

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ



Студенттер мен жас ғалымдардың
«ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ - 2016» атты
XI Халықаралық ғылыми конференциясының
БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XI Международной научной конференции
студентов и молодых ученых
«НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ - 2016»

PROCEEDINGS
of the XI International Scientific Conference
for students and young scholars
«SCIENCE AND EDUCATION - 2016»

2016 жыл 14 сәуір
Астана

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ**

**Студенттер мен жас ғалымдардың
«Ғылым және білім - 2016»
атты XI Халықаралық ғылыми конференциясының
БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XI Международной научной конференции
студентов и молодых ученых
«Наука и образование - 2016»**

**PROCEEDINGS
of the XI International Scientific Conference
for students and young scholars
«Science and education - 2016»**

2016 жыл 14 сәуір

Астана

ӘӨЖ 001:37(063)

КБЖ 72:74

Ғ 96

Ғ96 «Ғылым және білім – 2016» атты студенттер мен жас ғалымдардың XI Халық. ғыл. конф. = XI Межд. науч. конф. студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2016» = The XI International Scientific Conference for students and young scholars «Science and education - 2016» . – Астана: <http://www.enu.kz/ru/nauka/nauka-i-obrazovanie/>, 2016. – б. (қазақша, орысша, ағылшынша).

ISBN 978-9965-31-764-4

Жинаққа студенттердің, магистранттардың, докторанттардың және жас ғалымдардың жаратылыстану-техникалық және гуманитарлық ғылымдардың өзекті мәселелері бойынша баяндамалары енгізілген.

The proceedings are the papers of students, undergraduates, doctoral students and young researchers on topical issues of natural and technical sciences and humanities.

В сборник вошли доклады студентов, магистрантов, докторантов и молодых ученых по актуальным вопросам естественно-технических и гуманитарных наук.

ӘӨЖ 001:37(063)

КБЖ 72:74

ISBN 978-9965-31-764-4

©Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия
ұлттық университеті, 2016

Получение, исследование и применение полимерных трековых мембран в современном материаловедении

^{1,2}Шлимас Д.И., ^{1,2}Козловский А.Л., ^{1,2}Корольков И.В., ²Здоровец М.В.,

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева

²Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК

Научный руководитель - Кадыржанов К.К.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы весьма перспективными видятся пористые шаблоны на основе полиэтилентерефталатовых (ПЭТФ) трековых мембран (ТМ). Выбор ТМ из всего многообразия шаблонов обусловлен такими преимуществами, как широкий спектр материалов матриц (полимеры, оксиды), различной геометрией пор (цилиндрической, веретенообразной, бутылкообразной, в форме песочных часов и т.д. [1-3]) и возможностью управления их размерами [4]. Благодаря данным достоинствам, в современном мире интенсивно увеличивается класс нанообъектов, получаемых на базе ТМ [5,6], что подтверждается большим количеством работ с подробным исследованием механизмов формирования треков [например, 7-12], образования пор с различной формой [1-3] и геометрии, а также получения на их основе наноструктур [5,6].

Одномерные наноматериалы, такие как наностержни, нанопроводы и нанонитки привлекли много внимания из-за их важной роли в почти всех областях нанонауки и нанотехнологий [13-15]. Особенно металлические нанопроводы востребованы в электронике, сенсорной технике, магнитных и оптоэлектронных областях. Свойства нанотрубок зависят от таких параметров, как состав, форма, размер, структура и также пространственного распределения, которые предопределены методом и условиями изготовления [16].

Наиболее продуктивным методом является метод шаблонного синтеза, в котором применяются пористые материалы в качестве матрицы. Данный метод позволяет синтезировать наноразмерные объекты различной формы и размеров, которые можно очень точно контролировать [17-20].

В основе метода электрохимического осаждения лежит перенос ионов осаждаемого вещества, скорость которого зависит от проводимости синтезируемой структуры. Данный метод позволяет получать композиционные наноструктурные объекты из разных металлов. Важным преимуществом данного метода является простота получения металлических наноструктур путем контроля количества прошедшего заряда и времени осаждения [21-25].

