

## Fe-нанотрубки: синтез, структурные и магнитные свойства

<sup>1,2</sup>Козловский А.Л. \*, <sup>1,4,5</sup>Здоровец М.В.,  
<sup>3</sup>Канюков Е.Ю., <sup>3</sup>Шумская Е.Е.,  
<sup>2</sup>Кадыржанов К.К., <sup>6</sup>Русаков В.С.

<sup>1</sup>Институт ядерной физики Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан

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

<sup>3</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>4</sup>Уральский федеральный университет им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Российская Федерация

<sup>5</sup>НИЯУ МИФИ, г. Москва, Российская Федерация

<sup>6</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация

\*E-mail: artem88sddt@mail.ru

В работе представлены результаты исследования железных нанотрубок, полученных методом электрохимического осаждения в поры шаблонных матриц на основе полиэтилентерефталата. Изучены морфологические и структурные параметры синтезированных образцов нанотрубок с использованием растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионного анализа. Методами вибрационной магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии проведены исследования магнитных свойств нанотрубок. Определены их микро- и макро-магнитные параметры. Рентгеноструктурный анализ показал, что стенки нанотрубок обладают ОЦК структурой без выделенного направления при параметре кристаллической решетки  $a=2.8627 \text{ \AA}$ . Обнаружено, что из-за образования дефектов в процессе электрохимического осаждения на границе между кристаллитами происходит деформация кристаллической решетки, а также было установлено, что стенки нанотрубки состоят из отдельных кристаллитов, в один слой располагающихся друг над другом. На основании анализа результатов изучения зависимости намагниченности от магнитного поля установлено монотонное уменьшение основных магнитных характеристик массива Fe нанотрубок в интервале температур от 100 К до 300 К.

**Ключевые слова:** трековые мембраны; шаблонный синтез; электрохимическое осаждение; нанотрубки; магнитные свойства.

## Fe nanotubes: synthesis, structural and magnetic properties

<sup>1,2</sup>Kozlovskiy A.L. \*, <sup>1,4,5</sup>Sdorovets M.V.,  
<sup>3</sup>Kaniukov E. Yu., <sup>3</sup>Shumskaya E.E.,  
<sup>2</sup>Kadyrzhyanov K.K.

<sup>1</sup>Institute of nuclear physics, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>L.N.Gumilyov Eurasian university, Astana, Kazakhstan

<sup>3</sup>SSPA «Scientific and Practical Material Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Republic of Belarus

<sup>4</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>5</sup>NRNU MEPhI, Moscow, Russian Federation

\*E-mail: artem88sddt@mail.ru

The article presents results of investigations of hollow Fe nanotubes obtained by electrochemical deposition into the pores of polyethylene terephthalate membranes. Morphological and structural parameters of the synthesized samples of nanotubes were studied by methods of scanning electron microscopy, X-ray and energy dispersive analysis. The investigations of the magnetic properties of nanotubes were provided by Mossbauer and vibration magnetometer methods. Macro- and micromagnetic parameters of nanotubes were determined. X-ray analysis showed that walls of nanotubes have a BCC structure with non-preferred direction and the crystal lattice parameter  $a = 2.8627 \text{ \AA}$ . Due to defects formation in the process of electrochemical deposition, the deformation of crystal lattices occurs at crystallites interfaces. It was also found that walls of nanotubes were formed by separate crystallites settled layer by layer. Based on the analysis of the dependence of the magnetization on magnetic field, it was found that the basic magnetic characteristics of arrays of Fe nanotubes decreased monotonously in the temperature range from 100 to 300 K.

**Keywords:** track membranes; electrochemical deposition; nanotubes; templated synthesis; magnetic properties.

## Fe-нанотүтікшелер: синтез, құрылымдық және магниттік қасиеттері

<sup>1,2</sup>Козловский А.Л. \*, <sup>1,4,5</sup>Здоровец М.В.,  
<sup>3</sup>Канюков Е.Ю., <sup>3</sup>Шумская Е.Е.,  
<sup>2</sup>Кадыржанов К.К., <sup>6</sup>Русаков В.С.

