



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»
Научно-популярная статья призера II степени Сотничука Степана
Владимировича (студента 2 курса магистратуры, МГУ имени
М.В.Ломоносова, г. Москва)**

Запутанная история: металлические нанонити в современной науке¹

Нитки бывают разные

Шерсть, хлопок, лён, шёлк, вискоза, нейлон, полиэстер – все эти виды натурального или синтетического волокна хорошо нам известны, ведь из них сделана практически вся одежда, которую мы носим ежедневно. Очень многие мамы и бабушки проводят вечера за шитьём и вязанием, превращая незатейливые клубки ниток в уютные свитера и варежки. Однако мало кто знает, что в современной науке учёные тоже любят работать с тонкими нитевидными структурами. Более того, им удаётся синтезировать материалы, толщина которых может быть в 1000000 раз меньше, чем у обычной нитки! В нанотехнологии такие объекты выделяют в отдельный класс, называемый нитевидными наноструктурами или нанонитями (в английской научной литературе – nanowires). В отличие от нитей, лежащих в шкафу у нас дома, нанонити преимущественно состоят не из волокна, а из различных полупроводниковых материалов или металлов. Конечно, сшить рубашку из таких ниток не получится, ведь их с трудом можно разглядеть даже в микроскоп. Тем не менее, они обладают рядом необычных свойств, которые привлекают внимание учёных во всём мире.

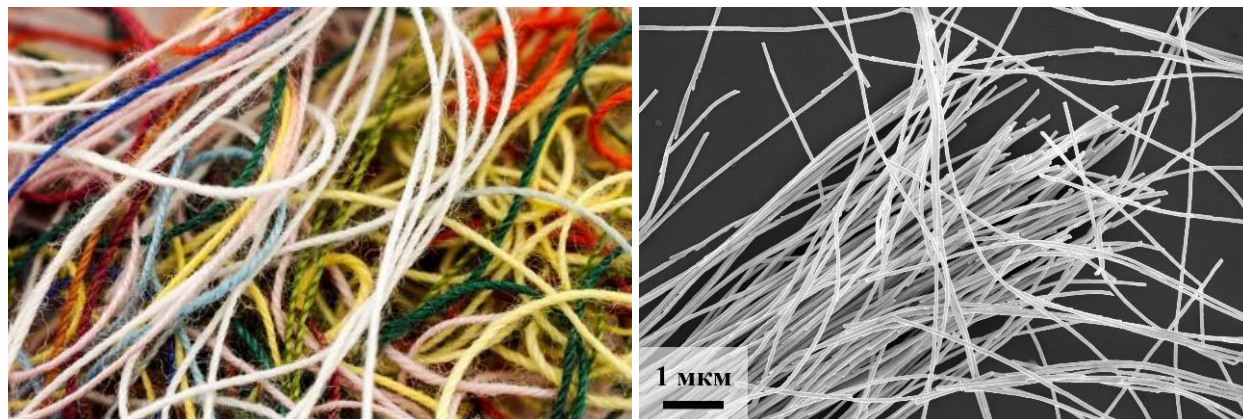


Рис. 1. Знакомые нам всем шерстяные нити (слева), совсем незнакомые нанонити кобальта толщиной около 60 нм (справа).

Как удаётся сформировать очень тонкую нить?

В швейной промышленности процесс изготовления нитей обычно состоит из трёх этапов: складывания, кручения и отделки (рис. 2а). Тонкие нитки получают без предварительного складывания, а сразу берут три конца однониточной пряжи и их скручивают. Для более

¹ Научно-популярная статья основана на материале публикации: Goncharova A.S., Sotnichuk S.V., Semisalova A.S., Kiseleva T.Yu, Sergueev I., Herlitschke M., Napolskii K.S., Eliseev A.A. // Oriented arrays of iron nanowires: synthesis, structural and magnetic aspects // Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, V. 81, P. 327-332, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4254-2>.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Напольскому Кириллу Сергеевичу и всему коллективу группы электрохимического наноструктурирования за постоянное сотрудничество, поддержку и мотивацию к работе, полезные комментарии и советы. Ознакомиться со всеми материалами, публикациями и направлениями, которыми занимается научная группа, можно на сайте <http://eng.fnm.msu.ru/>.

