

03,11,13

## Исследование структуры и состава пленочных золь-гель-систем $\text{CoO}_x\text{-SiO}_2$

© В.С. Левицкий<sup>1,2</sup>, А.И. Максимов<sup>2</sup>, В.А. Мошников<sup>2</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lev-vladimir@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 13 марта 2013 г.  
В окончательной редакции 11 июля 2013 г.)

Методами золь-гель технологии были получены образцы Si–Co–O в диапазоне составов от 15 до 90% содержания кобальта. Результаты атомно-силовой микроскопии показывают, что предварительное центрифугирование растворов позволяет управлять размерами наносфер, получаемых на стадии формирования золя. Для диагностики фазового состава пленочных и объемных материалов использовалась рамановская спектроскопия и рентгенофазовый анализ. Результаты рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии показывают, что наносферы принадлежат к фазе шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Наблюдается корреляция между положением максимумов рамановских полос и размерами наносфер.

Работа финансировалась Санкт-Петербургским государственным электротехническим университетом „ЛЭТИ“.

### 1. Введение

В настоящее время золь-гель-метод является одним из основных методов получения аморфных материалов, керамики и стеклокерамики. Стекловидные пленки, получаемые этим методом с конца 60-х годов, успешно применяются в технологии микроэлектроники. Золь-гель-технология также используется для получения наноструктурированных слоев с магнитными свойствами [1,2].

Из многообразия золь-гель-методов в полупроводниковом материаловедении наибольшее распространение получил метод синтеза с использованием в качестве прекурсора тетраэтоксисилана (ТЭОС) и в качестве функциональных добавок — солей металлов (растворимые хлориды и нитраты). При этом растворителем служат спирты (изопропиловый или изобутиловый). ТЭОС является неоднородной составляющей композита. Он создает прочное адгезионное соединение со стеклянными или кремниевыми подложками. В процессе гелеобразования и последующей термообработки композиционного материала ТЭОС переходит в неорганический оксид кремния  $\text{SiO}_2$ . Функциональные добавки формируют сплошные или перколяционные структуры [3]. Диагностика фазового состава получаемых таким образом структур представляет собой сложную актуальную задачу, так как кроме кристаллических включений в композите присутствуют аморфные фазы, как твердые, так и жидкие [4]. Для обеспечения оптимальных физических свойств получаемого материала необходимо контролировать полноту протекания химических реакций, отвечающих как за формирование геля, так и окончательных композиционных структур при отжиге. Такой

метод был предложен в [4]. Он позволяет оценивать полноту протекания реакции гидролиза и поликонденсации, а также наличие в составе капсулированных в сетке геля наночастиц. Однако он не применим для диагностики фаз с высокой температурой плавления, входящих в нанокompозит.

В настоящей работе получены кобальтсодержащие композиты с адгезионным аморфным слоем  $\text{SiO}_2$ . Проведены исследования полученных нанокompозитов с использованием методик рамановской спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгенофазового анализа (РФА). Показано, что для анализа состава оболочек наносфер наиболее информативным методом является рамановская спектроскопия.

### 2. Технология формирования материалов в системе Si–Co–O

В работе использовался золь-гель-метод для получения кобальтсодержащих композитов в виде пленочных структур и порошков [3]. Оптимальное соотношение основных компонентов в исходном растворе обеспечивает быстрый частичный или полный гидролиз, с сохранением образующихся продуктов в виде золя [5,6].

В качестве исходных компонентов для синтеза золь-гель-систем использовались следующие прекурсоры: источником кобальта для формирования оксида в композите служил хлорид кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а источником  $\text{SiO}_2$  — тетраэтоксисилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Для синтеза золь-гель-систем  $1 \text{ mole CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 96 moles спирта.

Проведены синтезы и исследования систем растворов-золь-гель-систем следующих составов (в пересчете на moles%):  $50\text{SiO}_2$  —  $50\text{CoO}_x$ ,  $85\text{SiO}_2$  —  $15\text{CoO}_x$ ,  $70\text{SiO}_2$  —

$30\text{CoO}_x$ ,  $30\text{SiO}_2$  —  $70\text{CoO}_x$ ,  $15\text{SiO}_2$  —  $85\text{CoO}_x$ ,  $10\text{SiO}_2$  —  $90\text{CoO}_x$ .