Получение трековых мембран.

В качестве материала шаблонных матриц применялись полимерные пленки на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) толщиной 12 мкм.

Облучение ПЭТФ пленок производилось на ускорителе DC-60, ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон и флюенсом 4×10^7 см⁻². Удельные потери энергии dE/dx при выбранных режимах облучения ПЭТФ пленки составляли 4.51 кэВ/нм.

Стадия сенсibilизации и химического травления. После облучения полимерные пленки подвергались УФ–сенсibilизации в течение 30 минут с каждой стороны при помощи лампы UV-C с длиной волны 253.7 нм. Данная процедура проводилась для фотоокисления поверхностного слоя полимера с целью получения пор одинакового диаметра. После УФ–сенсibilизации ПЭТФ пленки подвергались двухстороннему химическому травлению в растворе 2М NaOH при температуре $85 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Для устранения остатков раствора травителя трековые мембраны промывались в растворе нейтрализации (1.0% раствор уксусной кислоты и деионизированной воды).

Для первичного анализа ТМ после травления облученной ПЭТФ пленки в растворе 2М NaOH при температуре $85 \pm 0,1^\circ\text{C}$ при временах в интервале 3÷4.5 мин проводилось

изучение поверхности мембран методом РЭМ. Анализ полученных изображений позволил установить, что поры равномерно распределены по поверхности ТМ и при этом практически отсутствует их взаимное перекрытие. Пористость соответствует флюенсу облучения, среднее расстояние между порами лежит в интервале 150-350 нм в зависимости от времени травления. Диаметры пор на поверхности и изнаночной стороне тоже зависят от времени, причем характер зависимости близок к линейному (рисунок 1)

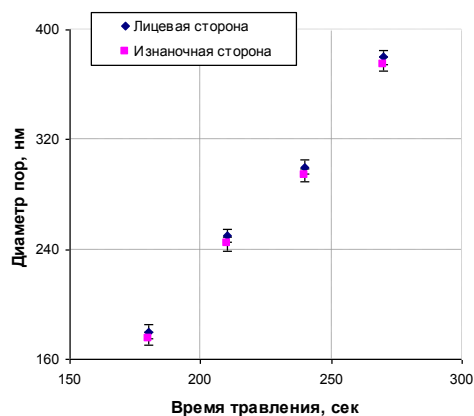


Рисунок 1. Зависимость диаметра пор от времени травления (по данным РЭМ-исследования поверхности ТМ)

Анализ приведенных на рисунке данных, указывает, что различие в диаметрах пор на различных сторонах ТМ составляет порядка 10 нм. Малое различие в верхних и нижних диаметрах позволяет сделать вывод, что поры имеют цилиндрическую форму. Это подтверждается данными РЭМ-исследований для боковых срезов ТМ, полученных при скалывании предварительно замороженных в жидком азоте полимерных пленок (рисунок 2). Детальное изучение боковых сколов позволяет сделать вывод о наличии некоторой неоднородности диаметров пор (~5-7%) вдоль их длины.

