

**СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ,
СФОРМИРОВАННЫХ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНКАХ**

© 2008 г. А.В. СЕМЧЕНКО, В.Е. ГАЙШУН, В.В. СИДСКИЙ,
Т.А. САВИЦКАЯ*, В.В. ПАНЬКОВ*

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь

*Белорусский государственный университет, г. Минск

Введение

В течение последнего десятилетия резко возрос интерес к наноразмерным системам, обладающим ферромагнитными свойствами. Это объясняется их уникальными функциональными возможностями для последующего применения в опто- и нанoeлектронике, измерительной техники, информационных технологий нового поколения, средств связи и пр. Эти системы могут синтезироваться в виде монолитов, пленок, порошков. В данной работе рассматриваются ферромагнитные системы состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, помещенные в диамагнитную SiO_2 – пленку.

Физические свойства вещества в виде плёнки могут существенно отличаться от свойств этого вещества в обычном (массивном) состоянии. Наносить тонкие пленки на поверхности изделий можно различными методами. Многообразие этих методов объясняется, прежде всего, различием исходных пленкообразующих веществ и материала изделий, на которые наносятся пленки, а также разнообразными условиями их использования.

Большинство известных методов получения тонких пленок может быть разделено на две большие группы.

Первая группа включает в себя различные методы, основанные на использовании физических явлений (например, испарение и конденсация в вакууме некоторых сравнительно легколетучих соединений). Такие методы получили название физических, или конденсационных, методов.

Вторая группа объединяет методы, которые используют различные химические реакции или физико-химические процессы, происходящие на поверхности твердого тела, а также при взаимодействии пленкообразующих веществ с поверхностью подложки. Эта группа получила название химических методов нанесения пленок.

Химические методы получения ферромагнитных пленок являются более многочисленными и разнообразными по сравнению с вакуумными методами. Это объясняется, прежде всего, применением большого числа пленкообразующих веществ, которые различаются по своему химическому составу и физико-химическим свойствам. Известны следующие химические методы формирования пленок [1 – 4]:

- окисление поверхности некоторых материалов (Fe, Ni, Mn, Co и т.д.). Сущность метода термического окисления сводится к окислительной обработке поверхности металлических пластин в среде сухого или влажного кислорода при повышенной температуре (обычно от 900 до 1350 °C);
- получение плёнок из газовой фазы:
- при гидrolитическом разложении паров неорганических и органических соединений;
- при термическом разложении (пиролиз) неорганических и органических соединений;

- при химических транспортных реакциях;
- гидролиз растворов неорганических и органических соединений;
- осаждение тонких плёнок в результате химических реакций, протекающих на поверхности стекла и других материалов при взаимодействии различных реагентов между собой;
- осаждение органических полимерных плёнок из растворов веществ в органических жидкостях;
- электролитическое осаждение металлов.

На основе физико-химических закономерностей и моделей эволюции коллоидно-кремнеземной системы от золя до твёрдого материала, а также поисковых исследований предложена схема формирования золь-гель методом плёночных образцов, активированных соединениями железа и кобальта, отличающаяся от описанных ранее как количеством и последовательностью технологических операций, так и применением иных химических реагентов и материалов. Золь-гель метод обладает следующими важными достоинствами:

- снижение энергетических затрат, необходимых для получения и обработки исходных материалов;
- исключение загрязнения получаемых стеклоизделий примесями;
- более низкие температуры синтеза по сравнению с другими методами.

Основной целью является исследование влияния температуры на структурные и магнитные свойства плёночных образцов, содержащих соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, установление связей между составом и размерами магнитных частиц и характеристиками золь-гель систем с ферромагнитными свойствами, с последующим применением в опто- и наноэлектронике, измерительной техники, информационных технологий нового поколения, средств связи и пр.

Методы исследования

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.

Съёмка рентгендифракционных профилей проводилась на $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Со-фильтр) по методу Брегга-Брентано (θ - 2θ) сканированием детектора с шагом $\Delta\theta=0.08$ град. И временем набора импульсов 1с. в интервалах $20 \leq 2\theta \leq 70$ градусов. При обработке данных использовалась программа Powder Cell 2.3 [5]. PowderCell – это программа для манипулирования кристаллическими структурами и большое число задач, в том числе:

- 1) показывать кристаллические структуры, используя более чем 745 различных установок типов пространственных групп;
- 2) осуществлять импорт структурных данных для моделирования кристаллических структур;
- 3) показывать соответствующие рентгеновские дифрактограммы веществ.

Для исследования поверхности легированных плёнок был выбран высокоразрешающий метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) (SOLVER P 47 – PRO), позволяющий выявить структурные образования нанометрового масштаба.

Магнитные характеристики сформированных силикатных золь-гель плёнок, 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.

