

03,11

## Спектроскопические свойства гамма-облученных композитных наночастиц $Fe_mO_n$ - $SiO_2$

© Р.С. Смердов<sup>1</sup>, Т.В. Бочарова<sup>1</sup>, В.С. Левицкий<sup>2,3</sup>, К.Г. Гареев<sup>3</sup>, В.А. Мошников<sup>3</sup>, Е.И. Торуков<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Научно-технический центр тонкопленочных технологий при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tatiana.v.bocharova@gmail.com

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.

В окончательной редакции 19 октября 2015 г.)

Исследованы коллоидные растворы и осажденные слои композитных частиц  $Fe_mO_n$ - $SiO_2$ . Коллоидный раствор получен путем осаждения  $Fe_mO_n$  на поверхности частиц пористого диоксида кремния, синтезированного золь-гель-методом из спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЕОС). В спектрах поглощения обнаружены шесть полос, расположенных в видимом и ближнем УФ диапазонах, характерных для конгломератов наночастиц  $Fe_mO_n$ . Исследование рамановских спектров образцов, подвергавшихся лазерному отжигу и  $\gamma$ -облучению показало наличие фазовых переходов  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$ .

Работа по получению экспериментальных образцов была поддержана РФФИ (грант № 14-03-31534), а также частично финансировалась в рамках соглашения № 14.584.21.0005 о предоставлении субсидии.

### 1. Введение

Магнитные наночастицы на основе оксида железа, покрытого защитной оболочкой органической или неорганической природы, обычно обладают суперпарамагнитными свойствами, агрегативной и седиментационной устойчивостью и способны эффективно сокращать времена спин-спиновой релаксации протонов воды. Предложенный в данной работе подход к синтезу магнитных коллоидных частиц основан на золь-гель процессе и отличается от традиционного метода своей простотой и технологичностью. Получаемые композитные частицы основаны на немагнитном кластере диоксида кремния размерами 50–100 nm, покрытом оболочкой из наноразмерных частиц оксида железа [1].

Важным отличием в магнитных свойствах таких композитов является возможность получения магнитных гистерезисных свойств при размерах отдельных частиц оксида железа около 10 nm и сохранении в обычных условиях седиментационной устойчивости. При этом воздействие внешнего магнитного поля приводит к формированию устойчивых протяженных агрегатов из композитных частиц, что может быть обусловлено возникновением магнитоэлектронного взаимодействия между отдельными частицами оксида железа [2]. Данные агрегаты обуславливают большую неоднородность локального магнитного поля, которая ускоряет диффузию возбужденных протонов воды и сокращает времена спин-спиновой релаксации  $T_2^*$  [3].

Дополнительной особенностью частиц, синтезируемых в соответствии с предложенным подходом, является

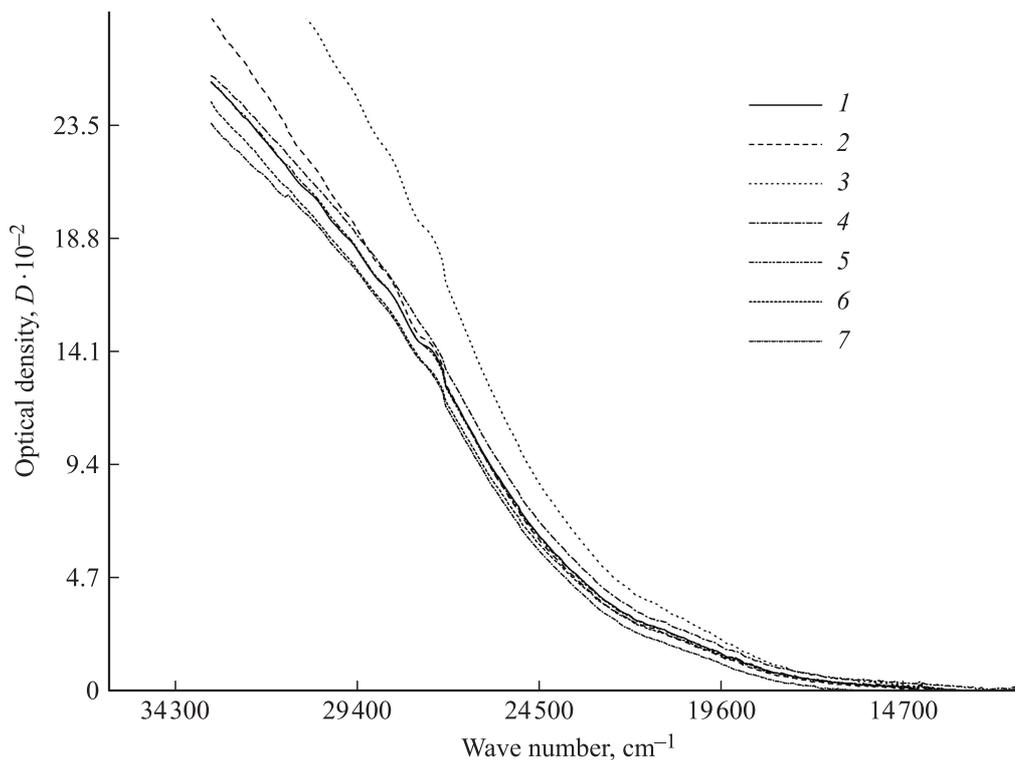
существенное отличие их магнитных свойств, таких как намагниченность насыщения и ее зависимость от температуры, от традиционных наночастиц оксида железа (магнетита). Одной из причин этого является окисление частиц магнетита, приводящее к формированию на их поверхности слоев маггемита и гематита с возможностью завершения фазового превращения с соответствующим ухудшением магнитных характеристик [4].

