Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 6

ТВЕРЬ 2014

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;
Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-0971-8
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014
© Тверской государственный университет, 2014

УДК 537.621

СВОЙСТВА АМОРФНОГО НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ИСПАРЕНИЕМ

В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, А.М. Мурзакаев
Институт электрофизики УрО РАН
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
ilves@iep.uran.ru

Аннотация: В данной работе получен аморфный нанопорошок SiO_2 с удельной поверхностью 154 $м^2/г$ с помощью испарения импульсным электронным пучком мишени из пирогенного аморфного НП Аэросил 90 (90 $м^2/г$). Наночастицы НП SiO_2 показали улучшенные магнитные и термические свойства по сравнению с НП Аэросил 90. Обсуждаются возможные причины возникновения d^0 ферромагнетизма при комнатной температуре в аморфном НП SiO_2.

Ключевые слова: *импульсный электронный пучок, нанопорошок* SiO_2*, Аэросил* 90*,* d^0 *ферромагнетизм* SiO_2.

На установке НАНОБИМ-2 [1] импульсным электронным испарением в вакууме (остаточное давление 4 *Па*) получен аморфный нанопорошок (НП) SiO_2. НП осаждали на стеклянные неохлаждаемые подложки большой площади, размещенные вокруг мишени на расстоянии 10–15 *см*.

Мишень изготавливалась из НП Aerosil 90 (Degussa [2]), который предварительно отжигался в течении 2 *часов* при температуре 1100°*C* с целью улучшения прессования мишени из отожженного порошка на ручном прессе.

Режим испарения мишени: ускоряющее напряжение – 37 *кВ*, ток пучка – 0,5 *А*, длительность импульса – 100 *мкс*, частота следования импульсов – 100 *Гц*, скорость вращения мишени – 2,5 *оборота*, время испарения – 20 *мин*. Сбор НП со стекол составил 0,3 *г*. Полученный НП сильно отличался от рыхлого и пушистого порошка Aerosil. При снятии с поверхности стекла с помощью титановой фольги порошок сворачивался в валки, причем отдельные части покрытия скатывались в валки самопроизвольно в процессе осаждения. Внешний вид НП указывал на его волокнистую структуру.

При анализе свойств НП использовались следующие диагностики: рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре XRD7000; удельная поверхность порошка определялась методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на установке Micrometrics TriStar 3000; магнитные характеристики определялись на вибрационном магнетометре Cryogenic

CFG-9TCVTI при $300K$. Термограммы нагрева/охлаждения и масс-спектры записывались с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на синхронном термоанализаторе STA-409-PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне $40-1400°C$.

Морфология и размер частиц НП изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM2100. Концентрация примесного железа в SiO_2 определялась методами рентгеновского энергодисперсионного анализа (РЭДА) на ПЭМ и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) на спектрометре ELAN9000. По данным БЭТ анализа удельная поверхность НП SiO_2 составляла 154 $м^2/г$ (удельная поверхность НП Aerosil равна 90 $м^2/г$, согласно данным производителя [2]). С целью сравнения производился микроскопический анализ НП Aerosil и SiO_2. ТЕМ снимки исследованных НП приведены на рис. 1.