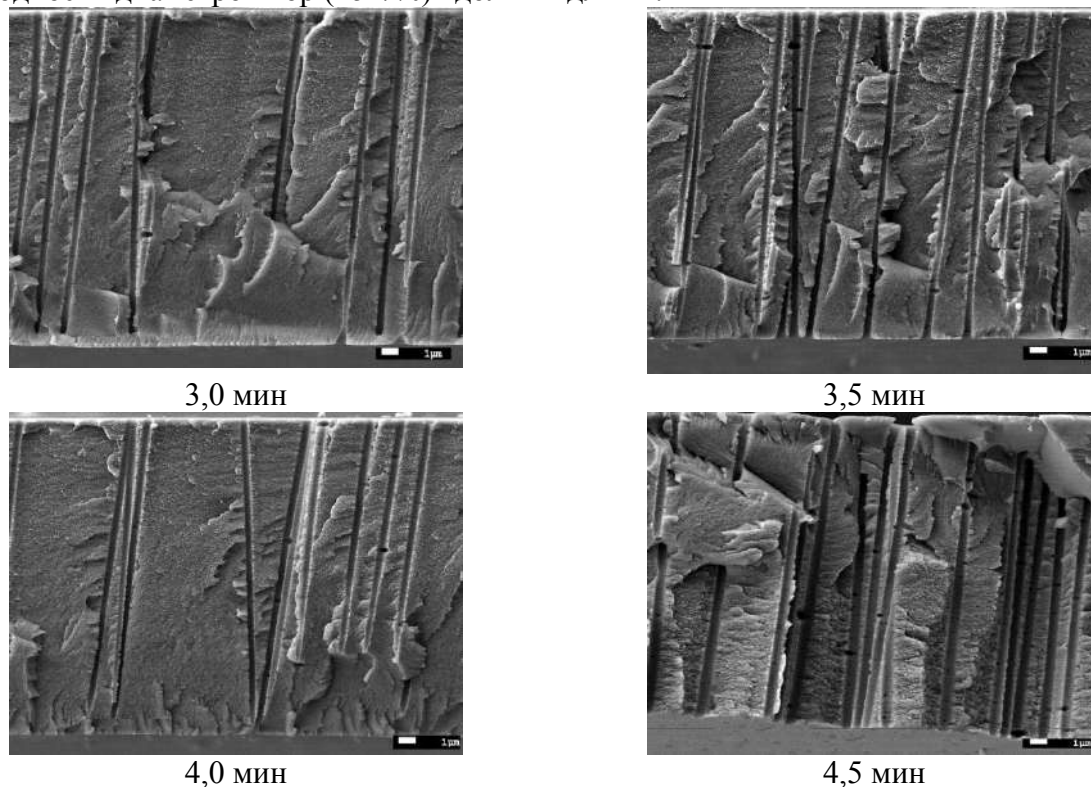


Рисунок 2. РЭМ-изображения боковых сколов ТМ с плотностью пор $4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, полученных при химическом травлении облученных ПЭТФ пленок в растворе 2М NaOH при температуре $85 \pm 0,1^\circ\text{C}$ при различных временах травления (время указано на рисунках)

Для определения разброса по размеру пор производилось определение максимальных диаметров методом точки пузырька. Суть данного метода заключается в том, что при уменьшении диаметра капилляра, за счет действия сил поверхностного натяжения, возрастет высота столба воды. Прежний уровень жидкости можно вернуть приложив давление эквивалентное высоте столбика воды в капилляре. То есть, при определенном давлении пузырек воздуха будет проникать через пору при выполнении условия равенства диаметра пузырька диаметру поры, что в свою очередь позволяет вычислить размер наибольших пор в шаблоне.

Диаметры пор, определенные по методу точки пузырька приведены на рисунке 3.

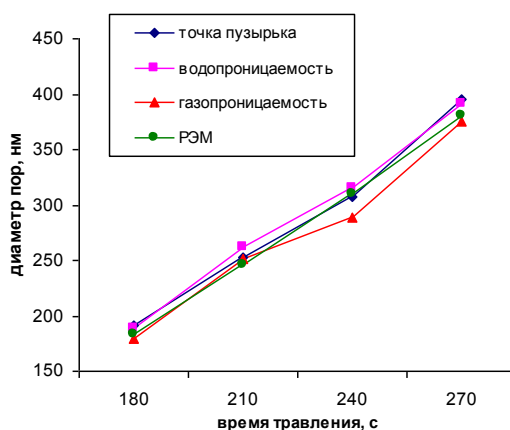


Рисунок 3. Изменение диаметра пор как функции времени травления ТМ с плотностью пор $4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, полученных при химическом травлении облученных ПЭТФ пленок в растворе 2М NaOH при температуре $85 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Учитывая, что точка пузырька соответствует прохождению воздуха через наибольшие поры шаблона, совпадение полученных данных результатам РЭМ свидетельствует об узком распределении пор по диаметру.

