

## Мёссбауэровские исследования железных и железо-кобальтовых нанотрубок в полимерных ионно-трековых мембранах

В. С. Русаков<sup>1,a</sup>, К. К. Кадыржанов<sup>3,b</sup>, А. Л. Козловский<sup>3</sup>, Т. Ю. Киселева<sup>2</sup>,  
М. В. Здоровец<sup>3</sup>, М. С. Фадеев<sup>1</sup>

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,*

*<sup>1</sup> кафедра общей физики; <sup>2</sup> кафедра физики твердого тела.*

*Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

*<sup>3</sup> Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева,  
физико-технический факультет, кафедра ядерной физики.*

*Казахстан, 010008, Астана, ул. Сатпаева, д. 2.*

*E-mail: <sup>a</sup> rusakov@phys.msu.ru, <sup>b</sup> kadyrzhanov1945@gmail.com*

Статья поступила 21.10.2015, подписана в печать 01.12.2015.

Методами мёссбауэровской спектроскопии с привлечением данных растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и рентгеновской дифрактометрии исследованы железные и железо-кобальтовые наноструктуры, синтезированные в полимерных ионно-трековых мембранах. Установлено, что полученные наноструктуры представляют собой однофазные с высокой степенью поликристалличности  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубки с ОЦК-структурой длиной 12 мкм, диаметром  $110 \pm 3$  нм и толщиной стенки  $21 \pm 2$  нм. В системе нанотрубок обнаружены катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , которые принадлежат солям железа, использованным и образованным при электрохимическом осаждении. Для Fe-нанотрубок наблюдается случайное распределение направлений магнитных моментов атомов Fe, а для Fe/Co-нанотрубок — частичная магнитная текстура вдоль оси нанотрубок со средним значением угла между магнитным моментом и осью нанотрубок  $34^\circ \pm 2^\circ$ . Замещение атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома Fe в структуре Fe/Co-нанотрубок приводит к заметному увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (на  $8.7 \pm 0.4$  кЭ) и небольшому уменьшению сдвига мёссбауэровской линии (на  $0.005 \pm 0.004$  мм/с).

*Ключевые слова:* мёссбауэровская спектроскопия, нанотрубки, нанотехнологии, темплатный синтез, магнитные наноструктуры.

УДК: 543.429.3; 538.9. PACS: 87.64.Pj; 61.46.-w; 75.47.Np.

### Введение

В настоящее время развитие науки и техники привело к необходимости создания наноматериалов (наноструктур, наносистем), обладающих уникальными физико-химическими свойствами, которые обусловлены не только структурой и размерами материалов, но и проявляющимися при этом квантово-механическими эффектами и волновой природой различных процессов. Применение наноматериалов может обеспечить дальнейший прогресс во многих отраслях науки и техники [1, 2].

Искусственно созданные массивы упорядоченных магнитных наноструктур вызывают особый интерес благодаря разнообразию возможных применений [3]. Наноразмерные магнитные массивы являются привлекательными для хранения информации со сверхвысокой плотностью записи [4–6]. Датчики на основе наноструктур имеют лучшее разрешение и чувствительность, высокую эффективность улавливания сигнала и быстрое время отклика из-за их большой поверхности для адсорбции и малого времени диффузии. Еще одной областью перспективного применения наноструктур является биомагнетизм. Спектр применения в биомагнетизме включает в себя разделение клеток, биозондирование,

а также целый ряд других терапевтических применений. Возможность управления физическими свойствами наноструктур через варьирование формы, размера и химического состава открывает широкие перспективы для их использования при биокатализе, биодетектировании, биосепарации, доставке лекарств и генов, изучении микрореологических процессов, а также применения в качестве контрастных жидкостей (см., например, [7–12]).

Одним из наиболее популярных и перспективных методов получения наноструктур является метод темплатного синтеза, основанный на использовании шаблонных матриц, в нашем случае — трековых мембран на основе полиэтилентерефталата. Простота и практичность данного метода позволяет использовать его как для массового производства наноматериалов, так и при изготовлении образцов небольших размеров. Сам метод темплатного синтеза основан на полном либо частичном заполнении пористого темплата методом электрохимического осаждения металлов [13]. Массивы наноструктур, полученные методом электрохимии, имеют более высокую плотность и кристалличность по сравнению со структурами, полученными другими методами (например, электронно-лучевой литографии, хими-

ческого осаждения из газовой фазы или импульсного лазерного осаждения) [14–16]. Наряду с этим метод электрохимии позволяет получать композиционные упорядоченные массивы наноструктур с регулируемой стехиометрией.

В настоящей работе методами мёссбауэровской спектроскопии с привлечением данных растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА) и рентгеновской дифрактометрии (РД) исследованы железные и железо-кобальтовые наноструктуры, полученные методом темплатного синтеза с использованием трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

## 1. Экспериментальная часть

Трековые мембраны, использованные в качестве шаблонной матрицы — темплата, были изготовлены из пленок ПЭТФ марки Hostaphan® производства фирмы Mitsubishi Polyester Film (Германия). Пленки облучались на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Астана, Казахстан) ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон и флюенсом  $1 \cdot 10^9$  ион/см<sup>2</sup> [17]. Ультрафиолетовая сенсбилизация облученных трековых мембран проводилась при помощи лампы UV-C с длиной волны излучения 253.7 нм с каждой стороны в течение 30 мин. Ультрафиолетовое излучение приводит к фотоокислению поверхностного слоя полимера, что позволяет получать поры в полимере практически одинакового диаметра. Трансформация образовавшихся в результате облучения латентных треков в поры проводилась посредством двустороннего химического травления в растворе 2.2 М NaOH при температуре  $85 \pm 1$  °С. Время травления составляло 70 с. Далее полученные трековые мембраны обрабатывались в растворе нейтрализации (1.0%-й водный раствор уксусной кислоты) и промывались в деионизированной воде. Данные условия и время травления позволили получить трековые мембраны с цилиндрическими порами, не образующими конгломераты скрещенных или слитых пор.

