

УДК 539.216.2:620.198

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК CoZnO НАНОТРУБОК

**Алина Алуа**

[alina\\_alua@mail.ru](mailto:alina_alua@mail.ru)

Магистрант 2 курса ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Кадыржанов К.К.

### **Введение**

Металлические наноструктуры на основе d - металлов привлекают внимание многих ученых на протяжении долгих лет. Это связано, в первую очередь с их уникальными физическими свойствами, отличающимися от соответствующих объемных форм, вследствие размерного эффекта. [1] Второй фактор, объясняющий актуальность исследования данных структур является широкий потенциал их применения в наноэлектронике [2], в качестве электронных блоков, датчиков [3] и устройств с ультра-высокой плотностью памяти т. д. [4]. Стоит отметить, что наноструктуры на основе металлов и их сплавов так же нашли свое применение в органическом катализе. Поэтому важно исследовать их свойства и изучить, как различные факторы влияют на физико – химические характеристики синтезируемых структур.

CoZnO нанотрубки имеют широкие возможности применения в микро- и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине и др., что делает актуальным задачу исследовать данную систему с различными атомными соотношениями.

Метод электрохимического осаждения, применимый в данной работе для синтеза системы CoZnO, дает возможность осуществлять контроль над морфологией и физическими

свойствами синтезируемых структур благодаря использованию темплата с заданной геометрией [5,6]. Кроме того, полимер полиэтилентерефталат, используемый в качестве шаблона в процессе электрохимического осаждения, имеет ряд преимуществ, как термальная стабильность, химическая стойкость к кислотам, легкое изготовление и т. д.

### Экспериментальная часть

Синтез наноструктур в поры темплатных матриц проводился методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме при разности потенциалов от 1.5 до 2.0 В с шагом 0.25 В при температуре электролита 25°C. Состав раствора электролита:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (167 g/l),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (58 g/l),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (45 g/l), аскорбиновая кислота (1.5 g/l). Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410A».

Для изучения топографии поверхности применяют методы сканирующей электронной микроскопии (РЭМ), дополнительно оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Это позволяет не только определять качественный и количественный состав образца, но и проводить микротопографию элементного состава по поверхности.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE ECO с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 25 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов  $40 - 90^\circ 2\theta$ , шаг  $0,02^\circ 2\theta$ .

### Результаты и обсуждение

На рисунке 1а представлены графики хроноамперограмм синтезированных CoZnO нанотрубок. Для определения влияния изменения условий осаждения была оценена скорость осаждения наноструктур с помощью гравиметрического метода с применением аналитических весов для взвешивания образцов до и после осаждения. Пересчет скорости на токовые единицы осуществлялся с применением формулы 1

$$i = \frac{\Delta m \cdot n \cdot 26.3 \cdot 10^3}{t \cdot S \cdot A} \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образца,  $n$  – валентность осаждаемого металла,  $t$  – время осаждения,  $S$  – площадь осаждаемой поверхности,  $A$  – атомный вес. Влияние разности потенциалов и температуры электролита оценивали по величине коэффициента эффективности (2).

$$K = \frac{i_0}{i_u} \quad (2)$$

где  $i_0$  и  $i_u$  величины обменных токов при разных условиях эксперимента. На рисунке 1б представлен график зависимости изменения коэффициента эффективности при различных условиях осаждения.

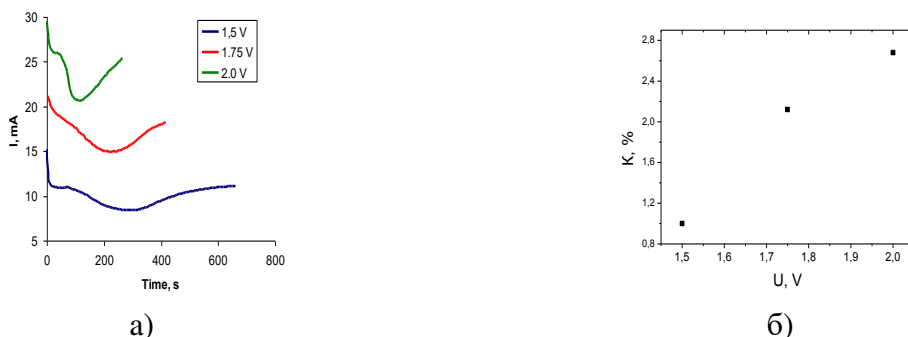


Рисунок 1 – а) Хроноамперограммы процесса осаждения CoZnO нанотрубок; б) График зависимости изменения коэффициента эффективности осаждения

Как видно из представленных данных на рисунке 1, увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к увеличению скорости формирования

наноструктур и увеличению коэффициента эффективности осаждения. Увеличение коэффициента эффективности приводит к формированию более упорядоченных структур, а также изменению элементного и фазового состава. В работе Yuanyuan Zhu и др. [11] было установлено, что изменение разности потенциалов при осаждении приводит к изменению морфологии и структурных свойств CoZn нанопроволок. При этом показано, что увеличение разности потенциалов осаждения приводит к более быстрому осаждению кобальта, в то время как цинк осаждается при более низких разностях потенциалов.