<sup>1</sup>Қазақстан Республикасының Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>3</sup>Беларусь материалтану ҒПО ҰҒА, Минск, Беларусь Республикасы

<sup>4</sup>Тұңғыш Президент Борис Ельциннің атындағы Орал федералды университеті, Екатеринбург, Ресей

<sup>5</sup>ҰЗЯУ «МИФИ», Москва, Ресей

<sup>6</sup>М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу Мемлекеттік Университетінің Мәскеу, Ресей

\*E-mail: artem88sddt@mail.ru

Бұл мақалада полиэтилентерефталат негізінде үлгісі матрица қуыстықтықтарына электрохимиялық тұндыру әдісімен өндірілген темір нанотүтікшелердің зерттеу нәтижелері ұсынылған. Растлық электрондық микроскопия, рентгенқұрылымдық және энергия-дисперсиялық талдау әдістерін пайдаланып нанотүтікшелердің синтезделген үлгілерінің морфологиялық және құрылымдық параметрлері зерттелді. Тербелмелі магнитометрии және Мессбауэр спектроскопия әдістерімен нанотүтікшелердің магниттік қасиеттері зерттелді. Олардың микро және макро-магниттік параметрлері анықталды. Рентгенқұрылымдық талдау арқылы нанотрубканың қабырғасы АОК құрылымдығымен белгілеген бағытының көрсетілген параметрін кристалдық шілтерін  $a=2.8627 \text{ \AA}$  ие болған. Кемістігімен құралған электрохимиялық тұндыру жүрісінде кристаллит шегінде түрдің өзгеруі кристалдық шілтерін көрсетілген, және нанотрубканың қабырғасыны бөлек кристаллитер бір қабаттардан бірінің жоғарын бірі тұрады. Негізінде талдау жинағы магниттенгендік зерттеу тәуелділігінің магнитін өрісін бірқалыпты азайту негізгі магниттік сипаттамасын Fe ауқымды нанотрубканың аралық температура 100К басынан 300К аяғына дейін.

**Түйін сөздер:** тректік мембрана; үлгіні синтез; электрохимиялық тұндыру; нанотүтіктер; магниттік қасиеттері.



## Fe-нанотрубки: синтез, структурные и магнитные свойства

<sup>1,2</sup>Козловский А.Л.\*, <sup>1,4,5</sup>Здоровец М.В., <sup>3</sup>Канюков Е.Ю., <sup>3</sup>Шумская Е.Е.,  
<sup>2</sup>Кадыржанов К.К., <sup>6</sup>Русakov В.С.

<sup>1</sup>Институт ядерной физики Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан

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

<sup>3</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>4</sup>Уральский федеральный университет им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Российская Федерация

<sup>5</sup>НИЯУ МИФИ, г. Москва, Российская Федерация

<sup>6</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация

\*Email: artem88sddt@mail.ru

### 1. Введение

В последние годы современные области науки и техники требуют новых материалов и наноразмерных устройств. Особый интерес представляют магнитные наноструктуры: наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки. На сегодняшний день разработано огромное множество способов получения магнитных наноструктур: ионно-трековая технология [1-3], литография [4,5], анодирование [6] и ряд других менее распространенных методик [7-9]. От способа получения наноструктур напрямую зависят их морфология, структура и состав, а также магнитные свойства. Возможность контроля физическими свойствами наноструктур путем варьирования формой, размерами и химическим составом [10,11] открывает широкие перспективы для их использования при биокатализе [12], биодетектировании [13], биосепарации [12], доставке лекарств [14], а также применения в качестве контрастных жидкостей [15,16].

Наиболее простым и перспективным способом получения магнитных наноструктур является метод шаблонного синтеза. Осаждение металлов в поры шаблонов происходит путем пропускания постоянного тока через раствор электролита, что позволяет получать наноструктуры с различной кристаллической структурой и морфологией. Большинство исследований процессов шаблонного синтеза металлических наноструктур были проведены для твердых подложек из оксидированного алюминия и кремния [17,18], что ограничило круг получаемых структур до нанопроволок. Необходимо отметить, что нанопроволоки так же были синтезированы, однако представляли собой хрупкие тонкостен-

ные структуры [19,20].

В данной работе представлена методика получения полых Fe нанотрубок методом шаблонного синтеза. В качестве шаблонов используются трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 мкм с диаметром пор 110 нм. Основной задачей работы является характеристика их морфологических и структурных свойств, а также исследование магнитных характеристик.

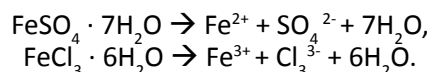
### 2. Эксперимент

При создании шаблонных матриц для синтеза нанотрубок использовались пленки ПЭТФ толщиной 12 мкм, которые облучались на ускорителе ДЦ-60 быстрыми тяжелыми ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом  $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Трансформация образовавшихся в результате облучения латентных треков в поры производилась посредством химического травления в растворе 2.2 М NaOH при температуре  $85 \pm 1^\circ\text{C}$ . Время травления составляло 70 с. Полученные трековые мембраны обрабатывались в растворах нейтрализации (1.0% водный раствор уксусной кислоты) и промывались в деионизированной воде. При таких условиях травления получались трековые мембраны с цилиндрическими порами диаметром  $\sim 110 \text{ нм}$  (разница между диаметрами пор на лицевой и изнаночной поверхностях пленки составляла не более 5–7 нм).

