

РАЗРАБОТКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР

А.В. Семченко¹, В.Е. Гайшун¹, В.В. Сидский¹,
В.В. Паньков², Т.А. Савицкая²

¹Проблемная НИЛ перспективных материалов,
Учреждение образования "Гомельский государственный университет
им. Франциска Скорины" 24019, г. Гомель, ул. Советская, 104

²БГУ, г. Минск 220050, пр. Независимости

Описан золь-гель метод синтеза матриц, обладающих магнитными свойствами. В качестве исходных легирующих веществ использовались соединения $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$ – для объемных образцов; $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$ – для гель - плёнок. Поверхности легированного ксерогеля и легированных плёнок исследованы высокоразрешающим методом атомно-силовой микроскопии. Изучено влияние температуры на удельную намагниченность синтезированных объемных образцов и изменение удельной намагниченности золь-гель систем, содержащих соединения $FeCl_3$, $MnCl_2(NiCl_2)$, $ZnCl_2$ при их нагревании и последующем охлаждении.

The sol - gel method of synthesizing of matrixes with magnetic properties is described. As co-dopant the ferrum salts were used: $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$ - for volumetric samples; $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$ - for gel - films. For research of doped xerogels and films surface a method of an atomic-force microscopy (AFM) was selected. The temperature effect on a specific magnetization of synthesized volumetric samples was studied. The change of a specific magnetization of sol - gel systems co-doped with $FeCl_3$, $MnCl_2(NiCl_2)$, $ZnCl_2$ at their heating and subsequent cooling was investigated.

Введение

Изучение ферромагнетизма на наноуровне – актуальная и динамично развивающаяся область современной физики твёрдого тела. Наноразмерные частицы имеют высокую твердость, активную поверхность, которая ускоряет многие физико-химические процессы, обладают уникальными электронными свойствами, обусловленными дискретизацией энергетических уровней [1 – 4].

Одним из перспективных способов получения многокомпонентных материалов, содержащих ферро- и ферримагнитные наноструктуры, является золь-гель метод, при использовании которого конечный ферромагнитный материал формируется из золь-коллоидного раствора. Данным методом могут быть получены, в частности, двумерные и трёхмерные структуры, состоящие из наночастиц ферримагнетика, размещённых в диамагнитной матрице (SiO_2), причем для каждой из фаз характерно отсутствие примесей и однородность фазового состава. Золь-гель матрицы, содержащие ферромагнитные наноструктуры, могут быть использованы в опто-, микро- и наноэлектронных устройствах как носители сверхплотной информации, сенсоры электромагнитного излучения.

Экспериментальная часть

Двумерные и трехмерные матрицы с ферромагнитными свойствами можно синтезировать, в частности, используя золь-гель метод, включающий следующие стадии: смешивание исходных компонентов; гидролиз и поликонденсация тетраэтилортосиликата (ТЭОС); легирование золя соединениями железа, никеля, цинка и т.д.; литье золь в формы; гелеобразование; созревание гелей; сушка гелей (рис. 1). Смешивание исходных компонентов в растворе и последующая их термическая обработка приводят к получению однородных материалов и снижению температуры их синтеза. Это позволяет ввести в состав сложных оксидов химически активные и легкоплавкие компоненты, соли, оксиды и т.д.

