

А. В. СЕМЧЕНКО, В. Е. ГАЙШУН,
В. В. СИДСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ДЛЯ СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР

В течение последнего десятилетия резко возрос интерес к наноразмерным системам, обладающим магнитными свойствами. Это объясняется их уникальными функциональными свойствами, открывающими возможность их различных применений в опто- и наноэлектронике, измерительной технике, информационных технологиях нового поколения, средствах связи и пр. Эти системы могут синтезироваться в виде монокристаллов, пленок, порошков [1—3].

Основной целью работы являлось исследование влияния температуры на структурные и магнитные свойства пленочных образцов, содержащих соединения $Fe_xCo_yO_z$, и установление связи между составом и размерами магнитных частиц и характеристиками золь-гель систем с ферромагнитными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В отечественной и зарубежной практике изготовления многокомпонентных материалов, содержащих ферро- и ферромагнитные наноструктуры, описывается золь-гель метод [5—7], при использовании которого конечный ферромагнитный материал формируется из золь-коллоидного раствора. Данным методом могут быть получены двухмерные и трехмерные структуры, состоящие из наночастиц ферромагнетика, размещенных в диамагнитной матрице (SiO_2), причем для каждой из фаз характерно отсутствие примесей и однородность фазового состава.

Базовая методика создания пленочных образцов с магнитными свойствами представляет собой гибридный золь-гель метод (рис. 1). Смешение исходных компонентов в растворе и последующая их термическая обработка приводят к получению гомогенных материалов и снижению температурных и временных параметров синтеза.

Для изготовления силикатных золь-гель пленок применяли следующие химические вещества квалификации не ниже «хч»: тетраэтилортосиликат, азотная кислота, дистиллированная вода, нитраты кобальта и железа, этиловый спирт.

Полученные пленкообразующие растворы наносили методом центрифугирования на подложку с частотой вращения 2000 об/мин (рис. 1). В качестве подложек применяли: монокристаллический кремний и кварцевое стек-

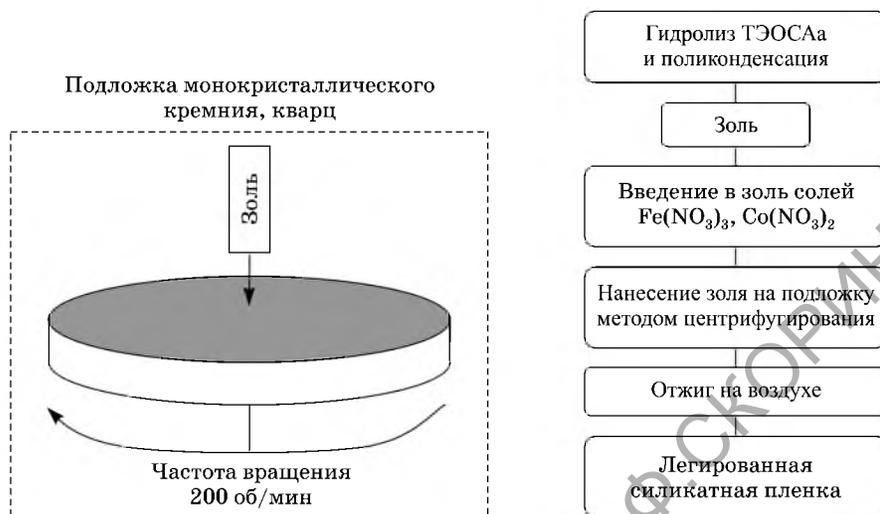


Рис. 1. Базовая методика создания пленочных образцов с магнитными свойствами

ло. Сразу после нанесения образцы отжигали поэтапно в муфельной печи в течение 20 мин при температуре от 200 до 900 °С.

Изучение фазовых переходов в синтезированных матрицах проведено с использованием измерительно-вычислительного комплекса «Рентген-структура», включающего ДРОН-3М, температурную приставку УРД-2000, блок управления и стабилизации температуры и компьютер Pentium.

Съемку рентгendifракционных профилей $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -содержащей гелепленки, нанесенной на кварцевую подложку, проводили на CuK_α -излучении (Со-фильтр) по методу Брегга-Брентано ($\theta-2\theta$) сканированием детектора с шагом $\Delta\theta = 0,08$ град. и временем набора импульсов 1 с в интервалах $20 \leq 2\theta \leq 70$ град. При обработке данных (расчете плотности упаковки) рентгеновских спектров использовали программу Powder Cell 2.3 [4].