На рисунке 2 представлены РЭМ изображения CoZnO нанотрубок, полученных при разных условиях синтеза. Анализ электронных снимков синтезированных образцов, показал, что синтезированные наноструктуры представляют собой полые нанотрубки, высота которых совпадает с толщиной шаблонной матрицы – 12 мкм, диаметр нанотрубок соответствуют диаметрам пор  $380 \pm 10$  нм.

Как видно из представленных данных РЭМ изображений при разности потенциалов 1.5 В в структуре нанотрубок наблюдаются пористые включения, которые могут быть обусловлены низкой степенью кристалличности наноструктур и аморфными включениями в кристаллической решетке. Аморфные включения могут быть вызваны большим содержанием кислорода в структуре. Для определения данного предположения были применены методы энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. В таблице 1 представлены данные элементного состава полученных образцов нанотрубок при различных условиях осаждения. Достоверность результатов подтверждалось снятием спектров с пяти точек по поверхности исследуемого образца, а также снятием карт распределения элементов в структуре при помощи метода картирования (mapping).

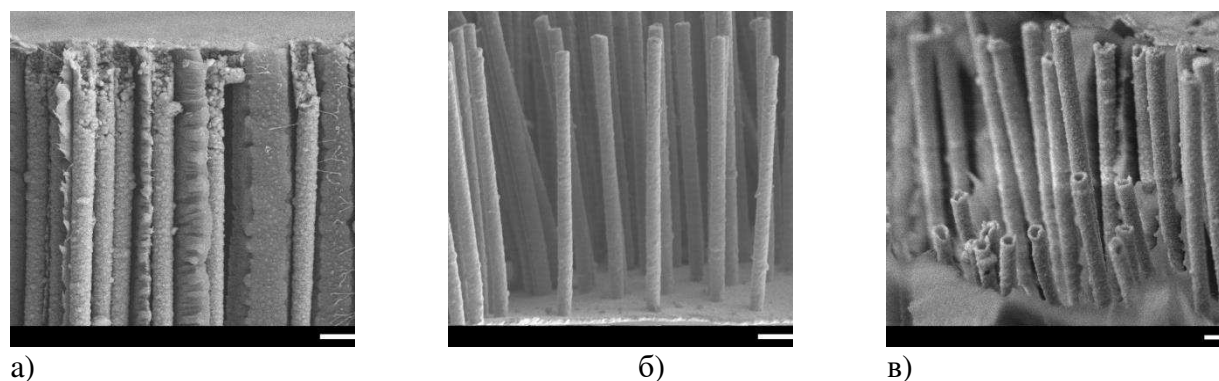


Рисунок 2 – РЭМ изображения CoZnO нанотрубок, полученных при разных условиях синтеза: а) 1.5 В; б) 1.75 В; в) 2.0 В

Таблица 1  
Данные элементного анализа синтезированных образцов

Образец	Co	Zn	O
CoZn – 1.5 В	6.64	61.08	32.18
CoZn – 1.75 В	18.96	59.73	21.31
CoZn – 2.0 В	26.03	58.87	15.10

Как видно из представленных данных EDS полученные образцы состоят из трех компонент кобальта, цинка и кислорода в разном стехиометрическом соотношении.

На рисунке 3 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных CoZnO нанотрубок. Вид дифрактограмм исследуемых образцов характерен для дифракции рентгеновских лучей на поликристаллических наноразмерных структурах (уширенные малоинтенсивные пики). Отклонение пиков на рентгеновских дифрактограммах от

симметричной формы свидетельствует о наличии в кристаллической структуре микроискажений и дефектов возникших в процессе синтеза. Анализ дифрактограмм исследуемых нанотрубок позволил установить, что исследуемые образцы обладают поликристаллической структурой. Увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к изменению формы пиков и изменению положения дифракционных максимумов, что может быть обусловлено изменением фазового состава нанотрубок и перестройки кристаллической структуры.

