



ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ Ni/Co

IX Международный научный конкурс «открывая мир науки»

Оралбеков Мирас

Школа –лицей №1, г.Астана, Казахстан

Введение

С появлением нанотехнологий стартовала новая эра в науке, причем независимо от ее направленности и принадлежности. У металлических наноразмерных структур были обнаружены уникальные свойства, не характерные для микро- и макроразмеров, а современное аппаратное оформление научных исследований позволило значительно расширить сферу их практического применения.

Поисковый запрос в электронной базе данных ScienceDirect (www.sciencedirect.com) показал, что к настоящему времени опубликовано более 50 000 работ, в которых авторы получали и изучали строение и свойства различных наноструктур (НС), при этом в более чем 16000 публикациях упоминается об использовании электрохимического метода осаждения.

Накопившийся за последнее десятилетие значительный массив экспериментальных данных по исследованию наноразмерных структур на основе никеля и кобальта открывает необъятные просторы для последующих научных изысканий в области их получения, модификации и практического применения. Никто не в силах предсказать, какие нанотехнологичные решения классических технологий нас ожидают в дальнейшем.

Актуальность рассматриваемого научного направления обуславливается не только значительным числом научных работ по усовершенствованию стратегий синтеза, но и перспективой применения наноструктур на основе никеля и кобальта в наносенсорике и наноэлектронике, в качестве новых материалов для создания диодов, накопительных дисков.

В данной работе нами изучена возможность применения полимерных трековых мембран (ТМ) в качестве пористой шаблонной матрицы для осаждения наноструктур. Уникальность ТМ в качестве матрицы для осаждения металлов обусловлена в первую очередь малой дисперсией пор по всей площади поверхности, инертностью полимерного материала, возможностью контролировать размер пор и, следовательно, пористость мембраны. Кроме того после удаления (растворения) полимерной матрицы, возможно использование нанотрубок на основе никеля и кобальта в свободном виде, что, в дальнейшем можно использовать для создания диодов с различными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

ЧАСТЬ

В качестве шаблонных матриц использовались трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) марки Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Пленки облучали на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 ускоренными ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом 1,00E+09 ион/см². Травление мембран осуществляли в 2,2 М растворе гидроксида натрия при температуре 85±0,1°С от 30 до 60 сек с последующей обработкой в растворах нейтрализации (3,0 М раствор уксусной кислоты и деионизированной воды). Данные условия химической обработки радиационно-модифицированного полимерного материала позволяют получать изотропные треки правильной цилиндрической формы диаметром 50 до 120 нм.

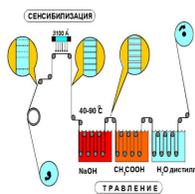


Рис. 1 Сенсибилизация и химическое травление полимерной пленки

№ образца	Шаблонная матрица		ПЭТФ темплат	Условия осаждения
	Плотность пор – 1.0E+09	Диаметр пор, нм		
1	1.0E+09	60	CoSO ₄ ·7H ₂ O (120 г/л), NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,7В, Время осаждения 35 сек
2	1.0E+09	80	NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,7В, Время осаждения 90 сек
3	1.0E+09	115	NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,7 В, Время осаждения 170 сек

Таблица условий осаждения

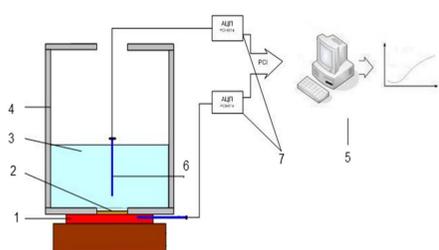


Рис. 2 Принципиальная схема установки электрохимического осаждения нанотрубок

- 1 - катод,
- 2 - шаблонная матрица,
- 3 - раствор электролита,
- 4 - корпус,
- 5 - персональный компьютер,
- 6 - анод,
- 7 - источник тока и аналого-цифровой преобразователь

Динамика изменения диаметров пор в зависимости от времени химического травления представлена на рисунке 3. Максимальное время травления ограничивалось условием, что поры не должны «растравливаться», образуя конгломераты из нескольких пор, это является недопустимым при темплатном синтезе.

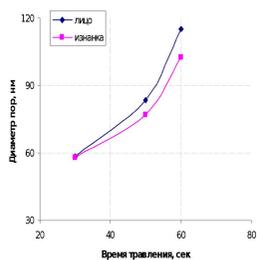


Рис. 3 График зависимости изменения диаметра пор от времени травления по данным РЭМ.