Для исследования поверхности легированных пленок был выбран высокоразрешающий атомно-силовой микроскоп (АСМ) SOLVER P 47 — PRO (производство фирмы «NT-MDT»), позволяющий выявить структурные образования нанометрового масштаба.

Магнитные характеристики сформированных силикатных золь-гель пленок, содержащих соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, исследованы баллистическим методом построения петли гистерезиса ферромагнитных материалов при различных напряженностях внешнего магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкие пленки состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$ наносили на монокристаллический кремний (плоскость (001)) и на кварцевое стекло. Все синтезированные образцы отжигали поэтапно при температурах 200 °С, 400 °С, 750 °С с выдержкой в течение 20 мин.

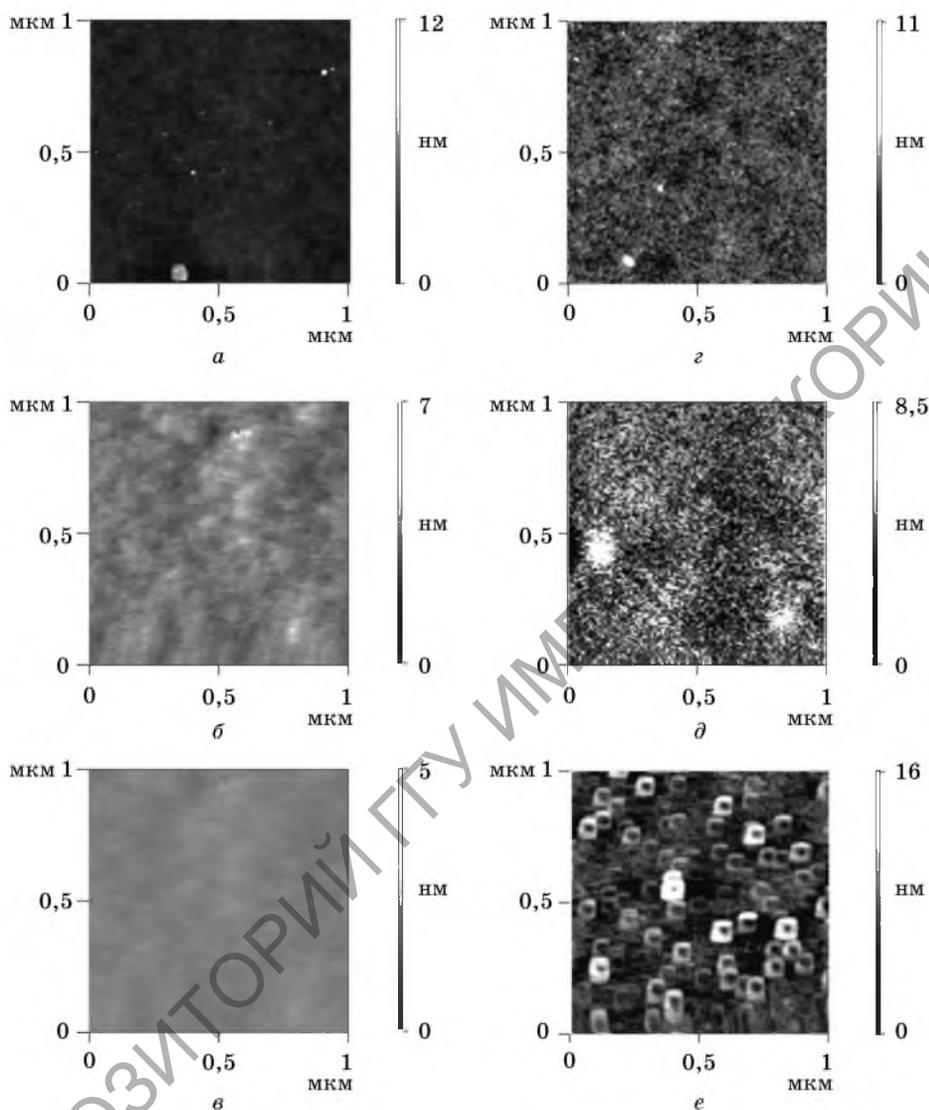


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности золь-гель пленок, содержащих соединения $Fe_xCo_yO_z - SiO_2$:

a, б, в — нелегированных, отожженных при температуре *a* — 200 °С, *б* — 500 °С, *в* — 750 °С; *г, д, е* — Fe—Co-содержащих, отожженных при температуре *г* — 200 °С, *д* — 500 °С, *е* — 750 °С