Следует отметить, что составы золь-гелей транслируются в получаемый на последующих этапах наноконкомпозит.

Полученные золи использовали для формирования объемных, порошковых и пленочных наноконкомпозитных материалов. Для получения порошковых образцов, в случае использования ТЭОС, ускорение гелеобразования достигалось введением необходимого объема водного раствора аммиака. Органический растворитель испарялся при комнатной температуре в течение нескольких десятков часов в зависимости от объема раствора. Порошки-ксерогели, полученные с использованием ТЭОС, прошли температурную обработку в условиях  $T = 400$  и  $600^\circ\text{C}$  и  $t = 60$  min.

Получение пленочных композиционных слоев на различных типах подложек проводилось методом центрифугирования с использованием центрифуги „MiniSpin“. Скорость вращения центрифуги составляла 3000, 5000 и  $10\,000\text{ min}^{-1}$ . Выдержка растворов золь-гелей проводилась при комнатной температуре в течение 1, 7 и 20 дней. После нанесения пленки на подложку производилась термообработка при  $400^\circ\text{C}$ .

В качестве подложек использовались стекло покровное и кремний марки КЭФ-3[111].

Стекланные подложки проходили несколько ступеней очистки в следующей последовательности: дистиллированная вода → этиловый спирт → дистиллированная вода → соляная кислота → дистиллированная вода.

Очистка кремниевых подложек также проводилась в несколько этапов: дистиллированная вода → этиловый спирт → дистиллированная вода → плавиковая кислота → дистиллированная вода.

### 3. Результаты, полученные с использованием атомно-силовой микроскопии

Все пленки, прошедшие термообработку, были исследованы с помощью атомно-силового микроскопа НТ-МДТ ИНТЕГРА ТЕРМА. Исследования образцов проводились в полуконтактном режиме. Разрешение такого режима работы соответствует радиусу закругления зонда  $\sim 10\text{ nm}$ .

Исследование крупных агломератов с помощью атомно-силового микроскопа показало, что они обладают сложной структурой. На рис. 1 и 2 приведены изображения типичных агломератов, находящихся на поверхности пленки. Детальный анализ пленки вне частиц и больших агломератов указывает на наличие пор с размером менее  $10\text{ nm}$  [5].

Установлено, что при использовании в качестве функциональных наполнителей металлических компонентов в процессе термоотжига возможны образования оксидных фаз, составляющих либо оболочку металлической частицы, либо сферически-полые микро- и наноструктуры.

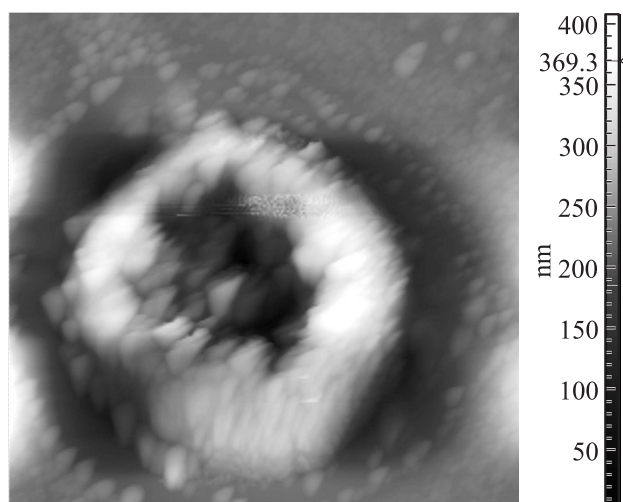


Рис. 1. Топография пленочного образца состава  $70\%\text{CoO}-30\%\text{SiO}_2$ , время выдержки раствора-золя 1 день, подложка — стекло, масштаб микрофотографии  $5 \times 5\ \mu\text{m}$ .

