

Е.Е. Шумская<sup>1</sup>, М.Д. Кутузов<sup>1</sup>, А.Е. Козловский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГО «НПЦ по материаловедению», г. Минск

<sup>2</sup>ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан.

## СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ШАБ- ЛОННЫМ МЕТОДОМ

**Введение.** Уникальные физико-химические, магнитные и электрические свойства ферромагнитных наноструктур (НС) на основе элементов триады железа, таких как Fe, Co и Ni [1, 2], а также сплавов этих элементов, объясняют большой интерес исследователей и промышленных производителей. Свойства НС в значительной степени определяются как их материалом, так и формой. Например, высокое аспектное соотношение объектов позволяет идентифицировать ось легкого намагничивания, а использование полых НС, например, нанотрубок (НТ), в которых из-за отсутствия магнитного сердечника поля коммутации будут однородными, позволяет их использовать, например, в датчиках магнитного поля, а также обеспечивает воспроизводимость результатов при периодическом намагничивании. Большая в сравнении с нанопроволоками (НП) удельная площадь поверхности НТ позволяет установить большее количество функциональных связей, что делает их более эффективными при использовании в качестве каталитических поверхностей [3, 4]. Учитывая потенциальные преимущества магнитных НТ над НП для практического применения, а также отсутствие информации о систематическом изучении их структурных и магнитных характеристик, в настоящей работе проведено исследование железных НТ, синтезированных шаблонным методом в порах ионно-трековых мембран.

**Методы.** В качестве шаблонов использовались трековые мембраны с плотностью пор  $4 \cdot 10^7$  пор/см<sup>2</sup> с цилиндрическими порами диаметром  $\sim 380 \pm 10$  нм. Катодом при электроосаждении являлся тонкий слой золота, напыленный на одной стороне мембраны магнетронным способом. Электрохимическое осаждение в нанопоры проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов от 1.75 В из электролита FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410A.

Исследование морфологии и элементного состава НТ проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2. Внутренние диаметры нанотрубок определялись с помощью метода газопроницаемости при избыточном давлении 8–20 кПа с шагом 4 кПа. Магнитные измерения проводились с использованием вибрационного магнитометра (Cryogenic Ltd) в магнитных полях до 2 Тл и в диапазоне температур 300 К.

**Результаты и обсуждение.** На рисунке представлены РЭМ изображения и рентгеновская дифрактограмма полученных НС. Исследуемые НС представляют собой полые НТ, длиной 12 мкм и внешним диаметром  $380\pm 20$  нм, что соответствует параметром пор шаблонов. Внутренний диаметр составляет  $260\pm 20$  нм, а толщина стенок до 60 нм. С применением метода энергодисперсионного анализа (ЭДА) установлено, что НТ состоят из железа без примесей.

С применением метода РСА установлено, что 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  $54-55^\circ$  соответствует полимерной матрице, так как дифрактограммы снимались с массива НТ в матрице. При этом на полученной дифрактограмме отсутствуют пики характерные для оксидных соединений железа, что соответствует данным ЭДА.