Оптические свойства тонких пленок магнетита также представляют определенный интерес: такие пленки демонстрируют поглощение в УФ и значительное пропускание в видимом диапазоне, что позволяет использовать наноразмерные слои магнетита в качестве перспективного материала для оптоэлектроники [5].

Таким образом, благодаря сочетанию важных функциональных характеристик с особенностями химического состава и магнитными гистерезисными свойствами, предложенный технологический подход может применяться для получения модельных коллоидных частиц в поисковых биомедицинских исследованиях.

### 2. Метод синтеза экспериментальных образцов

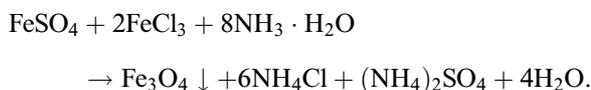
Коллоидные композиты „оксид железа–диоксид кремния“ получены с использованием технологической схемы, основанной на золь-гель процессе. Технологический процесс состоял из двух этапов. На первой стадии получали золь тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изопропиловом спирте. Для осаждения геля использовался водный



**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения коллоидных растворов наночастиц  $Fe_mO_n-SiO_2$  в зависимости от концентрации TEOS при синтезе, vol.%: 1 — 80, 2 — 70, 3 — 60, 4 — 50, 5 — 40, 6 — 30, 7 — 20.

раствор аммиака. После сушки геля в течение 72 h при комнатной температуре проводилась термообработка полученных порошков  $SiO_2$  при температуре  $300^\circ C$  в печи с воздушной атмосферой.

На второй стадии в водном растворе солей двух- и трехвалентного железа с использованием ультразвуковой обработки проведено диспергирование высокодисперсного диоксида кремния. Далее из суспензии осаждали наночастицы  $Fe_3O_4$  ( $Fe_mO_n$ ) в соответствии с реакцией



В растворе образовывался осадок, который впоследствии был высушен при комнатной температуре. Этот высушенный осадок исследовался методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ЭПР с целью анализа химического состава и магнитного состояния коллоидных частиц.

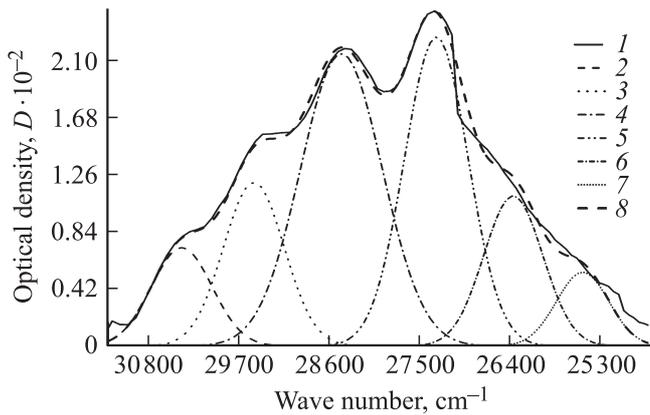
### 3. Методика эксперимента

Спектры оптического поглощения или пропускания образцов были измерены при температуре 300 K на спектрофотометре Spresord 40. Пропускание образцов измерялось с погрешностью 0.01, оптическая плотность образцов находилась в интервале 0–2.0(2.2).