толстых ниток пряжу складывают несколько раз и уже далее проводят кручение на крутильных машинах. Стадия отделки необходима для удаления посторонних примесей, окрашивания и дополнительной обработки нитей. Если же заглянуть в научную лабораторию, то никаких крутильных аппаратов мы не найдём, поскольку учёные получают нанонити диаметром 30-100 нм совсем по другим технологиям. Одним из наиболее интересных способов является темплатное электроосаждение. Звучит, на первый взгляд, сложно, но на самом деле это тоже последовательность определённых стадий, как и при получении нитей на швейной фабрике. Слово темплат происходит от англ. template – шаблон, матрица. Со своеобразной формой темплатного синтеза мы сталкиваемся уже в детстве, когда играем в песочнице с друзьями. Мы набираем песок, кладем его в формочку, и в итоге получаем фигурку такой же формы, что и пластиковая игрушка. В случае с металлическими нанонитями идея аналогичная: если взять пористый материал с цилиндрическими каналами нанометрового размера, заполнить их металлом, а потом матрицу удалить, то в итоге получатся тонкие нити с диаметром, равным диаметру пор (рис. 2б).

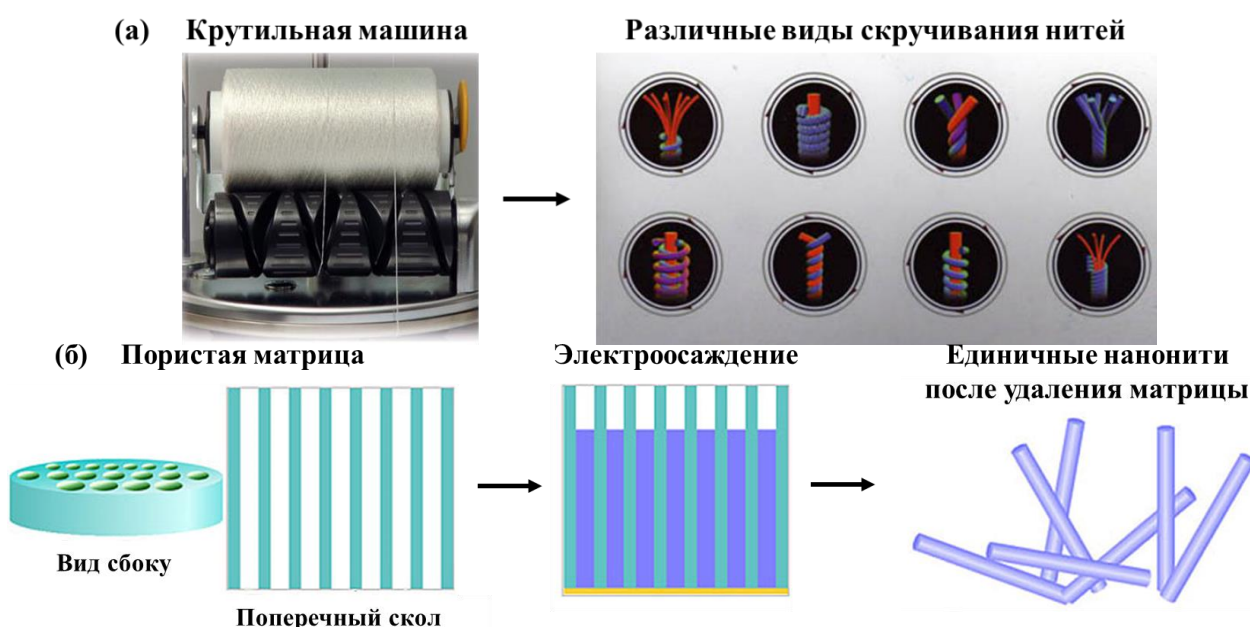


Рис. 2. Технология изготовления (а) швейных нитей и (б) металлических нанонитей.