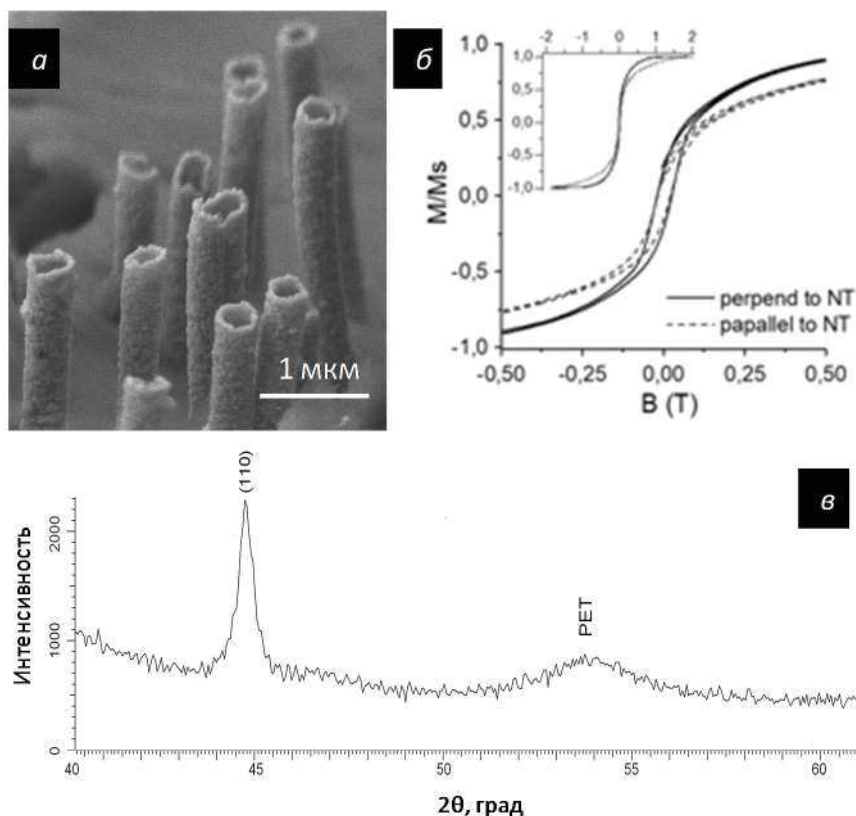


Рисунок. Железные нанотрубки: (а) РЭМ- изображение массива нанотрубок, (б) петли гистерезиса для массива железных нанотрубок, полученные при параллельном и перпендикулярном направлении магнитного поля относительно оси нанотрубок, (в) РСА-диаграмма массива железных нанотрубок.

Уширенная и асимметричная форма дифракционного максимума (110) может быть обусловлена наличием областей разупорядоченности в структуре, а также напряжений и деформаций кристаллической решетки, которые возникают в процессе роста НТ. Структурные параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные структурные параметры железных нанотрубок

Потенциал осаждения, В	Параметр кристаллической решетки, Å	Размер кристаллита, нм	Концентрация аморфных включений, %	Макронапряжения, $m^2 \cdot 10^2$
1,75	$2,8594 \pm 0.0015$	$22,37 \pm 1,0$	0,6	0,244

Для практического использования важно знать физические параметры полученных массивов НТ. Параметр кристаллической решетки полученных НТ отличен от стандартного ( $2,866 \text{ Å}$ ), что свидетельствует о наличии примесей и включений в структуру.

Основными параметрами ферромагнитных материалов являются  $H_c$  – коэрцитивность,  $M_r/M_s$  – квадратичность (таблица 2), определенная на основании петель гистерезиса (рис. б).

Таблица 2. Магнитные характеристики массива железных нанотрубок

Потенциал, В	Параллельно оси НТ		Перпендикулярно оси НТ	
	$H_c$	$M_r/M_s$	$H_c$	$M_r/M_s$
1,75	194	0,145	221	0,187

Рассмотренные образцы относятся к классу магнитномягких материалов. Значения коэрцитивности и квадратичности для параллельной ориентации магнитного поля относительно оси НТ несколько меньше, чем при перпендикулярной, что может свидетельствовать о незначительной анизотропии. Существование магнитной текстуры требует дополнительных исследований.

**Выводы.** С использованием метода шаблонного синтеза получены железные нанотрубки с размерами соответствующими размерами пор шаблонов: длиной 12 мкм и внешним диаметром  $380 \pm 20$  нм, толщина стенок составляет до 60 нм. Исследуемые образцы представляют собой структуры с объемно-центрированной кубической решеткой. Выявлена магнитная анизотропия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shumskaya, A.E. ; Kaniukov, E. Y. ; Kozlovskiy, A.L. ; Zdorovets, M. V. ; Rusakov, V.S. Kadyrzhanov, K.K. Structure and Physical Properties of Iron Nanotubes Obtained by Template Synthesis', Physics of the Solid State / A.E. Shumskaya. Vol. 59, no. 4, 2017.
2. Kaniukov, E.Y. ; Shumskaya, E.E. ; Kutuzau, M.D. ; Borgekov, D.B. ; Kenzhina, I.E. ; Kozlovskiy, A.L., Zdorovets, M. V. Ferromagnetic Nanotubes in Pores of Track Membranes for the Flexible Electronic Elements. Devices and Methods of Measurements. / E.Y. Kaniukov. Vol. 8, no. 3, 2017.
3. Sharif, R. ; Shamaila, S. ; Ma, M. ; Yao, L.D. ; Yu, R.C. ; Han, X.F., Khaleeq-Ur-Rahman, M. Magnetic switching of ferromagnetic nanotubes. Applied Physics Letters. / R. Sharif. Vol. 92, no. 3, 2008.
4. Narayanan, T.N. ; Shaijumon, M.M. ; Ajayan, P.M., Anantharaman, M.R. Synthesis of high coercivity cobalt nanotubes with acetate precursors and elucidation of the mechanism of growth. Journal of Physical Chemistry C. / T.N. Narayanan. Vol. 112, no. 37, 2008.