

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы Козловского Артема Леонидовича «Синтез и свойства наноструктурированных материалов на основе ядерных трековых мембран», представленной на соискание ученой степени доктор философии (Ph.D) по специальности 6D060500 – Ядерная Физика

Общая характеристика диссертационного исследования. Работа посвящена исследованию синтеза металлических нанотрубок в порах ядерных трековых мембран, а также влиянию ионизирующего и электронного излучения на структурные и проводящие свойства полученных наноструктур. Установлена зависимость изменения структурных и проводящих свойств от условий электрохимического осаждения (температура электролита, напряжения). Установлено существование магнитной текстуры с преобладающим направлением магнитных моментов атомов Fe вдоль оси железосодержащих двухкомпонентных нанотрубок, в отличие от Fe нанотрубок, в которых наблюдается равновероятная ориентация магнитных моментов. Впервые проведена контролируемая модификация структурных и проводящих свойств Co, Cu и Zn нанотрубок электронным облучением с энергией 5 МэВ. Показано, что в результате облучения происходит электронный отжиг дефектов, вследствие чего наблюдается увеличение проводимости, при этом средние размеры кристаллитов практически не изменяются. Также обнаружен двухэтапный процесс изменения проводящих свойств металлических нанотрубок в зависимости от времени термического отжига.

Высокая практическая значимость полученных экспериментальных данных подтверждается двумя патентами Республики Казахстан. Исследования проводились на базе Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Института ядерной физики РК и Физического факультета Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Актуальность темы исследования.

В современном мире наноструктурные материалы привлекают все большее внимание со стороны исследовательских групп, благодаря своим уникальным свойствам и широкой областью применения от преобразователей энергии, аккумуляторных батарей до носителей информации и биосенсоров. Прогресс в областях науки и техники определяется в первую очередь способностью материалов и устройств на их основе работать в экстремальных условиях, в том числе в поле ионизирующих или магнитных излучений. Применение новых материалов и изделий диктует необходимость не только оценить их стойкость к различным видам излучений или термических воздействий, но и возможности использования ионизирующих излучений с целью улучшения структурных и электромагнитных характеристик материалов. Уникальные механические характеристики нанотрубок делают данные структуры перспективной основой нового типа материалов, сочетающих в себе

высокие прочностные свойства с термической и химической стабильностью, а также электропроводностью и низким значением сопротивления по сравнению с массивными материалами.

Одним из способов изменения свойств материалов является радиационное облучение различными видами излучения. Исследования влияния радиационного воздействия на массивные материалы проводятся уже несколько десятилетий. Стоит отметить, что теория взаимодействия ионизирующего излучения с веществом проработана довольно хорошо, однако область, связанная с влиянием радиационного излучения на свойства наноматериалов изучена недостаточно. На сегодняшний день существует ряд работ, в которых анализируется влияние ионизирующего излучения на структуру и проводящие свойства наноматериалов, при этом приводимые в работах результаты достаточно противоречивы. На данный момент отсутствует общепринятое описание специфики радиационных эффектов в наноразмерных материалах и их степень влияния на структурные и проводящие свойства, а также характеристики изделий разработанных на их основе.

Радиационные эффекты, возникающие в наноматериалах под действием ионизирующего излучения обладают рядом особенностей, отличающимися от аналогичных эффектов в микро- и макроразмерных объектах. С точки зрения практического применения для создания новых элементов оборудования космических аппаратов представляют интерес нанотрубки на основе меди и цинка, полученные методом шаблонного синтеза. При взаимодействии ионов с энергией, сравнимой с энергией космического излучения, с наноструктурой, ей передается лишь незначительная часть энергии налетающей частицы. В связи с этим, в наноразмерных структурах возникает малое количество дополнительных носителей заряда или структурных дефектов. Причем, с увеличением энергии налетающих частиц количество создаваемых носителей заряда и дефектов снижается в соответствии с уменьшением линейной передачи энергии и уменьшению сечения взаимодействия с атомами вещества наноструктур, в то время как в обычных материалах суммарное количество носителей заряда и дефектов структуры увеличивается с увеличением энергии налетающих частиц.