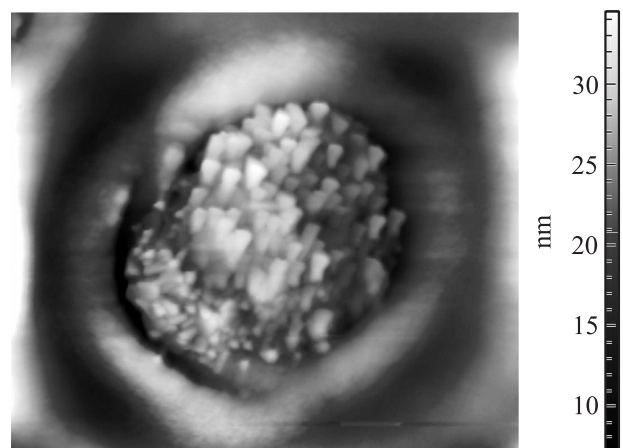


Рис. 2. Топография пленочного образца состава  $50\%\text{CoO}-50\%\text{SiO}_2$ , время выдержки раствора-золя 7 дней, подложка — стекло, масштаб микрофотографии  $1 \times 1\ \mu\text{m}$ .

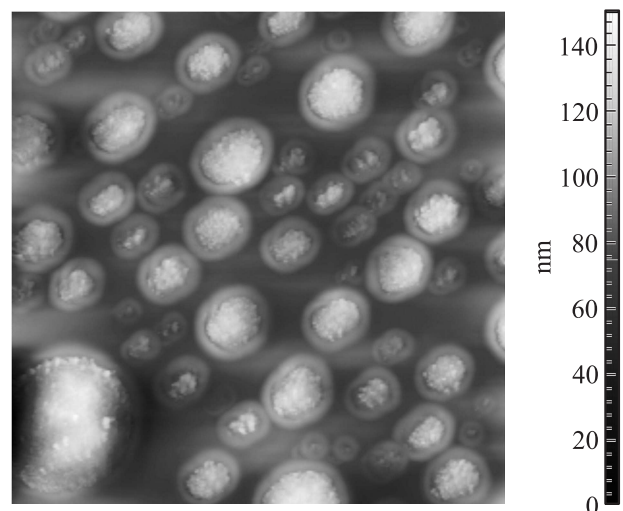
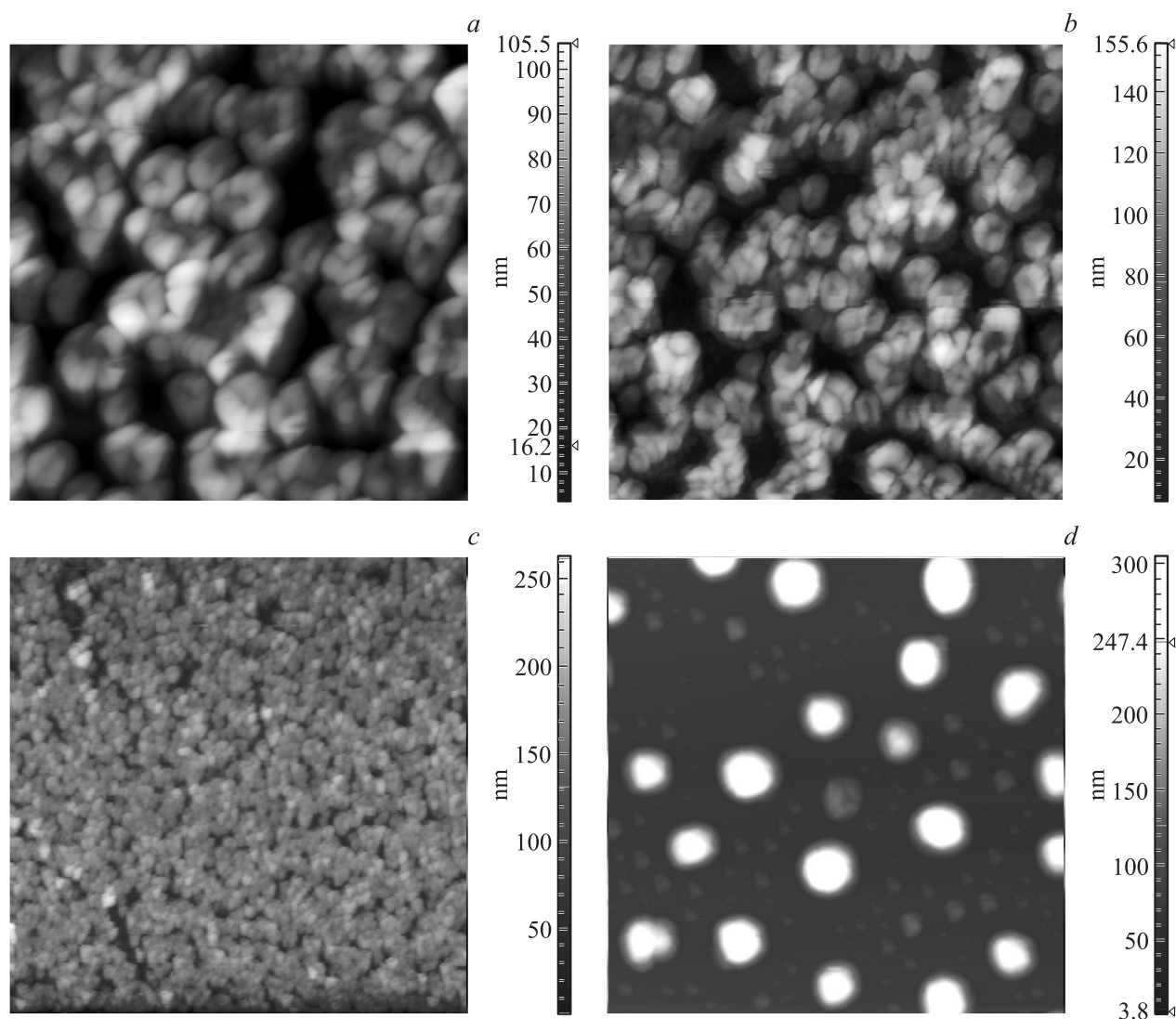