Заполнение пор металлом представляет собой реакцию электроосаждения, в ходе которой происходит восстановление ионов металла из раствора электролита на дне каналов пористого электрода под действием внешнего источника тока (вспоминаем школьные уроки химии по электролизу, на которых мы осаждали медь на графитовом электроде из медного купороса). К сожалению, методом темплатного электроосаждения удаётся получить не любой металл. Например, осадить нанонити марганца или гадолиния из водного раствора не получится, поскольку их потенциал осаждения находится далеко за пределами начала разложения воды, которая является неотъемлемой частью большинства электролитов. На самом деле, планирование такого эксперимента – важная задача, в ходе которой нужно изучить особенности равновесий в растворе, равновесные потенциалы и потенциалы осаждения необходимого металла, а также возможные добавки в электролит, которые могут поспособствовать более успешному осаждению нитей.

Куда осаждают нити?

Одним из наиболее распространённых темплатов на сегодняшний день является пористый анодный оксид алюминия (АОА). В повседневной жизни с оксидом алюминия мы можем

столкнуться на кухне, ведь вся алюминиевая посуда покрыта сплошной тонкой оксидной плёнкой, защищающей её от окисления. В случае АОА особые условия проведения эксперимента (а именно, используемый электролит и прикладываемое напряжение) приводят к формированию не сплошной, а пористой структуры. При этом образуется оксидная плёнка, в которой цилиндрические поры размером 20-100 нм упорядочены в гексагональный массив, наподобие пчелиных сот (рис. 3). Такой материал обладает целым набором положительных качеств. Во-первых, диаметр пор и расстояние между ними легко можно задавать при подготовке эксперимента; во-вторых, при осаждении в одинаковые упорядоченные каналы будут формироваться нанонити одинакового размера; и наконец, плёнку АОА удаётся без большого труда растворить в растворе щёлочи для получения единичных нанонитей.

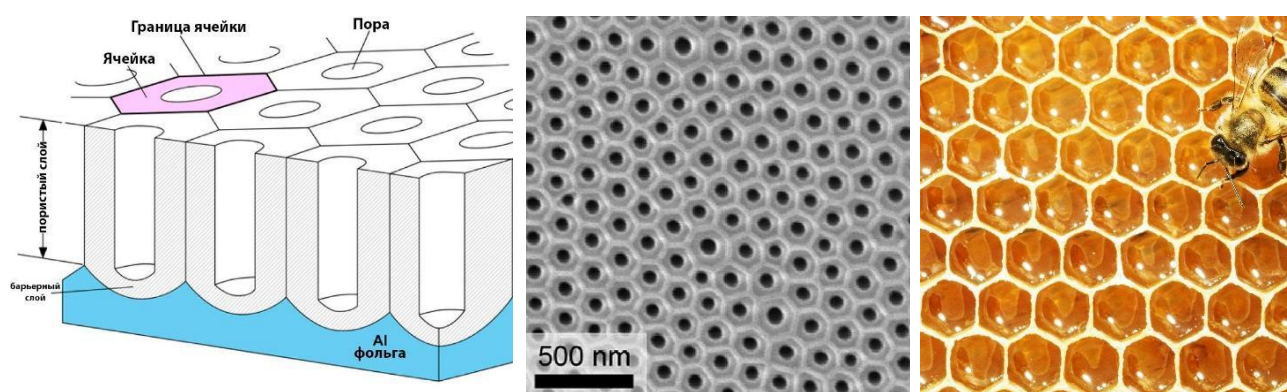


Рис. 3. Вид сбоку и верхняя поверхность пористой матрицы анодного оксида алюминия, похожей на пчелиные соты.