В свою очередь, электронное облучение металлических наноструктур является эффективным инструментом для стимулирования контролируемой модификации свойств материалов, таких как структурные, оптические, электрические и магнитные. При облучении высокоэнергетичными электронами, которые при прохождении сквозь материал передают свою энергию атомам мишени, происходит электронное возбуждение, смещение атомов с первоначальных мест. Контроль за радиационной модификацией материалов ведется путем регулирования энергии частиц, используемых для облучения и позволяет изменять структурные и проводящие свойства металлических наноструктур за счет отжига дефектов, а также внедрения дополнительных носителей заряда, которые снижают сопротивление наноструктур, что приводит к снижению энергопотребления при работе микроэлектронных устройств на их основе.

Еще одним перспективным направлением развития нанотехнологий, является медицинская область применения наноструктур. Наномедицина – активно развивающееся в последнее десятилетие направление, включающее методы профилактики, диагностики и лечения широкого спектра заболеваний с использованием различных типов наноструктур. Управление формой, размерами и химическим составом наноструктур позволяет на этапе синтеза задавать их физические свойства и открывает новые возможности для биоприменения. Довольно интересной возможностью использования НС является адресная доставка полезных грузов (лекарственных средств или белков) при помощи магнитного поля. В этом методе лекарство или белок присоединяется функциональными группами к магнитной наноструктуре и вводится в кровеносную систему, после чего посредством магнитного поля транспортируется к проблемной области. В большинстве случаев в качестве переносчиков лекарств и белков рассматриваются сферические магнитные наночастицы. Однако небольшой магнитный момент этих частиц осложняет фокусировку на них магнитного поля, что не позволяет создать достаточное усилие для сопротивления потоку крови в сосудах. Отсутствие магнитной сердцевины у нанотрубок позволяет создавать наноструктуры с однородными полями коммутации, гарантирующими воспроизводимость результатов; меньшая удельная плотность позволяет плавать в жидкостях (в том числе биологических) и делает их пригодными для применения в биотехнологии; большая удельная площадь поверхности обеспечивает большее количество функциональных связей и, соответственно, перемещения большего количества целевых компонентов при адресной доставке. Одним из наиболее перспективных материалов для создания магнитных наноструктур является сплав железа с кобальтом или никелем за счет его большей намагниченности насыщения по сравнению со значением этой величины для чистых ферромагнитных металлов Co, Ni и Fe.

Цель диссертационного исследования и научные результаты. Целью является изучение методологических основ синтеза упорядоченных массивов металлических наноструктур в форме полых цилиндров с использованием ядерных трековых мембран в качестве шаблонов, исследование влияния термического отжига и облучения ионизирующим излучением на структурные, проводящие и магнитные свойства нанотрубок, с использованием методов растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа, мессбауэровской спектроскопии.

Объектом исследования являются металлические однокомпонентные (Co, Cu, Zn) и двухкомпонентные (FeCo, FeNi) наноструктуры в форме полых цилиндров, полученные методом шаблонного синтеза в порах ядерных трековых мембран. Объект исследования соответствует теме диссертационного исследования, поставленной цели и задачам.

Предметом диссертационного исследования является изучение основных закономерностей формирования нанотрубок в порах трековых мембран на основе полиэтилентерефталата, а также направленной модификации структурных и проводящих свойств металлических нанотрубок

путем облучения тяжелыми ионами Xe^{+22} и электронами с энергиями 5 МэВ. Исследование изменения структуры нанотрубок в результате термического отжига. Исследование зависимости структурных, проводящих свойств, а также магнитной текстуры двухкомпонентных нанотрубок на основе элементов триады железа (Fe, Co, Ni) от условий синтеза.

Задачи исследования:

- Изучение закономерностей электрохимического синтеза однокомпонентных (Co, Cu, Zn) и двухкомпонентных (Fe/Co, Fe/Ni) наноструктур из водных растворов солей на стенках полимерных шаблонов с образованием однородных массивов нанотрубок;
- Исследование структуры и состава синтезированных наноструктур современными физико-химическими методами: энергодисперсионный анализ, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, мессбауэровская спектроскопия;
- Моделирование процессов взаимодействия ускоренных ионов с материалом синтезированных нанотрубок с целью выбора тяжелого иона для эффективной модификации нанотрубок с учетом возможностей ускорителя ДЦ – 60;
- Исследование влияния ионизирующего излучения и термического отжига на структурные и проводящие свойства однокомпонентных нанотрубок на основе Co, Cu, Zn;
- Исследование зависимости структурных и проводящих свойств двухкомпонентных нанотрубок на основе элементов триады железа (Fe, Co, Ni) от условий синтеза.