Рис. 3. Топография пленочного образца состава  $50\%\text{CoO}-50\%\text{SiO}_2$ , время выдержки раствора-золя 7 дней, подложка — стекло, масштаб микрофотографии  $5 \times 5\ \mu\text{m}$ .



**Рис. 4.** *a* — топография пленочного образца Co901, масштаб микрофотографии  $2 \times 2 \mu\text{m}$ , скорость предварительного центрифугирования  $1000 \text{ min}^{-1}$ . *b* — топография пленочного образца Co903, масштаб микрофотографии  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , скорость предварительного центрифугирования  $3000 \text{ min}^{-1}$ . *c* — топография пленочного образца Co907, масштаб микрофотографии  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , скорость предварительного центрифугирования  $7000 \text{ min}^{-1}$ . *d* — топография пленочного образца Co900, масштаб микрофотографии  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , без предварительного центрифугирования.

ры [6]. На рис. 1, 2 приведены примеры вскрытых микросфер, в полостях которых содержатся нанокристаллы.

Как видно из рис. 3, мелкие частицы агрегируются в крупные вскрытые микросферы. Образование вскрытых микросфер на поверхности подложки может происходить по разным причинам. Одной из причин может являться высокая температура отжига, когда полая микросфера может взорваться из-за сильного внутреннего давления. Другой причиной может быть незавершенность процесса кластер-кластерной агрегации, когда система не успевает прийти в равновесие, и на подложку оседают только успевшие образоваться части микросферы.

Для удаления крупных агломератов из состава некоторых зольей был использован метод предварительного

центрифугирования золя. В процессе вращения под действием центробежных сил крупные агломераты, обладающие большей массой, оседали на дно и стенки сосуда, в то время как в золе оставались мелкие частицы.

#### 4. Влияние предварительного центрифугирования на структуру пленок

Результаты проведенных исследований показывают, что увеличение скорости предварительного центрифугирования позволяет уменьшать размеры частиц.

На рис. 4, *a-d* представлены микрофотографии, сделанные с помощью атомно-силовой микроскопии, по-

верхности пленок, получившихся в результате нанесения растворов и прошедших процедуру предварительного центрифугирования.