Экспериментальная часть

В отечественной и зарубежной практике изготовления многокомпонентных материалов, содержащих ферро - и ферромагнитные наноструктуры, описывается золь-гель метод [6-8], при использовании которого конечный ферромагнитный материал

формируется из золь-коллоидного раствора. Данным методом могут быть получены, в частности, двухмерные и трёхмерные структуры, состоящие из наночастиц ферритмагнетика, размещённых в диамагнитной матрице (SiO_2), причем для каждой из фаз характерно отсутствие примесей и однородность фазового состава.

Базовая технология создания плёночных образцов с магнитными свойствами является 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. Это позволяет ввести в состав сложных оксидов химически активные и легкоплавкие компоненты, соли, оксиды и т.д. Отсутствие примесей и однородность фазового состава гарантируют максимальные характеристики и резкие переходы, осуществляемые при работе функциональных материалов.

Для изготовления силикатных золь-гель плёнок применялись следующие химические вещества;

- тетраэтилортосиликат марки ОСЧ;
- кислота азотная, марки ОСЧ;
- вода дистиллированная;
- нитрат кобальта и железа ХЧ;
- спирт.

Для созревания раствора его выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2) °С в течение 5 дней.

Полученные плёнокообразующие растворы наносили послойно методом центрифугирования на подложку (в качестве подложки использовались пластины монокристаллического кремния, аморфная плёнка SiO_2 , покрывающая монокристаллический кремний, кварцевые пластины), которая вращалась с частотой 2000 об/мин. Сразу после нанесения образцы отжигали поэтапно в муфельной печи в течение 20 минут при 200 - 900 °С.

Результаты и обсуждения

Тонкие пленки состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$ наносились на различные типы подложек:

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

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

На Рис. 2 приведены изображения поверхности золь-гель плёнок, 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 плёнок. Видно, что чистая золь-гель плёнка не имеет ярко выраженных особенностей структуры. Повышение температуры обработки приводит к «сглаживанию» рельефа пленки в вертикальном направлении и ее уплотнению. Наибольший интерес представляет плёнка 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.

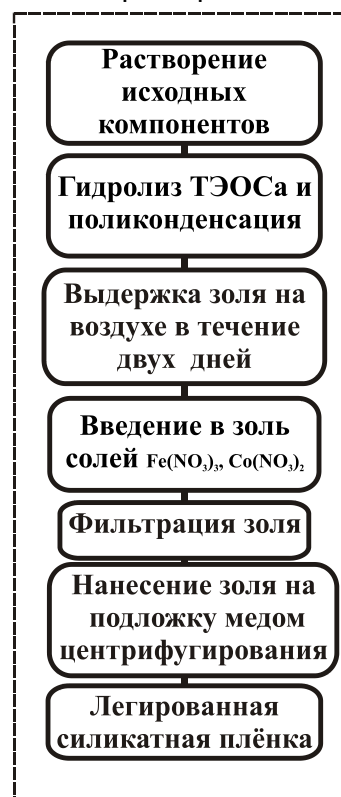


Рис. 1. Базовая технология создания плёночных образцов с магнитными свойствами.