Распутываем клубок тайн к получению железных нанонитей

Железо является одним из металлов, который удаётся осадить в виде нанонитей методом темплатного электроосаждения, пусть и не самым простым способом. Всё дело в том, что этот металл, а также и соли железа (II) легко окисляются на воздухе: вспомните ржавчину, покрывающую различные железные предметы, долго находящиеся в контакте с водой на воздухе. Для того чтобы уменьшить окисление и получить нанонити чистого металла в ходе эксперимента, в раствор электролита вносят различные добавки. Например, наша научная группа использовала электролит, содержащий сульфат железа (II), сульфат натрия, борную и аскорбиновую кислоты, в котором именно кислоты увеличивают стабильность раствора и не позволяют ионам железа быстро окисляться. Электроосаждение железа проводили в электрохимической ячейке, при постоянном значении потенциала $E_d = -0,95$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения, раствор электролита постоянно перемешивали. В качестве темплата использовали пористую плёнку АОА, полученную анодированием алюминия в 0,3 М $H_2C_2O_4$ (щавелевая кислота) при напряжении 40 В. На нижнюю сторону плёнки перед осаждением напыляли тонкий слой золота, чтобы создать проводящий контакт.

Если посмотреть на поперечный скл полученного образца (его вид сбоку) в растровый электронный микроскоп (РЭМ), то мы увидим матрицу АОА, заполненную металлическим железом до некоторого уровня, поскольку нанонити в ходе эксперимента растут снизу-вверх (рис. 4а). Следует отметить, что металл заполняет поры достаточно равномерно, поэтому на изображении мы наблюдаем такой ровный слой.

Для того, чтобы получить единичные нанонити железа, матрицу АОА растворяли в растворе щёлочи, несколько раз промывали нити водой и помещали их в гексан. На рис. 4б представлены фотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), на которых видны железные нанонити, извлечённые из матрицы. Их диаметр составляет около 40 нм, а состоят они преимущественно из железа, что подтверждается электронной дифракцией. Посмотрите внимательно на две левые картинку, представляющие собой результат элементного картирования – метода, позволяющего определить, какие элементы входят в состав образца. На них хорошо видно, что центральная часть нити состоит из железа (обозначено красным цветом), в то время как на поверхности присутствует некоторое количество атомов кислорода (синий цвет). Это не что иное, как результат взаимодействия железных нитей с кислородом воздуха после удаления матрицы – вот она, великая сила окисления! Можно сказать, что темплат АОА служит своеобразным «защитником» нанонитей: пока они находятся внутри, окисление не происходит. Этот вывод подтверждает метод, называемый мёссбауэровской спектроскопией, который позволяет точно определить, в какой степени окисления железо присутствует в образце (рис. 4в). Результаты анализа, полученные для нанонитей Fe в матрице АОА, говорят о том, что спектр образца совпадает со спектром поликристаллического железа, за исключением некоторых особенностей, связанных уже с магнитными свойствами нанонитей (в частности, у нитей 2 и 5 линии в спектре отсутствуют). Тем самым, вы можете убедиться, что метод темплатного электроосаждения позволяет получить в виде нанонитей даже такой капризный (легко окисляющийся при обычных условиях) металл, как железо.

