

03,05,11

Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$ методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота

© В.И. Альмяшев¹, К.Г. Гареев¹, С.А. Ионин¹, В.С. Левицкий^{1,2}, В.А. Мошников^{1,3}, Е.И. Теруков^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия

E-mail: kggareev@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2014 г.)

Исследованы композитные слои, сформированные высушиванием коллоидного раствора на основе системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$. Коллоидный раствор получен осаждением Fe_3O_4 в присутствии высокодисперсного диоксида кремния, синтезированного золь-гель-методом из спиртового раствора тетраэтоксисилана. Анализ микроструктуры и состава слоев осуществлялся с использованием методов растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, тепловой десорбции азота и рамановской спектроскопии. Особое внимание уделялось изучению фазовых переходов в оксидах железа под воздействием лазерного излучения. Установлено, что содержание тетраэтоксисилана существенно влияет на соотношение оксида железа и диоксида кремния в слое, удельную площадь поверхности порошков SiO_2 , а также на пороговую мощность лазерного излучения, необходимую для осуществления фазового превращения $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и на положение максимума полосы поглощения, отвечающей колебаниям A_{1g} $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 14-03-31534), а также госбюджетным финансированием по плану организаций.

1. Введение

Практическое применение магнитных наночастиц определяется стабильностью их физических свойств и химического состава. Для использования коллоидных растворов, содержащих наноразмерные кристаллы магнетита, в медицинской диагностике (в качестве микроносителей [1] и контрастирующих препаратов [2]) в дополнение к агрегативной устойчивости при воздействии внешнего магнитного поля частицы должны быть заключены в биологически инертную оболочку (органической [3] или неорганической [4] природы). В обзоре [5] описаны закономерности движения магнитных частиц в коллоидном растворе. При воздействии внешнего магнитного поля наночастицы, не обладающие спонтанной намагниченностью, формируют протяженные агрегаты [5]. Если магнитное ядро наночастиц имеет размеры, соответствующие суперпарамагнитному состоянию [1], а также заключено в инертную оболочку, то после уменьшения внешнего магнитного поля до нуля агрегаты распадаются.

Одним из применяемых подходов к получению устойчивых коллоидных растворов магнитных наночастиц является формирование композита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$. В зависимости от способа осаждения нанокристаллы магнетита формируют слой на поверхности частиц SiO_2 [4,6] или заполняют поры в слое SiO_2 . Слой может быть

сформирован на подложках разного типа, например на темплате из карбоната кальция [7] или полистирола [8].

В работе [4] были изучены гравитационная седиментация частиц и ядерная магнитная релаксация в синтезируемых коллоидных растворах. Показано, что по величине релаксационной эффективности полученные образцы соответствуют коллоидным растворам наночастиц магнетита в декстрановой оболочке, которые применяются в магниторезонансной томографии [2]. Однако при длительном воздействии сильных магнитных полей растворы теряли агрегативную устойчивость. Авторами [9] методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии (РЭМ) был исследован процесс агрегации частиц при осаждении слоя на поверхность стеклянных подложек. Установлено, что при индукции внешнего поля порядка 10 мТ форма агрегатов видоизменяется от линейной к фрактальной, а при индукции на уровне 1 мТ агрегирования частиц не происходит.

Известно, что при достижении температуры около 200°C на воздухе в присутствии кислорода происходит фазовый переход магнетит—маггемит [10,11], а при 400–500°C имеет место переход маггемит—гематит [11]. Для анализа особенностей изменения фазового состава слоев магнитных наночастиц может эффективно применяться рамановская спектроскопия [12,13]. Данный метод позволяет локально определить сосуществующие фазы, а также наблюдать кинетику процессов фазовых

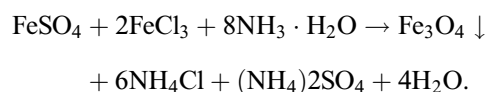
превращений оксидов железа при изменении мощности лазерного излучения [14].

