

## Исследование влияния геометрии шаблона на кристаллическую структуру Ni – нанотрубок

<sup>1</sup>Калкабай Г., <sup>2</sup>Козловский А.Л.,  
<sup>2</sup>Ибрагимова М.А.,  
<sup>2</sup>Шлимас Д.И., <sup>3,4</sup>Здоровец М.В.,  
<sup>2,3</sup>Боргеков Д.Б., <sup>5</sup>Тихонов А.В.

<sup>1</sup>Школа Инженерии, Назарбаев  
Университет, Астана, Казахстан  
<sup>2</sup>Институт ядерной физики МЭ РК,  
Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет  
им. первого президента Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>НИЯУ «МИФИ», Москва, Россия

<sup>5</sup>Школа Наук и Технологий, Назарбаев  
Университет, Астана, Казахстан  
\*Email: artem88sddt@mail.ru

В работе рассмотрено изменение геометрических характеристик и структурных свойств Ni нанотрубок, полученных методом шаблонного синтеза. В качестве шаблонов применялись трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата с диаметрами пор от 180 до 380 нм. Для изучения структуры, фазового и элементного состава шаблонных матриц в зависимости от их геометрических особенностей были применены методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемые образцы обладают поликристаллической структурой с гранецентрированной кристаллической фазой. При этом параметры кристаллической решетки отличаются от эталонных значений, что свидетельствует о наличии в структуре микроискажений и микронапряжений кристаллической решетки. Сделано предположение о влиянии толщины стенок на изменение кристаллической структуры. С увеличением диаметра пор поперечный процесс роста структуры начинает преобладать над продольным ростом за счет увеличения осаждаемого объема. В этом случае тангенциальный рост кристаллитов начинает преобладать над ростом в направлении нормали за счет образования многослойной структуры роста нанотрубок.

**Ключевые слова:** трековые мембраны; электрохимическое осаждение; нанотрубки; нанопроволоки.

## Investigation of effect of template geometry on the crystal structure of Ni nanotubes

<sup>1</sup>Kalkabay G., <sup>2</sup>Kozlovskiy A.L.,  
<sup>2</sup>Shlimas, D.I. <sup>2</sup>Ibragimova M.A.,  
<sup>3,4</sup>Sdorovets M.V., <sup>3,4</sup>Borgekov D.B.,  
<sup>5</sup>Tikhonov A.V.

<sup>1</sup>Nazarbayev University, School of  
Engineering, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Physics,  
Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Ural Federal University named after the first  
President of Russia B.N.Yeltsin,  
Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>4</sup>NRNU MEPhI, Moscow, Russian Federation

<sup>5</sup>Nazarbayev University, School of Science and  
Technology, Astana, Kazakhstan  
\*Email: artem88sddt@mail.ru

Modifications of geometric characteristics and structural properties of Ni nanotubes obtained by template synthesis were considered in this research study. Ion-track polyethylene membranes with pores diameters in the range from 180 to 380 nm were used as templates. Methods of scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive and X-ray analysis were used to find influence of the geometrical properties of templates on structure, phase and elemental composition. X-ray analysis showed polycrystalline FCC-structure of nanotubes with crystal lattice parameters different from the standard values, indicating the presence of microstresses in the structure and microdistortions of lattice. We have made a hypothesis of the effect of template parameters on the crystal structure. With the increase of pores diameter, a predominance tendency of traversal of NT axis growth to longitudinal appeared, which could be explained by the increase of the deposited atoms quality. In this case, a tangential crystallites growth dominates over the growth in the normal direction due to layer-by-layer growth process.

**Keywords:** track membranes; electrochemical deposition; nanotubes; nanowires.

## Ni – нанотүтіктерінің кристалдық құрылымына қалып геометриясының әсерін зерттеу

<sup>1</sup>Калкабай Г., <sup>2</sup>Козловский А.Л.,  
<sup>2</sup>Ибрагимова М.А.,  
<sup>2</sup>Шлимас Д.И., <sup>3,4</sup>Здоровец М.В.,  
<sup>2,3</sup>Боргеков Д.Б., <sup>5</sup>Тихонов А.В.

<sup>1</sup>Инженерия мектебі, Назарбаев  
Университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>Қазақстан Республикасының Ядролық  
физика институты, Алматы, Қазақстан

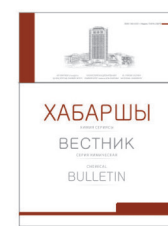
<sup>3</sup>Тұңғыш Президент Борис Ельциннің  
атындағы Орал федералды университеті,  
Екатеринбург, Ресей

<sup>4</sup>ҰЗЯУ «МИФИ», Москва, Ресей

<sup>5</sup>Ғылым және технологиялар мектебі,  
Назарбаев Университеті, Астана, Қазақстан  
\*Email: artem88sddt@mail.ru