Для создания проводящего слоя на поверхность матрицы методом магнетронного напыления в вакууме наносился слой золота толщиной 10 нм, который служил рабочим электродом (катодом) при осаждении. При таких

условиях напыления металл закрывал поры лишь частично, образуя металлическое кольцо на донной части поры, что задавало морфологию роста металла в порах и позволяло получать наноструктуры в форме нанотрубок.

Осаждение проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов 1,5В в течение 195 с при следующем составе электролита (г/л):  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (234,5),  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,16),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (45),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (1). В процессе электрохимического осаждения растворенные соли железа распались по следующим реакциям:



В процессе электрохимического осаждения ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  устремляются к катоду по трекам шаблонной матрицы, формируя при этом нанотрубки. Контроль над процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром Agilent 34410A.

Исследование структурных особенностей и элементного состава нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой энергодисперсионного анализа (ЭДА) Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15кВ. Рентгенодифрактометрические исследования проводились 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  $10\text{--}90^\circ 2\theta$  с шагом  $0,02^\circ$ . Съемка велась с накоплением при времени экспозиции в каждой точке не менее 3 с.

Изучение макромагнитных свойств проводилось с использованием вибрационной магнитометрии на универсальной измерительной системе «Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic LTD)». Измерения выполнялись индукционным методом путем измерения наведенной электродвижущей силы индукции в сигнальных катушках колеблющимся с определенной частотой намагниченным образцом в интервале магнитных полей  $B \pm 3$  Тл при температурах в интервале  $T=100\text{--}300$  К.

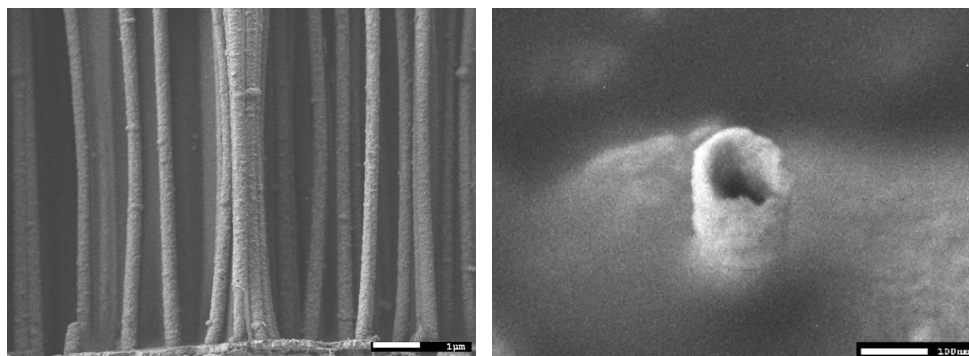
Мессбауэровские исследования проходили с использованием спектрометра MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя  $\alpha\text{-Fe}$ . Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовались методы восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра и модельной расшифровки спектра с учетом априорной информации об объекте исследования, реализованные в программе SpectrRelax.

### 3. Результаты и обсуждение

Заполнение пор в ПЭТФ шаблонах железом производилось методом электрохимического осаждения, которое дает возможность эффективного управления физическими и химическими свойствами синтезируемых наноструктур за счет высокой степени контроля процесса. Полученные в результате осаждения нанотрубки после удаления (вытравливания) полимерной матрицы приведены на рисунке 1.

Анализ РЭМ-снимков (рисунок 1а) показал, что длина нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм, а диаметры соответствуют диаметрам пор шаблонных матриц (110 нм). Изображение сколотой у основания единичной нанотрубки (рисунок 1б) наглядно демонстрирует, что полученные наноструктуры имеют форму полых трубок. Однако из-за недостаточного разрешения РЭМ и малого размера Fe нанотрубок анализ их внутренних диаметров  $d$  не представляется возможным.

Изучение диаметров пор и внутренних диаметров нанотрубок, находящихся в ПЭТФ шаблонах, проводилось манометрическим методом определения газопроницаемости, основанном на измерении изменения давления газа в замкнутой камере при давлении в интервале от 0,008 до 0,020 МПа с шагом 0,004 МПа. Величины внутренних диаметров вычислялись по формуле [21]:



**Рисунок 1** – РЭМ-изображения Fe-нанотрубок после удаления ПЭТФ. Массив нанотрубок (а); единичная нанотрубка сколотая у основания (б)

$$Q = \frac{nd^3}{6l} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр поры шаблона или внутренний диаметр нанотрубки,  $Q$  – плотность молярного потока воздуха,  $l$  – толщина шаблона (длина нанотрубки),  $\Delta p$  – разность давлений,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $M$  – молярная масса воздуха,  $n$  – поверхностная плотность пор (флюенс облучения ПЭТФ пленок при получении шаблона),  $T$  – температура.