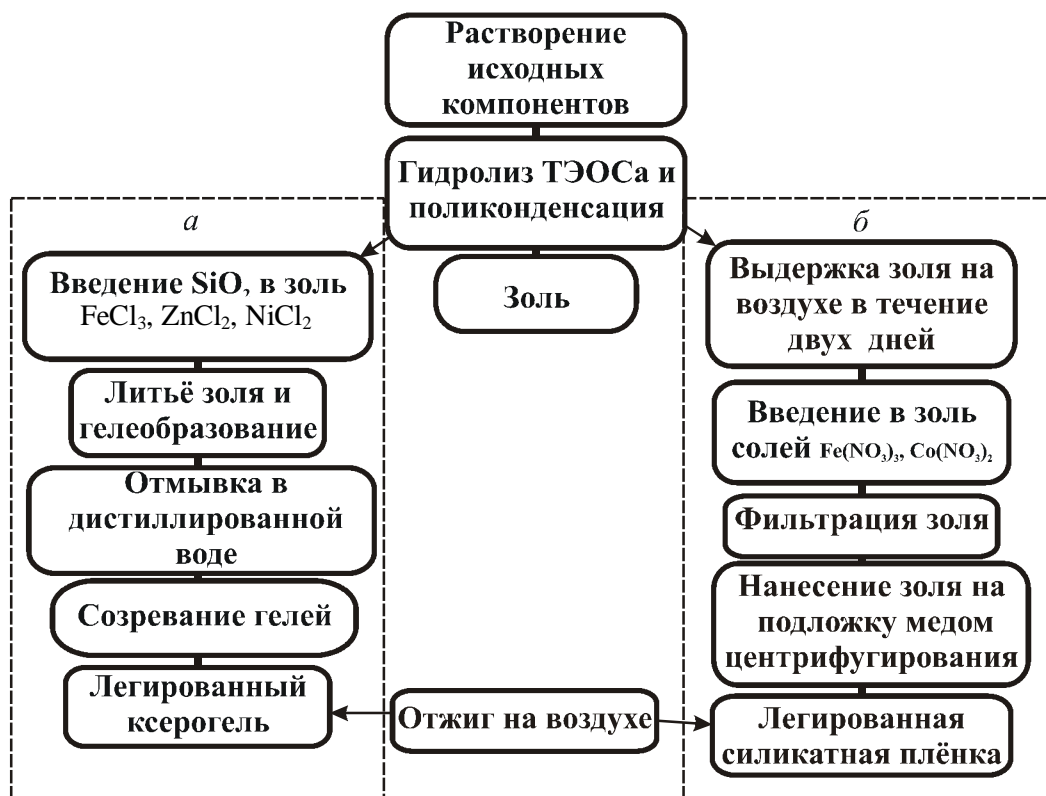


Рис. 1. Базовая технология золь-гель метода синтеза объемных (а) и плёночных (б) ферромагнитных образцов.

Для изготовления образцов с магнитными свойствами золь-гель методом в качестве исходных использовались следующие вещества: тетраэтоксисилан (ТЭОС) марки ОСЧ; аэросил, марки Т-30 (ФРГ); кислота соляная, марки ОСЧ; аммиак водный, марки ЧДА; этиловый спирт; хлорид железа девятиводный марки ЧДА; хлорид никеля девятиводный марки ЧДА; хлорид марганца четырехводный марки ЧДА; хлорид цинка семиводный марки ЧДА.

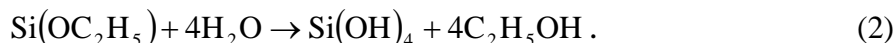
На начальной стадии золь-гель процесса (рис. 1) происходит растворение исходных компонентов (алкоксидов металлов) с образованием однородных водного или органических растворов. Далее наступает гидролиз и поликонденсация продуктов реакции, приводящая к образованию золя, а затем коллоидной фазы. Гидролиз протекает при кислотном (HCl) катализе. Катализатор влияет не только на скорость гидролиза [6], но и на структуру продукта поликонденсации: в кислой среде образуются линейные полимеры, в щелочной – разветвленные кластеры [7]. Алкоксиды металлов могут иметь различный состав, выражаемый общей формулой $M(OR)_n$, где M – Fe, Mn, Ni, Zn; R – алкильная группа, например CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ; n – степень окисления металла. Для получения

гомогенного раствора алкоксиды должны быть растворимы в смеси спирта (или другого растворителя) и воды (вызывающей гидролиз).

Алкоксиды металлов подвергаются гидролизу по уравнению:



Для ТЭОС реакция выглядит аналогичным образом:



На скорость реакций гидролиза и поликонденсации также оказывают влияние многочисленные технологические факторы, основными из которых являются наличие катализатора, температура, pH, концентрация растворителя и т.д. [7].

На рис. 2, а представлена зависимость вязкости золя, легированного солями FeCl₃, MnCl₂, ZnCl₂, NiCl₂, от частоты сдвига. Измерения проводились в течение трех дней. Видно, что с течением времени вязкость золя увеличивается (рис. 2, а).