Мақалада қалыптық синтез әдісімен алынған Ni нанотүтіктерінің құрылымдық қасиеттері мен геометриялық сипаттамаларының өзгерісі қарастырылған. Қалып ретінде қуыстарының диаметрлері 180–380 нм полиэтилентерефталат негізіндегі тректік мембраналар қолданылған. Темплаттық матрицалардың геометриялық ерекшеліктеріне байланысты үлгілердің құрылымын, фазалық және элементтік құрамын зерттеу үшін растрлық және сәуле түсіруші электрондық микроскопия, энергиядисперсиялық және рентгенқұрылымдық талдау әдістері қолданылған. Рентгенқұрылымдық талдау зерттеліп отырған үлгілер фазасы ГЦК поликристалды құрылымға ие екенін көрсетті. Сонымен қатар кристалдық торлардың параметрлерінің эталондық мәннен ерекшелігі, олардың құрылымында кристалл торларының микроркернеулері мен микробұрмалауларының болуын куәландырады. Нанотүтіктердің қабырғаларының қалыңдығы кристалдық құрылымның өзгеруіне әсер етеді деген болжам жасалды. Қуыстардың диаметрлерін үлкейткен сайын құрылымдардың көлденең өсу үдерісі бойлық өсуден тұну көлемінің артуына байланысты басым бола бастайды. Бұл жағдайда кристаллитердің тангенсалды өсуі нормаль бағыттағы өсуден көпқабатты құрылымдар құрылып нанотүтіктердің өсуіне байланысты басым бола бастайды.

**Түйін сөздер:** тректік мембраналар; электрхимиялық тұндыру; нанотүтікшелер; наносымдар.



## Исследование влияния геометрии шаблона на кристаллическую структуру Ni – нанотрубок

<sup>1</sup>Калкабай Г., <sup>2</sup>Козловский А. Л., <sup>2</sup>Ибрагимова М.А.,  
<sup>2</sup>Шлимас Д. И., <sup>3,4</sup>Здоровец М. В., <sup>2,3</sup>Боргеков Д.Б., <sup>5</sup>Тихонов А.В.

<sup>1</sup>Школа Инженерии, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>НИЯУ «МИФИ», Москва, Россия

<sup>5</sup>Школа Наук и Технологий, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

\*Email: artem88sddt@mail.ru

### 1. Введение

В настоящее время интенсивно развиваются области науки и техники, связанные с изготовлением наноструктурных материалов. Высокий интерес к данному направлению и его востребованность связаны с уникальными свойствами, которые проявляют вещества в нанометровом масштабе. Было установлено, что ультра-малые элементарные частицы материала обладают уникальными механическими, оптическими, магнитными и электронными свойствами по сравнению с материалом того же химического состава, но более крупнозернистой структуры [1,2]. Нанометаллические материалы имеют большой потенциал для разработки функциональных нанофазных материалов для микроэлектроники и лазерной оптики [3], развития техники абсорбционной и эмиссионной спектроскопии [4,5], а также катализа [6] и проведения биохимических исследований [7]. Электрохимический способ получения наночастиц металлов открывает возможности выявления общих закономерностей управления свойствами систем для целенаправленного синтеза материалов с заданными характеристиками, что является весьма актуальным. В данном методе используют пористые материалы, в частности – трековые мембраны, в качестве матрицы на поверхность пор которых осаждаются наноструктуры различных металлов [8,9].

Металлические наноструктуры находят широкое применение – помимо электроники, еще и в катализе [10,11]. Катализаторы, содержащие активный компонент – наноструктурированный материал на основе металлов, широко используются в важнейших процессах нефтехимии, нефте-

переработки, основного и тонкого органического синтеза. На сегодняшний день соли никеля применяются в подавляющем большинстве промышленных химических реакций, однако, в силу их недостаточной активности к ним добавляют соли драгоценных и редкоземельных металлов, что увеличивает стоимость катализатора, а, соответственно, и стоимость конечного продукта. Поэтому получение наноструктур Ni одинаковой структуры с узким распределением по размерам и макрооднородным распределением по объему является актуальной проблемой.

В этой связи целью работы является изучение закономерностей зарождения и роста наноструктур никеля в порах трековых мембран в процессе электрохимического осаждения при разных диаметрах пор шаблонных матриц.

### 2. Эксперимент

Электрохимическое осаждение из растворов электролита проводилось с использованием трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) с плотностью пор  $4.0E+07$ , толщиной 12 мкм и диапазоном диаметров от 180 до 380 нм. Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон [12]. Электроосаждение в треки мембраны проводилось при напряжении 1.5В в потенциостатическом режиме [13,14]. Так как полимерные шаблоны являются диэлектриками, на одну из сторон полимера наносился проводящий слой золота методом магнетронного напыления толщиной 20 нм. Раствор электролита:  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  – шести-

водный сульфат никеля (100,14 г/л),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – борная кислота (45 г/л),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  – аскорбиновая кислота (1,5 г/л).

Осуществление контроля в ходе процесса осаждения происходило при помощи мультиметра Agilent 34410A методом хроноамперометрии. Исследование структуры и размерности полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ. После удаления полимерного шаблона проводили структурный анализ на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Удаление полимерного шаблона осуществлялось путем растворения его в 9 М растворе NaOH при температуре 50°C в течение 10 мин.

### 3. Результаты и обсуждение

Как известно, процесс электрохимического осаждения металлов в поры шаблонных матриц состоит из 4 основных стадий [13,14]. На рисунке 1 представлена последовательная схема получения полых нанотрубок с РЭМ изображениями полученных наноструктур. Первая стадия соответствует началу заполнения пор шаблона – образованию зародышей на активных центрах поверхности: границах раздела проводник-диэлектрик, и характеризуется резким падением силы тока на хроноамперограмме (рисунок 2), которое происходит в результате снижения концентрации заряженных частиц в объеме поры (рисунок 1а). Единственным механизмом поступления ионов в пору на стадиях роста нанотрубок является миграция ионов из объема электролита.