Полученное в результате расчетов методом газопропускаемости среднее значение диаметра пор ПЭТФ шаблона составило  $110 \pm 3$  нм, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными в результате РЭМ исследований шаблонных матриц. Среднее значение внутреннего диаметра нанотрубок, определенное тем же методом, составило  $69 \pm 1$  нм для всех исследуемых образцов. Знание  $d$  позволило оценить соответствующие толщины стенок нанотрубок –  $21 \pm 1$  нм. Толщина стенок определялась как половина разницы между величинами внешних и внутренних диаметров. Химический состав нанотрубок исследовался с привлечением ЭДА (рисунок 2а).

Анализ ЭДА-спектров позволил установить, что полученные Fe нанотрубки на 100 % состоят из атомов железа без каких-либо оксидных примесей. Определение фазового состава нанотрубок проводилось методом рентгенодифрактометрического анализа. При этом на дифрактограмме исследуемого образца наблюдаются малоинтенсивные пики, характерные для дифракции на наноразмерных объектах (рисунок 2б). Анализ дифрактограмм позволил установить, что исследуемые образцы однофазны, обладают объемноцентрированной кубической структурой  $\alpha$ -Fe (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ) с индексами Миллера (110) и (211). Гало при  $2\theta = 15..35^\circ$  и средний максимум  $2\theta = 54^\circ$  соответствуют материалу шаблонной матрицы (ПЭТФ). В таблице 1 представлены величины параметра кристаллической решетки  $a$  и средние размеры кристаллитов  $\tau$ , рассчитанные по уравнению Шерера (2).

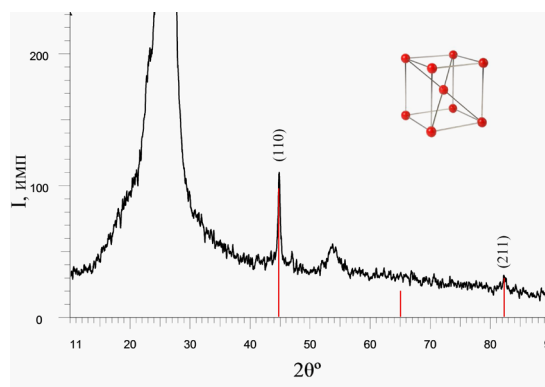
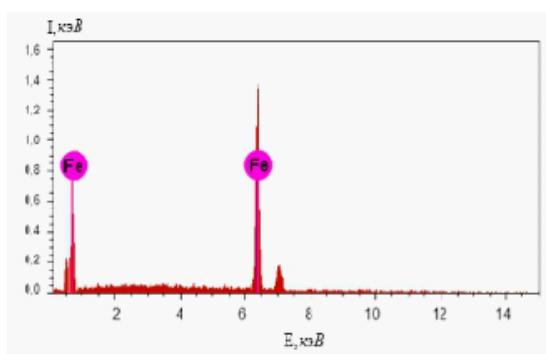
$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где  $k = 0,9$  – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шерера),  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – полуширина рефлекса на полувысоте (FWHM) и  $\theta$  – угол дифракции (угол Брегга).

Анализ данных, приведенных в таблице 1, показывает, что параметр кристаллической решетки отличается от эталонного значения, что свидетельствует о деформации кристаллической решетки нанотрубок из-за дефектов, образующихся в процессе электроосаждения. Кроме того, анализ табличных данных указывает, что средние размеры кристаллитов сопоставимы с толщиной стенки нанотрубки, это свидетельствует о том, что стенка нанотрубки формируется из кристаллитов, с преобладающим текстурным направлением [110]. Соответственно, дефекты решетки будут скапливаться на границе между кристаллитами. Значения среднего размера кристаллитов и толщины стенки нанотрубки близки к величине магнитных доменов, таким образом можно сделать предположение о том, что синтезированные нанотрубки обладают магнитной текстурой.

Измерения зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля  $M(H)$  для параллельной и перпендикулярной ориентации поля по отношению к оси нанотрубок проводились при температурах до 100 до 300 К. На рисунках 3а-3д приведены полученные петли гистерезиса для образцов нанотрубок. На вставках к рисункам представлены увеличенные фрагменты петель гистерезиса в полях до  $\pm 0,5$  Тл, на основании которых были определены основные магнитные характеристики нанотрубок ( $H_c$  – коэрцитивность,  $M_r$  – остаточная намагниченность,  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $M_r / M_s$  – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса), которые приведены в таблице 2.

