выявлено, что с увеличением дозы облучения проводимость нанотрубок на основе цинка увеличилась на 9 и 12 процентов соответственно.

### Введение

В последние годы растет интерес к упорядоченным массивам металлических наноструктур, обусловленный не только желанием понять фундаментальные свойства этих материалов, но и разнообразием их возможных применений от магнитной записи до биомагнетизма. Одномерные наноструктуры могут быть получены с помощью различных методик, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия, нанолитография или темплейтный синтез. Темплейтный синтез металлов в поры наноразмерных шаблонов особенно привлекателен тем, что является простым и дешевым способом изготовления больших массивов наноструктур с моодисперсными диаметрами и длиной. Данный метод обеспечивает возможность адаптировать размер, длину, форму и морфологию материала путем изменения параметров шаблона и условий синтеза - что, в свою очередь, дает возможность точно определить структурные свойства синтезируемых наноразмерных объектов. Наноструктуры на основе цинка представляют огромный интерес в области изготовления полупроводников, таких как ZnO, ZnS, ZnSe и ZnTe, имеющих обширные приложения в области электроники, фотоэлектроники.

Ионизационное облучение металлических наноструктур является эффективным инструментом для стимулирования контролируемой модификации свойств материалов, таких как структурные, оптические, электрические и магнитные.

При облучении высокоэнергетичными частицами, такими как электроны, тяжелые ионы или нейтроны, которые при прохождении сквозь материал передают свою энергию атомам мишени, происходит электронное возбуждение, смещение атомов с первоначальных мест. Контроль за радиационной модификацией материалов ведется путем регулирования энергии частиц, используемых для облучения [1-5].

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 [6-9].

В данной работе рассмотрено влияние электронного облучения на проводящие свойства нанотрубок на основе цинка, полученных методом темплейтного синтеза.

### Экспериментальная часть

Темплейтный синтез наноструктур из раствора электролита проводился в трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) с плотностью пор  $4.0 \cdot 10^7$ , толщиной 12 мкм и диаметрами  $380 \pm 10$  нм. Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 (г. Астана, Казахстан) ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон. Синтез в треки шаблонной матрицы проводился при напряжении 1.75 В в потенциостатическом режиме. Раствор электролита:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (360 г/л),  $NH_4Cl$  (30 г/л),  $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$  (15 г/л),  $C_6H_8O_6$  (120 г/л).

Контроль процесса синтеза наноструктур проводился при помощи мультиметра Agilent 34410A методом хроноамперометрии. Исследование структурных характеристик 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  $2\theta = 20 - 120^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ .

Облучение полученных наноструктур проводилось на ускорителе ЭЛВ – 4 (г. Курчатов, Казахстан) электронами с энергией 5 МэВ, плотностью тока 8 мА. Дозы облучения составили 50 и 100 кГр.

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

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена хроноамперограмма процесса осаждения. Согласно полученной хроноамперограмме, была рассчитана объемная скорость осаждения, которая составила  $8.28 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3/\text{сек}$ .

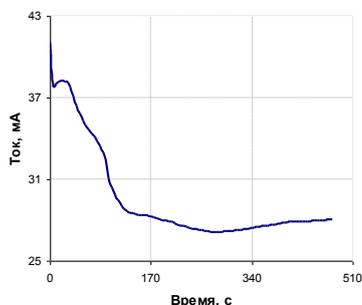


Рис. 1. Хроноамперограмма процесса осаждения.

Анализ РЭМ – снимков полученных наноструктур, представленных на рис. 2, показал, что наноструктуры представляли собой нанотрубки высотой 12 мкм, равной толщине шаблона, и диаметром, равным диаметру пор шаблонных матриц.

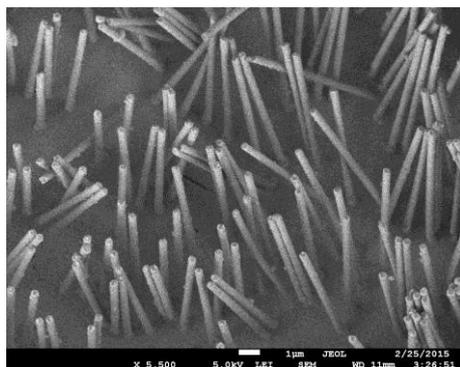


Рис. 2. РЭМ – снимок полученных Zn – наноструктур.