Второй, наиболее продолжительной фазе, соответствует более плавное снижение силы тока либо практически постоянное его значение, в течение которого происходит рост нанотрубок внутри пор (рисунок 1б-в). Процесс продолжается до тех пор, пока длина нанотрубки не становится равной толщине шаблона. На третьей стадии, после того как металл достигает поверхности шаблона, он начинает расти в трех измерениях (объемный рост) над поверхностью полимерной пленки с образованием «крышек», образующихся на стенках нанотрубок (рисунок 1г). Поскольку на этой стадии эффективная площадь поверхности осаждения больше, чем на предыдущих стадиях, а концентрация ионов равна ее значению в объеме электролита, то возрастает и регистрируемый ток. Третий этап продолжается до взаимного перекрытия островков металла, расположенных в местах локализации нанотрубок. Четвертый этап соответствует образованию непрерывного металлического слоя на поверхности шаблона, в результате чего величина  $I$  выходит на насыщение. Эта величина соответствует току синтеза, измеряемому на металлическом электроде той же площади при том же прикладываемом напряжении. Таким образом, процесс и результат синтеза нанотрубок зависит от условий осаждения, состава электролита, размеров пор, о чем свидетельствует поведение  $I(t)$  на хроноамперограмме.

В работах Шмида и др. [15] и Рубенштейна и др. [16] предложены методы получения металлических нанотрубок путем предварительной функционализации поверхности стенок пор шаблонных матриц на основе АОО, после чего трубки начинают расти на функциональных центрах, однако, такая методика является трудоемкой и энергозатратной за

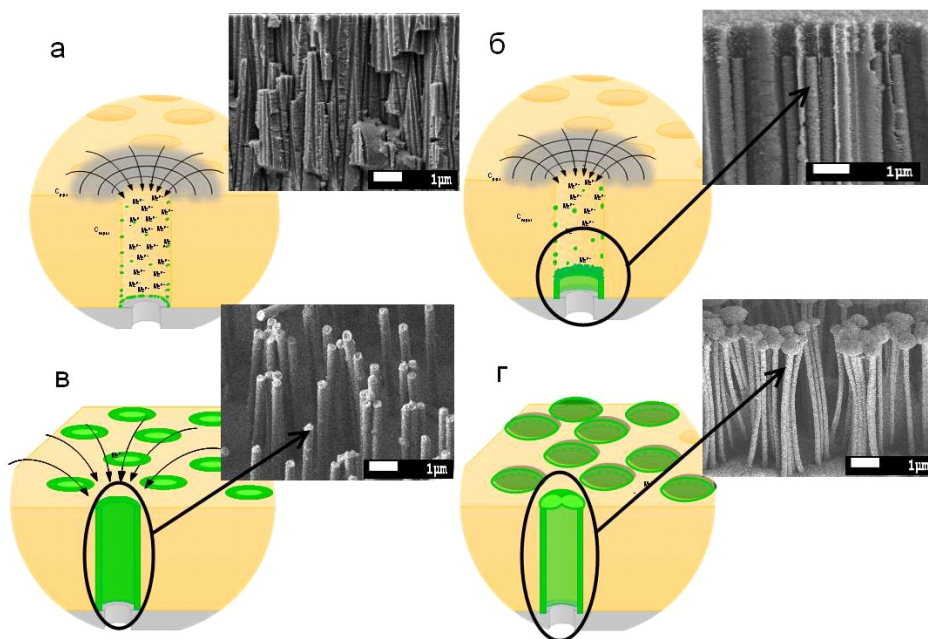
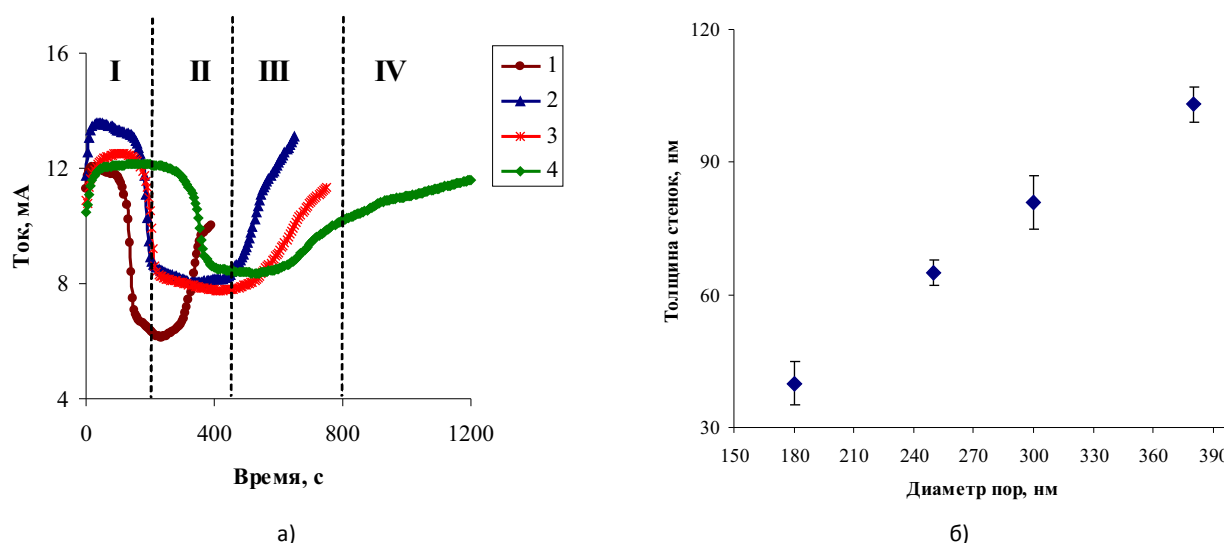