Электрохимическое осаждение в нанопоры ПЭТФ темплата проводилось в потенциостатическом режиме при напряжении 1.5 В. При приготовлении растворов электролитов для получения железных и железо-кобальтовых наноструктур использовались 7-водные сульфаты железа и кобальта —  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в необходимом молярном соотношении (при этом соотношение атомов кобальта и железа составляло Fe100Co0, Fe25Co75 и Fe50Co50), а также 6-водный хлорид железа  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , борная  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и аскорбиновая  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  кислоты. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а. или х.ч. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410А. Поскольку шаблонная матрица является диэлектриком, для создания проводящего слоя на матрице методом магнетронного

напыления в вакууме наносился слой золота толщиной 10 нм, который служил рабочим электродом (катодом) при осаждении. При данных условиях напыления поры в матрице остаются открытыми, что позволило получить наносистемы в форме нанотрубок.

Исследование структурных характеристик и элементного состава, полученных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов проводилось на дифрактометре Empyrean Panalytical (Нидерланды) ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5405$  Å) в геометрии Брэгга–Брентано, при напряжении  $U = 40$  кВ и силе тока  $I = 40$  мА.

Мёссбауэровские исследования проводились с использованием спектрометра MS1104Em, работающего 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 мёссбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя  $\alpha$ -Fe. Для обработки и анализа мёссбауэровских спектров использовались методы восстановления распределений сверхтонких параметров мёссбауэровского спектра и модельной расшифровки спектра с учетом априорной информации об объекте исследования, реализованные в программе SpectrRelax [18].

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Темплатный синтез $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок

Процесс заполнения пор в шаблонной матрице контролировался посредством хроноамперометрии. Экспериментальная зависимость силы тока от времени электрохимического осаждения при выбранных потенциалах осаждения приведена на рис. 1. На графике видны две основные стадии осаждения.

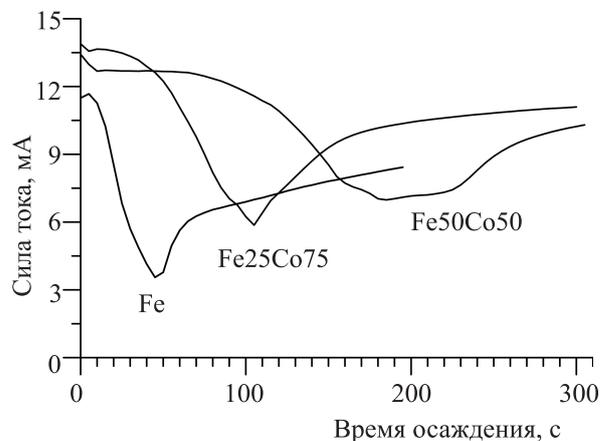


Рис. 1. Хроноамперограммы процесса осаждения  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок

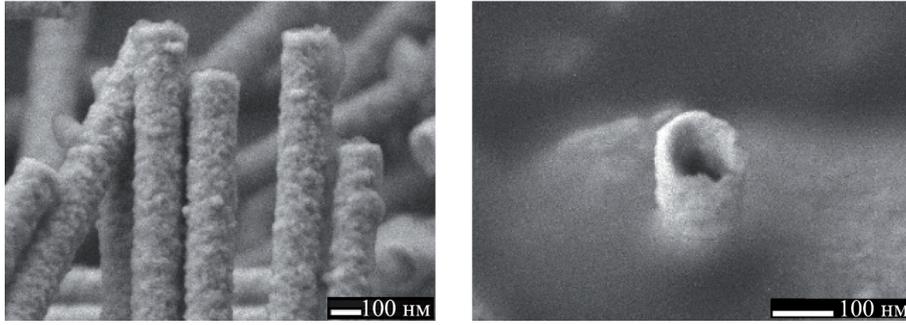


Рис. 2. РЭМ-снимки  $Fe_{1-x}Co_x$ -наноструктур, освобожденных от темплата

Первая стадия, когда сила тока уменьшается со временем осаждения, соответствует началу заполнения шаблона и непосредственно росту нанотрубок внутри треков. Вторая стадия, при которой сила тока возрастает со временем осаждения, — это окончание заполнения темплата и выход металла на поверхность мембраны. Последующий рост силы тока обусловлен увеличением проводящего слоя на поверхности.

На основании хроноамперограмм были определены времена осаждения, соответствующие максимальной длине наноструктур, при которой они остаются внутри пор шаблона (т. е. практически полному заполнению пор шаблона).

Параметры полученных массивов  $Fe_{1-x}Co_x$ -наноструктур контролировались с привлечением РЭМ. Учитывая, что  $Fe_{1-x}Co_x$ -наноструктуры локализованы несколько ниже уровня поверхности шаблона, для их вскрытия проводилось частичное или полное растворение пленок ПЭТФ в растворе гидроксида натрия при температуре  $50^\circ C$  в течение 1 ч. На рис. 2 представлены РЭМ-снимки полученных наноструктур, освобожденных от темплата.

Анализ снимков показал, что наноструктуры представляют собой массив нанотрубок высотой, равной толщине шаблона 12 мкм, и диаметром, равным диаметру пор шаблонных матриц 110 нм.

Определение диаметров  $d$  пор шаблонных матриц и внутренних диаметров  $Fe_{1-x}Co_x$ -нанотрубок, 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 [19]

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

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. Полученное в ре-

зультате расчетов 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  $Fe_{1-x}Co_x$ -нанотрубок, определенное тем же методом, составило  $69 \pm 1$  нм для всех исследуемых образцов. Знание внутреннего диаметра нанотрубок позволило оценить толщины их стенок —  $21 \pm 2$  нм.

## 2.2. Энергодисперсионный анализ и рентгеновская дифрактометрия

Атомное соотношение металлов в нанотрубках, полученных из разных растворов электролитов, исследовалось с привлечением ЭДА (рис. 3, а, б, в). Анализ спектров позволил установить, что полученные из электролита  $Fe_{100}Co_0$  нанотрубки состоят из атомов железа без примесей; соотношение атомов кобальта и железа в нанотрубках, полученных из электролита  $Fe_{50}Co_{50}$ , составило  $Fe_{58}Co_{42}$ ; для электролита  $Fe_{25}Co_{75}$  —  $Fe_{26}Co_{74}$ . Погрешность определения атомного соотношения  $\sim 2\%$ .