Значения основных магнитных характеристик нанотрубок монотонно увеличивается с понижением температуры, что связано с уменьшением теплового влияния на поведение магнитных доменов. Величины коэрцитивности и намагниченности для нанотрубок при параллельной и перпендику-



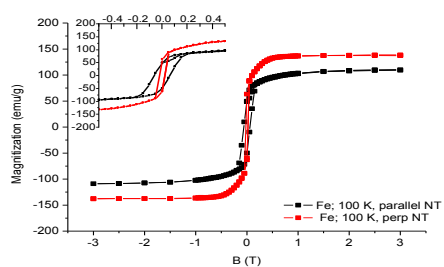
**Рисунок 2** – Структурные особенности Fe-нанотрубок. Энергодисперсионный спектр (а); Рентгеновская дифрактограмма (б)

Таблица 1 – Рентгенодифрактометрические данные Fe-нанотрубок

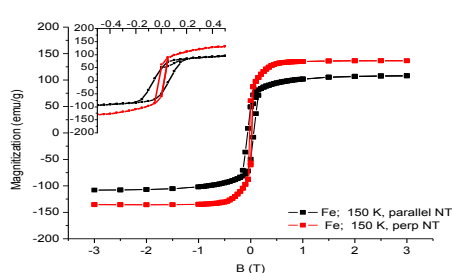
Angle 2 $\theta$	d value, Å	Intensity, Counts	(hkl)	a, Å	FWHM, degrees	$\tau$ , нм
44.820	2.02056	108	110	2.8627	0.370	21,86
82.280	1.17084	31.0	211		0.566	

Таблица 2 – Параметры петель гистерезиса для Fe- нанотрубок при двух различных геометриях прикладываемого магнитного поля при различных температурах

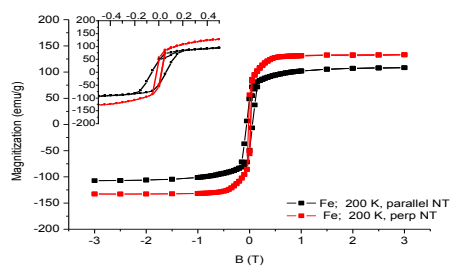
Температура К	Параллельно НТ				Перпендикулярно НТ			
	H, oe	Mr, emu/g	Ms, emu/g	Mr/ Ms	H, oe	Mr, emu/g	Ms, emu/g	Mr/ Ms
100	610	49,5	109,0	0,454	210	63,0	137	0,46
150	590	49,6	108,0	0,454	205	61,0	136	0,448
200	575	49,0	108,0	0,454	210	56,5	133	0,424
250	565	48,8	107,0	0,454	191	53,0	130	0,407
300	575	47,0	103,5	0,454	180	52,0	125	0,416



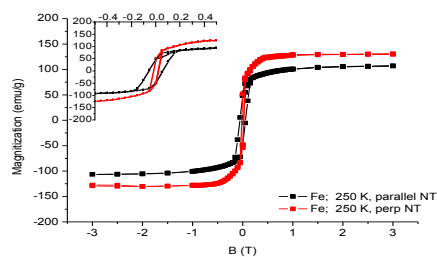
а



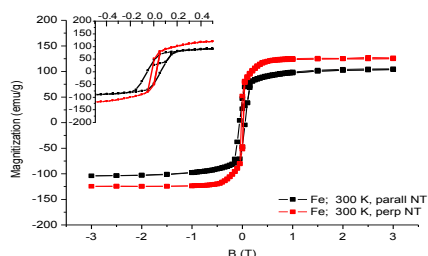
б



в



г



д

Рисунок 3 – Графики зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля  $M(H)$  нанотрубок в ПЭТФ шаблоне для параллельного (черная сплошная линия) и перпендикулярного (красная пунктирная линия) направления поля по отношению к ориентации нанотрубок при температурах: 100 К (а); 150 К (б); 200 К (в); 250 К (г); 300 К (д)

лярной ориентации поля относительно оси наноструктур значительно отличаются. Проявляющаяся анизотропия магнитных свойств также подтверждается мессбауэровскими исследованиями, представленными ниже (рисунок 4).

Необходимо отметить, что при сравнении магнитных характеристик при различных ориентациях магнитного поля наблюдается необычная картина: значения  $H_{c||}$  значительно выше  $H_{c\perp}$ , при том, что  $M_{s||}$  ниже  $M_{s\perp}$ . Такая неоднозначность в поведении магнитных характеристик может быть связана либо с наличием различных фаз в образце, либо большим разбросом в размерах кристаллитов, из которых состоит стенка нанотрубки. Учитывая, что при анализе атомарного и фазового состава методами энергодисперсионной спектроскопии и рентгенодифрактометрического анализа неоднородностей по составу обнаружено не было, можно предположить, что неоднозначность в поведении основных магнитных характеристик при приложении магнитного поля в различных направлениях относительно оси нанотрубки будет связано с наличием кристаллитов различного размера. Однако, для уточнения этой информации необходимо проведение дополнительных исследований.