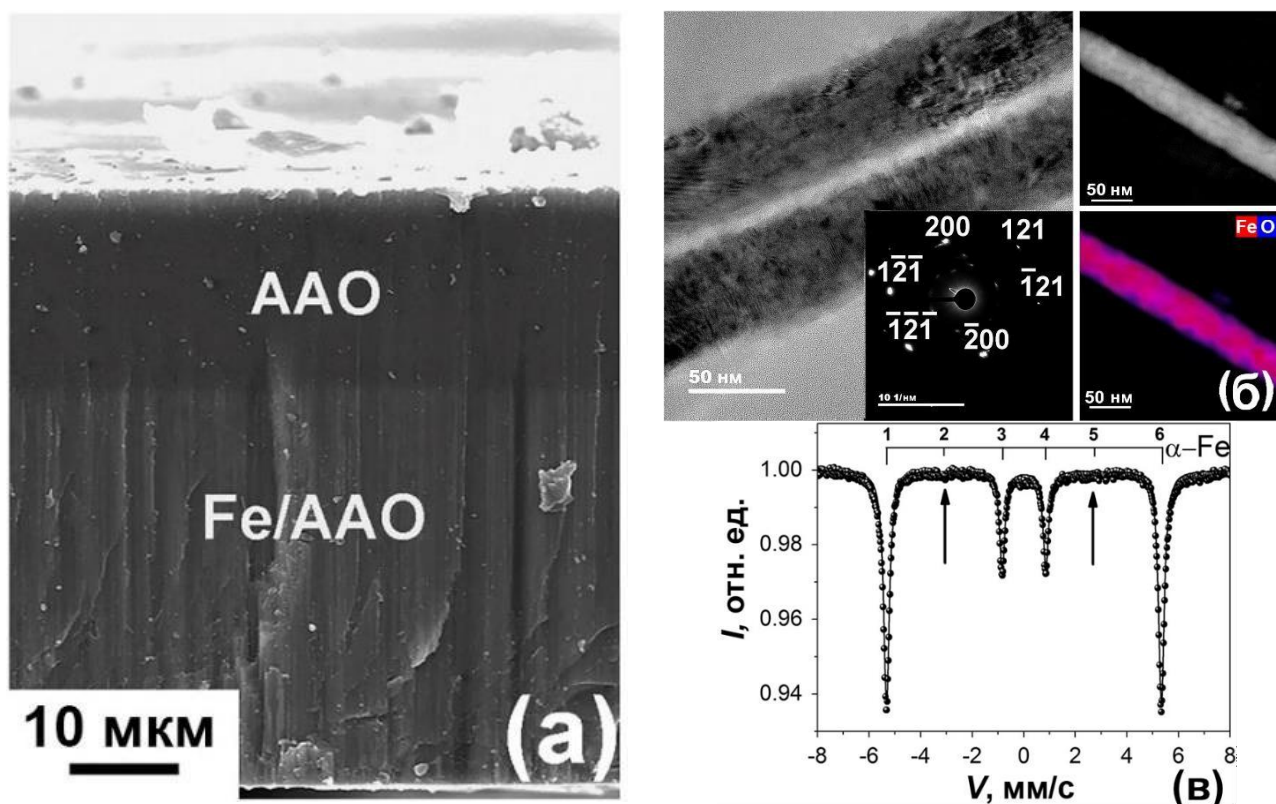


Рис. 4. (а) РЭМ-изображение поперечного скола образца Fe/АОА, (б) ПЭМ-изображение, электронная дифракция и элементное картирование единичных нанонитей железа после удаления матрицы АОА, (в) мёссбауэровский спектр образца Fe/АОА.

Почему нанонити так интересны, если из них ничего нельзя сшить?

Исследование металлических нанонитей представляет собой не только фундаментальный интерес, но и может найти практическое применение в некоторых областях науки и техники. Например, в работе [1] сотрудникам нашей научной группы удалось получить нанонити родия, обладающие высокой каталитической активностью, что делает их перспективными для использования в качестве катализатора электровосстановления нитратов. Нанонити из железа, кобальта и никеля, ввиду своей вытянутой формы, проявляют особые магнитные свойства и изучаются в области физики магнитных явлений. В настоящее время наш коллектив совместно с коллегами из ИФТТ РАН и МФТИ занимается исследованием сверхпроводящих планарных джозефсоновских контактов на основе единичных нанонитей [2, 3]. Идея таких объектов состоит в том, что если закрепить нанонить между двумя сверхпроводящими площадками (например, из ниобия), то сверхпроводящий ток, возникающий в системе, будет передаваться и на нанонить, называемую в этом случае слабой связью или переходом Джозефсона. Это довольно интересное свойство, поскольку сама нанонить сделана из несверхпроводящего металла, например, золота, меди или никеля. Такие контакты могут в дальнейшем использоваться в устройствах сверхпроводящей микроэлектроники, и не исключено, что именно нанонити, словно нити Ариадны, смогут проложить маршрут к новым технологиям и новым устройствам, которые изменят нашу жизнь к лучшему.

Список литературы

1. Leontiev A.P., Brylev O.A., Napolskii K.S. // Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: Preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction // *Electrochimica Acta*, 2015, V. 155, P. 466-473, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.073>.
2. Skryabina et al. // Josephson coupling across a long single-crystalline Cu nanowire // *Appl. Phys. Lett.* 110, 222605 (2017), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4984605>.
3. Skryabina et al. // Anomalous magneto-resistance of Ni-nanowire/Nb hybrid system // *Scientific Reports*, V.9, 14470, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50966-8>.