Анализ данных рентгено-дифрактометрических исследований (рис. 3, г, д, е) указывает на наличие объемно-центрированной кубической структуры всех исследованных  $Fe_{1-x}Co_x$ -нанотрубок. Первый и третий максимумы на рентгенограммах на рис. 3, г, д, е соответствуют ОЦК-структуре  $\alpha$ -Fe (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ) с индексами Миллера (110) и (211). Второй максимум на дифрактограмме принадлежит ПЭТФ-шаблону. Следует отметить, что ОЦК-структура характерна также для массивов нанопроволок  $Fe_{1-x}Co_x$ -сплава с содержанием Co не более 82% [20]. Меньшая ширина на половине высоты (FWHM) основной дифракционной линии (110) на рентгенограммах ( $0.37^\circ$  для Fe,  $0.84^\circ$  для  $Fe_{26}Co_{74}$  и  $0.82^\circ$  для  $Fe_{58}Co_{42}$ ) свидетельствует об увеличении степени кристалличности  $Fe_{1-x}Co_x$ -нанопроволок с уменьшением атомного содержания железа.

Значения текстурных коэффициентов для основных отражений (110) и (211), рассчитанные по формуле Харриса [21], оказались в интервале 1.13–1.52 и 0.87–0.48 соответственно, что указывает на высокую степень поликристалличности нанотрубок. Полученные значения текстурных коэф-

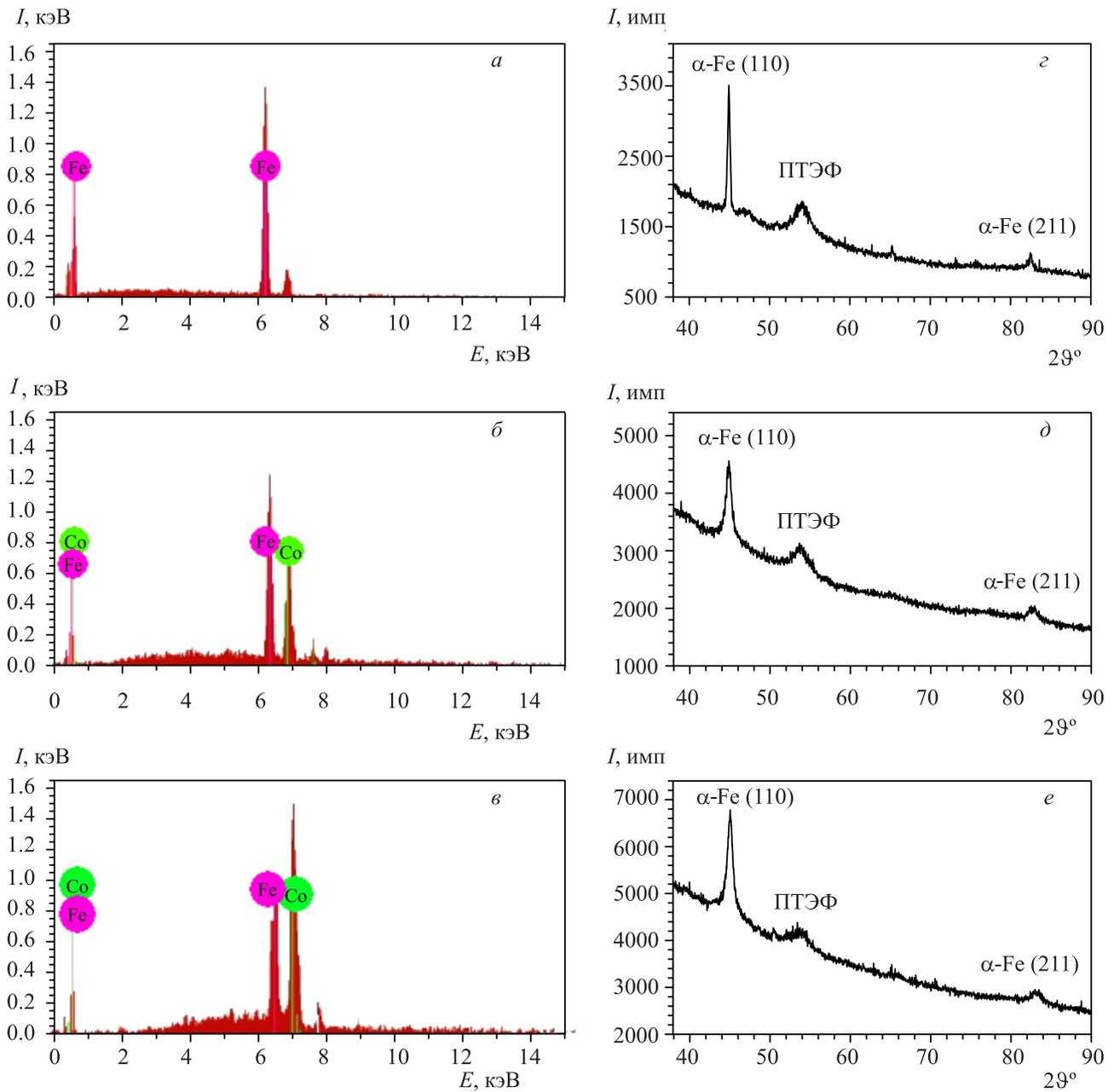


Рис. 3. ЭДА-спектры (а, б, в) и рентгенограммы (з, д, е)  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок: (а, з) —  $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$ , (б, д) —  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ , (в, е) —  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$

фициентов позволяют утверждать, что с увеличением атомного содержания кобальта в нанотрубках начинает преобладать текстурная плоскость (110). Оценка среднего размера кристаллитов с помощью хорошо известной формулы Шеррера дала значения  $\sim 20$  нм (близкие к толщине нанотрубки) для железных нанотрубок и  $\sim 8$  нм для железо-кобальтовых нанотрубок. В результате обработки дифрактограмм были определены параметры элементарной ячейки  $a$  для исследуемых образцов (рис. 4).