Мессбауэровский спектр исследованных образцов железосодержащих нанотрубок был снят при комнатной температуре. В общем случае спектр представляет собой зеемановский секстет и два квадрупольных дублета. Полученный мессбауэровский спектр был обработан методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля и методом модельной расшифровки.

Мессбауэровский спектр (рисунок 4а) для Fe нанотрубок и восстановленное распределение сверхтонкого магнитного поля (рисунок 4б) приведены на рисунке 4. Видно, что максимум восстановленного распределения сверхтонкого магнитного поля достигается при  $H_n \approx 330$  кЭ. Средние значения сдвига  $\delta$  мессбауэровской линии и квадрупольного смещения  $\epsilon$  для зеемановского секстета близки к нулю. Следовательно, зеемановский секстет

соответствует  $\alpha$ -Fe. Значения сдвигов квадрупольных дублетов, лежащие в диапазонах 1.27–1.35 мм/с и 0.20–0.42 мм/с, позволяют идентифицировать их как парциальные спектры катионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , находящихся в парамагнитном состоянии.

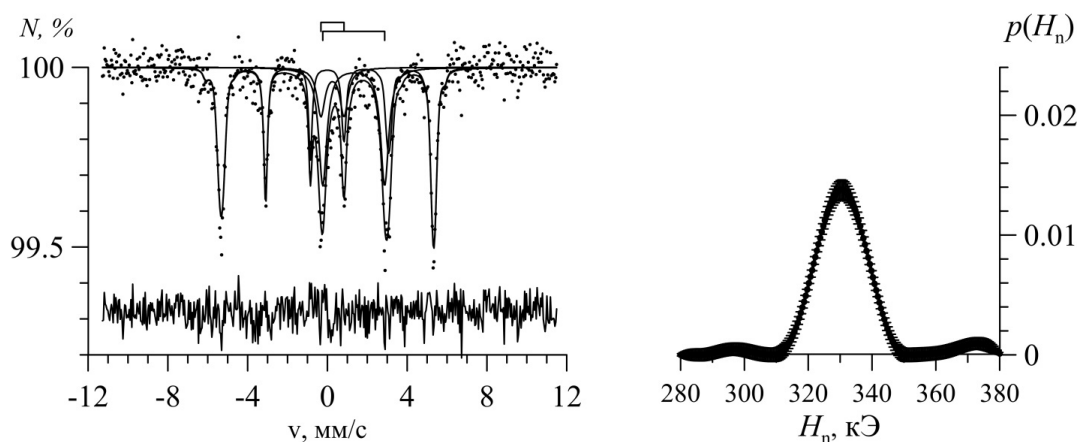
Согласно полученным данным было определено влияние вкладов парциальных спектров катионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , свидетельствующее о наличии в образцах катионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , которые могут принадлежать солям железа, образующимся в процессе осаждения.

В соответствии с результатами восстановления сверхтонкого магнитного поля полученный спектр расшифровывался в модели суперпозиции зеемановского секстета, соответствующего основной фазе  $\alpha$ -Fe, и двух квадрупольных дублетов, соответствующим примесным фазам, содержащим катионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , находящимся в парамагнитном состоянии. В результате модельной расшифровки мессбауэровских спектров железных нанотрубок были получены значения квадрупольного смещения  $\epsilon$ :  $-0,002 \pm 0,004$  мм/с, а также сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ :  $0,002 \pm 0,004$  мм/с. Как видно, средние значения квадрупольного смещения  $\epsilon$  и изомерного сдвига  $\delta$  примерно равны 0, при этом среднее значение сверхтонкого магнитного поля  $H_n = 330 \pm 0.6$  кЭ. Приведенные значения сверхтонких параметров соответствуют значениям для ядер  $^{57}Fe$  в эталонных массивных образцах  $\alpha$ -Fe.

В мессбауэровском спектре отношение интенсивностей резонансных линий секстета зависит от угла  $\vartheta$  между направлением пролета гамма кванта и магнитным полем в образце и может быть описано уравнением (3).

$$\frac{I_{2,5}}{I_{1,6}} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{3(1 + \cos^2 \vartheta)}, \quad (3)$$

Анализ расчетов показал, что для железных нанотрубок характерно отсутствие магнитной текстуры, при этом наблю-



**Рисунок 4** – Результаты обработки мессбауэровского спектра ядер  $^{57}Fe$  (а) и восстановленное при этом распределение сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (б)

дается случайное распределение направлений магнитных моментов атомов Fe.