Сравнивая рис. 4, *a* и 4, *b*, можно отметить, что размер получившихся агломератов составил  $\sim 50$  nm, а их формы — подобны и напоминают уменьшенную копию крупного агломерата, изображенного на рис. 1. Также видно, что каждый агломерат состоит в свою очередь из трех более мелких частиц.

При увеличении скорости предварительного центрифугирования до  $7000 \text{ min}^{-1}$  получившаяся пленка состоит из наночастиц со средним размером  $\sim 3$  nm (рис. 4, *c*). Высокой плотности упаковки частиц на поверхности достигали путем снижения скорости вращения центрифуги в процессе нанесения пленки [5].

## 5. Исследования методами РФА и РСМА

Анализ порошковых образцов, предварительно отожженных при температурах  $400^\circ\text{C}$  (рис. 5), показал наличие кристаллической структуры состава  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со структурным типом шпинели. В некоторых порошковых образцах наблюдались следы хлоридов, входивших в первоначальный состав прекурсоров. Этот эффект является следствием неполного удаления продуктов реакции при отжиге.

Порошки, содержащие нанокристаллы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , были использованы в дальнейших экспериментах в качестве стандарта для идентификации фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в рамановском спектре.

Исследования с использованием РСМА показали, что Co равномерно распределяется в пленке, однако в агломератах концентрация Co повышена [6].

## 6. Результаты рамановской спектроскопии

Рамановские спектры образцов были получены с использованием спектрометра Jobin-Yvon Horiba T64000. Измерения проводились при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовали Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 532 nm. Лазерный луч был сфокусирован на образце в пятно диаметром  $1 \mu\text{m}$ . Мощность излучения на поверхности образца составила  $P = 0.5 \text{ mW}$ . Объектив с увеличением  $\times 100$  использовался для фокусировки возбуждающего света (532 nm), а также для сбора рассеянного света. Вид рамановских спектров для образцов, прошедших процедуру предварительного центрифугирования, приведен на рис. 6, *a* и *b*.

На рис. 6, *a* приведены серии измерений, выполненные как на чистой подложке (Si), так и на исследуемых слоях. Анализ рамановских спектров (кривые 1–4) показал, что на подложке присутствуют частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [7–10].

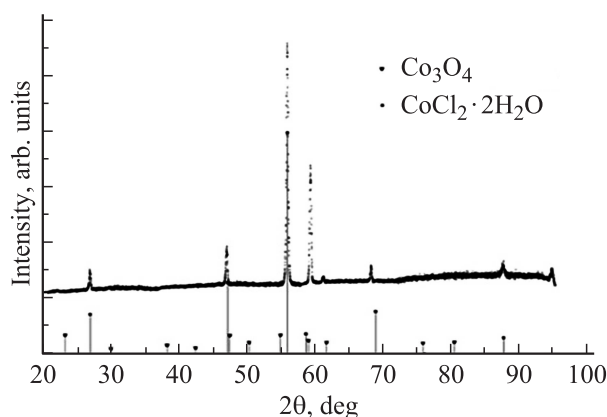


Рис. 5. Дифракционная картина порошкового образца состава 70%CoO–30%SiO<sub>2</sub>.