Видно, что параметр элементарной ячейки  $a$  уменьшается с увеличением концентрации кобальта линейно с коэффициентом  $da/dx = -0.032 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Очевидно, что такое уменьшение параметра элементарной ячейки связано с различием радиусов атомов Fe ( $1.227 \text{ \AA}$ ) и Co ( $1.181 \text{ \AA}$ ).

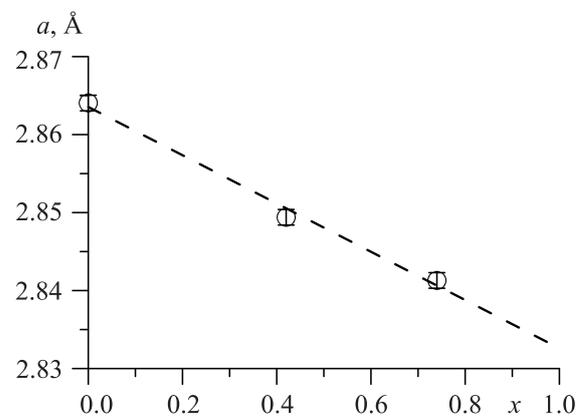


Рис. 4. Зависимость параметра элементарной ячейки  $a$  для образцов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок от концентрации атомов Co

**2.3. Мёссбауэровские исследования**

Мёссбауэровские спектры всех исследованных образцов железосодержащих нанотрубок были получены нами при комнатной температуре. В общем случае спектры представляли собой зеemanовский секстет и два квадрупольных дублета (рис. 5). Все спектры были обработаны методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля и методом модельной расшифровки.

Мёссбауэровский спектр (слева) для железных нанотрубок и восстановленное распределение сверхтонкого магнитного поля (справа) приведены на рис. 5. Видно, что максимум восстановленного распределения сверхтонкого магнитного поля достигается при  $H_n \cong 330$  кЭ. Средние значения сдвига  $\delta$  мёссбауэровской линии и квадрупольного смеще-

ния  $\varepsilon$  для зеemanовского секстета близки к нулю. Следовательно, зеemanовский секстет соответствует  $\alpha$ -Fe. Для Fe<sub>58</sub>Co<sub>42</sub>- и Fe<sub>26</sub>Co<sub>74</sub>-нанотрубок распределение сверхтонкого поля оказывается несколько шире из-за локальной неоднородности позиций атома Fe в их структурах, при этом среднее значение сверхтонкого магнитного поля оказалось заметно больше, чем для Fe-нанотрубок — для Fe<sub>58</sub>Co<sub>42</sub> на  $\sim 23$  кЭ и для Fe<sub>26</sub>Co<sub>74</sub> на  $\sim 9$  кЭ, что соответствует данным, полученным для массивных образцов [22].

Значения сдвигов наблюдающихся в спектрах Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-нанотрубок двух квадрупольных дублетов лежат в диапазонах значений 1.27–1.35 мм/с и 0.20–0.42 мм/с, что позволяет идентифицировать их как парциальные спектры катионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>,

