

УДК 538.94

## ТОЧЕЧНАЯ АГЛОМЕРАЦИЯ НАНОПРОВОЛОК НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРАХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2021 г. Н. П. Ковалец<sup>1, \*</sup>, Д. В. Панов<sup>1, 2</sup>, Ю. А. Филиппова<sup>1</sup>, И. В. Разумовская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное учреждение “Федеральный научный исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

\*E-mail: zabalueva\_1991@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

В нанопористых матрицах из полиэтилентерефталатных трековых мембран синтезированы металлические нанопроволоки Ni и Fe различной длины. Показано, что при сушке образцов наблюдается точечная агломерация концов нанопроволоки при длинах, соответствующих теоретическим оценкам. Точечный контакт нанопроволоки может быть использован в технике поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS).

DOI: 10.31857/S0367676521120140

### ВВЕДЕНИЕ

Получение металлических нанопроволок (НП) вызывает интерес благодаря особым электрическим, магнитным и механическим свойствам этих структур и большому количеству возможных применений. В частности, массив серебряных (золотых, медных) НП используется в качестве подложек для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS). Сигнал от молекулы, помещенной на такую подложку, может быть увеличен на несколько порядков в случае, если вершины двух НП расположены очень близко друг к другу [1–5]. Шаблонный синтез известен как универсальный и простой метод получения металлических НП и нанотрубок [6, 7].

Структурные характеристики массивов НП включают в себя геометрические параметры, такие как радиус  $r$  НП, ее длина  $L$ , расстояние  $d$  между НП. Величина радиуса НП и среднее расстояние между НП наследуются от параметров трековой мембраны (ТМ) ( $d = \frac{1}{\sqrt{n}}$ , где  $n$  – поверхностная плотность пор). Длина НП может варьироваться по желанию экспериментатора вплоть до величины, равной толщине ТМ.

Ранее было установлено, что при точечной агломерации концов НП серебра наблюдается Гигантское комбинационное рассеяние [4, 8]. Точечная агломерация возникает при определенном соотношении геометрических параметров массива НП ( $R, L, d$ ). В работе [9] был предложен энер-

гетический критерий слипания двух жестко закрепленных НП в среде (что исключает влияние капиллярных эффектов). Применение критерия к точечному контакту концов серебряных НП дало хорошее согласие с экспериментальными данными. В данной работе критерий проверяется для массивов НП из Ni и Fe. Кроме того, приводится расчет на базе энергетического критерия частного случая прилипания единичной НП к жесткой поверхности. Подобные ситуации могут возникать применительно к микро- и наномеханизмам.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве матриц в эксперименте использовали промышленные ТМ из полиэтилентерефталата с диаметром пор 100 нм и поверхностной плотностью  $10^9$  см<sup>-2</sup>, изготовленные в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ (Дубна). Толщина пленки составляла 10 мкм. Для формирования токопроводящего слоя на ТМ напылялся тонкий слой серебра (50–60 нм), который на следующем этапе был гальванически укреплен медью (рис. 1). Для электроосаждения Ni и Fe в поры в ТМ использовали сернокислые электролиты: для осаждения никеля в поры: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 240 г/л; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 30 г/л; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 45 г/л; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> – 1 г/л; C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na – <1 г/л; для железа: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 120 г/л; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 45 г/л; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> – 1 г/л; C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na – <1 г/л. В случае осаждения никеля проводили процесс осаждения в гальва-

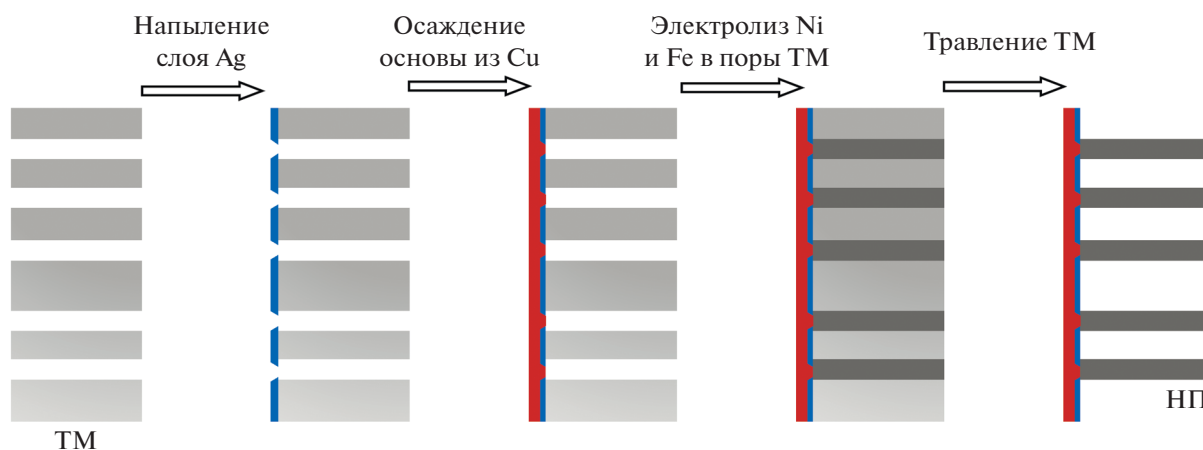


Рис. 1. Схематическая иллюстрация процесса получения металлических НП.