#### 4. Заключение

С использованием ПЭТФ шаблонов толщиной 12 мкм с цилиндрическими пораами диаметром 110 нм электрохимическим методом синтезированы Fe нанотрубки. Детальное изучение полученных наноструктур методами РЭМ и газопроницаемости позволило установить, что нанотрубки имеют длину  $11,8 \pm 0,2$  мкм при величине внешних диаметров, соответствующих диаметрам пор, и толщине стенок 21 нм. Анализ структурных особенностей состава методами энергодисперсионной спектроскопии и рентгенодифрактометрии позволил установить, что нанотрубки на 100 % состоят из атомов железа без каких-либо оксидных примесей. Стенки нанотрубки имеют ОЦК

структуру без выделенного направления при параметре кристаллической решетки  $a=2.8627 \text{ \AA}$ . Показано, что из-за образования дефектов в процессе электрохимического осаждения на границе между кристаллитами синтеза происходит деформация кристаллической решетки, а также установлено, что стенки нанотрубки состоят из отдельных кристаллитов, в один слой располагающихся друг над другом.

На основании анализа результатов изучения зависимости намагниченности от магнитного поля установлено монотонное уменьшение основных магнитных характеристик массива Fe нанотрубок в интервале температур от 100 К до 300 К. Сравнение результатов измерения  $M(H)$  и мессбауэровской спектроскопии позволило показать, что полученные нанотрубки не имеют магнитной текстуры из-за случайного распределения направлений магнитных моментов атомов Fe.

#### Список литературы

- 1 Dauginet-De Pra D., Ferain E., Legras R., Demoustier-Champagne S. Fabrication of a new generation of track etched templates and their use for the synthesis of metallic and organic nanostructures // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2002. – Vol.196, Is.1-2. – P.81-88.
- 2 Guo P., Martin C.R., Zhao Y., Ge J., Zare R.N. General method for producing organic nanoparticles using nanoporous membranes // Nano Letters. – 2010. – Vol.10(6). – P.2202–2206.
- 3 Shen C., Wang X., Zhang W., Kang F. Direct prototyping of patterned nanoporous carbon: a route from materials to on-chip devices // Scientific Reports. – 2013. – Vol.3. – No.2294.
- 4 Natelson D. Nanofabrication. Best of both worlds // Nature Materials. – 2006. – Vol.5. – P.853-854.
- 5 Chou S.Y., Krauss P.R., Renstrom P.J. Imprint lithography with 25-nanometer resolution // Science. – 1996. – Vol.272. – P.85-87.
- 6 Boarino L., Borini S., Amato G. Electrical Properties of Mesoporous Silicon: From a Surface Effect to Coulomb Blockade and More // Journal of The Electrochemical Society – 2009. – Vol.156 – P.K223-K226.
- 7 Ozel T., Bourret G.R., Mirkin C. A Coaxial lithography // Nature Nanotechnology. – 2015. – Vol. 10. – P.319-324.
- 8 Garcia R., Knoll A.W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography // Nature Nanotechnology. – 2014. – Vol.9. – P.577-587.
- 9 Bailey T.C., Johnson S.C., Sreenivasan S.V., Ekerdt J.G., Willson C.G., Resnick D.J. Step and flash imprint lithography: an efficient nanoscale printing technology // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2002. – Vol.15. – P.481-486.
- 10 Vivas L.G., Ivanov Y.P., Trabada D.G., Proenca M.P., Chubykalo-Fesenko O., Vázquez M. Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates // Nanotechnology. – 2013. – Vol.24. – No.105703.
- 11 Rawtani D., Sajan T., Agrawal Y.K. Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: a review // Reviews on Advanced Materials Science. – 2015. – Vol.40. – P.177-187.
- 12 Mitchell D.T., Lee S.B., Martin C.R. Smart nanotubes for bioseparations and biocatalysis // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol.124. – P.11864-11865.
- 13 Liao S.-H., Chen K.-L., Wang C.-M., Chieh J.-J., Horng H.-E., Wang L.-M., Wu C., Yang H.-C. Using bio-functionalized magnetic nanoparticles and dynamic nuclear magnetic resonance to characterize the time-dependent spin-spin relaxation time for sensitive bio-detection // Sensors. – 2014. – Vol.14. – P.21409–21417.
- 14 Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery // Theranostics. – 2013. – Vol.3. – P. 986–1003.
- 15 He H.-Y. Facile synthesis of ultrafine CuS nanocrystalline/TiO<sub>2</sub>: Fe nanotubes hybrids and their photocatalytic and Fenton-like photocatalytic activities in the dye degradation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Vol.227. – P.31-38.
- 16 Liu Y., Jiang H., Zhu Y., Yang X., Li C. Transition metals (Fe, Co, and Ni) encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as bi-functional catalysts for oxygen electrode reactions // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol.4. – P.1694-1701.
- 17 Boarino L., Borini S., Amato G. Electrical Properties of Mesoporous Silicon: From a Surface Effect to Coulomb Blockade and More // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – Vol.156. – P.K223-K226.
- 18 Qin J., Nogués J., Mikhaylova M., Roig A., Muñoz J.S., Muhammed M. Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250-300 nm wide nanowires electrodeposited in amorphous anodized alumina templates // Chemistry of Materials. – 2005. – Vol.17. – P.1829-1834.