Рисунок 1 – Схема получения и РЭМ – изображения нанотрубок



**Рисунок 2** – а) Хроноамперограммы процесса осаждения нанотрубок с различными диаметрами пор шаблонных матриц: 1) 180 нм; 2) 250 нм; 3) 300 нм; 4) 380 нм; б) график зависимости изменения толщины стенок от внешнего диаметра пор шаблонной матрицы

счет дополнительных операций над шаблонной матрицей, причем функционализация проходит не только в порах, но и на поверхности шаблонных матриц, что приводит к росту наночастиц как вдоль стенок, так и одновременно на поверхности шаблона. В работе Воо Ли [17] показано применение сенсбилизации при предварительной выдержке шаблонных матриц в активационных растворах, что способствует функционализации поверхности стенок пор, а также образованию активационных центров из серебряных наночастиц на стенках и поверхности шаблонных матриц. Однако последовательная выдержка в водных растворах  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  усложняет технологию получения самих матриц, а также приводит к осаждению наночастиц на их поверхности помимо роста нанотрубок.

В работе рассмотрен простой и эффективный способ получения полых металлических нанотрубок с контролируемой, постоянной по всей длине трубки толщиной стенок, синтезированных с применением метода электрохимического осаждения в поры трековых мембран на основе ПЭТФ. Трековые мембраны были получены по стандартной методике двухстороннего травления, позволяющей получать изотропные треки цилиндрической формы с контролируемыми геометрическими параметрами. УФ – сенсбилизация в течение 10 минут проводилась с целью охрупчивания обрывочных связей –  $\text{COOH}$  на поверхности стенок пор, которые образуются в результате химического травления. УФ – излучение разрушает –  $\text{COOH}$  связи и одновременно функционализирует поверхность стенок и попавшие частички золота в поры [17, 18,19].

При заполнении ячейки для электрохимического осаждения раствором электролита концентрация ионов металлов в растворе одинакова по всему объему пор. Так как

полимерная матрица является диэлектрическим материалом, то рост нанотрубок будет происходить только в порах шаблона, в местах контакта золотой подложки с электродом.

В работах Бонда и др. [20,21] показано, что напыление золотых контактов в поры шаблонных матриц в форме колец на стенки пор сравнимо по величине диффузии тока с монокристаллическими дисками, закрывающими поры полностью. Таким образом, электродные контакты в форме колец на стенках пор подчиняются уравнению Коттрелла, описывающему диффузионный ток (1):

$$i(t) = i_{d_{\text{pore}}} = \frac{4\pi F D c^b r^2}{4L + \pi r}, \quad (1)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  $F$  – число Фарадея;  $r$  – радиус поры;  $D$  – коэффициент диффузии;  $c^b$  – объемная концентрация раствора;  $L$  – толщина мембраны.

Скорость электрохимических процессов контролируется величиной прикладываемого напряжения и зависит от эффективной площади электродной поверхности. Поскольку поры случайным образом распределены в шаблонных матрицах, общая эквивалентная площадь электродной поверхности описывается формулой (2):

$$S = 1 - \exp\left[\frac{4N\pi^3(D\pi)^{1/2}c^b}{(4L + \pi r)(c^b - c^m)}\right], \quad (2)$$

где  $N$  – плотность пор;  $c^m$  – концентрация раствора электролита в порах. Согласно закону Фарадея, количество осажденного металла прямо пропорционально току или плотности тока. Таким образом, для эквивалентного значения силы тока можно записать следующее выражение:  $i_{\text{eq}} = i_{\text{pore}}$  или

$\pi r^2 j_{eq} = \pi r^2 j_{pore}$ . Изменение величины силы тока в процессе электрохимического осаждения можно выразить через выражение (3):

$$I = j_{eq} S_{eq} = nF \left( \frac{D}{\pi r} \right)^{1/2} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{4N\pi^3 (Dl\pi)^{1/2}}{(4L + \pi r)} \frac{c^b}{c^b - c^m} \right] \right\}, \quad (3)$$

Выражение 3 количественно описывает экспериментальные хроноамперограммы процесса синтеза нанотрубок, представленных на рисунке 2а.

Процесс электрохимического осаждения описывается двумя величинами: объемной скоростью осаждения, которая складывается из продольной скорости роста вдоль поры, и поперечной скоростью роста, зависит от приложенного потенциала и концентрации ионов, миграции ионов металла, зависящей от температуры раствора и разности локальных концентраций. На первой стадии нуклеации осаждение наиболее интенсивно проходит в местах, где есть напыленные частицы золота, а также на функционализированной поверхности пор. Причем процесс сопровождается снижением концентрации ионов металла в области, близкой к электроду, за счет интенсивного образования зародышей наночастиц. При уменьшении концентрации ионов локальная скорость осаждения в этой области снижается. Образовавшаяся стенка металлической нанотрубки служит катодом для областей с более высокой концентрацией ионов. Этот процесс можно описать продольной скоростью осаждения. Увеличение толщины стенок нанотрубки, которое можно описать поперечной скоростью, происходит за счет мигрирующих в пору ионов из радиальных областей вокруг поры (рисунок 1а-в). Миграция тем активнее, чем выше концентрация ионов в объеме раствора электролита, его температура, чем больше диаметр поры, а также чем дальше происходит сам процесс осаждения. Процесс образования нанотрубок завершается при превышении длины трубки толщины мембраны и началу образования «крышек», о чем будет свидетельствовать значительный рост силы тока.