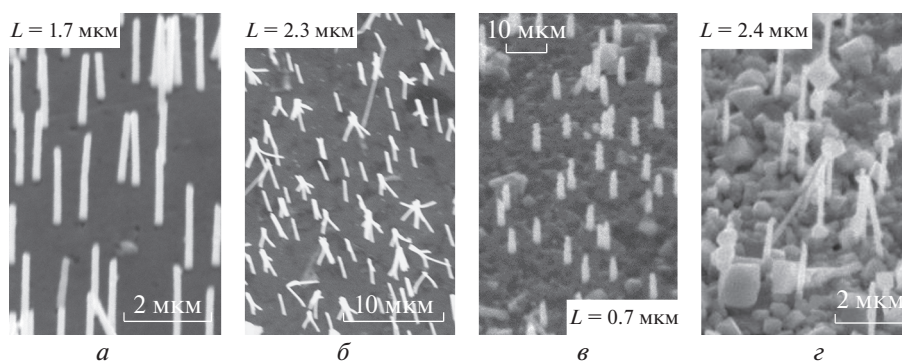


Рис. 2. Массивы железных (а, б) и никелевых (в, г) НП диаметром 100 нм. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JCM-6000plus (JEOL).

ностатическом режиме при токе 1 мА, железные НП получали в потенциостатическом режиме при напряжении 1.2 В. Время осаждения варьировалось от 10 до 100 с для никелевых НП, от 80 до 1500 с для железных НП. Длина НП варьировалась в зависимости от времени заполнения пор и составляла от 1 до 10 мкм. Затем полимерный шаблон с НП внутри пор отмывали от электролита и растворяли в концентрированном растворе щелочи (6М NaOH) при температуре 60°C. После растворения шаблона металлические подложки с НП промывали в дистиллированной воде.

Критический радиус кривизны согнутых НП, при которой они слипаются только на конце, определяли по формуле [9]:

$$R_* \approx \sqrt{\frac{E\pi r^3}{16\alpha}},$$

где  $\alpha$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $E$  – модуль Юнга.

Далее графическим методом определяли критическую длину (высоту) НП  $L^*$ , на которой на-

чинается агломерация. Если длина НП меньше  $L^*$ , НП вообще не слипаются. При длине  $L$ , близкой к  $L^*$ , начинается точечное слипание концов НП. При длинах НП, заметно превышающих  $L^*$ , контакт уже не точечный, слипание охватывает заметную часть всей длины НП.

Для никелевых НП получено  $L^* = 2.1$  мкм, для железных –  $L^* = 2.2$  мкм. Критические длины НП были определены также экспериментально (рис. 2).

Для железных НП:

$1.4 \leq L \leq 1.6$  мкм – агломерации НП не происходит, наблюдаются отдельно стоящие НП (рис. 2а);

$2.3 \leq L \leq 3.1$  мкм – начало агломерации, НП слипаются точно (рис. 2б);

$L \geq 1.0$  мкм – четко наблюдается агломерация НП по всему образцу.

Для никелевых НП:

$1 \leq L \leq 1.8$  мкм – агломерация НП не происходит, наблюдаются отдельно стоящие НП (рис. 2в);

$2.3 \leq L \leq 3$  мкм – начало агломерации, НП слипаются точно (рис. 2г).

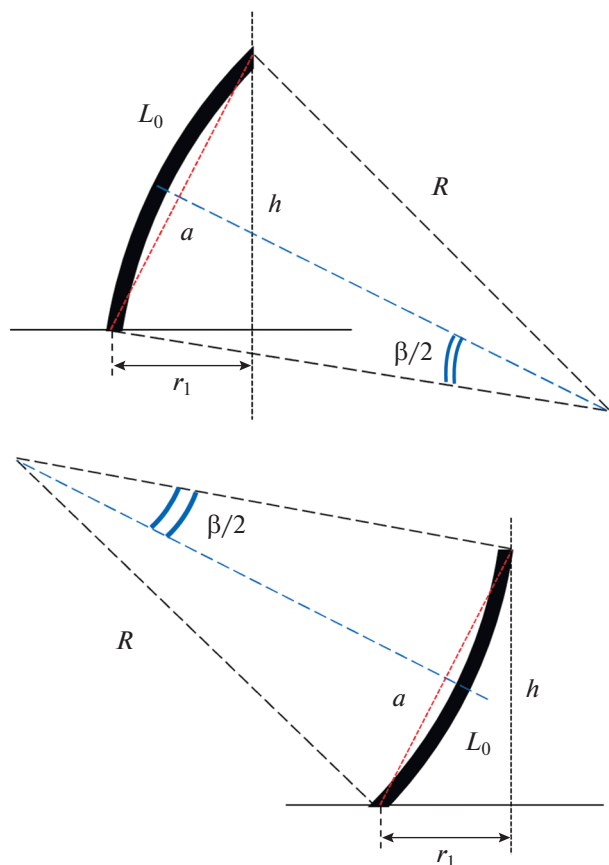


Рис. 3. Модель прилипания НП к стенке и геометрические параметры модели.