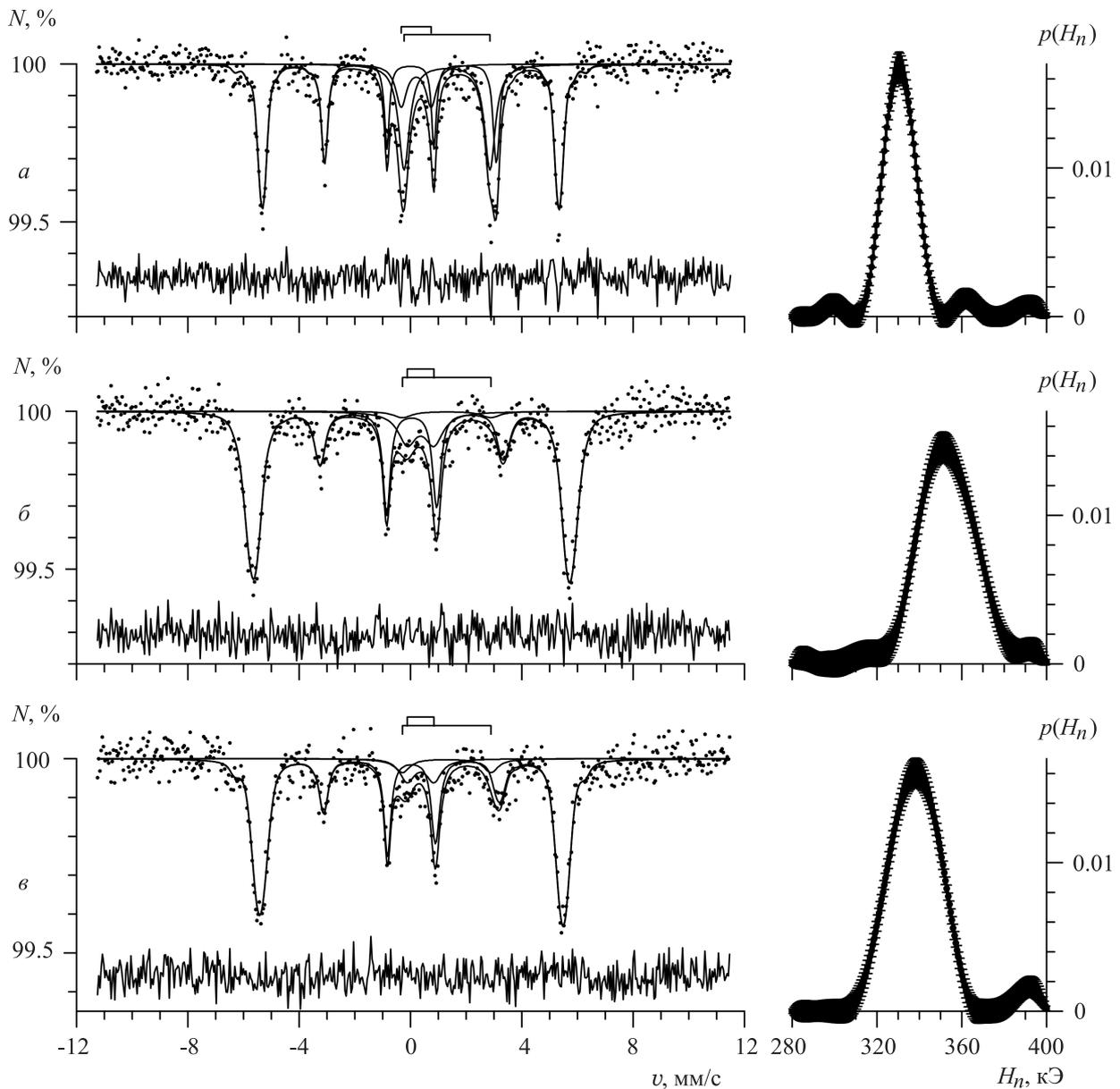


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) для ядер <sup>57</sup>Fe в образцах: а — Fe-, б — Fe<sub>58</sub>Co<sub>42</sub>- и в — Fe<sub>26</sub>Co<sub>74</sub>-нанотрубок

находящихся в парамагнитном состоянии. Эти катионы могут соответствовать солям железа, использованным и образованным при электрохимическом осаждении.

Известно, что в мёссбауэровском спектре ядер  $^{57}\text{Fe}$  отношение интенсивностей резонансных линий зеемановского секстета зависит от угла  $\vartheta$  между направлением пролета гамма-кванта и сверхтонким магнитным полем на ядре (магнитным моментом атома Fe), и может быть описано как (см., например, [23])

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

где  $I_{2,5}$ ,  $I_{1,6}$  — интенсивности второй и пятой, а также первой и шестой линий в секстете. Согласно расчетам для железных нанотрубок среднее значение угла  $\bar{\vartheta} \cong 54 \pm 2^\circ$ , что соответствует случайной пространственной ориентации магнитного момента атома железа, другими словами, в массиве нанотрубок отсутствует магнитная текстура. В то же время для железо-кобальтовых нанотрубок наблюдается частичная магнитная текстура вдоль оси нанотрубок со средним значением угла  $\bar{\vartheta} = 34^\circ \pm 2^\circ$ . Заметим, что в недавно проведенных исследованиях железных нанопроволок примерно тех же внешних геометрических размеров в полимерных трековых мембранах в зависимости от условий электрохимического осаждения наблюдались как хаотическая, так и выделенная ориентация магнитных моментов железа с углом  $\bar{\vartheta} = 37^\circ \pm 1^\circ$  [24].

На рис. 6 представлен результат модельной расшифровки мёссбауэровского спектра образца железных нанотрубок. В соответствии с результатами восстановления сверхтонкого магнитного поля (см. рис. 5) данный спектр расшифровывался в модели суперпозиции зеемановского секстета, соответствующего основной фазе  $\alpha$ -Fe, и двух квадрупольных дублетов, соответствующим примесным фазам, содержащим катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , находящимся в парамагнитном состоянии.

В результате модельной расшифровки мёссбауэ-

ровских спектров железных нанотрубок (см. рис. 6) были получены значения квадрупольного смещения  $\varepsilon$ :  $0.002 \pm 0.004$  мм/с, а также сдвига мёссбауэровской линии  $\delta$ :  $0.002 \pm 0.004$  мм/с. Как видно, средние значения квадрупольного смещения  $\varepsilon$  и изомерного сдвига  $\delta$  примерно равны 0, при этом значение сверхтонкого магнитного поля  $H_n = 330 \pm 0.6$  кЭ. Приведенные значения сверхтонких параметров соответствуют значениям для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в эталонных массивных образцах  $\alpha$ -Fe.

Для образцов  $\text{Fe}_{26}\text{Co}_{74}$ - и  $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$ -нанотрубок наблюдаются зеемановский секстет с уширенными линиями и пара квадрупольных дублетов (см. рис. 5). Расшифровка этих спектров проводилась с учетом появления в решетке неэквивалентных позиций атомов Fe, которые отличаются ближайшим атомным окружением. При случайном распределении атомов Fe и Co по позициям кристаллической решетки  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  в железо-кобальтовых нанотрубках вероятность нахождения  $m$  атомов кобальта в ближайшем окружении атома Fe описывается биномиальным распределением:

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} x^m (1-x)^{n-m},$$

где  $n = 8$  — число атомов (Fe или Co) в ближайшем окружении атома Fe в объемно-центрированной кубической решетке.

С учетом биномиального распределения атомов кобальта в ближайшем окружении атомов Fe в  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубках мёссбауэровские спектры обрабатывались с помощью модели, представляющей собой 9 зеемановских секстетов и 2 квадрупольных дублета. В рамках этой модели отношение интенсивностей  $I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 : I_7 : I_8 : I_9$  зеемановских секстетов соответствовали биномиальным распределениям для концентраций атомов Co 42 и 74 %. Обработка проводилась в предположении о линейной зависимости сверхтонкого магнитного поля  $H_n(m)$  и изомерного сдвига  $\delta(m)$  от числа  $m$

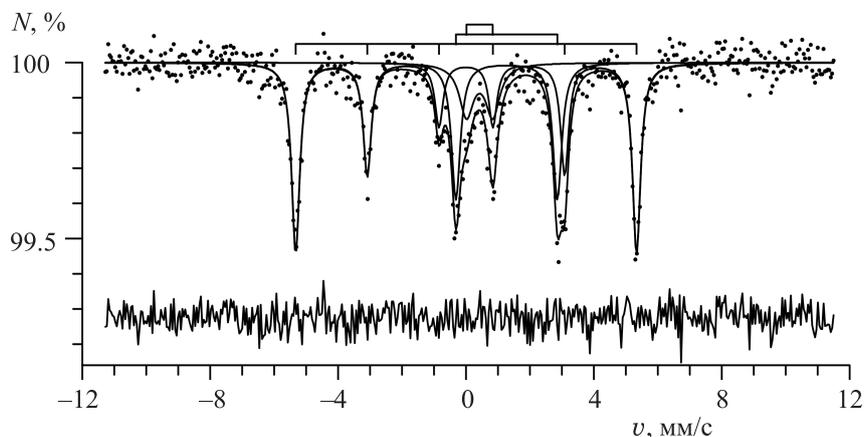


Рис. 6. Результат модельной расшифровки мёссбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце Fe-нанотрубок