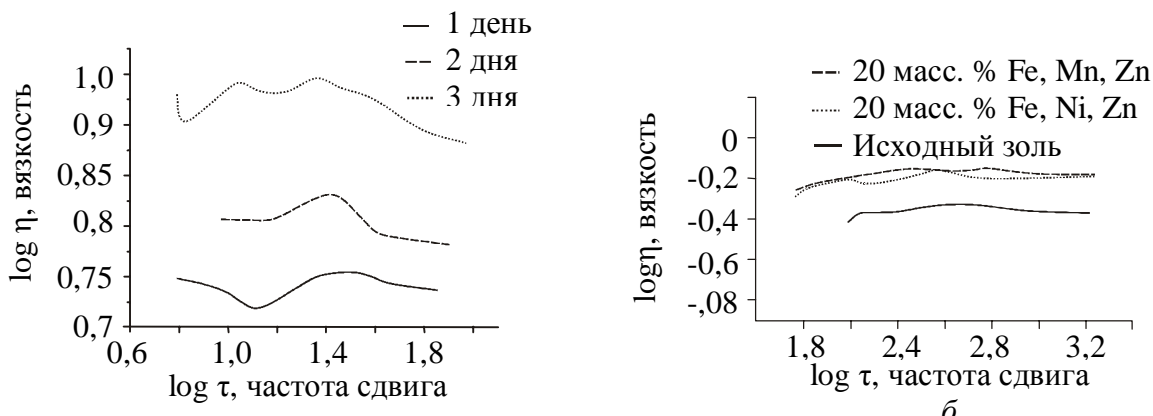


Рис. 2. Зависимость вязкости золя, легированного солями FeCl₃, MnCl₂, ZnCl₂, NiCl₂, от частоты сдвига.

На рис. 2, б показаны зависимости вязкости золя, содержащего соединения железа, марганца и цинка (верхняя кривая) и железа, никеля и цинка (средняя кривая). Содержание легирующих добавок не превышает 20 масс. %. Видно, что исходный золь обладает реопексными свойствами, тогда как добавление соединений FeCl₃, MnCl₂, ZnCl₂ и FeCl₃, ZnCl₂, NiCl₂ приводит к проявлению тиксотропных свойств.

На следующей стадии золь-гель процесса производится ультразвуковая обработка. Затем, чтобы удалить из золь-аэрозольной дисперсии случайные технологические примеси и частицы аэросила, не подвергшиеся диспергированию, проводилось центрифугирование смеси 3000 об/мин, в течение 40 – 45 мин.

Сушка гелей – наиболее критичная и самая длительная стадия в технологической цепочке получения ксерогелей. При сушке гелей можно выделить следующие стадии:

- 1) удаление легколетучих растворителей;
- 2) удаление физически адсорбированной воды;
- 3) удаление остатков непрореагировавшего ТЭОС;
- 4) завершение процессов поликонденсации.

На завершающей стадии золь-гель процесса – спекание до состояния монолитного твердого тела – возможно образование дефектов, связанных со вспучиванием и растрескиванием гелей в случае наличия гидроксидов, пористости меньше критической,

а также за счет рекристаллизации компонентов гелевой матрицы [8].

Fe-Co-содержащие гель-плёнки отжигались в печи сразу после нанесения методом центрифугирования на кварцевую подложку.

В интервале 500 – 700 °С спекание осуществляется за счет процессов диффузии, обусловленных химической реакцией поликонденсации гидроксида кремния [9]. В процессе дальнейшей термообработки в диапазоне температур 800 – 1000 °С на воздухе происходит окисление солей, окислы начинают взаимодействовать между собой, образуя ферритмагнитные частицы. Происходящая при этом взаимная диффузия ионов металлов приводит к образованию соединений типа $MeFe_2O_4$. Для взаимной диффузии ионов необходим контакт между отдельными частицами окислов (именно окислов, т.к. при взаимодействии солей образуются также окислы, которые участвуют непосредственно в образовании ферритмагнитных частиц). Все факторы, приводящие к увеличению скорости взаимной диффузии ионов при нагревании ксерогелей, способствуют ускорению образования ферритов. К числу таких факторов относятся, величина частиц реагирующих веществ, взаимный контакт и т.п. [10].