Таким образом, теоретические оценки для железных и никелевых НП достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. При оценке результатов следует учитывать, что в теоретические формулы входит среднее расстояние  $d$  между НП, в действительности в расстоянии между НП существует заметный разброс.

Как упоминалось выше, энергетический критерий [9] может быть модифицирован для других случаев агломерации НП. Ниже приводятся результаты расчета точечной агломерации одиночной НП на жесткой подложке к вертикальной стенке (материал НП и стенки произвольные).

Изгиб НП соответствует окружности радиуса  $R$ , являющейся функцией от  $L$ . Обозначим всю длину НП —  $L_0$ ; не слипшуюся на данный момент длину обозначим  $L$ . Расстояние до стенки равно  $r_1$ , радиус НП равен  $r$ .

Точечная агломерация НП с поверхностью возникает при некотором значении  $L = L^*$  и соответствующем  $R^* = R(L^*)$ .

Расчет, аналогичный [9], дает для  $R^*$  выражение, отличающееся от случая точечной агломерации двух НП только множителем  $\sqrt{2}$

$$R = \sqrt{\frac{E\pi r^4}{16\alpha\Phi(r)}} = \sqrt{\frac{E\pi r^3}{32\alpha}},$$

где  $\alpha$  — поверхностная энергия на границе “материал НП—материал стенки”.

Отличие от результата [9] связано с тем, что в данном случае существует конкуренция между поверхностной энергией взаимодействующих поверхностей и упругой энергией только одной изогнутой НП.

При графическом расчете величины  $L^*$  расстояние  $r_1$  между НП и стенкой входит как параметр.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Массивы никелевых и железных НП разной длины синтезированы в полиэтиленерефталатной матрице из ТМ. Теоретически рассчитанные условия точечной агломерации вершин НП соответствуют результатам эксперимента. Применен энергетический критерий для случая точечной агломерации одиночной НП с вертикальной поверхностью.

Работа выполнена по теме государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Федерального исследовательского центра РАН “Кристаллография и фотоника”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang W., Chen Y., Hu C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. No. 6. P. 1265.
2. Ермушев А.В., Мchedlishvili Б.В., Олейников В.А., Петухов А.В. // Квант. электрон. 1993. Т. 20. № 5. С. 503; Ermushev A.V., Mchedlishvili B.V., Oleinikov V.A., Petukhov A.V. // Quant. Electron. 1993. V. 23. No. 5. P. 435.
3. Michaels A.M., Jiang J., Brus L. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104(50). Art. No. 11965.
4. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L. et al. // Appl. Sci. 2021. V. 11. No. 4. P. 1375.
5. Кукушкин В.И., Курпичев В.Е., Морозова Е.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 1. С. 38.
6. Yin A.J., Li J., Jian W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. No. 7. P. 1039.

7. Бедин С.А., Рыбалко О.Г., Поляков Н.Б. и др. // Пер-сп. матер. 2010. № 1. С. 98; *Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res.* 2010. V. 1. P. 359.
8. Ковалец Н.П., Кожина Е.П., Долуденко И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 1095; *Kovalets N.P., Kozhina E.P., Doludenko I.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 8. P. 1097.
9. Разумовская И.В., Ковалец Н.П., Бедин С.А., Григорьев Ю.В. // ЖЭТФ 2021. Т. 159. № 5. С. 818; *Razumovskaya I.V., Kovalets N.P., Bedin S.A., Grigor'ev Yu.V. // JETP.* 2021. V. 132. No. 5. P. 818.

## Point agglomeration of nickel and iron nanowires synthesized in the pores of track membranes

N. P. Kovalets<sup>a, \*</sup>, D. V. Panov<sup>a, b</sup>, Y. A. Filippova<sup>a</sup>, I. V. Razumovskaya<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia*

<sup>b</sup> *Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences", Moscow, 119333 Russia*

*\*e-mail: zabalueva\_1991@mail.ru*

Nanowires (NW) of various lengths were synthesized by electrolysis in the pores of track membranes. It is shown that during drying of samples, point agglomeration of the ends of the nanowires is observed at lengths corresponding to theoretical estimates. Point contact of NW can be used to amplification of SERS.