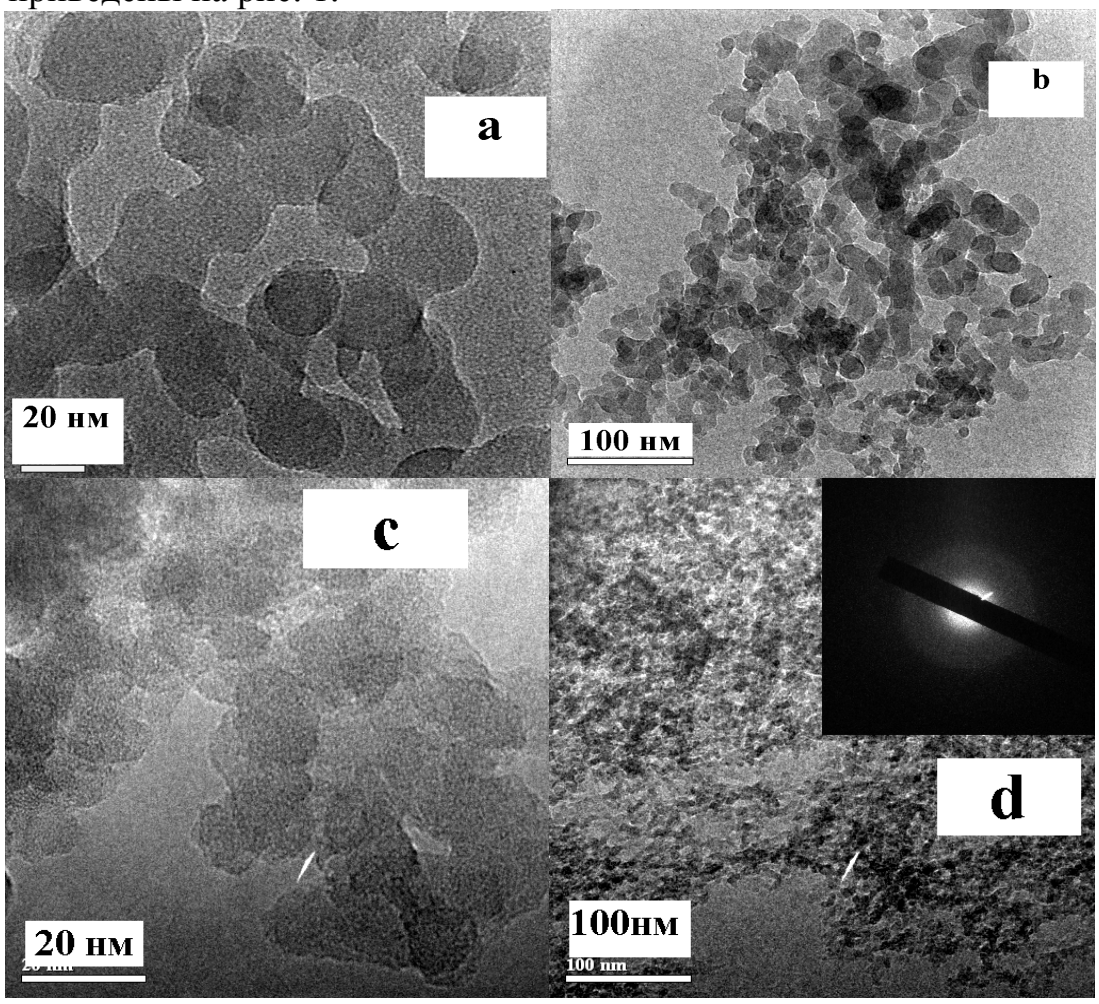

Рис. 1. (a, b) ТЕМ снимки НП Aerosil 90 и (c, d) полученных НП SiO_2 с разным увеличением. На вставке (d) показана электронограмма с аморфного участка образца.

Из рис. 1 хорошо видно различие в пористости и спекаемости сравниваемых порошков. Межчастичные поры и размер частиц у агломератов НП Aerosil больше. Форма частиц Aerosil (см. рис. 1 a) близка к сферической; поверхность частиц гладкая, не содержит пор. Диаметр частиц SiO_2 приблизительно в 2 раза меньше, чем у частиц Aerosil (20 *нм*). Форма полученных частиц SiO_2 далека от сферической (рис. 1 б), поверхность частиц неровная.

Частицы НП SiO_2 (см. рис. 1 d) спечены значительно сильнее частиц Aerosil (см. рис. 1 b), что является благоприятным фактором [3], способствующим возникновению ферромагнитных свойств (в частности, d^0 ферромагнемагнетизма [4]) в чистом диамагнетике, каковым является SiO_2).