Целью настоящей работы является исследование фазовых превращений наночастиц оксида железа в слоях на основе системы Fe₃O₄–SiO₂ методом рамановской спектроскопии, а также изучение морфологии и элементного состава слоев методом растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

2. Описание методики получения экспериментальных образцов и методов измерения

Коллоидные растворы системы Fe₃O₄–SiO₂ были получали двухстадийным методом. На первой стадии был приготовлен золь тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изопропиловом спирте. Для осаждения геля использовался водный раствор аммиака. После удаления растворителя в течение 72 h производилась термообработка полученных порошков SiO₂ при температуре 300°C.

На второй стадии из водного раствора солей двух- и трехвалентного железа в присутствии полученного на первом этапе высокодисперсного диоксида кремния осаждался Fe₃O₄ в соответствии с реакцией



После выпадения крупных частиц в осадок коллоидный раствор наносился микродозатором на подложки из ситалла и сушился при комнатной температуре.

Рамановские спектры образцов были получены с использованием спектрометра LabRam HR800. Измерения проводились при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 532 nm. Лазерный луч был сфокусирован на образце в пятно диаметром ~ 1 μm. Объектив с увеличением ×100 использовался для фокусировки возбуждающего света (532 nm), а также для сбора рассеянного света. Исследование проводилось при различной мощности возбуждения.

Микроструктура и элементный состав слоев анализировались на растровом электронном микроскопе Hitachi S-570, оснащенный системой для рентгеноспектрального микроанализа Bruker QANTAX 200.

Измерение удельной площади поверхности выполнялось методом тепловой десорбции азота на основании теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на приборе „СОРБИ“ (ЗАО „МЕТА“).

3. Результаты экспериментов

Слои были получены из коллоидных растворов на основе порошков SiO₂ из золь с различным содержанием ТЭОС (0, 10, 30, 50, 70, 90 vol.%). Концентрация Fe₃O₄ в коллоидных растворах составляла 0.3, 0.6 и 1.2 mmol/l.

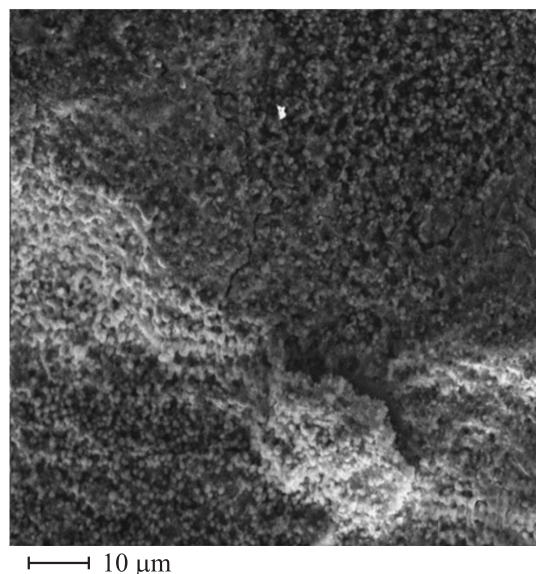


Рис. 1. РЭМ-изображение слоя, осажденного из раствора на основе золя с 10 vol.% ТЭОС, концентрация Fe₃O₄ равна 0.3 mmol/l.

Было установлено, что распределение наночастиц оксида железа в слоях, их размеры, а также значение усредненного состава по слою зависят от состава исходного золя ТЭОС. Анализ микроструктуры слоя, осажденного из коллоидного раствора на основе золя с 10 vol.% ТЭОС, позволяет заключить, что слой состоит из зерен диаметром менее 1 μm (рис. 1). При этом, согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, отношение содержания Fe и Si в слое составляет не более 0.3 (табл. 1).

При этом содержание элементов Fe и Si в слое определялось в атомных процентах.

Увеличение концентрации коллоидного раствора при неизменном содержании ТЭОС в исходном золе приводит к росту размеров зерен до единиц микрометров (рис. 2). Атомарное соотношение между железом и кремнием увеличивается до 0.56 (табл. 1).