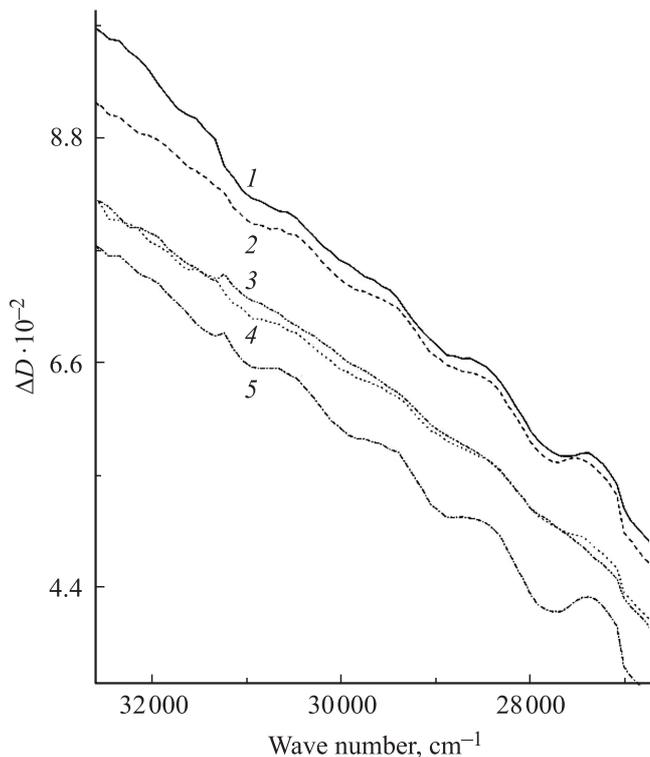
Рамановские спектры образцов регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR800. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 532 nm). Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром  $\sim 1-2 \mu m$  на поверхности образца. Объектив с увеличением  $\times 100$  использовался для фокусировки возбуждающего света, а также для сбора рассеянного света. Типичная плотность мощности ( $j$ ), используемая при получении рамановских спектров, поддерживалась менее  $5 kW/cm^2$ , чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру исследуемых объектов. Нагрев и последующий отжиг образцов происходил путем резкого увеличения плотности мощности лазерного излучения в 3, 5 и 7 раз. Длительность воздействия лазерного излучения повышенной мощности на образец была 1 min.

### 4. Исследование спектров оптического поглощения

На рис. 1 приведены спектры поглощения коллоидных водных растворов  $Fe_mO_n-SiO_2$ . По изменению величины оптической плотности в зависимости от содержания TEOS, используемого при синтезе, можно судить о концентрации наночастиц магнетита  $Fe_mO_n$ , осажденных в ходе реакции Массарта на поверхности пористой матрицы  $SiO_2$ .



**Рис. 2.** Результат разложения спектра оптического поглощения коллоидного раствора  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$  при концентрации TEOS 60 vol.% на гауссовы составляющие: 1 — исходный спектр поглощения; полосы поглощения, характеризующиеся положениями максимумов,  $\text{cm}^{-1}$ ; 2 — 30 480, 3 — 29 530, 4 — 28 480, 5 — 27 300, 6 — 26 220, 7 — 25 130, 8 — результат суммирования полученных полос поглощения.



**Рис. 3.** Результат вычитания из спектра, обусловленного раствором  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$  (TEOS 60 vol.%), спектров растворов  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ , отвечающим следующим концентрациям TEOS, vol.%: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40, 4 — 50, 5 — 80.

При этом наибольшая концентрация наночастиц  $\text{Fe}_m\text{O}_n$  наблюдается при использовании раствора тетраэтоксисилана (TEOS) в изопропиловом спирте с концентрацией TEOS 60 vol.%.