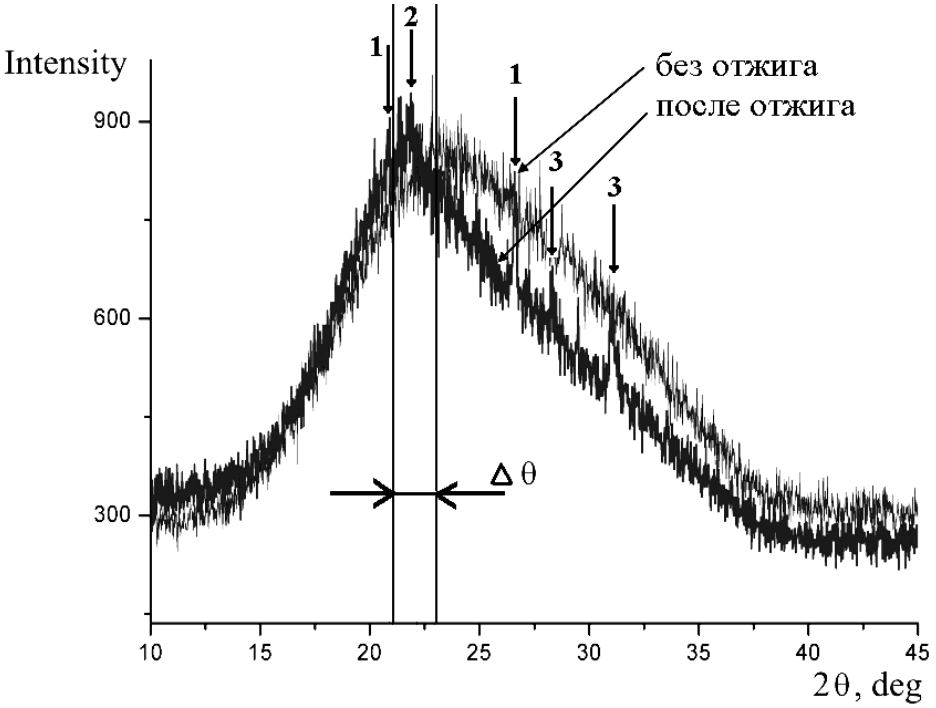

Рис. 2. Дифрактограммы НП SiO_2 до и после отжига при температуре $1000°C$ в течении 24 часов. Стрелками обозначены пики: 1 – кварц, 2 – кристобалит, 3 – аморфная структура SiO_2 [5].

Данные рентгенофазового анализа (рис. 2) и электронографии (вставка на рис. 1 d) подтвердили аморфное состояние НП SiO_2 и отсутствие в нем вторичных магнитных фаз в форме чистого железа и его оксидов.

На рис. 2 приведены дифракторамммы образца НП SiO_2 до и после отжига при температуре $1000°C$ в воздушной атмосфере. Образец до отжига полностью аморфный (нет брегговских пиков). В отожженном образце обнаружены кристаллические фазы SiO_2 трёх структурных

модификаций: кварц (PDF 00 – 046 – 1045), кристобалит (PDF 00 – 039 – 1425) и «аморфный SiO_2, приготовленный золь-гель методом» (PDF 01 – 075 – 3159 [5]). Степень кристалличности отожжённого образца, рассчитанная в программе XRD Crystallinity, составила 17%.