АСМ-изображения нанесенных на монокристаллический кремний (плоскость (001)) золь-гель пленок, содержащих соединения $Fe_xCo_yO_z - SiO_2$, отожженных при указанных температурах, приведены на рис. 2. Рядом для сравнения приведены изображения поверхности золь-гель пленок

SiO_2 . Видно, что золь-гель пленка SiO_2 не имеет ярко выраженных особенностей структуры. Повышение температуры обработки приводит к «сглаживанию» рельефа пленки в вертикальном направлении и ее уплотнению. Наибольший интерес представляют пленки состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$, отожженные при температуре 750°C . На АСМ-изображении отчетливо видны наночастицы, имеющие средний размер 50 нм и отверстие со средним диаметром 30 нм . Данные частицы возникают только на подложках из монокристаллического кремния, что свидетельствует о влиянии природы подложки на структуру образующихся частиц и механизм их роста, близкий к эпитаксиальному.

Можно предположить следующий механизм образования данных структур. В золе поликремниевой кислоты при старении образуется коллоидный раствор состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$. Именно формирование данной многофазной системы приводит к тому, что железосодержащие частицы монодисперсны. Важную роль играет кристаллическая структура подложки, характеризующаяся кубической симметрией, поскольку образование наноструктур подобного типа на аморфных подложках не выявлено. В ходе термообработки при 200°C образуются зародыши кристаллической фазы $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ с невысокой плотностью упаковки.

На рис. 3 представлены рентгенограммы исследуемых наночастиц $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ в зависимости от температуры отжига. На основании полученных

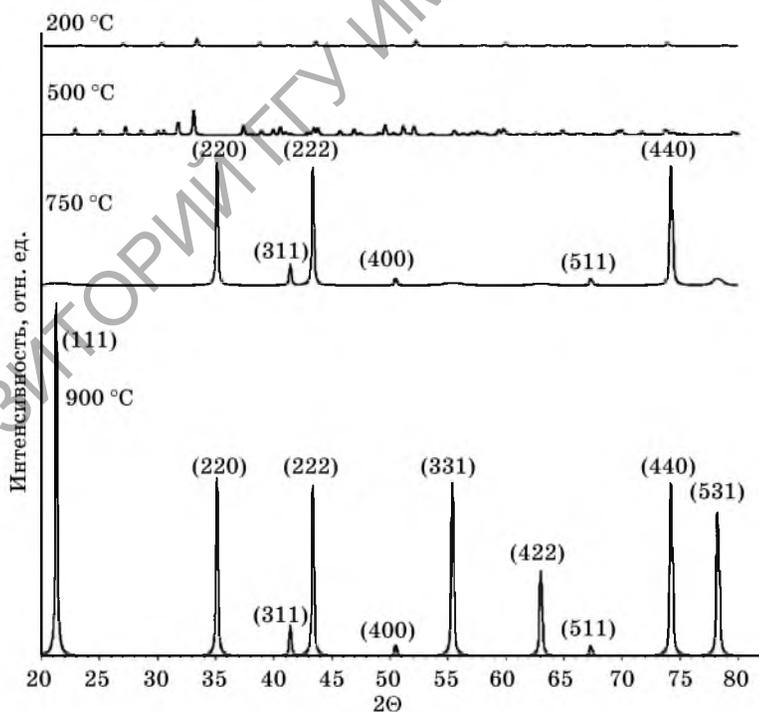


Рис. 3. Рентгенограммы синтезированных матриц в зависимости от температуры

рентгенограмм с использованием программы Powder Cell провели расчет плотности упаковки кристаллических фаз синтезированных матриц по методике, представленной в работе [4]. Как видно из таблицы, при низких температурах (200—300 °С) наночастицы характеризуются кубической симметрией (тип ячейки — примитивная). В диапазоне температур 200—300 °С в матрице сосуществует смесь оксидов железа и кобальта. Плотность упаковки простой кубической ячейки, как известно, не превышает 55 %. Далее в диапазоне температур 300—600 °С происходит фазовый переход от одной кристаллической фазы к другой фазе, причем плотность упаковки достигает 81,5 %.