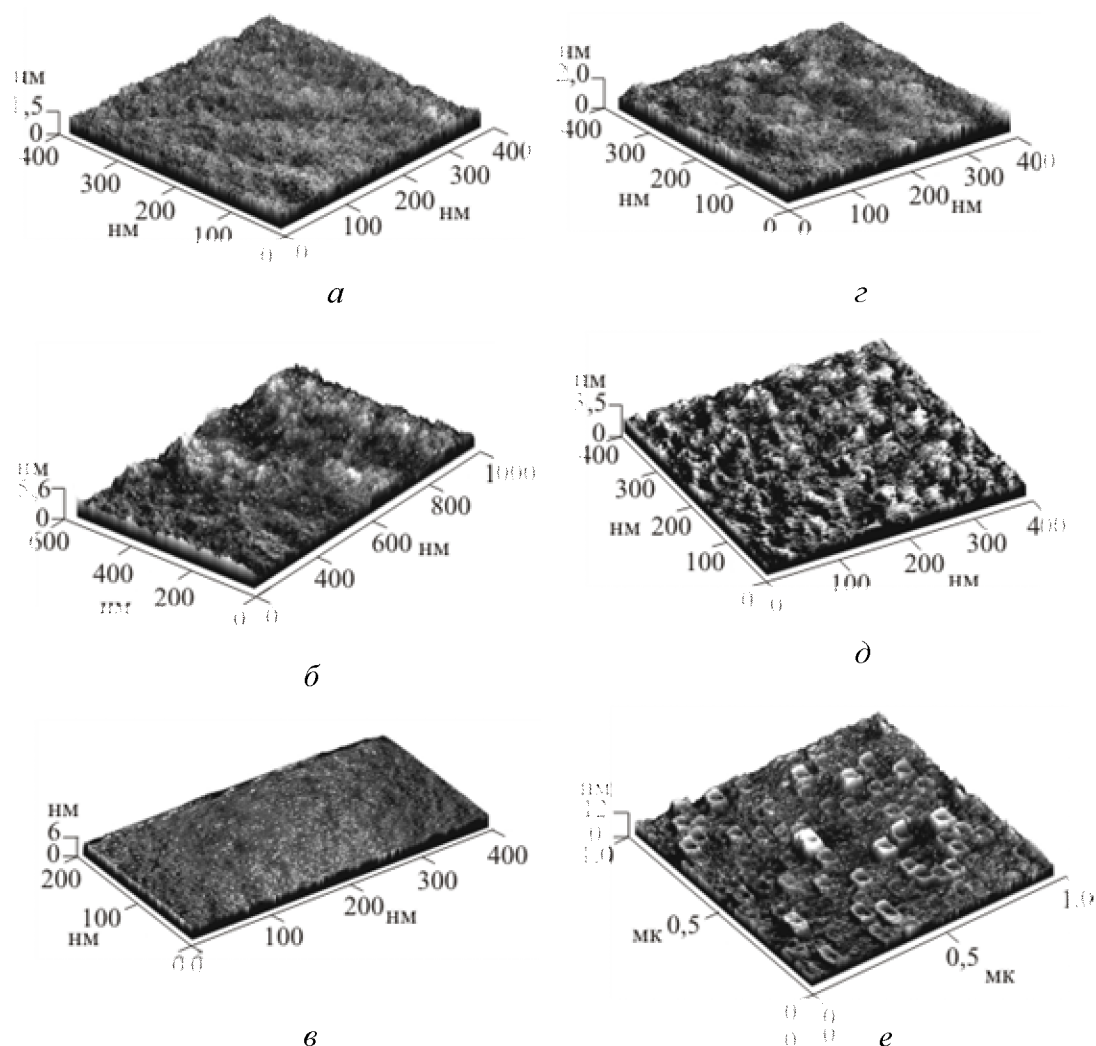


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности чистых (а – в) и Fe-Co-содержащих (г – е) гель-плёнок, синтезированных при 200 °С (а, г), 400 °С (б, д) и 750 °С (в, е) (20 мин).

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.

Вероятнее всего, механизм образования данных структур следующий. 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 железо-содержащие 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. В ходе термообработки 200 °С образуется зародыш, кристаллической фазы $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ с невысокой плотностью упаковки.

На Рис. 1 представлены рентгенограммы исследуемых наночастиц $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ в зависимости от температуры. Как видно, при низких температурах наночастица характеризуется кубической симметрией (тип ячейки – примитивная (Табл. 1)).

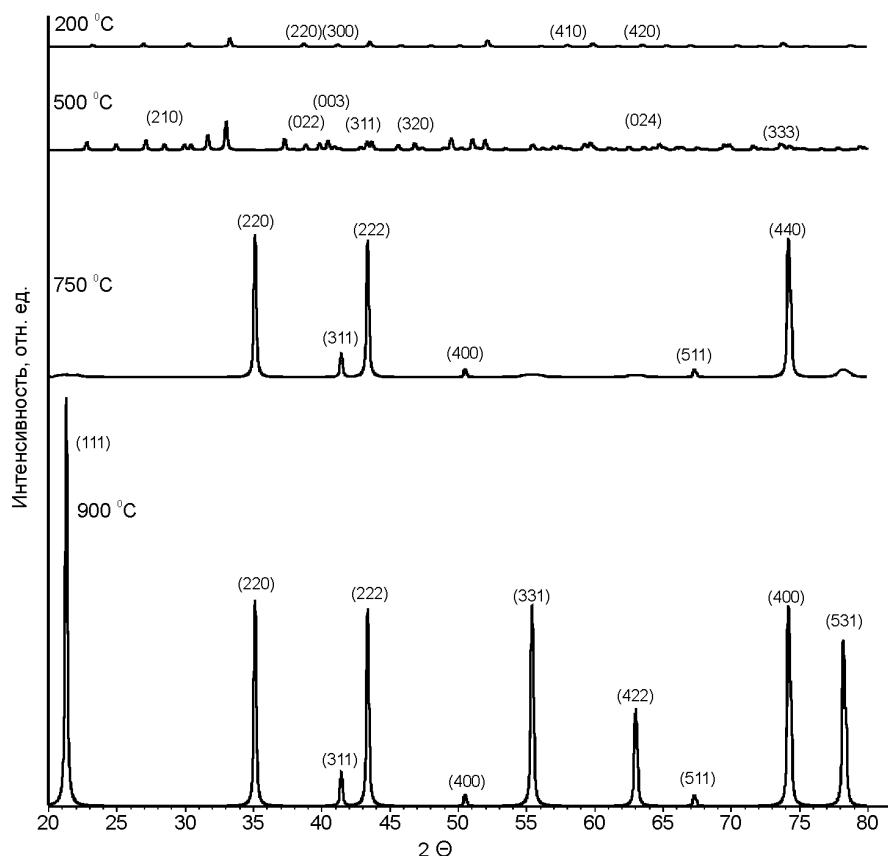


Рис. 2. Рентгенограмма синтезированных матриц в зависимости от температуры.