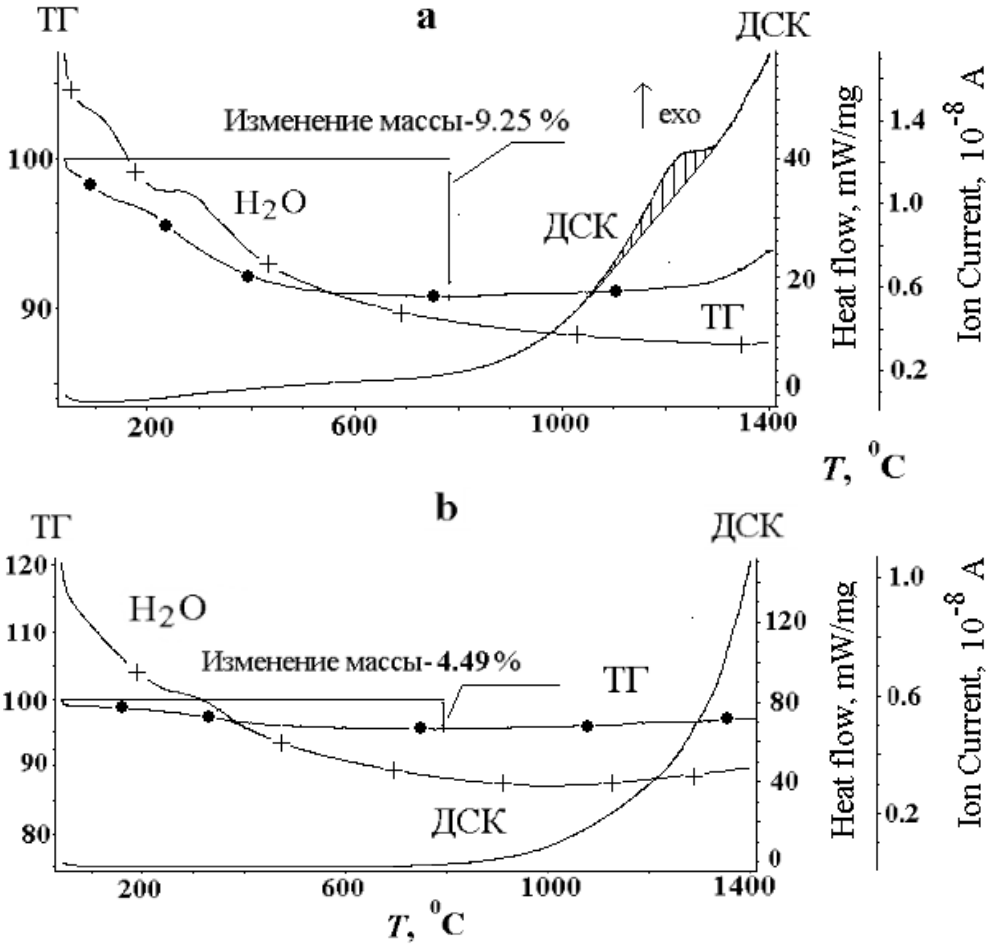

Рис. 3. Кривые нагрева ДСК-ТГ и масс-спектры H_2O в температурном интервале $40 - 1400°C$ a) аморфный НП SiO_2, b) аморфный НП Aerosil 90.

Общим для обеих дифрактограмм, является наличие широкой полосы, локализованной в их левых частях Однако, после отжига вершина полосы сдвигается ($\Delta\theta$ – сдвиг вершины полосы) к более низким значениям дифракционных углов с $24°$ почти до $22°$ (см. рис. 3 c). Отметим, что кристобалит имеет свой основной пик дифракции при $\approx 22°$ и многие авторы отмечали корреляцию сдвига широкой полосы $\Delta\theta$, индуцированную термообработкой, со структурными конформационными изменениями в сетке кремнезема [5].

Термическим анализом установлено, что при динамическом нагреве образцов со скоростью $10°C/мин$ полученный НП SiO_2 начинает кристаллизоваться с температуры около $1050°C$ (см. эндотермический пик

на рис. 4 а) и заканчивает кристаллизоваться при температуре около $1280°C$. Отметим, что на термограмме Aerosil (рис. 3 b) соответствующий эндотермический пик от кристаллизации аморфной фазы едва заметен.

На частичную кристаллизацию аморфной фазы НП Aerosil при динамическом нагреве указывает незначительное отклонение базовой линии кривой ДСК при температуре около $1250°C$ (см. рис. 3 b), при этом все параметры эндотермического пика (температуры начала/завершения кристаллизации аморфной фазы, максимум эндотермического пика) смещены в сторону высоких температур приблизительно на $200°C$, по сравнению с соответствующими параметрами НП SiO_2.