Результаты и обсуждение

Для исследования поверхности легированного ксерогеля и легированных плёнок был выбран высокоразрешающий метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяющий выявить структурные образования нанометрового масштаба [11].

На рис. 3 представлены изображения поверхности золь-гель матриц с содержанием соединений $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, равным 20 масс. %, обработанных при 60 °С (а, б), 400 °С (в, г). Изображения показывают, что после высокотемпературной обработки (400 °С) в ксерогеле появляются включения другой фазы со средним размером частиц порядка 200 нм.

На рис. 4 изображена зависимость удельной намагниченности от температуры нагрева для полученных золь-гель методом ксерогелей, легированных соединениями $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ (20 масс. %) и $FeCl_3$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$ (20 масс. %). Из рисунка видно, что удельная намагниченность ферромагнитных ксерогелей уменьшается с ростом температуры. Матрицы, легированные соединениями $FeCl_3$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, характеризуются удельной намагниченностью, в 1,7 раза большей, чем удельная намагниченность золь-гель матриц, содержащие соединения $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$. Температуры Кюри для этих матриц равны соответственно 730 К и 570 К. На графике зависимости удельной намагниченности ксерогеля, содержащего соединения $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, от температуры (рис. 5, а), видно различие между значениями удельной намагниченности при нагревании и охлаждении ксерогеля, что свидетельствует о существовании нелинейных магнитных свойств в образце. Для сравнения на рис. 5, б показана зависимость удельной намагниченности от температуры для образца, легированного соединениями $FeCl_3$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$. Для этого образца не наблюдается разницы в магнитных свойствах при нагревании и охлаждении.

Тонкие пленки состава $Fe_xCo_yO_z - SiO_2$ наносились на различные типы подложек:

- 1) монокристаллический кремний (плоскость (001));
- 2) аморфную пленку SiO_2 , покрывающую монокристаллический кремний;
- 3) кварц.

Все синтезированные пленки отжигались до температур 200 °С, 400 °С, 750 °С в течение 20 мин.