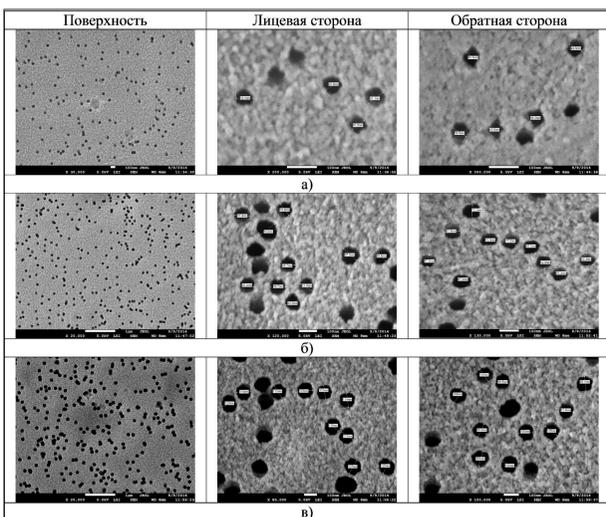


Рис. 4 РЭМ – изображения поверхности ТМ в зависимости от времени травления: а) 30 сек; б) 50 сек; в) 60 сек

Определение зависимости структуры нанотрубок от приложенного напряжения.

Для определения зависимости структурных особенностей от приложенного напряжения нами была выбрана шаблонная матрица 1.0E+09, толщиной 12 мкм с диаметрами пор 115±5 нм. Электрохимическое осаждение в треки шаблонных матриц проводилось при напряжении от 1,0 В до 2,0 В в потенциостатическом режиме.

№ образца	Шаблонная матрица		Раствор электролита	Условия осаждения
	Плотность пор – 1.0E+09	Диаметр пор, нм		
1	1.0E+09	115±5	CoSO ₄ ·7H ₂ O (120 г/л), NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 2,0 В, Время осаждения 150 сек
2	1.0E+09	115±5	NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,7В, Время осаждения 170 сек
3	1.0E+09	115±5	NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,0 В, Время осаждения 210 сек

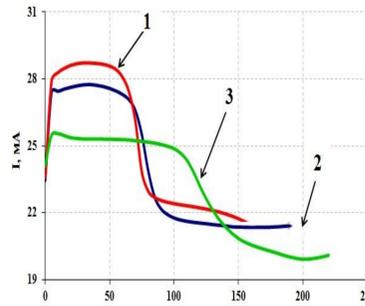


Рис. 5 Хроноамперограммы процесса электрохимического осаждения кобальта и никеля в каналы ТМ: 1 U = 2 В, t = 170 сек, 2 U = 1,7 В, t = 200 сек, 3 U = 1,0 В, t = 220 сек

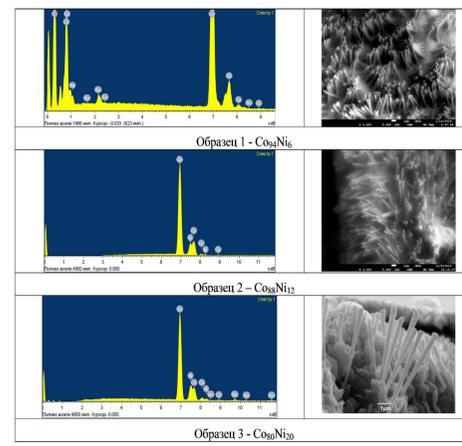


Рис. 6 Микрофотографии и ЭДС спектры синтезированных НТ

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) позволяет быстро и достоверно производить неразрушающий качественный и количественный химический анализ объектов. Достоверность количественного анализа достигалась путем снятия пяти спектров в различных областях одного образца. С учетом атомарного соотношения Co/Ni состав синтезированных массивов наноструктур можно представить в виде: образец 1 - Co₉₄Ni₆, для второго образца – Co₈₈Ni₁₂, для третьего – Co₈₀Ni₂₀.

Определение зависимости изменения скорости осаждения от диаметра пор.

Для определения зависимости изменения скорости осаждения нанотрубок от диаметра пор в шаблонной матрице ЭХО проводилось при напряжении 1,7 В.