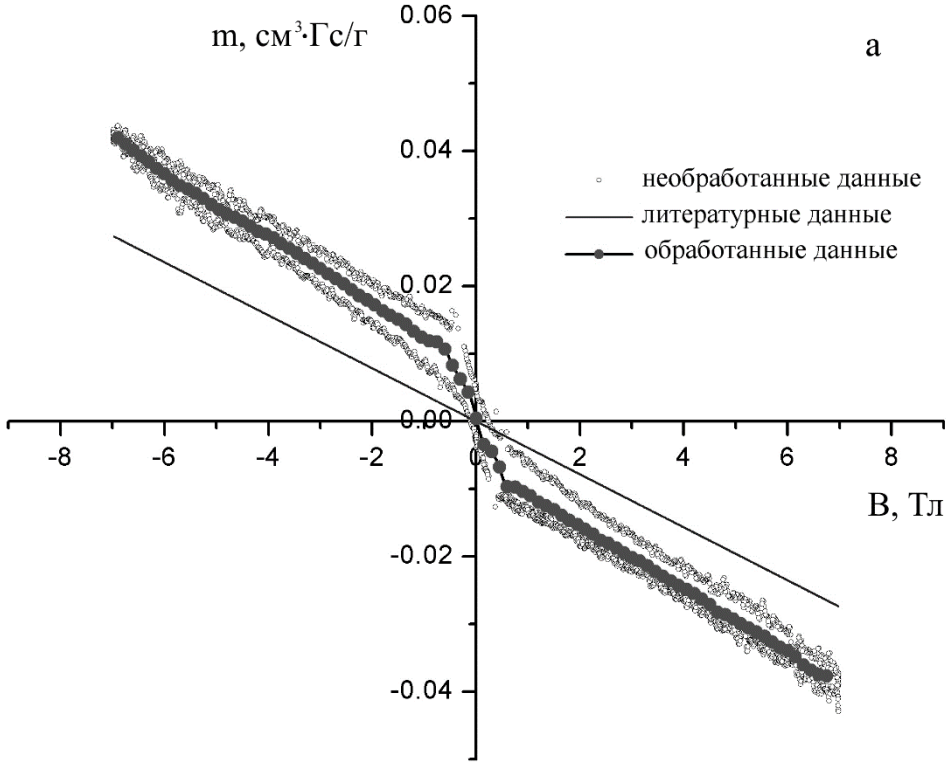

Рис. 4 а. Зависимость намагниченности НП Аэросил 90 в магнитном поле ± 7 *Тл.*

Следовательно, при динамическом нагревании со скоростью $10°C/мин$ кристаллизация Aerosil не успевает развиться. Причина различия в температурах начала кристаллизации исследуемых аморфных порошков связана с их морфологией. Частицы НП SiO_2, обладают более развитой, неровной поверхностью (см. рис. 1 с), по сравнению с гладкой поверхностью сферических частиц Aerosil (см. рис. 1 а), что способствует снижению их температуры кристаллизации аморфной фазы и, соответственно, температуры спекания. Большая удельная поверхность и низкая температура спекания НП SiO_2 благоприятны для его использования в катализе, керамическом синтезе, стоматологии и других областях.

Убыль массы при нагреве НП SiO_2 до $800°C$ ($9,25$ *масс.* %) почти в 2 *раза* превышает соответствующую потерю массы НП Aerosil (см. кривые ТГ и масс-спектры воды на рис. 3 a и 3 b), что указывает на повышенную гидрофильность полученного НП.

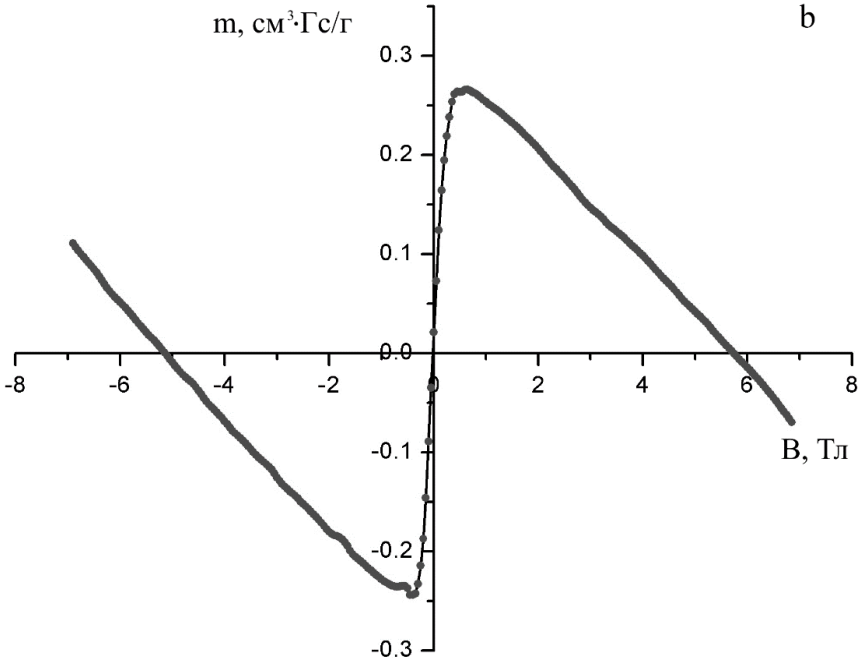

Рис. 4 б. Безгистерезисная кривая намагничивания недопированного НП SiO_2 в магнитном поле ± 7 *Тл*.