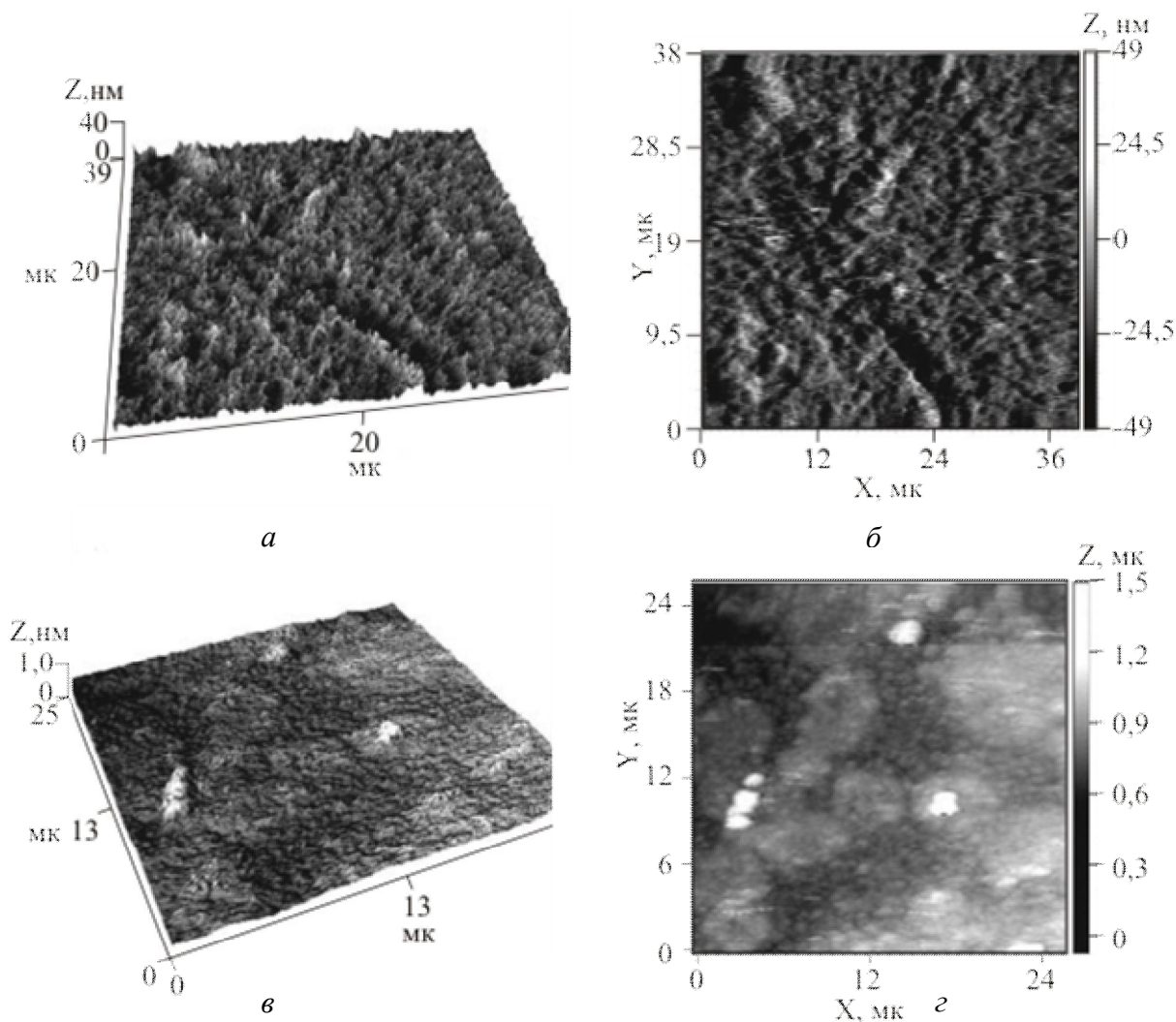


Рис. 3. АСМ-изображение Fe-Mn-Zn-содержащего ксерогеля, обработанного при 60 °С (а, б), 400 (в, г).

Топография поверхности синтезированных пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа. На рис. 6 приведены изображения поверхности золь-гель пленок, содержащих соединения $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$, отожженных при указанных температурах, на подложке монокристаллического кремния (плоскость (001)). Рядом для сравнения приведены изображения поверхности чистых золь-гель пленок. Видно, что чистая золь-гель пленка не имеет ярко выраженных особенностей структуры. Повышение температуры обработки приводит к «сглаживанию» рельефа пленки в вертикальном направлении и ее уплотнению. Наибольший интерес представляет пленка состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$, отожженная при температуре 750 °С. На АСМ-изображении отчетливо видны наночастицы, имеющие средний размер 50 нм, и отверстие со средним диаметром 30 нм. Данные частицы возникают только на подложке из монокристаллического кремния, что свидетельствует, во-первых, о влиянии природы подложки на образование данной фазы, и, во-вторых, о механизме роста наноструктур, близком к эпитаксиальному. В пользу этого предположения свидетельствует, в частности, существование углублений на поверхности пленки вокруг наночастицы (по внешнему периметру). Однако размеры наночастиц (50 нм) приблизительно на порядок превышают межплоскостное расстояние кремния (0,47 нм), причем все частицы с большой степенью

точности имеют одинаковый размер. Вероятнее всего, механизм образования данных структур следующий.