Структура слоя, осажденного из раствора на основе золя с 50 vol.% ТЭОС, состоит из зерен размером порядка 1 μm (рис. 3). При этом атомарное соотношение

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа полученных образцов

Содержание ТЭОС, vol.%	C (Fe ₃ O ₄), mmol/l	⟨C(Fe)/C(Si)⟩*
0	0.3	0.2
10	0.3	0.3
10	1.2	0.56
50	0.3	0.52
90	0.3	0.65

*Содержание Fe и Si определялось в атомных процентах.

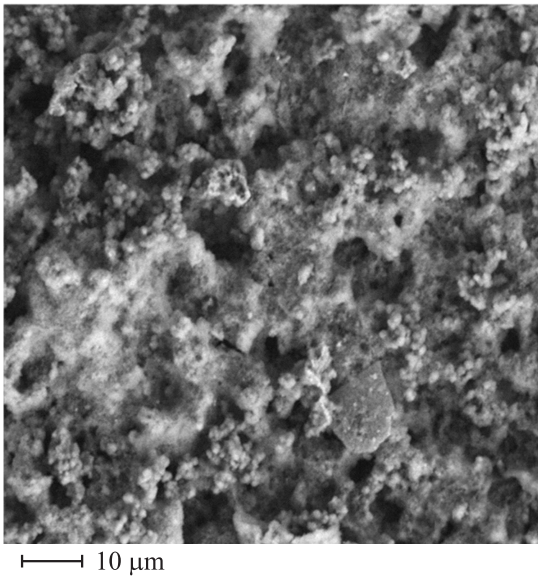


Рис. 2. РЭМ-изображение слоя, осажденного из раствора на основе золя с 10 vol.% ТЭОС, концентрация Fe_3O_4 1.2 mmol/l.

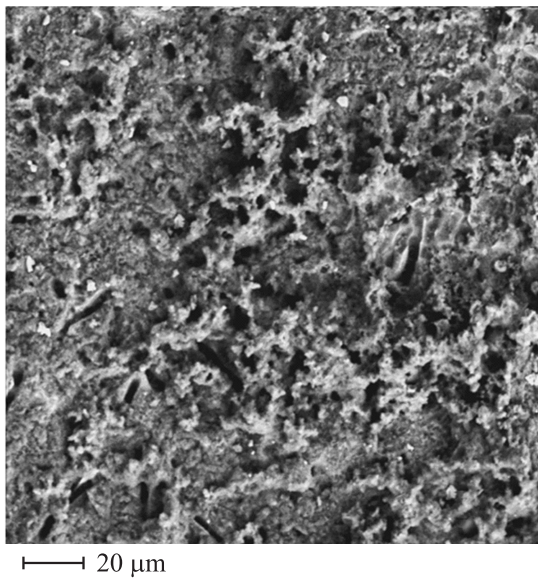


Рис. 3. РЭМ-изображение слоя, осажденного из раствора на основе золя с 50 vol.% ТЭОС, концентрация Fe_3O_4 0.3 mmol/l.

между Fe и Si равно 0.52, что соответствует слою, полученному из раствора с концентрацией 1.2 mmol/l. Можно предположить, что размер частиц в основном определяется концентрацией коллоидного раствора, а относительное содержание железа в композитных частицах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ зависит прежде всего от микроструктуры диоксида кремния.

Из табл. 1 видно, что наименьшее соотношение между содержанием железа и кремния соответствует слою, полученному без диоксида кремния, а наибольшее — слою, осажденному из раствора на основе золя с 90 vol.% ТЭОС. Для объяснения наблюдаемой закономерности

методом БЭТ был проведен анализ микроструктуры порошков диоксида кремния из золь с разным содержанием ТЭОС. Результаты измерений показали, что с ростом содержания ТЭОС до 80–90 vol.% удельная площадь поверхности увеличивается с 30 до 120 m^2/g (рис. 4). Зависимость удельной площади поверхности предположительно обусловлена изменением формы отдельных частиц SiO_2 по мере увеличения содержания ТЭОС от сферической с гладкой поверхностью, как видно из работы [9], к мезопористой. Таким образом, золи с большим содержанием ТЭОС позволяют получить порошки с более развитой поверхностью, что повышает сорбцию кристаллитов магнетита на их поверхности.