Для подтверждения данных, полученных при исследовании методами РЭМ и точки пузырька, проводилось изучение производительности ТМ по воздуху и воде. Определение производительности по воздуху производилось манометрическим методом определения газопроницаемости при перепаде давления 0,02 МПа. Эффективный диаметр пор рассчитывался по формуле 2:

$$r^3 = \frac{Q \cdot 3l}{\sqrt{\frac{2\pi}{R \cdot T \cdot M}} \cdot \Delta p \cdot 4n} \quad (1)$$

где, r – радиус поры, Q – производительность по воздуху, l – толщина пленки, Δp – приложенное давление, R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса воздуха, n – плотность облучения, T – температура.

Производительность мембран по воде в единицах $\text{м}^3/\text{ч} \cdot \text{м}^2$ определась при пропускании деионизированной воды (18 МОм) через образец ТМ при разности давлений 0,15 МПа. Производительность Q оценивали используя уравнение 3.

$$Q = \frac{n \cdot \pi \cdot r^4}{8\mu \cdot l} \cdot \Delta p \quad (2)$$

где, μ – динамическая вязкость жидкости. Зависимости диаметра пор от времени травления, полученные при использовании различных методов исследования, для наглядности приведены на одном рисунке (рисунок 3).

Из рисунка видно, что значения D , полученные при использовании различных методов изучения параметров пор ТМ имеют незначительные расхождения, которые могут

быть обусловлены рядом причин. Например, отличие результатов РЭМ от других методов, применяемых в данном исследовании, связаны с тем, что при анализе микрофотографий изучается лишь ограниченный участок, в то время как при использовании остальных методов расчет проводится по всей площади образца. С другой стороны, близкие значения данных РЭМ, точки пузырька (размера наибольшей поры в образце), газо- и водопроницаемости указывает на высокое качество ТМ, получаемых при выбранных условиях травления.

На рисунке 4 приведена стандартная хроноамперограмма процесса осаждения наноструктур из раствора электролита при напряжении 1.5 В.

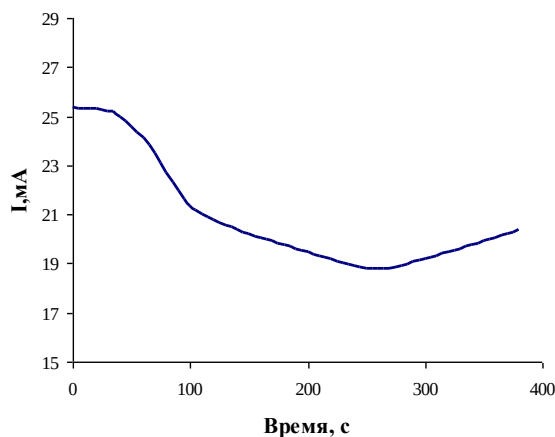


Рисунок 4. Хроноамперограмма процесса электрохимического осаждения Ni/Fe нанотрубок

На графике видно две основные стадии эксперимента. Первая стадия соответствует началу заполнения шаблона и непосредственно росту нанотрубок внутри треков. Вторая стадия это окончание заполнения шаблона и выход металла на поверхность мембраны. Последующей рост значения тока обусловлен увеличением проводящего слоя на поверхности, поэтому дальнейшее осаждение не имеет смысла. Согласно полученной хроноамперограмме была вычислена объемная скорость роста нанотрубок, величина которой при разности потенциалов 1,5В равна $1.45 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$. РЭМ снимки Fe/Ni нанотрубок приведены на рисунке 5.