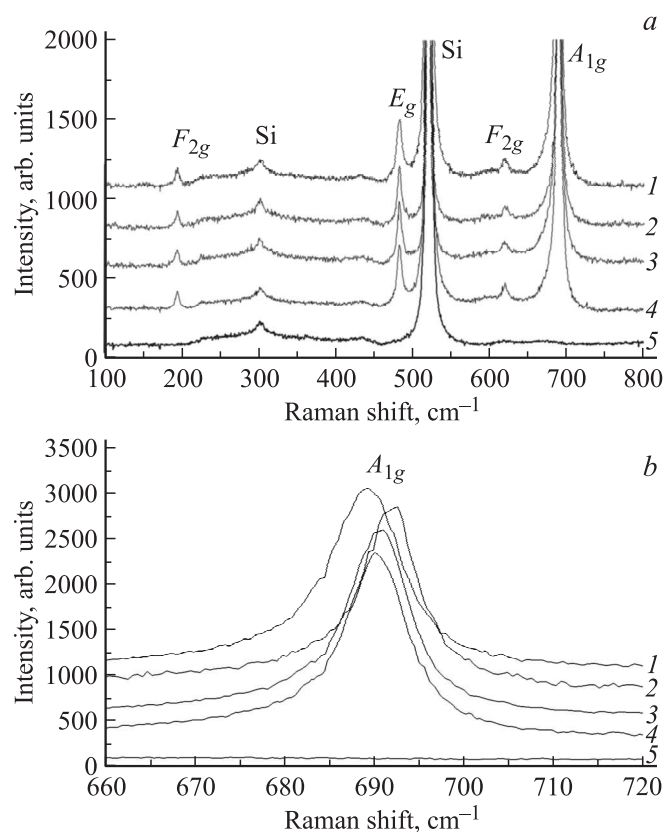


Рис. 6. *a* — рамановские спектры серии Co700–Co707, общий вид. *b* — рамановские спектры серии Co900–Co907, полоса  $A_{1g}$ .

Известно [7], что наиболее интенсивная полоса, соответствующая колебанию симметрии  $A_{1g}$ , от  $\text{Co}_3\text{O}_4$  располагается в районе  $680\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ . Полоса  $522 \text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к колебанию симметрии  $F_{2g}$ , решетки  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , накладывается на полосу  $520 \text{ cm}^{-1}$  кристаллического кремния, который использовался в качестве подложки.

На рис. 6, *b* видна слабая асимметрия полосы  $A_{1g}$ . Наличие такой асимметрии можно объяснить существованием наноразмерных агломератов оксида кобальта в

Таблица 1. Серия образцов состава 90%CoO<sub>x</sub>

Фононные моды	A <sub>1g</sub>		F <sub>2g</sub>		E <sub>g</sub>		F <sub>2g</sub>		
	№ образца	$\omega_{691}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{691}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{618}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{618}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{483}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{483}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{194}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{194}, \text{cm}^{-1}$
	900	688	9	619	8	482	8	194	5
	901	692	8	621	7	484	6	195	5
	903	691	7	620	6	483	6	195	4
	907	690	7	620	6	483	6	194	4

Таблица 2. Серия образцов состава 70%CoO<sub>x</sub>

Фононные моды	A <sub>1g</sub>		F <sub>2g</sub>		E <sub>g</sub>		F <sub>2g</sub>		
	№ образца	$\omega_{691}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{691}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{618}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{618}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{483}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{483}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{194}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{194}, \text{cm}^{-1}$
	700	689	9	620	8	483	7	195	5
	701	690	7	621	6	483	5	195	5
	703	689	9	619	8	483	6	194	5
	707	689	9	620	7	483	6	194	6

пленке и, как следствие, нарушением правил отбора по импульсу [11]. Для определения размеров получаемых агломератов, используя метод рамановской спектроскопии, необходимо знать дисперсию фононов соответствующего материала, однако в современной литературе таких данных не было обнаружено. В табл. 1 и 2 приведены положения максимумов ( $\omega_x$ ) и ширин на полувысоте ( $\sigma_x$ ) для каждой полосы.

На рис. 7 приведена зависимость положения максимума полосы A<sub>1g</sub> от размеров агломератов. Размер агломерата определялся из АСМ микросканов. Из рис. 7 видно, что положение максимума сдвигается в сторону уменьшения частоты при уменьшении размеров получаемых агломератов. Сдвиг положения максимума в сторону уменьшения частоты может являться следствием уменьшения размеров агломератов [12,13].