Анализ хроноамперограмм процесса осаждения показал следующее: с увеличением диаметров пор и, соответственно, пористости шаблонной матрицы (процентное соотношение площади пор к общей площади шаблонной матрицы) возрастает время осаждения наноструктур. Согласно полученным данным, была рассчитана объемная скорость осаждения, величина которой равна  $6,0E-12$  м<sup>3</sup>/с. Объемная скорость при одинаковом прикладываемом напряжении постоянна и не зависит от увеличения диаметров. Значение константы объемной скорости осаждения позволило контролировать процесс роста наноструктур для заданной пористости шаблонной матрицы. Определение диаметров  $d$  пор шаблонных матриц и внутренних диаметров Ni НТ, находящихся в ПЭТФ шаблонах, проводилось манометрическим методом определения газопроницаемости. Этот метод основан на измерении молярной плотности потока воздуха  $Q$  в зависимости от разности давлений  $\Delta p$  в замкнутой

камере по обе стороны шаблона, которая менялась в интервале значений от 0,008 до 0,020 МПа с шагом 0,004 МПа. Величины диаметров  $d$  определялись в соответствии с законом Фика из соотношения [22]:

$$Q = \frac{nd^3}{6l} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p, \quad (4)$$

где  $l$  – толщина шаблона (длина нанотрубки);  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $M$  – молярная масса воздуха;  $n$  – поверхностная плотность пор (флюенс облучения ПЭТФ пленок при получении шаблона);  $T$  – температура. Результаты представлены на рисунке 2б.

С использованием метода энергодисперсионного анализа (ЭДА) был определен элементный состав исследуемых образцов. Анализ ЭДА спектров, представленных на рисунке 3, выявил, что нанотрубки состоят на 99,5% из никеля, 0,5% соответствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением. При этом с увеличением внешнего диаметра пор наблюдается увеличение вклада пика  $L_{\alpha}$  (0,849кэВ). Изменение интенсивностей пиков на спектрах может быть обусловлено перестройкой кристаллической структуры и увеличением степени текстурирования.

Также исследование структурных особенностей полученных нанотрубок проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Некоторые ПЭМ снимки представлены на рисунке 4. Как видно из приведенных на рисунке 4 микрофотографий, индивидуальные нанотрубки имеют одинаковую размерность по всей длине трубок. Поверхность наноструктур шероховатая, что является следствием использования пористых ПЭТФ пленок как шаблонов для роста НТ. При этом с увеличением толщины стенок наблюдается увеличение степени текстурирования. Вид электронных микрофотографий позволяет сделать вывод, что структура нанотрубок имеет выделенное направление (110), что также подтверждается большим соотношением пиков (110) и (200) на спектрах РСА. Анализ электронограмм (вставки на рисунке 4) дает возможность говорить о том, что с увеличением толщины стенок структура Ni нанотрубок изменяется от поликристаллической (при  $d = 180$  нм) до мозаичного монокристалла (при  $d = 380$  нм).

Для выявления кристаллической структуры Ni нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование. Все дифрактограммы исследуемых образцов имели малоинтенсивные пики, которые характерны дифракции рентгеновских лучей на наноразмерных объектах. Анализ дифрактограмм (рисунок 5) показал, что полученные образцы однофазны, обладают ГЦК структурой с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от эталонного значения, что свидетельствует о наличии в структуре микроискажений и микронапряжений кристаллической решетки. В таблице 1 приведены рентгенометрические данные исследуемых образцов, результаты расчетов средних размеров кристаллитов по уравнению Шерера.