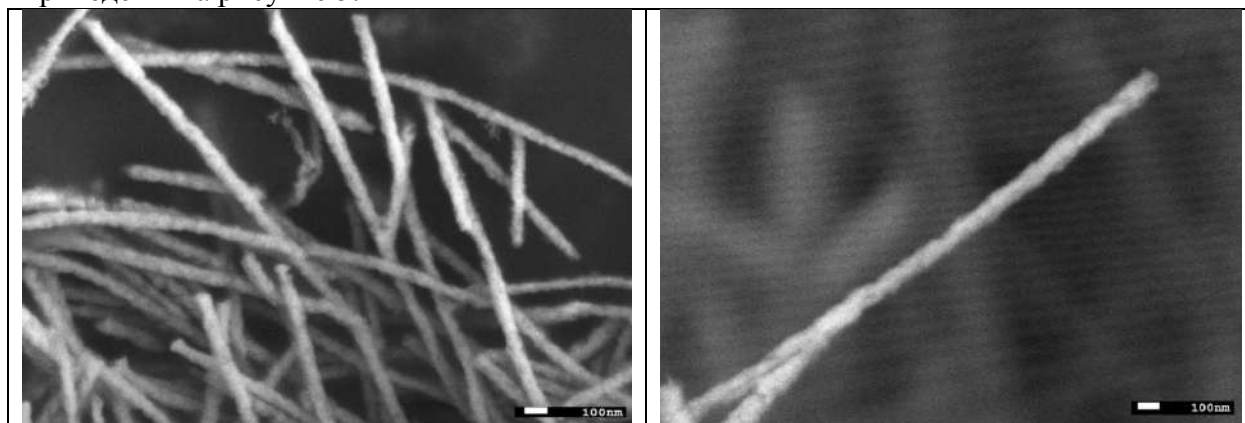


Рисунок 5. РЭМ изображения, полученных Ni/Fe нанотрубок

Внешний диаметр нанотрубок был измерен при помощи РЭМ и находится в диапазоне $100 \pm 5 \text{ нм}$. Внутренний диаметр нанотрубок был оценен методом газопроницаемости, описанным уже ранее. На рисунке 6а приведены экспериментальные данные расчетов внутренних диаметров при разности давлений от 0.008 до 0.02 МПа. Как видно из графика, средний внутренний диаметр для нанотрубок с внешним диаметром 110 нм, составляет $69,8 \pm 0,65 \text{ нм}$. Вычитая величину внутреннего диаметра нанотрубок из внешнего диаметра, была определена толщина стенки нанотрубки, которая составила

20,1±0,3 нм, что соответствует результатам, полученным при обработке снимков нанотрубок с ПЭМ представленных на рисунке 6б.