Обработка спектров поглощения производилась в соответствии с работой Леви [6], считая форму полос

наведенного поглощения (ПНП) гауссовой

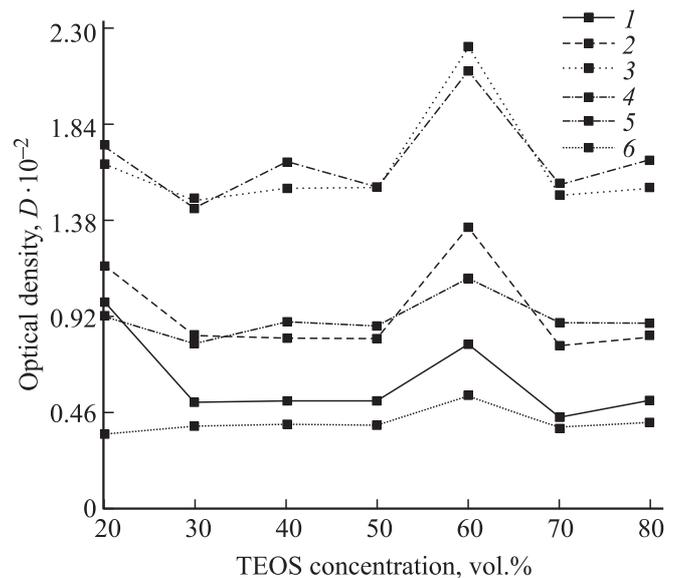
$$K(\nu) = K_0 \exp \left[ -\frac{4 \ln 2}{U^2} (\nu - \nu_0)^2 \right], \quad (1)$$

где  $K_0$  — коэффициент поглощения в максимуме ПНП ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $U$  — полуширина полосы поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_0$  — положение максимума ПНП ( $\text{cm}^{-1}$ ).

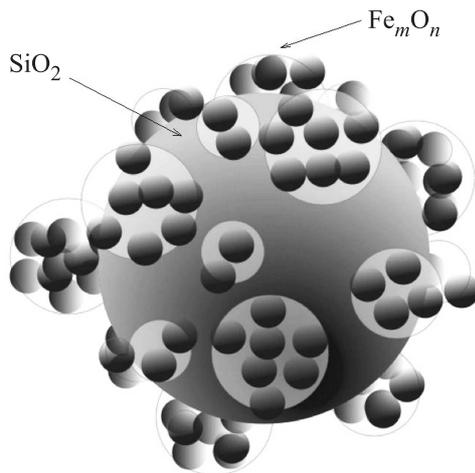
В спектрах коллоидных растворов  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ , помимо урбаховской [7] полосы поглощения, были обнаружены шесть полос, находящихся в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах (рис. 2). Исследования ряда композиционных структур, содержащих наночастицы Au [8,9], Ag [10] и нанокристаллиты  $\text{TiO}_2$  [11] позволяют связать существование полос с образованием наноструктур различного размера. С целью подтверждения корректности проведенного разложения выполнено вычитание из спектра, обусловленного раствором  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$  (TEOS 60 vol.%), спектров растворов  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ , отвечающих остальным концентрациям TEOS (рис. 3). Из рисунка видно, что выявленные полосы поглощения сохраняют свое положение, идентичное полученному при разложении спектра, представленного на рис. 2.

Можно отметить, что полуширина полос в спектрах оптического поглощения при изменении концентрации TEOS при синтезе остается практически неизменной, что указывает на сохранение размеров конгломератов.

Наибольшей оптической плотностью характеризуется полоса с волновым числом  $28\,480\text{ cm}^{-1}$ , что указывает на наибольшую концентрацию конгломератов  $\text{Fe}_m\text{O}_n$  с размером  $2.57\text{ nm}$  (рис. 4). Для оценки характерных размеров конгломератов была использована форму-



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности оптической плотности ( $D_{\max}$ ) от концентрации TEOS для шести характерных полос поглощения,  $\text{cm}^{-1}$ : 1 — 30 480, 2 — 29 530, 3 — 28 480, 4 — 27 300, 5 — 26 220, 6 — 25 130.



**Рис. 5.** Схематическое изображение структуры наночастицы  $Fe_mO_n-SiO_2$ .

ла G. Mie [8].

$$K_{\max}\Gamma = An4\pi R^3/3, \quad (2)$$

где  $K_{\max}$  — максимум поглощения на соответствующей длине волны,  $\Gamma$  — полуширина полосы поглощения ( $cm^{-1}$ ),  $A = 1.25 \cdot 10^2 eV/mm$  — оптическая константа,  $R$  — радиус коллоидных наночастиц,  $n$  — концентрация наночастиц ( $cm^{-3}$ ). Результаты расчета оценочного радиуса конгломератов, полученные с использованием формулы (2), для образца на основе раствора с 60 vol.% TEOS приведены в таблице.