- 19 Hua Z., Yang S., Huang H., Lv L., Lu M., Gu B., Du Y. Metal nanotubes prepared by a sol-gel method followed by a hydrogen reduction procedure // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol.17. – P.5106-5110.
- 20 Zhou D., Wang T., Zhu M.G., Guo Z.H., Li W., Li F.S. Magnetic interaction in FeCo alloy nanotube array // *Journal of Magnetism*. – 2011. – Vol.16. – P.413-416.
- 21 Shao P., Ji G., Chen P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol.255. – P.1-11.

#### References

- 1 Dauginet-De Pra D, Ferain E, Legras R, Demoustier-Champagne S (2002) *Nucl Instrum Meth B* 196:81-88. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01252-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01252-1)
- 2 Guo P, Martin CR, Zhao Y, Ge J, Zare RN (2010) *Nano Lett* 10:2202-2206. <http://dx.doi.org/10.1021/nl101057d>
- 3 Shen C, Wang X, Zhang W, Kang F (2013) *Scientific Reports* 3:2294. <http://dx.doi.org/10.1038/srep02294>
- 4 Natelson D (2006) *Nat Mater* 5:853-854. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1769>
- 5 Chou SY, Krauss PR, Renstrom PJ (1996) *Science* 272:85-87. <http://dx.doi.org/10.1126/science.272.5258.85>
- 6 Boarino L, Borini S, Amato G (2009) *J Electrochem Soc* 156:K223-K226. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3232202>
- 7 Ozel T, Bourret GR, Mirkin CA (2015) *Nat Nanotechnol* 10:319-324. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.33>
- 8 Garcia R, Knoll AW, Riedo E (2014) *Nat Nanotechnol* 9:577-587. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.157>
- 9 Bailey TC, Johnson SC, Sreenivasan SV, Ekerdt JG, Willson CG, Resnick DJ (2002) *J Photopolym Sci Tec* 15:481-486. <http://dx.doi.org/10.2494/photopolymer.15.481>
- 10 Vivas LG, Ivanov YP, Trabada DG, Proenca MP, Chubykalo-Fesenko O, Vázquez M (2013) *Nanotechnology* 24:105703. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/10/105703>
- 11 Rawtani D, Sajjan T, Agrawal YK (2015) *Rev Adv Mater Sci* 40:177-187.
- 12 Mitchell DT, Lee SB, Martin CR (2002) *J Am Chem Soc* 124:11864-11865. <http://dx.doi.org/10.1021/ja027247b>
- 13 Liao SH, Chen KL, Wang CM, Chieh JJ, Horng HE, Wang LM, Wu C, Yang HC (2014) *Sensors* 14:21409-21417. <http://dx.doi.org/10.3390/s141121409>
- 14 Yen SK, Padmanabhan P, Selvan ST (2013) *Theranostics* 3:986-1003. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.4827>
- 15 He HY (2016) *Micropor Mesopor Mat* 227:31-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.038>
- 16 Liu Y, Jiang H, Zhu Y, Yang X, Li C (2016) *J Mater Chem A* 4:1694-1701. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA10551J>
- 17 Boarino L, Borini S, Amato G (2009) *J Electrochem Soc* 156:K223-K226. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3232202>
- 18 Qin J, Nogués J, Mikhaylova M, Roig A, Muñoz JS, Muhammed M (2005) *Chem Mater* 17:1829-1834. <http://dx.doi.org/10.1021/cm047870q>
- 19 Hua Z, Yang S, Huang H, Lv L, Lu M, Gu B, Du Y (2006) *Nanotechnology* 17:5106-5110. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/20/011>
- 20 Zhou D, Wang T, Zhu MG, Guo ZH, Li W, Li FS (2011) *Journal of Magnetism* 16:413-416. <http://dx.doi.org/10.4283/JMAG.2011.16.4.413>
- 21 Shao P, Ji G, Chen P (2005) *J Membrane Sci* Vol.255:1-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.018>