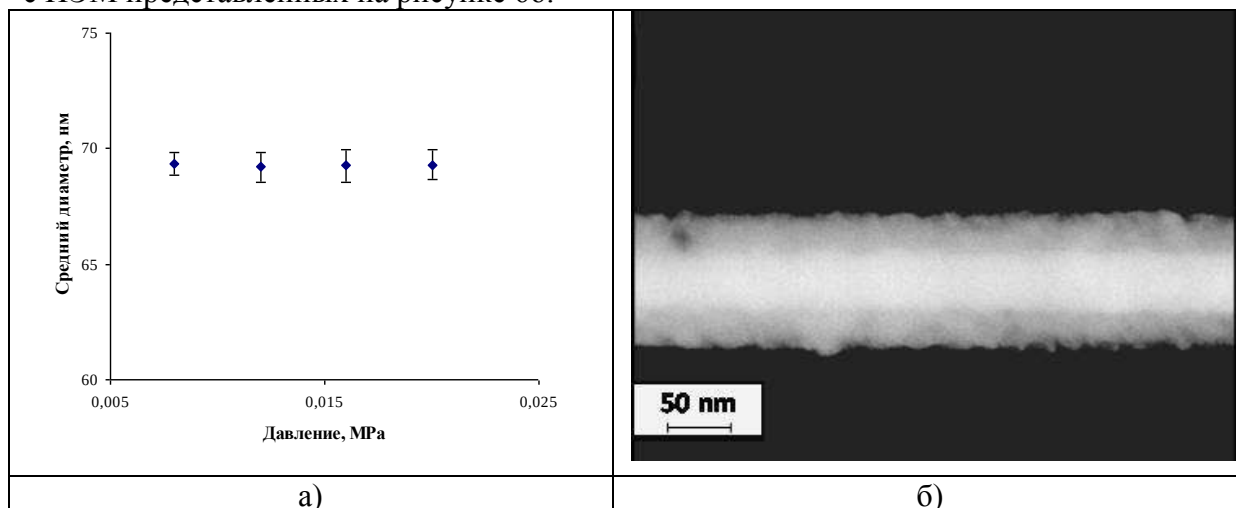


Рисунок 6.а Экспериментальные данные расчетов внутреннего диаметра Ni/Fe нанотрубок при разности давлений от 0.008 до 0.02 МПа; ПЭМ – изображение бокового среза Ni/Fe нанотрубки

Для определения элементного и фазового состава, а также кристаллической структуры Ni/Fe нанотрубок были применены методы ЭДА и РСА. Из анализа ЭДА спектров, представленных на рисунке 7а было определено атомное соотношение металлов в нанотрубках, которое составило Ni_{20,4}/Fe_{79,6}.

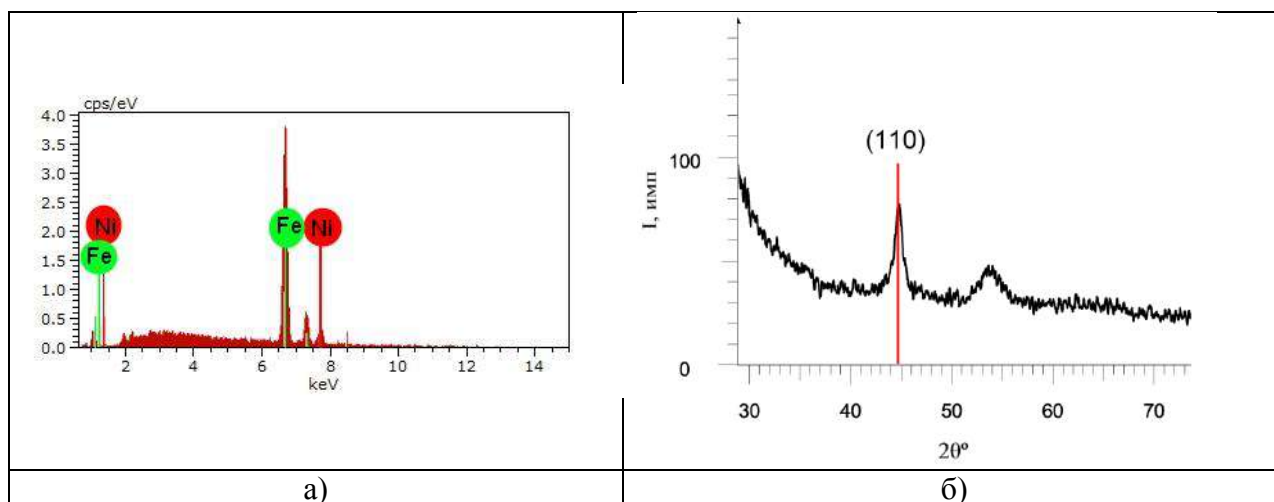


Рисунок 7 а) ЭДС спектр Ni_{20,4}/Fe_{79,6} нанотрубок; б) Дифрактограмма Ni_{20,4}/Fe_{79,6} нанотрубок

На рентгеновской дифрактограмме видно, что исследуемые образцы представляют собой поликристаллическую структуру с ярко выраженным одним пиком при $2\theta = 44.752^\circ$, что свидетельствует об однофазной структуре нанотрубок. На дифрактограммах виден только первый рефлекс ОЦК фазы. При этом согласно полученным данным о параметре элементарной ячейки, полученное значение которого меньше эталонного, можно сделать предположение, что в кристаллической структуре исследуемых нанотрубок наблюдается процесса замещения атомов железа атомами никеля в узлах кристаллической решетки. Высокий пик с максимумом на $\approx 25^\circ$ принадлежит полимерной подложке, как и рефлекс с угловым положением $2\theta = 53-54^\circ$, рисунок 7б. Симметричное уширение линии пика (110) может быть обусловлено наличием в структуре нанотрубок микроискажений кристаллической решетки, а также мелкодисперсностью областей когерентного рассеяния