Таким образом, результаты анализа оптических спектров (одинаковая полуширина полос и идентичность положения полос) а также проведенная оценка размеров конгломератов  $Fe_mO_n$  позволяют предположить модель структуры композиционной наночастицы  $Fe_mO_n-SiO_2$ , которая представлена на рис. 5.

## 5. Исследование рамановских спектров

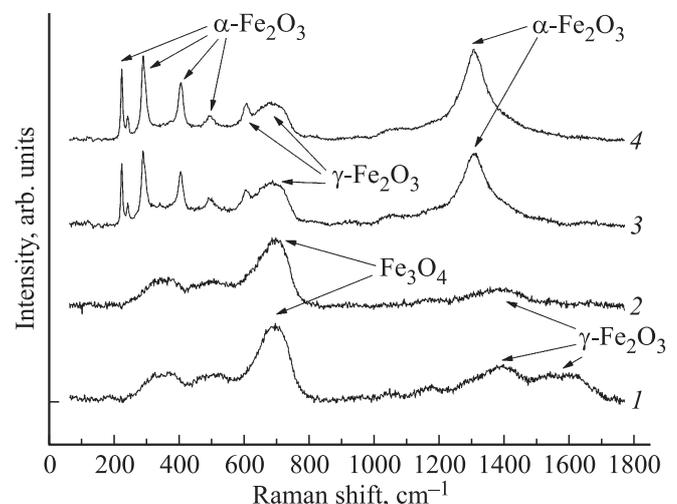
На рис. 6 приведены рамановские спектры порошкового образца, высушенного из раствора с 60 vol.%

Результаты математической обработки спектров оптического поглощения

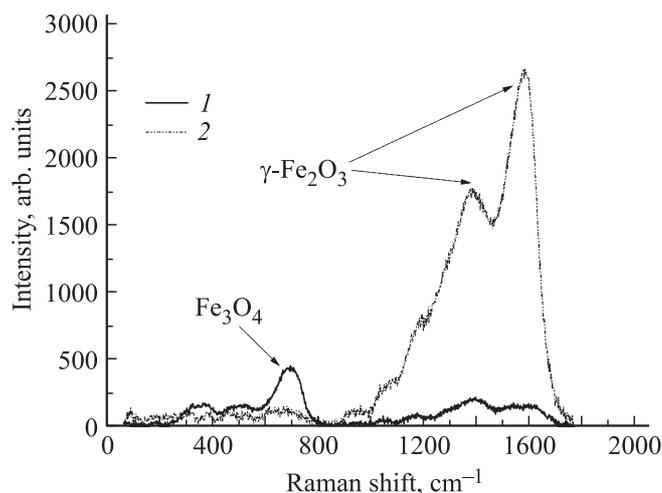
Положение максимума полосы оптического поглощения, $cm^{-1}$	Размер конгломератов $Fe_mO_n$ , рассчитанный по модели G. Mie [10], nm
25130	1.9
26220	1.8
27300	2.07
28480	1.5
29530	2.57
30480	3.02

TEOS, полученные до и после лазерного отжига. Рассматривая рис. 6, можно отметить, что в спектре образца до лазерного отжига (кривая 1), наблюдается широкая полоса с положением максимума вблизи  $670 cm^{-1}$ , которую принято приписывать колебаниям  $A_{1g}$ -фона  $Fe_3O_4$  [4]. Также в спектре присутствуют полосы с положениями максимумов вблизи  $1370 cm^{-1}$  и  $1560 cm^{-1}$ , приписываемые колебаниям  $\gamma-Fe_2O_3$  [4]. В рамановском спектре, полученном от образца, прошедшего лазерный отжиг при  $j = 15 kW/cm^2$  (кривая 2), наблюдается снижение интенсивности полос, приписываемых колебаниям  $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$ , а также начинают появляться полосы с положениями максимумов вблизи  $220, 293, 412, 498$  и  $1320 cm^{-1}$ . Наличие таких полос в рамановском спектре принято приписывать колебаниям решетки  $\alpha-Fe_2O_3$  [4]. В рамановском спектре, полученном от образца, прошедшего лазерный отжиг при  $j = 25 kW/cm^2$  (кривая 3), полоса, приписываемая колебаниям магнетита, исчезает, а также наблюдается падение интенсивности полос  $\gamma-Fe_2O_3$ . Однако возрастает интенсивность полос с максимумами вблизи  $247, 613, 660$  и  $1320 cm^{-1}$ , приписываемых колебаниям решетки  $\alpha-Fe_2O_3$ . При дальнейшем увеличении плотности мощности лазерного излучения при отжиге (кривая 4), наблюдается падение интенсивностей полос  $\gamma-Fe_2O_3$  и увеличение интенсивности полос  $\alpha-Fe_2O_3$ .