В работе [14] было показано, что при достижении пороговой мощности облучения ($\sim 2 \text{ mW}$ при длине волны 633 nm) происходит фазовое превращение $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На рис. 5 представлены результаты измерения спектров при различной мощности лазерного облучения. В табл. 2 приведены положения максимумов полос, соответствующие различным фазам оксида железа [14–16].

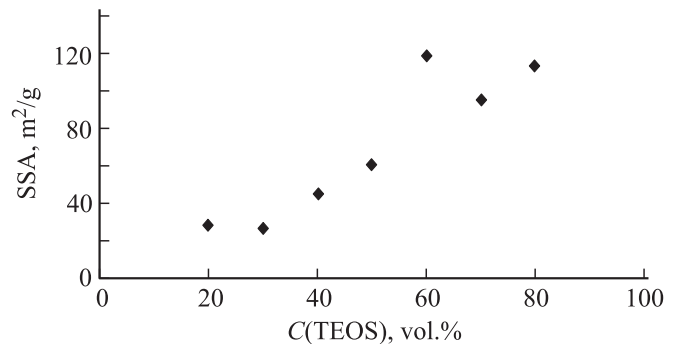


Рис. 4. Зависимость удельной площади поверхности (SSA) полученных порошков SiO_2 от содержания ТЭОС в исходном золе.

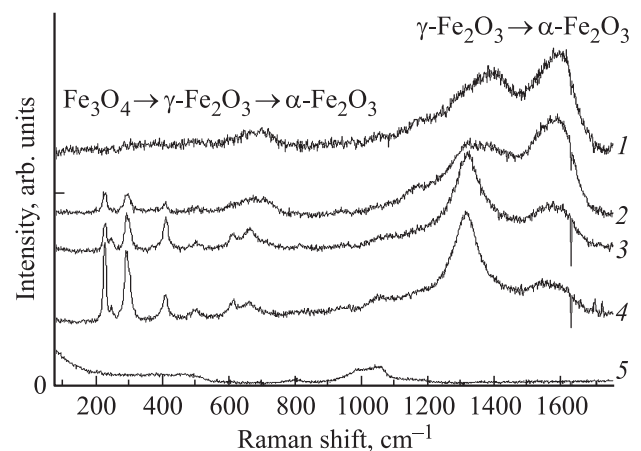


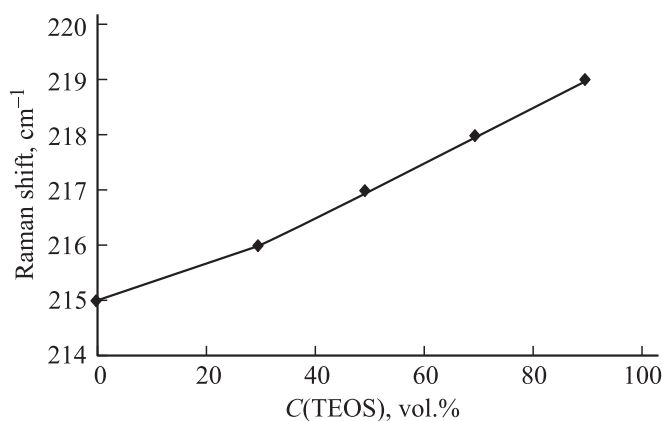
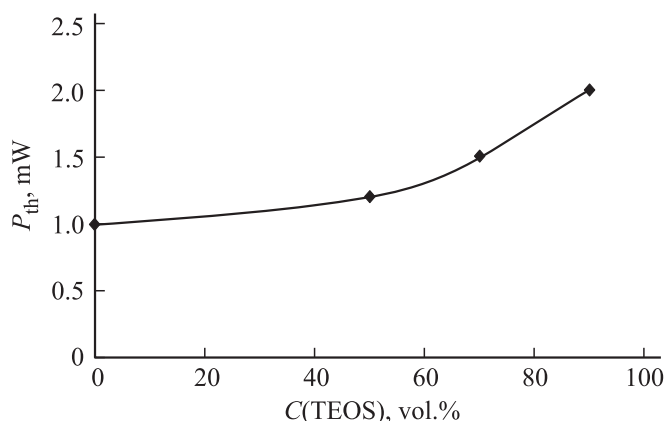
Рис. 5. Рамановские спектры слоя, не содержащего SiO_2 , полученные при различной мощности лазерного излучения $P = 0.85 \text{ mW}$ (1), 1.0 (2), 1.2 (3) и 2.0 mW (4). 5 — спектр подложки (ситалл).