На защиту выносятся:

- Результаты исследований влияния условий осаждения на фазовый состав, структурные, проводящие и магнитные свойства нанотрубок. Установлено, что с увеличением температуры раствора электролита и (или) разности потенциалов происходит уменьшение толщины стенок нанотрубок. При этом наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, которое сопровождается увеличением проводимости нанотрубок.
- Результаты исследования влияния термического отжига на свойства однокомпонентных Co, Cu, Zn нанотрубок. Обнаружен двухэтапный процесс изменения проводящих свойств в зависимости от времени термического отжига.
- Проведено моделирование процессов рассеяния пучков ионов на атомной структуре металлических нанотрубок с учетом возможностей ускорителя ДЦ-60. Использование тяжелых ионов Xe^{22+} с энергией свыше 200 МэВ позволяет проводить модификацию структурных свойств по всей длине нанотрубок. Для Co, Cu и Zn нанотрубок определены максимальные дозы облучения ионами Xe^{22+} , приводящие к их полному разрушению.

Практическое значение полученных результатов:

Данные об электрохимическом синтезе металлических одно- и двухкомпонентных нанотрубок с различным аспектным соотношением,

элементным составом, кристаллической структурой могут быть использованы для развития нанотехнологий, при этом примененные подходы в экспериментальной работе соответствуют современным тенденциям в области материаловедения.

Данные результатов термической обработки металлических наноструктур на основе Co, Cu, Zn, а также полученные кривые сопротивления в зависимости от времени отжига могут быть использованы при разработке методов направленной модификации наноструктурных материалов с целью улучшения их проводящих свойств.

Данные результатов воздействия ионизирующего излучения на однокомпонентные нанотрубки в дальнейшем могут быть использованы для разработки модели описывающей формирование радиационных эффектов в наноразмерных материалах и их степень влияния на структурные и проводящие свойства, а также характеристики изделий разработанных на их основе.

Выводы по результатам диссертационного исследования.

- Отработаны методы синтеза в порах ядерных трековых мембран однокомпонентных и двухкомпонентных металлических нанотрубок цилиндрической формы с заданными геометрическими характеристиками, элементным и фазовым составом.

- Установлено влияние условий электрохимического осаждения компонентов на элементный и фазовый состав, структурные и проводящие свойства нанотрубок. В частности, показано, что с увеличением температуры раствора электролита и (или) разности потенциалов происходит уменьшение толщины стенок нанотрубок. При этом наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, которое сопровождается увеличением проводимости нанотрубок. Для двухкомпонентных нанотрубок показано, что увеличение разности потенциалов приводит к увеличению относительного содержания компоненты с большим потенциалом восстановления, что в существенной мере определяет их проводящие свойства.

- Методом ядерного гамма-резонанса на ядрах ^{57}Fe установлено существование магнитной текстуры с преобладающим направлением магнитных моментов атомов Fe вдоль оси железосодержащих двухкомпонентных нанотрубок, в отличие от Fe нанотрубок, в которых наблюдается равновероятная ориентация магнитных моментов. Определены значения параметров сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в железосодержащих нанотрубках в зависимости от атомного состава первой координационной сферы атомов Fe и элементного состава нанотрубок.

- Установлено влияние термического отжига на свойства однокомпонентных Co и Zn нанотрубок. Обнаружен двухэтапный процесс изменения проводящих свойств в зависимости от времени термического отжига: на первом этапе наблюдается незначительное снижение сопротивления, обусловленное, по-видимому, термическим отжигом дефектов структуры, на втором этапе происходит резкое увеличение сопротивления за счет образования в структуре оксидных фаз.

- Проведено моделирование процессов рассеяния пучков ионов на атомной структуре металлических нанотрубок с учетом возможностей ускорителя ДЦ-60. Показано, что использование ионов N, C, O и Ne с энергией до 100 МэВ приводит к их имплантации и, следовательно, к неоднородной по глубине модификации свойств нанотрубок. Использование тяжелых ионов Хе с энергией свыше 200 МэВ позволяет проводить однородную модификацию свойств по всей длине нанотрубок. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что дозы облучения ионами Хе²²⁺ выше 5.0E+10 1/см² приводит к разрушению кристаллической структуры и ухудшению проводящих свойств металлических нанотрубок. Для Co, Cu и Zn нанотрубок определены максимальные дозы облучения ионами Хе²²⁺, приводящие к их полному разрушению.