рентгеновских лучей (средний размер кристаллитов). Средний размер кристаллитов был рассчитан по уравнению Шерера. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица I. Дифрактограмма $\text{Ni}_{20.4}/\text{Fe}_{79.6}$ нанотрубок.

Angle 2θ °	d value, Å	Intensity, Counts	(hkl)	a, Å	a, Å	FWHM, degrees	L, нм
44.752	2.0234	587	Fe (110)	2.8616	2.866	1.011	11.56

Для определения магнитной структуры доменов, а также значение угла между вектором сверхтонкого магнитного поля и геометрической осью нанотрубок были проведены мессбауэровские исследования. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в Fe/Ni нанотрубок представляет собой зеемановский секстет с неоднородно уширенными линиями, обусловленными существованием неэквивалентных позиций атомов железа в структуре нанотрубок, рисунок 8.

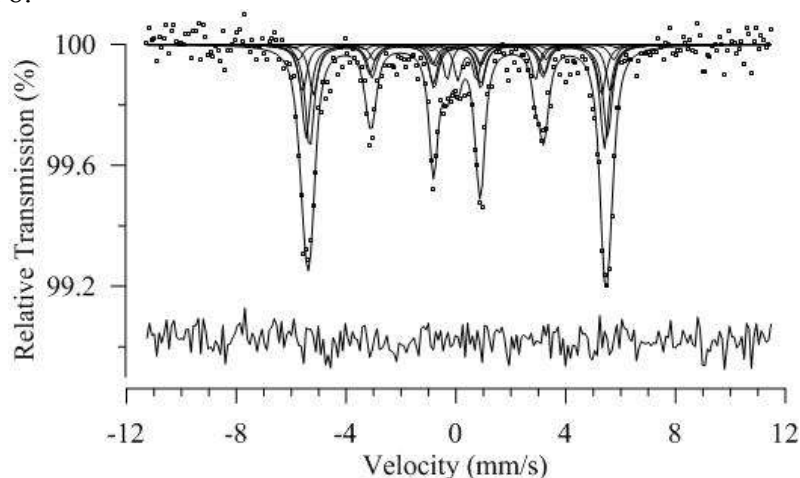


Рисунок 8. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в $\text{Ni}_{20.4}/\text{Fe}_{79.6}$ нанотрубках

Обработка спектра проводилась в рамках биномиального распределения $P_8(m_{\text{Ni}})$ атомов Ni по позициям атомов Fe в структуре $\alpha\text{-Fe}$:

$$P_8(m_{\text{Ni}}) = \frac{8!}{m_{\text{Ni}}!(8-m_{\text{Ni}})!} c^{m_{\text{Ni}}} (1-c)^{8-m_{\text{Ni}}},$$

где c – концентрация атомов Ni, m_{Ni} – числа атомов Ni в ближайшем окружении атомов Fe. При этом предполагалось эквидистантное изменение сверхтонкого магнитного поля H_n и изомерного сдвига δ парциального мессбауэровского спектра при увеличении числа атомов Ni в ближайшем окружении атомов Fe. Анализ спектра показал, что значения сверхтонкого поля H_n на ядрах ^{57}Fe возрастает, а изомерного сдвига δ убывают с увеличением m_{Ni} . Замещение одного атома железа на атом никеля приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n на 7.6 ± 0.8 кОе. При этом сдвиг мессбауэровской линии δ уменьшается на 0.013 ± 0.007 мм/с. Среднее значение сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe составляет 337.7 ± 0.4 кОе, а сдвига δ составляет 0.040 ± 0.006 мм/с. Соотношения интенсивностей второй и пятой к первой и шестой резонансных линий наблюдаемого зеемановского секстета $I_{2,5}/I_{1,6} = 0.38 \pm 0.03$ указывает на существование магнитной текстуры с преобладающим направлением вдоль оси нанотрубок. Среднее значение угла между вектором сверхтонкого магнитного поля и геометрической осью нанотрубок составляет $37.9 \pm 1.1^\circ$.