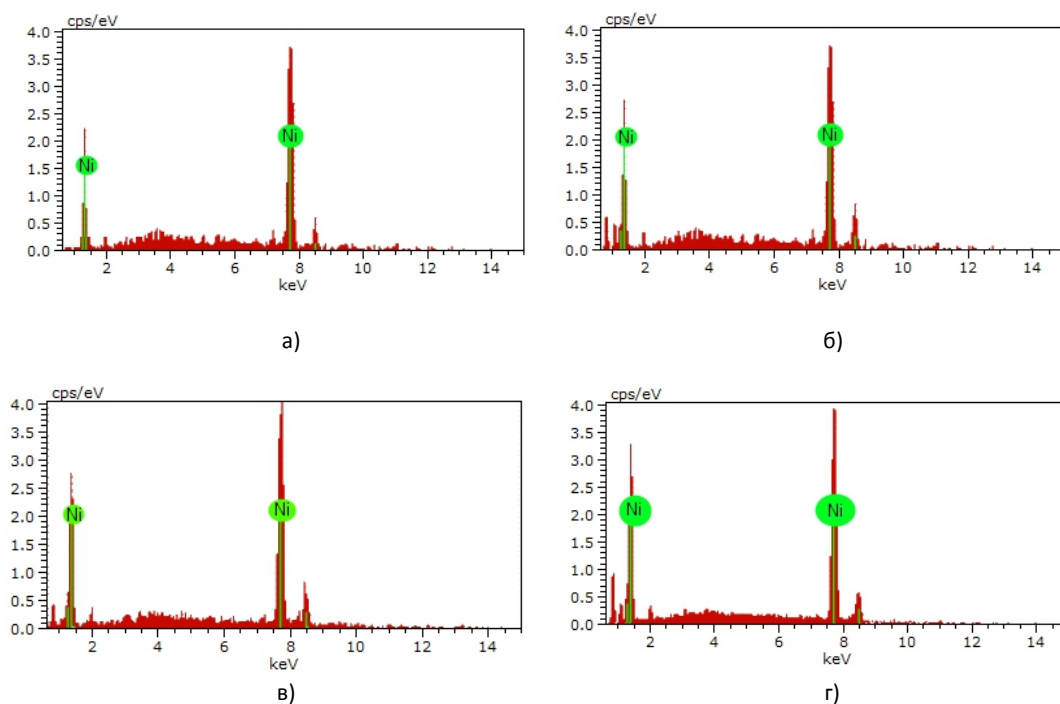


Рисунок 3 – ЭДА спектры синтезированных Ni нанотрубок:

а) 180 нм; б) 250 нм; в) 300 нм; г) 380 нм

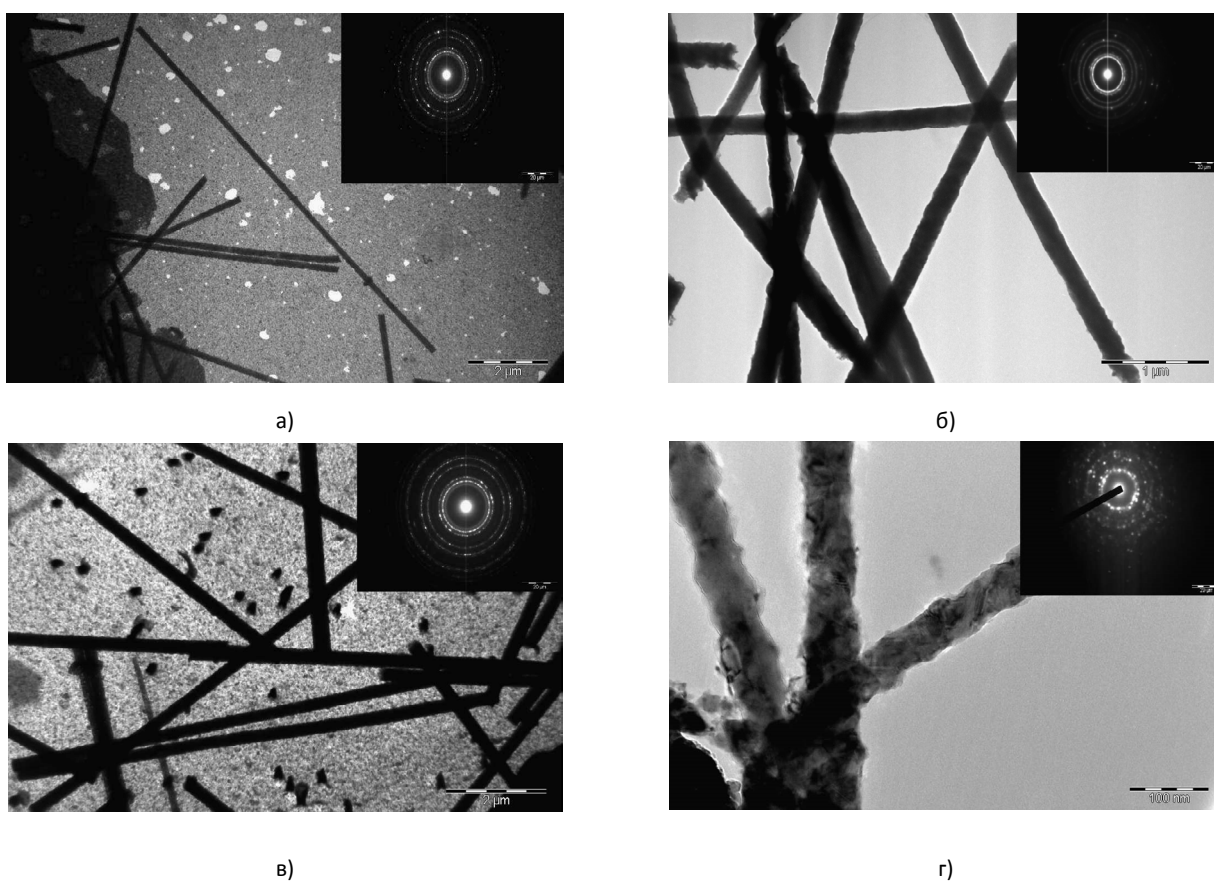


Рисунок 4 – ПЭМ снимки Ni нанотрубок: а) 180 нм; б) 250 нм; в) 300 нм; г) 380 нм

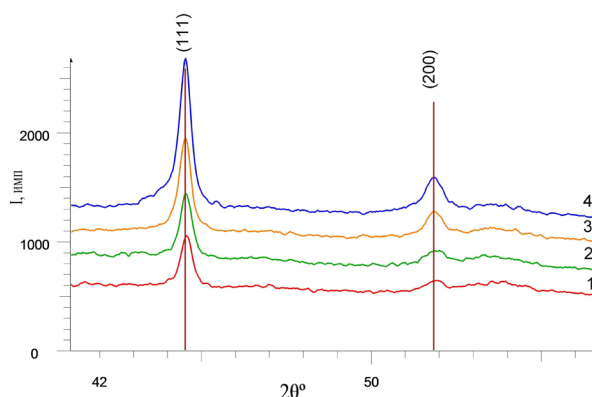


Рисунок 5 – Рентгеновская дифрактограмма Ni нанотрубок: 1) 180 нм; 2) 250 нм; 3) 300 нм; 4) 380 нм