Как видно из представленных данных на диаграммах, образцы синтезированные при разности прикладываемых потенциалов 1.5 и 1.75 В представляют собой трехкомпонентные системы, состоящие из двух оксидных фаз ZnO и CoO<sub>1.92</sub> кубической сингонии и фазы твердого раствора замещения Co<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub> гексагонального типа. При этом увеличение разности потенциалов приводит к увеличению вкладов оксидных фаз и при разности потенциалов 2.0 В в кристаллической структуре отсутствует фаза Co<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub> в результате чего, синтезированные наноструктуры представляют сплав двух оксидных фаз ZnO и CoO<sub>1.92</sub>.

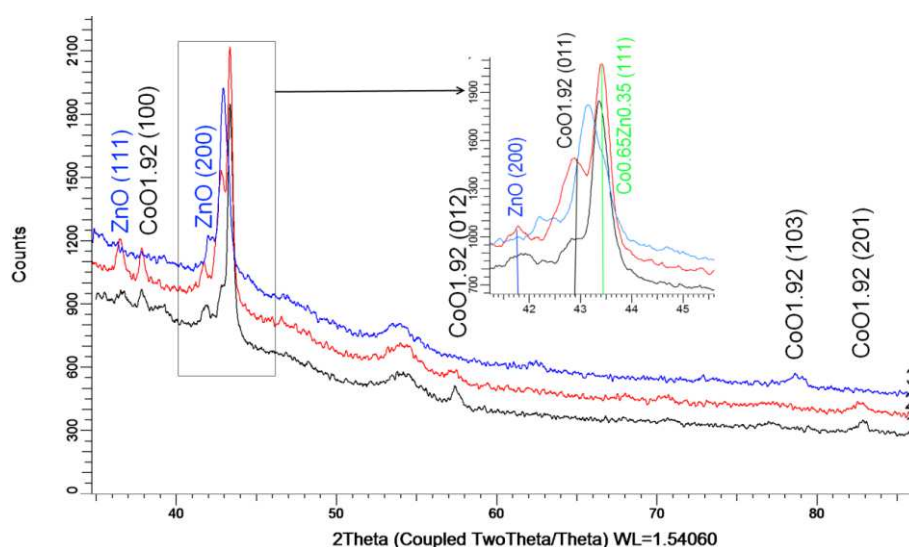


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов CoZnO нанотрубок полученных при различных разностях потенциалов: 1) - 1.5 В; 2) - 1.75 В; 3) - 2.0 В

### Заключение

Получены результаты влияния изменения разности прикладываемых потенциалов на морфологию, структурные и проводящие свойства CoZnO нанотрубок. Установлено, что образцы синтезированные при разности прикладываемых потенциалов 1.5 и 1.75 В представляют собой трехкомпонентные системы, состоящие из двух оксидных фаз ZnO и CoO<sub>1.92</sub> кубической сингонии и фазы твердого раствора замещения Co<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub> гексагонального типа, в образцы синтезированные при разности потенциалов 2.0 В представляют сплав двух оксидных фаз ZnO и CoO<sub>1.92</sub>. При этом увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к снижению кислорода в структуре нанотрубок, а также увеличению степени кристалличности и изменению фазового состава синтезированных наноструктур.

### Список использованных источников

1. Prunier H., Ricolleau C., Nelayah J., Wang G., Alloyeau D. Original Anisotropic Growth Mode of Copper Nanorods by Vapor Phase Deposition // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14. – P. 6350.
2. Yen M.Y., Chiu C.W., Hsia C.H., Chen F.R., Kai J.J., Lee C.Y., Chiu H.T. Synthesis of Cable Like Copper Nanowires// Adv. Mater. – 2003. – V. 15. – P. 235.

3. Yin Y., Rioux R.M., Erdonmez C.K., Hughes S., Somorjai G.A., Alivisatos A.P. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect // *Science*. – 2004. – V. 304. – P. 711.
4. Caruso F., Caruso R.A., Möhwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating // *Science*. – 1998. – V. 282. – P. 1111.
5. Martin C.R. Nanomaterials--a membrane-based synthetic approach // *Science*. – 1994. – V. 266. –P. 1961.
6. Klein J.D., Heric R.D., Palmer D., Sailor M.J., Brumlik C.J., Martin C.R., Electrochemical fabrication of cadmium chalcogenide microdiode arrays // *Chem. Mater.* – 1993. – V.5. – P.902.