атомов Co в ближайшем окружении атома Fe:

$$H_n(m) = H_n(0) + (m - 1)\Delta H_n,$$

$$\delta(m) = \delta(0) + (m - 1)\Delta\delta.$$

Здесь  $H_n(0)$  и  $\delta(0)$  — значения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  и сдвига  $\delta$  для атомов Fe, в ближайшем окружении которых находятся 8 атомов Fe (отсутствуют атомы Co),  $\Delta H_n$  и  $\Delta\delta$  — изменение поля  $H_n$  и сдвига  $\delta$  при замещении одного атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атомов Fe.

Квадрупольные смещения  $\varepsilon$  и ширины  $\Gamma$  резонансных линий для всех зеемановских секстетов принимались одинаковыми. Значения  $H_n(0)$ ,  $\Delta H_n$ ,  $\delta(0)$ ,  $\Delta\delta$ ,  $\varepsilon$  и  $\Gamma$  варьировались в процессе расшифровки спектров.

Результаты расшифровки мёссбауэровских спектров  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок в рамках выбранной модели представлены на рис. 7. Видно, что данная модель при найденных значениях варьированных

параметров хорошо описывает экспериментальные спектры образцов  $\text{Fe}_{26}\text{Co}_{74}$ - и  $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$ -нанотрубок (значения функционала  $\chi^2$  равны 1.1 и 1.2 соответственно).

Для  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок средние значения сдвигов  $\delta$  положительны и отличны от нуля:  $0.045 \pm 0.005$  и  $0.037 \pm 0.006$  мм/с, а средние значения сверхтонких магнитных полей  $H_n$  равны  $353.3 \pm 0.4$  и  $337.7 \pm 0.4$  кЭ для образцов  $\text{Fe}_{26}\text{Co}_{74}$  и  $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$  соответственно. Видно, что средние значения сдвигов и полей для  $\text{Fe}_{26}\text{Co}_{74}$ - и  $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$ -нанотрубок в сравнении с Fe-нанотрубками отличаются, а значения квадрупольного смещения  $\varepsilon$  для тех же образцов:  $-0.009 \pm 0.005$  и  $-0.005 \pm 0.006$  мм/с, как и в железных нанотрубках, примерно равны нулю. Зависимость сверхтонкого поля и изомерного сдвига от числа  $m$  атомов кобальта в ближайшем окружении в  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубках изображена на рис. 8.