Однако в наших экспериментах не все образцы попадают под отмеченную закономерность (рис. 6, b, кривая 1 — образец без предварительного центрифугирования). Из табл. 1 и рис. 6, b видно, что у данной кривой наибольшее значение ширин на полувысоте. Этот факт

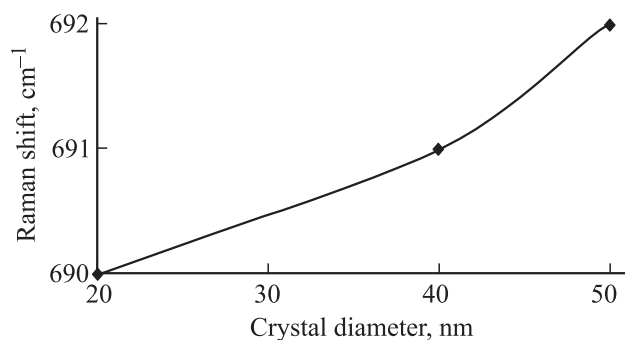


Рис. 7. График зависимости положения максимума полосы A<sub>1g</sub> от размера кристалла Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

может быть следствием того, что в образце без предварительного центрифугирования присутствует большой разброс по размерам агломератов [3]. Анализируя ширины полос остальных образцов (кривые 2–4), можно отметить, что с увеличением скорости предварительного центрифугирования полосы сужаются. Это говорит о том, что разброс размеров агломератов на поверхности пленки становится меньше, чем при создании пленок без предварительного центрифугирования.

## 7. Заключение

Результаты атомно-силовой микроскопии показывают, что в зависимости от технологии синтеза и обработки материалов, варьируя такими параметрами, как скорость предварительного центрифугирования и время выдержки растворов, можно управлять размерами получаемых наносфер.

По данным АСМ видно, что крупные агломераты состоят из более мелких. Предварительное центрифугирование на высоких скоростях вращения позволяет подавить агломерацию и осадить крупные частицы на дно раствора, оставляя в объеме только мелкие отдельные наносферы. Образцы, полученные с помощью предварительного центрифугирования, показывают высокую сплошность и однородность пленки.

Установлено, что в процессе термоотжига возможно образование оксидных фаз, составляющих либо оболочку металлической частицы, либо сферически-полые микро- и наноструктуры.

Наблюдается корреляция между положением рамановского пика и размерами наносфер.

Следует отметить, что оба метода, как РФА, так и рамановская спектроскопия, зафиксировали наличие фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в структуре шпинели, как в пленочных образцах, так и в объемных композитах.

Авторы выражают благодарность В.Ю. Давыдову и А.Н. Смирнову за предоставленные рамановские спектры.

## Список литературы

- [1] H. Chengliang, Zh. Xiao-Ping. *Magnetic Sensors — Principles and Applications* **8**, 67 (2012).
- [2] A. Dromota, M. Drofenik, J. Koselj, A. Žnidaršič. *Microemulsions — An Introduction to Properties and Applications / Ed. Dr. Reza Najjar*. ISBN: 978-953-51-0247-2, InTech, DOI: 10.5772/36154 (2012).
- [3] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов 2-е изд. СПб.: Элмор, 225 (2008)ю
- [4] А.С. Ильин, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Н.П. Ярославцев. *ФТП* **39**, 300 (2005).
- [5] В.С. Левицкий, А.И. Максимов, С.Ю. Землякова. *Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“*. **9**, 23 (2011).
- [6] В.С. Левицкий, А.С. Леньшин, А.И. Максимов, Е.В. Мареева, В.А. Мошников. Сорбционные и хроматографические процессы **5**, 725 (2012).
- [7] D. Gallant, M. Pezolet, S. Simard. *Aqueous Media J. Phys. Chem. B* **110**, 6871 (2006).
- [8] E.M. Marsh, S.C. Petitto, G.S. Harbison, K.W. Wulser, M.A. Langell. *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 4, 1061 (2005).
- [9] V.G. Hadjiev, M.N. Piiev, I.V. Vergilov. *J. Phys. C* **21**, 199 (1988).
- [10] В.С. Левицкий, А.С. Леньшин, А.И. Максимов, Е.В. Мареева, В.А. Мошников. *Изв. вузов МЭТ* **4**, 48 (2012).
- [11] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. *ФТТ* **6**, 1125 (1997).
- [12] В.С. Левицкий. *Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“* **3**, 3 (2013).
- [13] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **8**, 1348 (1997).