По данным магнитных измерений установлено, что НП Аэросил показывает типичное диамагнитное поведение (см. рис. 4 a), в то время как, НП SiO_2 показывает ферромагнитное поведение при комнатной температуре (см. рис. 4 b). Кривая намагничивания НП SiO_2 безгистерезисная, что является характерной чертой d^0 ферромагнетиков, как чистых, так и допированных немагнитными элементами [4, 6]. Намагниченность насыщения НП SiO_2 составляла $0,25$ $см^3 \cdot Гс/г$, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность близки к нулю в пределах погрешности измерений. Изменение кривой намагниченности с ростом напряженности магнитного поля указывало на значительный вклад диамагнитной составляющей вносимый аморфной матрицей оксида кремния в магнитных полях больше 500 *Э*.

Химический анализ НП SiO_2, выполненный методами ИСП и РЭДА показал, что концентрация примесного железа не превышает $(7,4)\cdot 10^{-2}$ и $(1-3)\cdot 10^{-2}$ *масс.* % , соответственно.

Расчетный магнитный отклик от примесного железа ($220\ см^3 \cdot Гс/г$) почти в 2 *раза* меньше измеренного, что исключает примесную природу наблюдаемого магнетизма.

Таким образом, полученный методом испарения импульсным электронным пучком аморфный НП SiO_2 имеет следующие особенности:

1) порошок состоит из аморфных частиц размером менее 10 *нм*, форма частиц далека от сферической, поверхность частиц неровная. Только НП Aerosil 380 *с* высокой удельной поверхностью ($380\ м^2/г$) имеет подобные частицы, неправильной формы и близкого размера, около 7 *нм* [2];
2) агломераты из полученных частиц спечены более сильно и имеют меньший размер межчастичных пор по сравнению с Aerosil;
3) кристаллизация аморфной фазы при динамическом нагреве начинается с более низкой температуры (почти на $200°C$), по сравнению с температурой начала кристаллизации аморфной фазы Aerosil 90;
4) порошок относится к мягким магнетикам и обладает характерной для d^0 магнетиков [6] безгистерезисной кривой намагничивания, намагниченность насыщения достигает $0,25\ см^3 \cdot Гс/г$, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность близки к нулю.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-31593-мол-а и № 13-03-00119-а) и частичной поддержке Президиума УрО РАН и Правительства Свердловской области (гранты 13-08-96056р_урал_а, № 12-М-23-2007 и 12-Т-3-1009).

Библиографический список:

1. **Sokovnin, S.Yu.** Production of nanopowders using pulsed electron beam / S.Yu. Sokovnin, V.G. Il`ves // Ferroelectrics. − 2012. − V. 436. – I. 1. − P. 101-107.
2. Technical Bulletin Fine Particles 11: Basic Characteristics of AEROSIL® fumed Silica. − 4th Edition, 2003. https://www.aerosil.com/product/aerosil/Documents/TB-11-Basic-Characteristics-of-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf
3. **Straumal, B.B.** Ferromagnetic behaviour of Fe-doped ZnO nanograined films / B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, T. Tietze, E. Goering, G. Schütz, P.B. Straumal, B. Baretzky // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2013. – V. 4. – I. 1. – P. 1386-1390.
4. **Coey, J.M.D.** d0 ferromagnetism / J.M.D. Coey // Solid State Science. – 2005. – V. 7. – I. 6. – P. 660-667.
5. **Martínez, J.R.** Rietveld refinement of amorphous SiO_2 prepared via sol-gel method / J.R. Martínez, S. Palomares-Sánchez, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz, Y. Chumakov // Materials Letters. – 2006. – V. 60. – P. 3526-3529.
6. **Coey, J.M.D.** Magnetization process in dilute magnetic oxides / J.M.D.Coey, J.T. Mlack, M. Venkatesan, P Stamenov // IEEE Transactions on Magnetics. – 2010. – V. 46. – № 6. – P. 2501-2503.