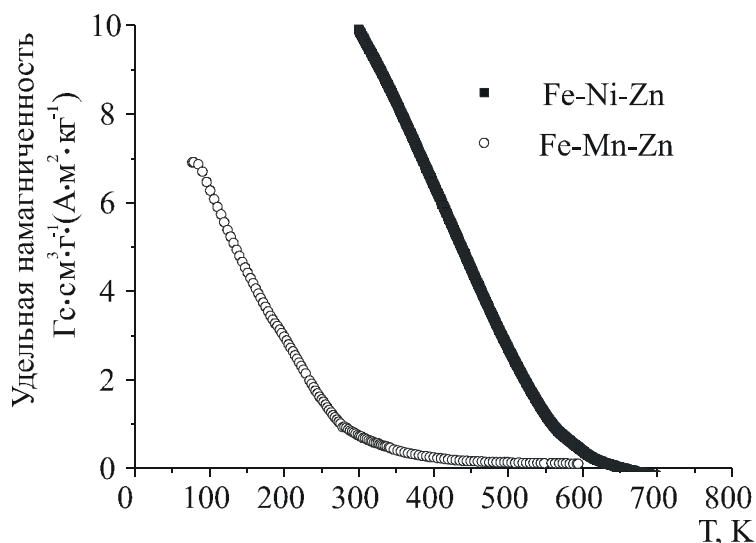


Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности от температуры нагрева для золь-гель матриц, легированных соединениями FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 (20 масс. %) и FeCl_3 , NiCl_2 , ZnCl_2 (20 масс. %), после термообработки 400 °С.

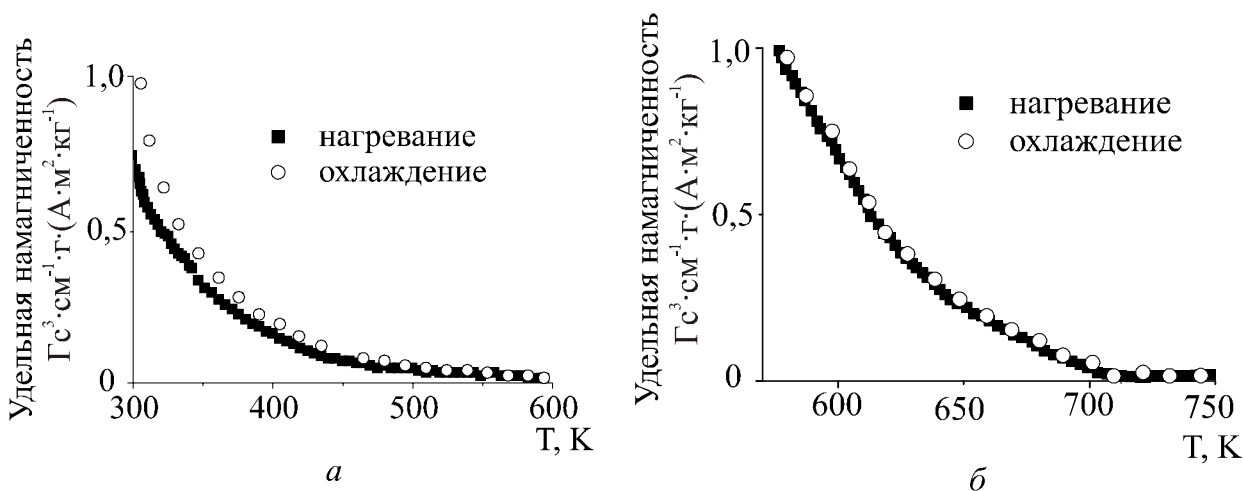


Рис. 5. Зависимость удельной намагниченности от температуры нагрева и охлаждения золь-гель матриц, легированных соединениями FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 (а), FeCl_3 , NiCl_2 , ZnCl_2 (б).

В кремниевом золе при выдержке образуется золь-коллоидный раствор состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$. Именно формирование данной многофазной системы приводит к тому, что железосодержащие частицы впоследствии имеют одинаковый (в очень хорошем приближении) размер. Далее решающую роль играет кристаллическая структура пленки с кубической симметрией, на которой конденсируется пленка, поскольку не выявлено образования наноструктур подобного типа на аморфных подложках. Видимо, в ходе термообработки образуется зародыш кристаллической фазы $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ с невысоким типом симметрии, и, как следствие, с невысокой плотностью упаковки, вероятнее всего, ромбоэдрической. Далее в диапазоне температур 300 – 600 °С проис-

ходит фазовый переход от одной кристаллической фазы к другой (вероятно, более высокосимметричной и соответственно более плотноупакованной, чем существовавшая при температурах 60 – 300 °С). Поскольку плотность ионов железа и кобальта в данной фазе будет выше, чем в ранее существовавшей фазе, данный переход сопровождается процессом поверхностной диффузии этих ионов из пленки к наночастице. Поэтому в пленке рядом с возникшей новой фазой появляется углубление, повторяющее размеры и контур наночастицы.