Таблица 2. Результаты рамановской спектроскопии слоя, не содержащего SiO_2

Фаза	Отвечающие фазе рамановские сдвиги, cm^{-1} [14–16]
Fe_3O_4 (магнетит)	670
$\alpha-Fe_2O_3$ (гематит)	220, 247, 293, 412, 498, 613, 660, 1320
$\gamma-Fe_2O_3$ (маггемит)	700, 1370, 1560

Анализируя полученные рамановские спектры (рис. 5), можно отметить, что на кривой 1, соответствующей минимальной мощности облучения, наблюдаются полосы в области 670 cm^{-1} , отвечающей колебаниям $A_{1g}Fe_3O_4$, а также полосы $700, 1370$ и 1560 cm^{-1} , отвечающие колебаниям $\gamma-Fe_2O_3$. При увеличении мощности облучения до 1 mW (кривая 2 на рис. 5) интенсивность полос $670, 700, 1370$ и 1560 cm^{-1} снижается. При этом появляются полосы в областях $220, 293, 412, 498$ и 1320 cm^{-1} , которые отвечают колебаниям решетки $\alpha-Fe_2O_3$. Таким образом, можно констатировать, что в системе происходят фазовые превращения и в образце сосуществуют фазы $Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$ и $\alpha-Fe_2O_3$. На кривой 3 (рис. 5), соответствующей мощности облучения 1.2 mW , не обнаруживается полоса магнетита 670 cm^{-1} , интенсивность полосы 1560 cm^{-1} ($\gamma-Fe_2O_3$) снижается, а отвечающая гематиту полоса 1320 cm^{-1} становится более интенсивной. Кроме того, на кривой 3 присутствуют полосы в областях $247, 613$ и 660 cm^{-1} ($\alpha-Fe_2O_3$). Это свидетельствует о том, что фазовое превращение $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ полностью завершено и имеет место переход $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$. Дальнейшее увеличение мощности с 1.2 до 2 mW не приводит к изменению фазового состава слоя, изменяется только соотношение фаз.

В ходе анализа рамановских спектров полученных слоев было установлено, что с увеличением содержания ТЭОС в исходном золе положение максимума полосы, отвечающей колебаниям $A_{1g} \alpha-Fe_2O_3$, приближается к характерному для объемного материала (229 cm^{-1} [15]). Полученная зависимость представлена на рис. 6.

**Рис. 6.** Зависимость полосы, приписываемой колебаниям $A_{1g} \alpha-Fe_2O_3$, от содержания ТЭОС в исходном золе.**Рис. 7.** Зависимость пороговой мощности P_{thr} лазерного излучения от содержания ТЭОС в исходном золе.

В работе [14] приведены рамановские спектры наночастиц с размером менее 10 nm , положение максимума полосы, соответствующей колебаниям A_{1g} , в которых отвечает 215 cm^{-1} . Таким образом, наблюдаемое смещение положения максимума полосы можно объяснить увеличением размеров получаемых кристаллитов магнетита по мере повышения содержания ТЭОС в золе, что коррелирует с результатами растровой электронной микроскопии, изменением удельной площади поверхности и данными атомно-силовой микроскопии [9].