Применив метод энергодисперсионного анализа, был определен элементный состав исследуемых образцов. Анализ ЭДА спектра, представленного на рис. 3, выявил, что нанотрубки состоят на 99.5 % из цинка, в структуре не наблюдается оксидных соединений, 0.5% соответствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением.

Для выявления кристаллической структуры исходных Zn – нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование. Дифрактограмма снималась в угловом диапазоне  $2\theta = 10-100^\circ$  с шагом  $0.03^\circ$  и с накоплением в течение 9 с на точку. Рентгенодифрактометрическое исследование показало, что полученный образец обладает кристаллической структурой с

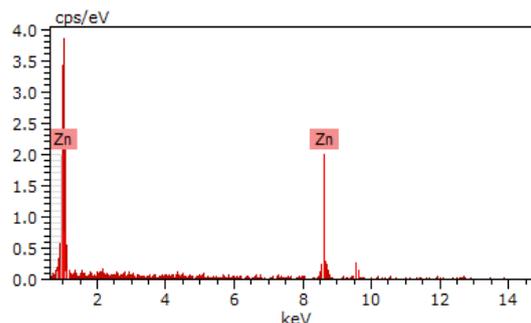


Рис. 3. ЭДА спектр синтезированных Zn – нанотрубок.

гексагональной примитивной ячейкой с параметрами кристаллической решетки  $a = 2.6655 \pm 0.0006 \text{ \AA}$  и  $c = 4.9231 \pm 0.0045 \text{ \AA}$ . Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера составил 29.34 нм.

Вольтамперные характеристики снимались с массива нанотрубок площадью  $1.5 \text{ см}^2$ . На рис. 4 представлены графики вольтамперных характеристик исследуемых нанотрубок. Из графиков видно, что с увеличением дозы облучения угол наклона ВАХ возрастает, что приводит к изменению проводящих свойств. Также наблюдается выравнивание кривой ВАХ с увеличением дозы облучения.

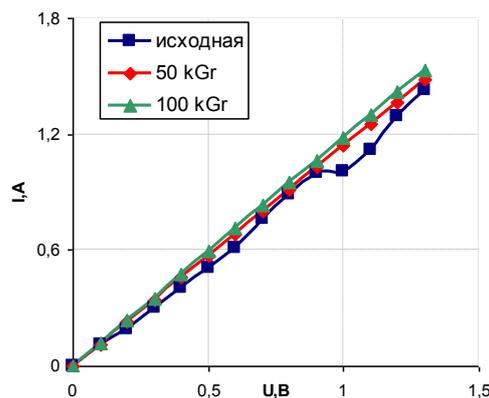


Рис. 4. Графики вольтамперной характеристики Zn-нанотрубок.

Проводимость Zn – нанотрубок рассчитывалась по формуле 1:

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \frac{l}{A} \quad (1)$$

где  $l$  – длина нанотрубок,  $A$  – площадь,  $dI/dU$  – тангенс угла наклона  $I-U$ .

Результаты изменения проводимости исследуемых образцов до и после облучения представлены на рис. 5.

Как видно из графика, с увеличением дозы облучения проводимость Zn-нанотрубок увеличивалась на 9% при дозе облучения 50 кГр и 12% при дозе облучения 100 кГр. Таким образом, можно сделать следующий вывод: облучение электронами Zn – нанотрубок приводит к изменению внутренней структуры, происходит электронный отжиг дефектов, что приводит к увеличению

проводимости и снижению электрического сопротивления полученных наноструктур.

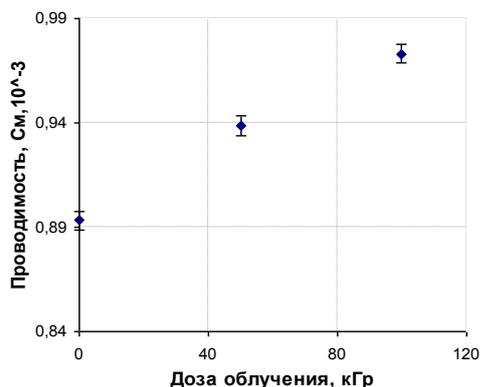


Рис. 5. Зависимость изменения проводимости от дозы облучения.