В Табл. 1 приведены данные РФА для синтезированных матриц в зависимости от температуры. При этих температурах, по-видимому, в матрице сосуществует смесь оксидов железа и кобальта. Плотность упаковки простой кубической ячейки, как известно, не превышает

Таблица 1

Зависимость параметров кристаллической решетки от температуры

Параметры кристаллической решётки	Температура обработки плёночного золь содержащего соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, °C			
	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 %

55 %. Далее в диапазоне температур 300–600 °C происходит фазовый переход от одной кристаллической фазы к другой фазе (плотность упаковки составляет 81,5 %), чем существовавшая при температурах 60–300 °C). 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. Это подтверждается данными атомно-силовой микроскопии. При температуре в диапазоне 600 - 900 °C образуется наночастицы со структурой перовскита нанокристаллической ГЦК структуры Fe-Co с плотностью упаковки порядка 82 %. Все это указывает на то, что большинство исследуемых наночастиц имеет структуру, ха

ракторную для ферромагнетиков.

Петля гистерезиса $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ – содержащего плёночного золь, отожженного при 900°C в течение 20 минут, приведена на рисунке 9. Содержание $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ составляет 30 масс. %.

Петля гистерезиса для $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ – содержащего плёночного золь характеризуется состоянием насыщения намагниченности $B_s=12$ Гс., коэрцитивная сила составляет $H_c=68$ Э, 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 использовались: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

При исследовании поверхности Fe – Co – содержащей гель плёнки, отожженной при температуре 750°C , на АСМ-изображении отчетливо видны наночастицы, имеющие средний размер 50 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.

Рентгенографические исследования, проведённые на $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Со-фильтр) по методу Брегга-Брентано (θ - 2θ) и обработанные программой Powder Cell 2.3, выявили наличие ферромагнитных наночастиц с ГЦК структурой и плотностью упаковки порядка 82 %.

Сформированные силикатные золь-гель пленки, содержащие соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, характеризуются следующими магнитными характеристиками: остаточная намагниченность $B_s=12$ Гс., коэрцитивная сила $H_c=68$ Э, остаточная магнитная индукция $B_r = 2$ Гс.)

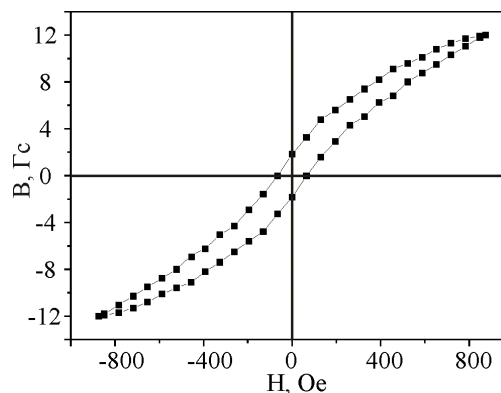


Рис. 4. Петля гистерезиса $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ – содержащего плёночного золь, отожженного при 900°C в течение 20 минут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушков В.Д., Заславский А.М., Мельников А.В. Формирование стеклообразной структуры оксидных пленок, осаждаемых в вакууме при различной температуре подложек// Физ. и хим. стекла.-1991.-Т.17,№6.-С.506-508.
2. Физика тонких и толстых пленок: В 5 т. / Под ред. Г.Хасса,Р.Э.Туна М.:Мир, 1972.- Т.5.-344 с.
3. Борисенко А.И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике.-Л.:Наука, 1972.- 114 с.
4. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок.- Л.:Химия,1971.-200 с.
5. Kraus W., Nolze G. Powder cell — a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns //J. Appl. Cryst. 1996. 29. 301-303.
6. Azadmanjiri J., Salehani H.K., Barati M.R. and F. Farzan. Preparation and electromagnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticle ferrites by sol-gel auto-combustion method. // Materials Letters. – 2007, v. 61, p. 84-87
7. Yan Shifeng, Wei Ling and Enle Zhou. Rapid synthesis of $\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ homogeneous nanocomposites by modified sol-gel auto-combustion method. // Journal of Crystal Growth. – 2004, v. 273, p. 226-233
8. Данцкер И.А., А.В. Тетерский, А.А. Фурсина и др. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. / Кристаллохимическое конструирование, синтез и электрические свойства оксосиликатов со структурой апатита. Москва. – 2007.