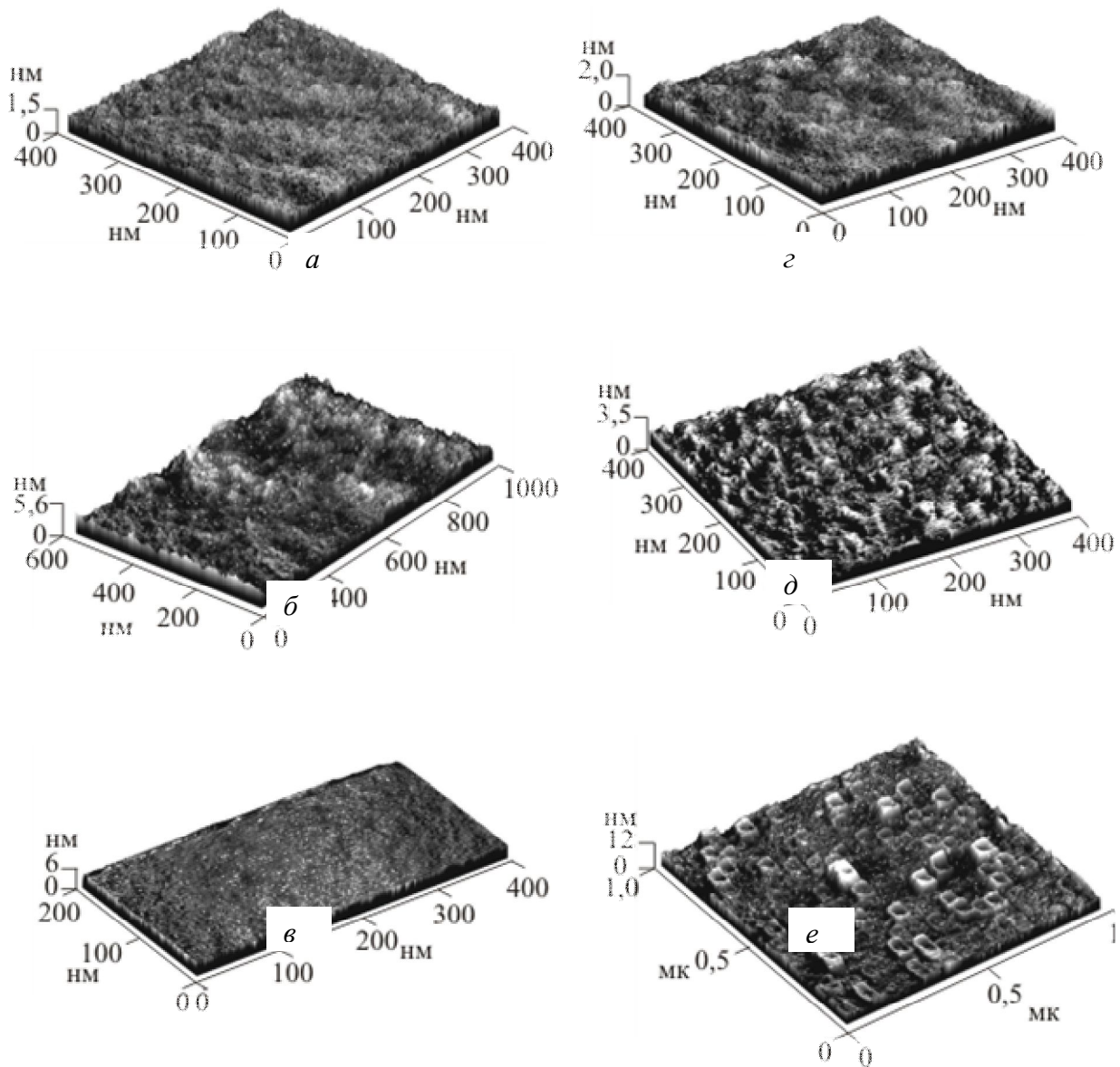


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности чистых (*a – в*) и Fe-Co-содержащих (*z – e*) гель-плёнок, синтезированных при 200 °С (*a, z*), 400 °С (*б, д*) и 750 °С (*в, e*) (20 мин).