На рис. 7 приведена зависимость пороговой мощности облучения, при которой происходит фазовое превращение $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$, от содержания ТЭОС в исходном золе.

С ростом доли ТЭОС увеличивается размер получаемых кристаллитов и требуется большая мощность для осуществления фазового превращения. Кроме того, при высоком содержании ТЭОС в золе возможно увеличение диэлектрических зазоров из SiO_2 между отдельными зернами магнетита, что ухудшает условия теплоотвода от облучаемого лазерным пучком участка слоя.

4. Заключение

В результате проведенных экспериментов были определены зависимости структуры и свойств композитных слоев $Fe_3O_4-SiO_2$ от состава коллоидного раствора. Установлено, что с повышением доли ТЭОС в исходном золе от 0 до $90\text{ vol.}\%$ содержание железа относительно кремния возрастает с 20 до $65\text{ at.}\%$.

Повышение доли ТЭОС в золе также вызывает увеличение удельной площади поверхности получаемого порошка диоксида кремния. Значение удельной площади поверхности изменяется от 35 до $120\text{ m}^2/\text{g}$, при этом размер зерен в осаждаемых слоях также возрастает. Изменение микроструктуры слоев с ростом содержания ТЭОС приводит к повышению мощности лазерного излучения, необходимой для фазового превращения $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$, с 1 до 2 mW , а также к смещению

положения максимума полосы, отвечающей колебаниям A_{1g} гематита, с 215 до 220 cm^{-1} .

Список литературы

- [1] J.M.D. Coey. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, Cambridge (2010). 633 p.
- [2] Р.А. Джонс, Й. Квернесс, П.А. Ринк, Т.Е. Сатон. Магнитный резонанс в медицине / Под ред. П.А. Ринка. 3-е изд. Пер. с англ. Backwell Scientific Publ., Oxford. (1995). 247 p.
- [3] В.Р. Nikolaev, Ya.Yu. Marchenko, L.Yu. Yakovleva et al. IEEE Trans. Magn. **49**, 1, Pt. 2, 429 (2013).
- [4] Ю.В. Богачев, К.Г. Гареев, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, А.Н. Наумова. ФТТ **55**, 12, 2313 (2013).
- [5] М.И. Шлиомис. УФН **112**, 427 (1974) (1974).
- [6] Y. Zhu, H. Da, X. Yang, Y. Hu. Coll. Surf. A **231**, 123 (2003).
- [7] L. Shao, D. Caruntu, J.F. Chen, C.J. O'Connor, W.L. Zhou. J. Appl. Phys. **97**, 0Q908 (2005).
- [8] F. Wang, Y. Tang, B. Zhang, B. Chen, Y. Wang. J. Coll. Interf. Sci. **386**, 129 (2012).
- [9] И.Е. Кононова, К.Г. Гареев, В.А. Мошников, В.И. Альмяшев, О.В. Кучерова. Неорган. материалы. **50**, 1, 75 (2014).
- [10] K. Haneda, A.H. Morrish. J. de Phys. **38**, 4, C1-321 (1977).
- [11] P.S. Sidhu. Clays and Clay Miner. **36**, 1, 31 (1988).
- [12] В.С. Левицкий, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. ФТТ **56**, 2, 270 (2014).
- [13] В.С. Левицкий, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. ФТТ **56**, 7, 1356 (2014).
- [14] L. Slavov, M.V. Abrashev, T. Merodiiska, Ch. Gelev, R.E. Vandenberghe, I. Markova-Deneva, I. Nedkov. J. Magn. Mater. **322**, 14, 1904 (2010).
- [15] A.M. Jubb, H.C. Allen. Appl. Mater. Interf. **2**, 10, 2804 (2010).
- [16] J.H. Bang, K.S. Suslik. J. Am. Chem. Soc. **129**, 2242 (2007).