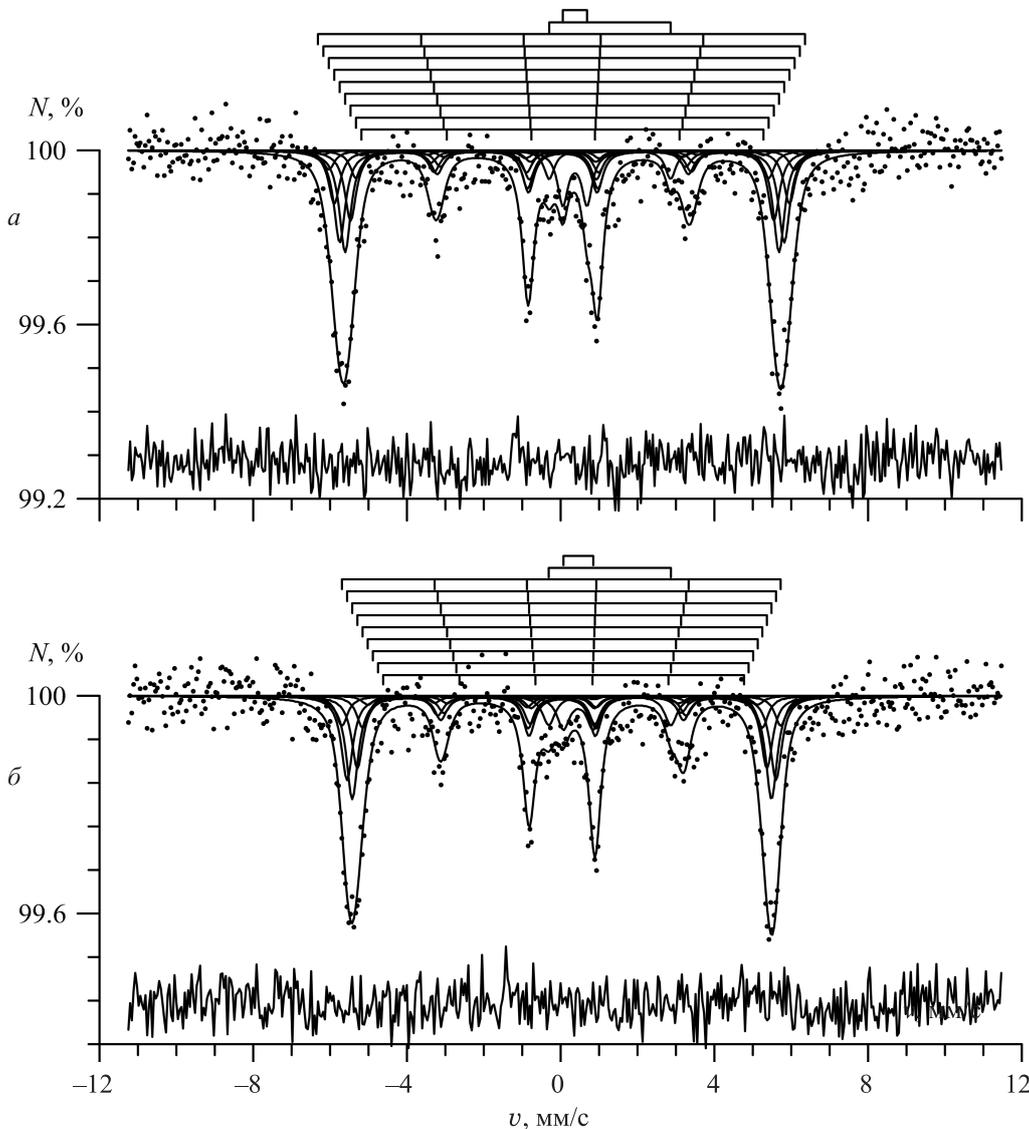


Рис. 7. Результат модельной расшифровки мёссбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образцах: а —  $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$ - и б —  $\text{Fe}_{26}\text{Co}_{74}$ -нанотрубок в предположении о биномиальном распределении атомов Co в ближайшем окружении атома Fe

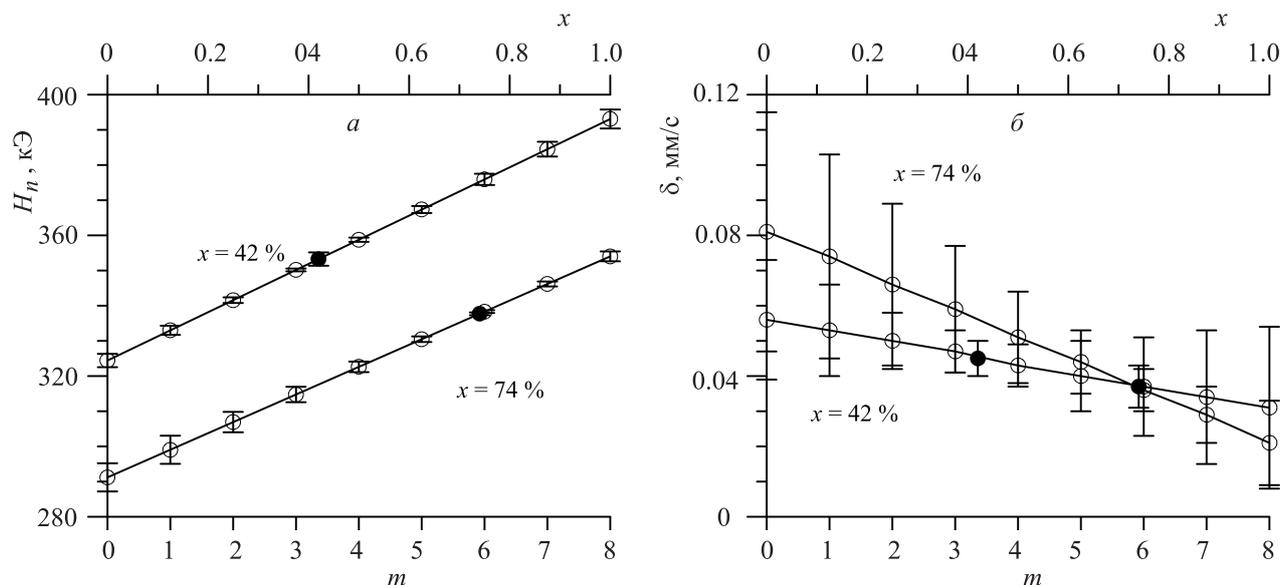


Рис. 8. Зависимость сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (а) и изомерного сдвига  $\delta$  (б) от числа  $m$  атомов Со в ближайшем окружении атома Fe в  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубках (светлые кружки); средние значения  $H_n$  и  $\delta$  (темные кружки)

Видно, что замещение атома Fe на атом Со в ближайшем окружении атома Fe в структуре  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядре  $^{57}\text{Fe}$  на  $\Delta H_n = 8.7 \pm 0.4$  кЭ и уменьшению сдвига мёссбауэровской линии на  $\Delta\delta = -0.005 \pm 0.004$  мм/с.

### Заключение

В работе методом мёссбауэровской спектроскопии с привлечением данных РЭМ, ЭДА, РД исследованы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -наноструктуры, полученные методом темплатного синтеза. В качестве темплатов использовались ионно-трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор  $1.0 \cdot 10^9$  см $^{-2}$  и толщиной 12 мкм.

Показано, что использование в качестве катода тонкого (10 нм) проводящего слоя золота при электрохимическом осаждении металлов в поры темплатной матрицы позволяет получать наноструктуры в форме трубок. Заданная при осаждении разность потенциалов 1.5 В позволяет получать нанотрубки с элементным составом, близким к процентному содержанию солей металлов в растворе электролита.

Показано, что полученные в работе наноструктуры представляют собой однофазные с высокой степенью поликристалличности  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубки с ОЦК-структурой длиной 12 мкм, диаметром  $110 \pm 3$  нм и толщиной стенки  $21 \pm 3$  нм.

Установлено, что параметр элементарной ячейки  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -нанотрубок  $a$  с увеличением концентрации атомов Со уменьшается линейно с коэффициентом  $da/dx = -0.031 \pm 0.002$  Å.

В системе нанотрубок обнаружены катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , которые принадлежат солям железа, использованным и образованным при электрохимическом осаждении.

Для Fe-нанотрубок наблюдается случайное распределение направлений магнитных моментов атомов Fe, а для Fe/Со-нанотрубок — частичная магнитная текстура вдоль оси нанотрубок со средним значением угла между магнитным моментом и осью нанотрубок  $\bar{\vartheta} = 34^\circ \pm 2^\circ$ .

Замещение атома Fe на атом Со в ближайшем окружении атома Fe в структуре Fe/Со-нанотрубок приводит к заметному увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  ( $\Delta H_n = 8.7 \pm 0.4$  кЭ) и к небольшому уменьшению сдвига мёссбауэровской линии ( $\Delta\delta = -0.005 \pm 0.004$  мм/с).