Зависимость параметров кристаллической решетки от температуры

Параметры кристаллической решетки	Температура обработки пленочного золя, содержащего соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, °С			
	200	500	750	900
a	7,5928	8,2361	8,3904	8,3817
V	437,737	558,686	590,664	588,829
Тип ячейки	Простая кубическая	Простая кубическая	Кубическая гранецентрированная	Кубическая гранецентрированная
Плотность упаковки	≤ 55 %	≤ 55 %	81,5 %	82 %

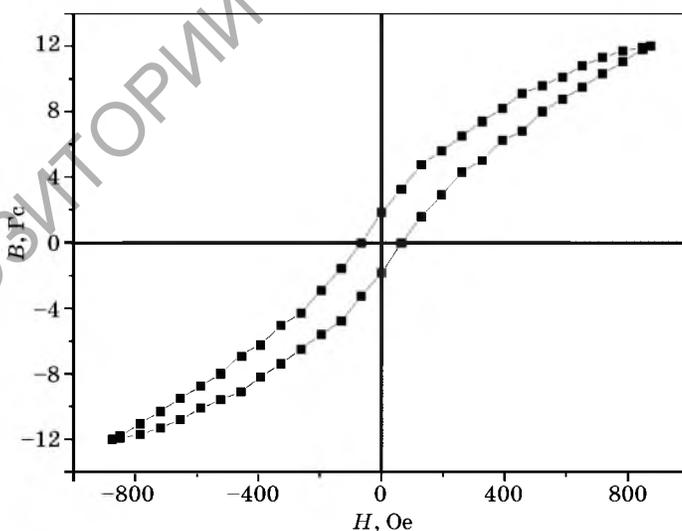


Рис. 4. Петля гистерезиса $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -содержащего пленочного золя, отожженного при 900 °С в течение 20 мин

Поскольку плотность ионов железа и кобальта в данной фазе выше, чем в ранее существовавшей фазе, данный переход сопровождается процессом поверхностной диффузии этих ионов из пленки к наночастице. При температуре в диапазоне 600—900 °С образуются наночастицы со структурой перовскита нанокристаллической ГЦК-структуры Fe—Co с плотностью упаковки порядка 82 %. Данные факты указывают на характерную для ферримагнетиков структуру большинства исследуемых наночастиц.

Петля гистерезиса $Fe_xCo_yO_z$ -содержащего пленочного золя, отожженного при 900 °С в течение 20 мин, приведена на рис. 4. Содержание $Fe_xCo_yO_z$ составляет 30 масс. %.

Петля гистерезиса для $Fe_xCo_yO_z$ -содержащей пленки характеризуется состоянием насыщения намагниченности $B_s = 12$ Гс, коэрцитивная сила составляет $H_c = 68$ Ое, остаточная магнитная индукция B_r составляет порядка 2 Гс.

ВЫВОДЫ

Описан золь-гель метод синтеза двумерных матриц, обладающих магнитными свойствами. В качестве исходных легирующих соединений использовали $Co(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3$.

При исследовании поверхности Fe—Co-содержащей пленки, отожженной при 750 °С, на АСМ-изображении отчетливо видны наночастицы, имеющие средний размер 50 нм. Данные частицы возникают только на подложке из монокристаллического кремния, что свидетельствует о влиянии природы подложки на структуру образующихся частиц и механизм их роста, который близок к эпитаксиальному.

Рентгенографические исследования, проведенные по методу Брегга-Брентано (θ — 2θ) с обработкой с помощью программы Powder Cell 2.3, выявили наличие ферримагнитных наночастиц с ГЦК-структурой и плотностью упаковки порядка 82 %.

Сформированные силикатные золь-гель пленки, содержащие соединения $Co_xFe_yO_z$, характеризуются следующими магнитными характеристиками: остаточная намагниченность $B_s = 12$ Гс, коэрцитивная сила $H_c = 68$ Ое, остаточная магнитная индукция $B_r = 2$ Гс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушков В. Д., Заславский А. М., Мельников А. В. // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17, № 6. С. 506—508.
2. Хасса Г., Туна Р. Э. Физика тонких и толстых пленок. М.: Мир, 1972. Т. 5. 344 с.
3. Борисенко А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. Л.: Наука, 1972. 114 с.
4. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 301—303.
5. Azadmanjiri J., Salehani H. K., Barati M. R., Farzan F. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 84—87.
6. Shifeng Y., Ling W., Zhou E. // J. Crystal Growth. 2004. Vol. 273. P. 226—233.
7. Данцкер И. А., Тетерский А. В., Фурсина А. А. и др. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы / Кристаллохимическое конструирование, синтез и электрические свойства оксосиликатов со структурой апатита. М., 2007.