Список использованной литературы:

1. Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Root D., Vutsadakis V. // Particles and Nuclei, Letters. 2000. No.4[101]. P.69.
2. Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Didyk A.Yu. et al. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. 2001. V. B179. No.1. P.55.
3. Нечаев А.Н., Березкин В.В., Виленский А.И. и др. Критические технологии. МЕМБРАНЫ. 2000. №6. С.17.
4. G.N. Flerov, P.Y. Apel, A.Y. Didyk, V.I. Kuznetsov, R.T. Oganessian, Use of heavy ion accelerators to produce nuclear-membranes, Sov. Atom Energy 67 (1989) 763–770.
5. I.M. Yamazaki, R. Paterson, L.P. Geraldo, A new generation of track etched membranes for microfiltration and ultrafiltration.1. Preparation and characterization, J. Membr. Sci. 118 (1996) 239–245.
6. P. Apel, S. Dmitriev, Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2 (2011) 013002.
7. P. Apel, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis, Track structure in polyethylene terephthalate irradiated by heavy ions: let dependence of track diameter, Radiat. Meas. 31 (1999) 51–56.
8. P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis, Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions, Nucl. Instrum. Meth. B 146 (1998) 468–474.
9. P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, V.R. Oganessian, O.L. Orelovitch, C. Trautmann, Morphology of latent and etched heavy ion tracks in radiation resistant polymers polyimide and poly(ethylene naphthalate), Nucl. Instrum. Meth. B 185 (2001) 216–221.
10. A.I. Vilensky, D.L. Zagorski, P.Y. Apel, N.V. Pervov, B.V. McHedlishvili, V.N. Popok, N.N. Mel'nik, Thermal regression of latent tracks in the polymer irradiated by high energy heavy ions, Nucl. Instrum. Meth. B 218 (2004) 294–299.
11. Z. Zhu, Y. Maekawa, Q. Liu, M. Yoshida, Influence of UV light illumination on latent track structure in PET, Nucl. Instrum. Meth. B 236 (2005) 61–67.
12. P. Apel, Track etching technique in membrane technology, Radiat. Meas. 34 (2001) 559–566.
13. R. Sharif, S. Shamaila, M. Ma. Applied physics Letters 92, 032505 (2008)
14. J. Duan, J. Liu, T.W. Cornelius. NIMP Research B 267 (2009) 2567-2570
15. D. H. Reich, M. Tanase, A. Hultgren. Appl. Phys. 93 7275 (2003).
16. J.C. Hulteen, C.R. Martin., J. Mater. Chem., V.7, (1997), p.1075.
17. S.K. Chakarvarti, J. Vetter, Radiation Measurements, V.29, (1998), p.149-159.
18. L.Piriaux, S.Dubous, S.Demoustier-Champagne, Nuclear Instr. Meth. Phys. Res., V.B 131, (1997), p.357.
19. D. Fink, A.V. Petrov, V. Rao et al., Rad.Meas. V. 36, (2003), p.751.
20. C.A. Foss, G.L. Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin, Journal of Physical Chemistry., V.98, (1994), p.2963.
21. C.R. Martin. Advanced Materials., V.3, (1991), p.457.
22. C.R. Martin, R.V. Parthasarathy, V. Menon, Synthetic Metals., V.55, (1993), p.1165.
23. Xiang-Zi Li, Xian-Wen Wei, Yin Ye., Materials Letters 63. (2009), p.578–580.
24. D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, J. Phys.: Condens. Matter 13, R433 (2001).
25. Fedosyuk V. M., Kluwer Academic Publications, V.65, (2002), p.535-550.