Причиной возникновения отверстия может быть только термодинамически неравновесный процесс, вследствие которого нарушается принцип стремления системы к минимуму потенциальной энергии, в данном случае поверхностной. Очевидно, что поверхность образовавшейся наночастицы сложной формы больше, чем кубической, что подтверждает арифметический расчет. Одной из причин образования нано-

трубки может являться микровзрыв органических остатков либо частей сложной органо-неорганической молекулы вследствие повышения температуры. В этом случае органические части макромолекулы должны находиться внутри сферы (золь-коллоидной частицы), аналогично тому, как ведут себя молекулы ПАВ при образовании насыщенного раствора. Этим можно объяснить практически симметричное расположение внутренних отверстий во всех наночастицах и их внутреннюю форму.

Выводы

Описан золь-гель метод синтеза матриц, обладающих магнитными свойствами. В качестве исходных легирующих соединений использовались: FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Получены АСМ-изображения поверхности объемных золь-гель матриц с суммарной концентрацией FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 , равный 20 масс. %. В матрицах, легированных соединениями $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , присутствуют ферритмагнитные частицы со средним размером порядка 200 нм.

Исследовано влияние температуры на удельную намагниченность синтезированных образцов. Установлено, что удельная намагниченность образцов уменьшается с ростом температуры. Золь-гель матрицы, легированные соединениями FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 (20 масс. %), обладают большей удельной намагниченностью, чем матрицы, содержащие соединения FeCl_3 , NiCl_2 , ZnCl_2 (20 масс. %).

Исследовано изменение удельной намагниченности золь-гель систем, содержащих соединения FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 и FeCl_3 , NiCl_2 , ZnCl_2 при их нагревании и последующем охлаждении. Для матрицы, легированной солями FeCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 , в области температур порядка 300 – 600 К наблюдается различие между значениями удельной намагниченности при нагревании и охлаждении, что свидетельствует о существовании нелинейных магнитных свойств в образце.

АСМ – изображения гель-плёнок состава $\text{Fe}_x\text{-Co}_y\text{O}_z\text{-SiO}_2$ подтверждают образование наночастиц со средним размером 50 нм. Для наночастиц характерна кубическая симметрия и наличие углубления со средним диаметром 30 нм.

Литература

1. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Усп. физ. наук. – 2004. – Т. 174. – С. 465 – 470.
2. Технология производства ферритовых изделий / Э.А. Бабич. – М.: Высш. шк., 1978. – 224 с.
3. Асеев А.Л. Институт физики полупроводников СО РАН // Новосибирск. – 2002. – С. 26 – 28.
4. Казаков В.Г. Тонкие магнитные плёнки // Соросовский образоват. журн. – 1997. – № 1. – С. 110 – 114.
5. Шичкова Т.А., Эмелло Г.Г., Юрко В.А. Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии // IV Междунар. конф. Кисловодск-Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – С. 492.
6. Sol-Gel Process for $\text{Si}(\text{OEt})_4$ / H. Yang, Z. Ding, Z. Jiang., X. Xu // J. Non-Cryst. Sol. – 1989. – V. 112. – P. 449 – 453.
7. Brinker C.J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure // J. Non-Cryst. Sol. – 1988. – V. 100. – P. 31 – 50.
8. Корицкий Ю.В. Электротехнические материалы: [Справочник] / Ю.В. Корицкий и др. в 3 т. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 728 с.
9. Toki M., Miyashita S., Takeuchi T. / A Large-Size Silica Glass Produced by a New Sol-Gel Process // J. Non-Cryst. Sol. – 1988. – V. 1000. – P. 479 – 482.

10. Власов А.С., Крайнова Л.И. Использование золь-гель процессов в технологии керамики // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. – 1988. – № 153. – С. 110 – 115.
11. Суслов А.А, Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы // Материалы. Технологии. Инструменты. – 1997. – № 3. – С. 78 – 89.