- Впервые проведена контролируемая модификация структурных и проводящих свойств Co, Cu и Zn нанотрубок электронным облучением с энергией 5 МэВ. Показано, что в результате облучения происходит электронный отжиг дефектов, вследствие чего наблюдается увеличение проводимости, при этом средние размеры кристаллитов практически не изменяются.

Связь работы с планом государственных научных программ.

Работа выполнена в сочетании с научно-исследовательскими программами:

Совместный проект с Brookhaven national laboratory и институтом ядерной физики МЭ РК «Development of scientific principles of track-etched membranes application in modern materials science» по программе финансирования Международного научно – технического центра (Проект К-2051).

Программа целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка новых функциональных материалов на основе полиэтилентерефталатных и поликарбонатных трековых мембран, проведение фундаментальных и опытно-конструкторских исследований по применению новых типов и видов мембран» № 561 от 07.04. 2015 г.

055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований» по приоритету Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции по теме «Получение магнитных наноматериалов на основе полимерных трековых мембран» по договору №45 от «12» Февраля 2015 г.

Личный вклад соискателя

Получение шаблонных матриц на основе ПЭТФ мембран путем химического травления, а также подбор оптимальных параметров получения шаблонов с цилиндрической и асимметричной (конусообразной) геометрией пор, электрохимическое осаждение металлических наноструктур при различных условиях осаждения, проведение исследований структурных и проводящих характеристик полученных наноструктур с применением растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализов проведены автором совместно с сотрудниками Лаборатории Физики твердого тела Астанинского филиала Института Ядерной

Физики Министерства Энергетики Республики Казахстан. Теоретические расчеты длин пробега ускоренных ионов в металлических нанотрубках, подбор оптимальных параметров ионизирующего излучения, а также термической обработки, для направленной модификации структурных характеристик были выполнены лично автором. При этом все промежуточные и итоговые результаты диссертационного исследования обсуждались с научным руководителем темы диссертационной работы профессором, д.ф.м.н. К.К. Кадыржановым, соруководителем, профессором Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д.ф.м.н. В.С. Русаковым, директором АФ ИЯФ МЭ РК, доцентом М.В. Здравцом, старшим научным сотрудником НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, к.ф.м.н. Е.Ю. Канюковым.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на 9-й международной конференции ЯДЕРНАЯ И РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА «INPC 2013» (Алматы, Казахстан, 2013), на IX Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2014», (Астана, Казахстан, 2014), на 10-й международной конференции «Ion implantation and other applications of ions and electrons» (г. Казимир Дольны, Польша), на 19 международной конференции «Ion Beam Modification of Materials», (Левен, Бельгия, 2014), на XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». ВКТГУ, (Усть – Каменогорск, Казахстан, 2015), на X Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2015», (Астана, Казахстан, 2015), на 11-й Международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом» (ВИТТ – 2015), (Минск, Беларусь, 2015), на 9-ом международном совещании «APCTP – VLTP JINR Joint Workshop Modern Problems of Nuclear and Elementary Particle Physics», (Алматы, Казахстан, 2015), на 9-м международном симпозиуме «Swift Heavy Ions in Matter», (Дармштадт, Германия, 2015), на международной конференции «Физика СПб – 2015», (Санкт – Петербург, Российская Федерация, 2015), на X-й Международной научной конференции «Молодежь в науке -2015», (Минск, Республика Беларусь, 2015), на 50-й Школе ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния «ФКС – 2016», (Гатчина, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 2016), на XI Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2016», (Астана, Казахстан, 2016), на XIII Международной научной конференции «Физика твердого тела», (Астана, Казахстан, 2016).

Публикации. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 36 в печатных работах, полностью соответствующих теме диссертации: из них 6 статей в рецензируемых научных журналах с ненулевым импакт – фактором, входящих в базу Scopus и Web of Science, 2 патента, 11 статей в изданиях из перечня, утвержденного комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 17 тезисов и статей к докладам на Международных и Республиканских конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из Введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. В заключительных параграфах каждой из глав формулируются краткие итоги. Объем диссертации составляет 141 машинописную страницу, включает 75 рисунков, 23 таблицы и список литературы из 171 наименования.