### Заключение

В данной работе рассмотрено влияние электронного облучения на проводящие свойства Zn-нанотрубок, полученных методом темплейтного синтеза. В качестве темплатов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ с плотностью пор  $4.0 \cdot 10^7$  и толщиной 12 мкм. Для изучения структурных характеристик полученных нанотрубок были использованы методы ЭДС, РЭМ, РСА. Проведен расчет объемной скорости осаждения. При этом, зная константу для каждой разности потенциалов, можно контролировать высоту роста наноструктур в шаблонной матрице. Анализ РЭМ – снимков показал следующее: высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм, диаметр нанотрубок составил  $380 \pm 10$  нм. Используя метод ЭДА, было определено, что нанотрубки состоят на 99.5 % из цинка. В структуре не наблюдалось оксидных соединений, 0.5% соответ-

ствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением. Рентгенодифрактометрическое исследование показало, что полученный образец обладал кристаллической структурой с гексагональной примитивной ячейкой с параметрами кристаллической решеткой  $a = 2.6655 \pm 0.0006$  Å и  $c = 4.9231 \pm 0.0045$  Å. Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составил 29.34 нм. Исследование вольт – амперных характеристик полученных Zn – нанотрубок показало, что с увеличением дозы облучения проводимость увеличивалась на 9% при дозе облучения 50 кГр и 12% при дозе облучения 100 кГр.

Данная работа была выполнена в рамках программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан №561 от 07.04. 2015г.

### Список литературы

1. Deiss E., Holzer F., Hass O. // *Electrochim. Acta.* 2002. V. 47. P. 3995–4010.
2. Wang J.G., Tian M.L., Kumar N., Mallouk T.E. // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 1247–1253.
3. Wang, J.G.; Tian, M.L. // *Microsc. Microanal.* 2004. V. 10. P. 358–359.
4. Zhu Y.-C., Bando Y. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 372. P. 640–644.
5. Chen Z., Shan Z., Li S., Liang C.B., Mao S.X. // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 265. P. 482–486.
6. Kim H.W., Kebede M.A., Kim H.S., Srinivasa B., Kim D.Y., Park J.Y., Kim S.S. // *Cur. Appl. Phys.* 2010. V. 10. P. 52–56.
7. Liu J., Zhang Z., Su X., Zhao Y. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 1068–1071.
8. Yavuz H., Kaygili O. // *Radiat. Eff. Def. Solids.* 2011. V. 166. № 2. P. 100–103.
9. Krashennnikov A.V., Banhart F. // *Nat. Mater.* 2007. № 6. P. 723–733.

## STUDY EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE CONDUCTIVE PROPERTIES OF Zn – NANOTUBES

A.L. Kozlovskiy<sup>1,2)</sup>, A.A. Mashentseva<sup>1,2)</sup>, T.Yu. Meyrimova<sup>2)</sup>, M.V. Zdorovets<sup>1,2)</sup>, V.Yu. Kanyukov<sup>3)</sup>, D.V. Yakimchuk<sup>3)</sup>, A.V. Petrov<sup>3)</sup>, K.K. Kadyrzhanov<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup>*Institute of Nuclear Physics of Kazakhstan Atomic Energy Committee, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan, artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com, tanya91@mai.ru, mashentseva@mail.com, mzdorovets@gmail.com*

<sup>2)</sup>*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Republic of Kazakhstan*

<sup>3)</sup>*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072, Minsk, Brovki str. 19, ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by*

Currently, scientists around the world are involved in developing methods for application of track-etched membranes as templates for the formation of one-dimensional metal nanostructures in the form of nanowires or nanotubes. In this work, the effect of electron irradiation on the conductive properties of nanotubes based on zinc prepared by template synthesis was studied. Track-etched membranes based on poly(ethyleneterephatale) with pore density of  $4.0E+07$ , pore diameters of  $380 \pm 10$  nm and thickness of 12 microns were used as the templates. Template synthesis was carried out at a potentials difference of 1.75 V. The irradiation of Zn - nanotubes was performed by electron beam with energy of 5 MeV and electric current density of 8 mA. Absorbed doses were 50 and 100 kGy. It was found that increasing irradiation doses lead to increasing the conductivity of Zn-nanotubes by 9 and 12% respectively.