Простота и дешевизна описанного в работе метода получения железных и железо-кобальтовых нанотрубок, возможность управления их физическими свойствами через варьирование формы, размеров и химического состава, а также возможность присоединения к их поверхности различных лекарственных веществ открывает широкие перспективы применения данных наноструктур в биотехнологиях.

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан № 45 от 12.02.2015 г.

### Список литературы

1. Hulteen J.C., Martin C.R. // J. Mater. Chem. 1997. **7**. P. 1075.
2. Chakarvarti S.K., Vetter J. // Radiation Measurements, 1998. **29**. P. 149.
3. Piroux L., Dubous S., Demoustier-Champagne S. // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B. 1997. **131**. P. 357.
4. Fink D., Petrov D.A., Rao V. et al. // Rad. Meas. 2003. **36**. P. 751.
5. Veena Gopalan E., Malini K.A., Santhoshkumar G. et al. // Nanoscale Res Lett. 2010. **5**. P. 889.

6. *Amandeep Kaur R.P., Chauhan J.* // Mater Sci: Mater Electron. 2013. **24**. P. 4302.
7. *Eisenstein M.* // Nat. Methods. 2005. **2**. P. 484.
8. *Dave S.R., Gao X.* // Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology. 2009. **1**. P. 583.
9. *Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T.* // Theranostics. 2013. **3**. P. 986.
10. *Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U.* // Colloids Surfaces B: Biointerfaces. 2013. **111**. P. 509.
11. *Liao S.-H., Chen K.-L., Wang C.-M., Horng H.E.* // Sensors. 2014. **14**. P. 21409.
12. *Rawtani D., Sajjan T., Agrawal Y.K.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. **40**. P. 177.
13. *Haehnel V., Fähler S., Schaaf P., Migliorini M.* // Acta Mater. 2010. **58**. P. 2330.
14. *Martín J.I., Vélez, M., Morales R., Alameda J.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. **249**. P. 156.
15. *Morber J.R., Ding Y., Haluska M. S., Li Y.* // J. Phys. Chem. B. 2006. **110**. P. 21672.
16. *Barth S., Estrade S., Hernandez-Ramirez F. et al.* // Cryst. Growth Des. 2009. **9**. P. 1077.
17. *Zdorovets M.V., Ivanov I.A., Aleksandrenko V.V., Kozin S.G.* // Her. L.N. Gumilyov Eurasian Natl. Univ. 2013. **97**. P. 189.
18. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // AIP Conf. Proc. 2012. **1489**. P. 178.
19. *Shao P., Ji G., Chen P.* // J. Memb. Sci. 2005. **255**. P. 1.
20. *Chen Z., Zhan Q., Xue D. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. **14**. P. 613.
21. *Kaur A., Chauhan R.P.* // Radiation Physics and Chemistry. 2014. **100**. P. 59.
22. *Dong X.L., Zhang Z.D., Chuang Y.C., Jin S.R.* // Phys. Rev. B. 1999. **60**, N 5. P. 3017.
23. *Вертхейм Г.* Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения. М.: Мир, 1966. (*Wertheim G.K.* Mössbauer Effect. Principles and Applications. Academic Press, 1964.)
24. *Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С. и др.* // Письма в ЖЭТФ. **99**. С. 656.

### A Mössbauer study of iron and iron-cobalt nanotubes in polymer ion-track membranes

V. S. Rusakov<sup>1,a</sup>, K. K. Kadyrzhanov<sup>2,b</sup>, A. L. Kozlovskiy<sup>2</sup>, T. Yu. Kiseleva<sup>3</sup>, M. V. Zdorovets<sup>2</sup>, M. S. Fadeev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of General Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup> Department of Nuclear Physics, Faculty of Physics and Technology, Gumilyov Eurasian National University, Satpayev Str. 2, Astana 010008, Republic of Kazakhstan.

<sup>3</sup> Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup> rusakov@phys.msu.ru, <sup>b</sup> kadyrzhanov1945@gmail.com.

Iron and iron-cobalt nanostructures that were synthesized in polymer ion-track membranes have been studied via Mössbauer spectroscopy combined with raster electron microscopy, energy-dispersion analysis, and X-ray diffraction data. The obtained nanostructures are single-phase *bcc* Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> nanotubes with a high degree of polycrystallinity, whose length is 12 μm; their diameter is 110±3 nm and the wall thickness is 21±2 nm. Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> cations were detected in the nanotubes, which belong to iron salts that were used and formed in the electrochemical deposition. The Fe nanotubes exhibit eventual magnetic moment direction distributions of Fe atoms, whereas Fe/Co nanotubes have a partial magnetic structure along the nanotube axis with a mean value of the angle between the magnetic moment and nanotube axis of 34°±2°. Substituting the Fe atom with Co in the nearest environment of the Fe atom within the Fe/Co structure of nanotubes leads to a noticeable increase in the hyperfine magnetic field at the <sup>57</sup>Fe nuclei (by 8.7±0.4 kOe) and to a slight decrease in the shift of the Mössbauer line (by 0.005±0.004 mm/s).

**Keywords:** Mössbauer spectroscopy, nanotubes, nanotechnology, template synthesis, magnetic nanostructures.

PACS: 87.64.Pj; 61.46.-w; 75.47.Np.

Received 21 October 2015.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2016. **71**, No. 2. Pp. 193–201.

#### Сведения об авторах

1. Русаков Вячеслав Серафимович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-50-70, e-mail: rusakov@phys.msu.ru.
2. Кадыржанов Кайрат Камалович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (701) 728-83-63, e-mail: kadyrzhanov1945@gmail.com.
3. Козловский Артем Леонидович — докторант; тел.: (702) 441-33-68, e-mail: artem88sddt@mail.ru.
4. Киселева Татьяна Юрьевна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: kiseleva.tyu@gmail.com.
5. Здоровец Максим Владимирович — зав. лабораторией, директор АФ ИЯФ; e-mail: mzdorovets@gmail.com.
6. Фадеев Максим Сергеевич — студент; e-mail: fadeev\_ms@mail.ru.