Таблица 1 – Данные рентгеноструктурного анализа

Диаметр нанотрубок, нм	Параметры ячейки образца	2 Theta, degrees	FWHM	L – средний размер кристаллитов, нм
180	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5173 \pm 0,0007) \text{ \AA}$	44.559	0.402	28.97
		51.930	0.654	20.58
		L средн = 24,77 нм		
250	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5190 \pm 0,0004) \text{ \AA}$	44.540	0.398	29.25
		52.020	0.719	18.75
		L средн = 24,00 нм		
300	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5222 \pm 0,0008) \text{ \AA}$	44.517	0.400	29.09
		51.885	0.581	23.14
		L средн = 26,11 нм		
380	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5237 \pm 0,0005) \text{ \AA}$	44.523	0.402	28.95
		51.861	0.584	23.01
		L средн = 25,98 нм		

Как видно из полученных данных, с увеличением диаметра пор и параметра кристаллической решетки  $a$  незначительно возрастает средний размер кристаллитов, что может свидетельствовать о повышении степени упорядоченности наноструктур. С увеличением диаметра пор поперечный процесс роста структуры начинает преобладать над продольным ростом за счет увеличения осаждаемого объема. В этом случае тангенциальный рост кристаллитов начинает преобладать над ростом в направлении нормали за счет образования многослойной структуры роста нанотрубок.

#### 4. Заключение

В работе рассмотрено получение массивов нанотрубок на основе никеля методом электрохимического осаждения, а также исследование структурных особенностей и электрических свойств в зависимости от диаметров пор шаблонных матриц. Для изучения характеристик полученных Ni нанотрубок были

использованы методы РЭМ, ПЭМ, ЭДА, РСА. Анализ РЭМ и ПЭМ снимков полученных нанотрубок показал, что высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм, и диаметры трубок равны диаметрам пор шаблонных матриц. Рентгенодифрактометрическое исследование показало, что полученные образцы однофазны, обладают ГЦК структурой с параметром кристаллической решетки, отличающимся от эталонного значения.

Показано, что, изменяя аспектное соотношение шаблонных матриц (отношение длины шаблона к диаметру пор), можно контролировать изменение кристаллической структуры. Знание данных характеристик дает возможность контролировать воспроизведение наноструктур в промышленных масштабах, что открывает перспективы в дальнейшем использовать полученные наноструктуры в качестве катализаторов или элементов устройств наноэлектроники.

**Благодарности**

Выполненные исследования проведены в рамках НТП №0115РК03029 «НУ-Беркли: стратегическая программа

исследования критического состояния вещества, перспективных материалов и источников энергии (2014-2018 г.г.)» МОН РК.

**Список литературы**

- 1 Goldberger J., He R., Zhang Y. Single-crystal gallium nitride nanotubes // *Nature*. –2003. – Vol. 422. – P. 599-602.
- 2 Hulteen J.C., Martin C.R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – Vol.7. – P.1075-1087.
- 3 Lee J.H., Kong Y.M., Kwon Y. Modeling of grain growth in the polysilicon channel process of a vertical NAND flash memory // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2017. – Vol. 12. – P. 321-325.
- 4 Matur U.C., Baydogan N. Sol–Gel Derived Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2017. – Vol. 4. – P. 352-358.
- 5 Pei Z., Zhu M., Huang Y., Huang Y., Xue Q., Geng H., Zhi C. Dramatically improved energy conversion and storage efficiencies by simultaneously enhancing charge transfer and creating active sites in MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 20. – P. 254-263.
- 6 Cao S., Tao F.F., Tang Y., Li Y., Yu J. Size-and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – Vol. 45. – P. 4747-4765.
- 7 Bucak S., Yavuztürk B., Sezer A.D. Magnetic nanoparticles: synthesis, surface modifications and application in drug delivery // *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems*. – 2012. – Vol. 2. – P. 165-200.
- 8 Sanchez-Castillo M. A., Couto C., Kim W.B. Gold-nanotube membranes for the oxidation of CO at gas–water interfaces // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – P. 1140-1142.
- 9 Kros A., Nolte R. J. M., Sommerdijk Nico A.J.M. Conducting polymers with confined dimensions: Track-etch membranes for amperometric biosensor applications // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14. – P. 1779-1782.
- 10 Alonso F. Highly selective hydrogenation of multiple carbon–carbon bonds promoted by nickel (0) nanoparticles // *Tetrahedron*. – 2007. – Vol. 63. – P. 93-102.
- 11 Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. Organophosphorous modifications of multifunctional magnetic nanowires // *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*. – 2013. – Vol.111. – P. 509–516.
- 12 Zdorovets M., Ivanov I., Koloberdin M. Accelerator complex based on DC-60 cyclotron // *Materials of 24<sup>th</sup> Russian Particle Accelerator Conference, RuPAC-2014*. – Obninsk, 2014. – P. 287-289.
- 13 Yoo B., Xiao F., Bozhilov K.N. Electrodeposition of thermoelectric superlattice nanowires // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol.19, Iss. 2. – P. 296-299.
- 14 Kozlovskiy A.L., Meirimova T.Yu., Shlimas D.I. et al. Synthesis and study of properties of Zn nanotubes // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2015. – Vol. 4. – P. 40-48.
- 15 Hanaoka T.-A., Kreibitz U., Neuendorf R. Alumina membranes – templates for novel nanocomposites // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1998. – Vol. 12. – P. 367-373.
- 16 Sehayek T., Lahav M., Popovitz-Biro R., Vaskevich A., Rubinstein I. Template synthesis of nanotubes by room-temperature coalescence of metal nanoparticles // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – P. 3743-3748.
- 17 Haehnel V., Fähler S., Schaaf P., Miglierini M., Mickel C., Schultz L. Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – P. 2330-2337.
- 18 Sartowska B.A., Orelovitch O.L., Presz A., Apel P.Yu. Nanopores with controlled profiles in track-etched membranes // *Nukleonika*. – 2012. – Vol. 57. – P. 575-579.
- 19 Molokanova L.G., Nechaev A.N., Apel P.Yu. The effect of surfactant concentration on the geometry of pores resulting from etching of poly (ethylene naphthalate) films irradiated by high-energy ions // *Colloid Journal*. – 2014. – Vol. 76. – P. 170-175.
- 20 Bond A.M., Luscombe D., Oldham K.B. Theory of electrochemical processes at an inlaid disc microelectrode under steady-state conditions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1988. – Vol. 245. – P. 71-104.
- 21 Bond A.M., Fleischmann M., Robinson J. Electrochemistry in organic solvents without supporting electrolyte using platinum microelectrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1984. – Vol. 168 – P. 299-312.
- 22 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 Goldberger J, He R, Zhang Y (2003) *Nature* 422:599-602. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01551>