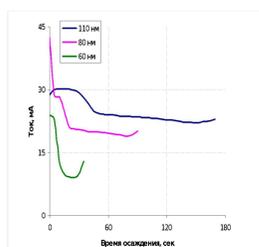


Рис. 7 Хроноамперограмма процесса электрохимического осаждения Ni/Co

№ образца	Шаблонная матрица		Состав электролита	Условия осаждения
	Плотность пор – 1.0E+09	Диаметр пор, нм		
1	1.0E+09 <td>60 <td>CoSO₄·7H₂O (120 г/л), NiSO₄·6H₂O (100,14 г/л), H₃BO₃ (45 г/л), C₆H₈O₆ (1,5 г/л)</td> <td>Напряжение 1,7В, Время осаждения 35 сек</td> </td>	60 <td>CoSO₄·7H₂O (120 г/л), NiSO₄·6H₂O (100,14 г/л), H₃BO₃ (45 г/л), C₆H₈O₆ (1,5 г/л)</td> <td>Напряжение 1,7В, Время осаждения 35 сек</td>	CoSO ₄ ·7H ₂ O (120 г/л), NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,7В, Время осаждения 35 сек
2	1.0E+09 <td>80 <td>NiSO₄·6H₂O (100,14 г/л), H₃BO₃ (45 г/л), C₆H₈O₆ (1,5 г/л)</td> <td>Напряжение 1,7В, Время осаждения 90 сек</td> </td>	80 <td>NiSO₄·6H₂O (100,14 г/л), H₃BO₃ (45 г/л), C₆H₈O₆ (1,5 г/л)</td> <td>Напряжение 1,7В, Время осаждения 90 сек</td>	NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,7В, Время осаждения 90 сек
3	1.0E+09 <td>115</td> <td>NiSO₄·6H₂O (100,14 г/л), H₃BO₃ (45 г/л), C₆H₈O₆ (1,5 г/л)</td> <td>Напряжение 1,7 В, Время осаждения 170 сек</td>	115	NiSO ₄ ·6H ₂ O (100,14 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	Напряжение 1,7 В, Время осаждения 170 сек

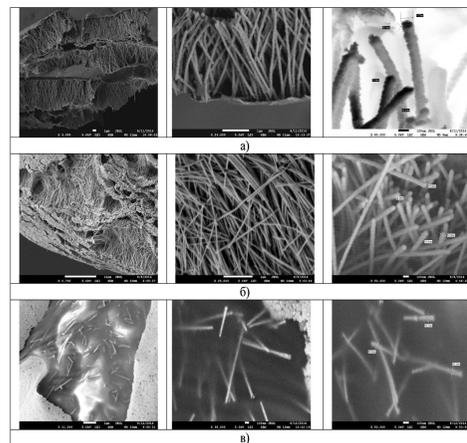


Рис. 8 РЭМ снимки Ni/Co нанотрубок: а) - №1; б) - №2; в) - №3.

Высота трубок составила 10 – 12 мкм, плотность пор на 1 кв. см. – 1.0E+09. Внешний диаметр нанотрубок был измерен при помощи растрового – электронного микроскопа. Внутренний диаметр нанотрубок был оценен методом газопроницаемости по уравнению 1:

$$Q = \frac{4\pi r^3}{3l} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p$$

где Q – объем пройденного газа, R- универсальная газовая постоянная, M-молекулярная масса, l- толщина мембраны, Δp – приложенное давление.

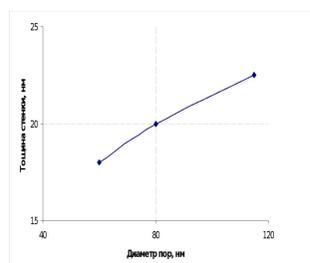


Рис.9 График зависимости изменения толщины стенки трубки от диаметра пор в шаблонной матрице.

Номер образца	Площадь внешнего кольца, м	Площадь внутреннего кольца, м	Площадь трубки, м	Площадь проводящей поверхности на 1 кв.см	Объем пор, м ³	Объем трубок, м ³	Пористость, %
1	2,826E-15	4,5216E-16	2,37384E-15	2,37384E-06	1,2E-09	3,3912E-11	2,82
2	5,024E-15	1,256E-15	3,768E-15	0,000003768	1,2E-09	6,0288E-11	5,024
3	1,0381E-14	3,8465E-15	6,53513E-15	6,53513E-06	1,2E-09	1,2458E-10	10,38

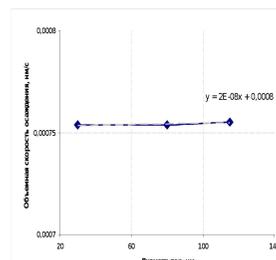


Рис. 10 График зависимости изменения объемной скорости осаждения от диаметра пор в шаблонной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены шаблонные матрицы с цилиндрическими пересекющимися порами с диапазоном диаметров от 60 до 120 нм. В результате осаждения в каналы ПЭТФ ТМ из растворов электролита Ni/Co были синтезированы упорядоченные массивы нанотрубок размером от 60 до 115 нм. Структура и размерность нанотрубок была подтверждена методами электронной растровой и просвечивающей микроскопии. С учетом атомарного соотношения Co/Ni состав синтезированных массивов наноструктур можно представить в виде: образец 1 - Co₉₄Ni₆, для второго образца – Co₈₈Ni₁₂, для третьего – Co₈₀Ni₂₀. С увеличением диаметра пор шаблонной матрицы, увеличивается толщина стенки трубки. Изменение толщины трубки влияет на магнитные свойства полученных наноструктур. С уменьшением толщины стенки, магнитные домены становятся более упорядоченными. Определена константа объемной скорости осаждения, с помощью которой, можно рассчитать необходимое время осаждения для заданной пористости шаблонной матрицы, что позволяет контролировать процесс осаждения.