В работе [4] было выдвинуто предположение, что в исследуемой системе при повышении температуры происходят фазовые переходы между структурными модификациями оксида железа  $Fe_mO_n$  трех типов:  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$ . По-видимому, результатом лазерных отжигов является полный фазовый переход  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ , а также начало фазового перехода  $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ . Изменение интенсивностей  $\gamma-Fe_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$  при максимальных плотностях мощности указывает на изменение соотношения фаз [4].



**Рис. 6.** Рамановские спектры слоя  $Fe_mO_n$ , полученные при различной мощности лазерного излучения, mW: 1 — 0.3, 2 — 1.0, 3 — 1.2, 4 — 2.0.



**Рис. 7.** Рамановские спектры слоя  $Fe_mO_n$ : 1 —  $\gamma$ -облученный образец, 2 — необлученный образец.

На рис. 7 приведены рамановские спектры  $\gamma$ -облученного и необлученного образцов. В спектре необлученного образца наблюдается полоса с положением максимума вблизи  $670\text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям  $A_{1g}$ -фонона  $Fe_3O_4$  [4]. Также в спектре присутствуют полосы меньшей интенсивности с положениями максимумов вблизи  $1370$  и  $1560\text{ см}^{-1}$ , приписываемые колебаниям  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ . В результате воздействия ионизирующего излучения в рамановском спектре наблюдается изменение соотношения интенсивностей полос  $Fe_3O_4$  и  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ . Таким образом, результатом воздействия  $\gamma$ -облучения на образец является радиационно-индуцированный фазовый переход  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$  [12].

## 6. Заключение

Композиционные магнитные наночастицы  $Fe_mO_n\text{-}SiO_2$  исследованы методом спектроскопии оптического поглощения с использованием теории G. Mie. Обнаружены шесть полос поглощения, связанных с образованием на поверхности пористой матрицы  $SiO_2$  конгломератов  $Fe_mO_n$  шести характерных размеров. Оценочные данные о размерах наночастиц согласуются с результатами исследований [13]. На основании полученных экспериментальных данных предложена модель структуры наночастиц.

Анализ рамановских спектров образца показал наличие последовательных фазовых переходов  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$  в исследуемой структуре при увеличении плотности мощности лазерного излучения от  $5$  до  $35\text{ кВт/см}^2$  соответственно. Воздействие  $\gamma$ -облучения приводит к протеканию фазового перехода  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$ .

## Список литературы

- [1] Ю.В. Богачев, К.Г. Гареев, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, А.Н. Наумова. ФТТ **55**, 12, 2313 (2013).
- [2] И.Е. Кононова, К.Г. Гареев, В.А. Мошников, В.И. Альмяшев, О.В. Кучерова. Неорган. материалы **50**, 1, 75 (2014).
- [3] Yu.V. Bogachev, Ju.S. Chernenco, K.G. Gareev, I.E. Kononova, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova. Appl. Magn. Res. **45**, 3, 329 (2014).
- [4] В.И. Альмяшев, К.Г. Гареев, С.А. Ионин, В.С. Левицкий, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. ФТТ **56**, 11, 2086 (2014).
- [5] C.-N. Shauo, C.-G. Chao, T.M. Wu, H.J. Shy. Mater. Transactions **48**, 5, 1143 (2007).
- [6] P.W. Levy. J. Am. Ceram. Soc. **4**, 8, 389 (1960).
- [7] F. Urbach. Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [8] L. Gao, T.J. Vadakkan, V. Nammalvar. Nanotechnology **22**, 36, 365 102 (2011).
- [9] R.J.D. Tilley. Colour and the optical properties of materials: an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour. John Wiley & Sons, Ltd. (2011). 529 p.
- [10] U. Kreibitz. Appl. Phys. **10**, 255 (1976).
- [11] S.D. Stookey. USA Pat. 2920971, 1960.
- [12] K. Daub, X. Zhang, J.J. Noël, J.C. Wren. Cor. Sci. **53**, 11 (2011).
- [13] F. Wang, Y. Tang, B. Zhang, B. Chen, Y. Wang. J. Colloid Interface Sci. **386**, 1, 129 (2012).