- 2 Hulteen JC., Martin CR. (1997) *J Mater Chem* 7:1075-1087. <http://dx.doi.org/10.1039/A700027H>
- 3 Lee JH, Kong YM, Kwon Y (2017) *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 12:321-325. <https://doi.org/10.1166/jno.2017.1954>
- 4 Matur UC, Baydogan N (2017) *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 4:352-358. <https://doi.org/10.1166/no.2017.2023>
- 5 Pei Z, Zhu M, Huang Y, Huang Y, Xue Q, Geng H, Zhi C (2016) *Nano Energy* 20:254-263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.025>
- 6 Cao S, Tao FF, Tang Y, Li Y, Yu J (2016) *Chem Soc Rev* 45:4747-4765. <https://doi.org/10.1039/C6CS00094K>
- 7 Bucak S, Yavuztürk B, Sezer AD (2012) *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems* 2:165-200. <https://doi.org/10.5772/52115>
- 8 Sanchez-Castillo MA, Couto C, Kim WB (2004) *Angew Chem Int Edit* 43:1140-1142. <https://doi.org/10.1002/anie.200353238>
- 9 Kros A, Nolte RJM, Sommerdijk Nico AJM (2002) *Adv Mater* 14:1779-1782. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(20021203\)14:23%3C1779::AID-ADMA1779%3E3.0.CO;2-T](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(20021203)14:23%3C1779::AID-ADMA1779%3E3.0.CO;2-T)
- 10 Alonso F (2007) *Tetrahedron*. 63:93-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2006.10.043>
- 11 Kalska-Szostko B, Orzechowska E, Wykowska U (2013) *Colloid Surface B* 111:509–516. <https://dx.doi.org/10.1016/j.col-surf.2013.05.033>
- 12 Zdorovets M, Ivanov I, Koloberdin M (2014) Accelerator complex based on DC-60 cyclotron. Materials of 24th Russian Particle Accelerator Conference, RuPAC–2014, Obninsk, Russia. P.287-289. <http://epaper.kek.jp/rupac2014/papers/thca01>
- 13 Yoo B, Xiao F, Bozhilov KN (20067) *Adv Mater* 19:296-299. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600606>
- 14 Kozlovskiy AL, Meirimova TYu, Shlimas DI et al (2015) *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 4:40-48. <http://dx.doi.org/10.15328/cb670>
- 15 Hanaoka TA, Kreibig U, Neuendorf R (1998) *Appl Organomet Chem* 12:367-373. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199805\)12:5<367::AID-AOC732>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199805)12:5<367::AID-AOC732>3.0.CO;2-Y)
- 16 Sehayek T, Lahav M, Popovitz-Biro R, Vaskevich A (2005) *Chem Mater* 17:374337-48. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0501057>
- 17 Haehnel V, Fähler S, Schaaf P, Miglierini M, Mickel C, Schultz L (2010) *Acta Mater* 58:2330-2337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.019>
- 18 Sartowska BA, Orelovitch OL, Presz A, Apel PYu (2012) *Nukleonika* 57:575-579.
- 19 Molokanova LG, Nechaev AN, Apel PYu (2014) *Colloid J* 76:170-175. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061933X14020045>
- 20 Bond AM, Luscombe D, Oldham KB (1988) *J Electroanal Chem* 245:71-104. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80060-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(88)80060-3)
- 21 Bond AM, Fleischmann M, Robinson J (1984) *J Electroanal Chem* 168:299-312. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-1874\(84\)87106-3](http://dx.doi.org/10.1016/0368-1874(84)87106-3)
- 22 Shao P, Ji G, Chen P (2005) *J Membrane Sci* 255:1-11.