

## ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЖНООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

С. А. Кириллова, В. И. Альмяшев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

refractory-sveta@mail.ru, vac@mail.ru

PACS 61.46.-w, 81.07.-b

Представлены результаты исследования влияния параметров температурной обработки на формирование сложноорганизованных структур в системе  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Показано, что спинодальный механизм распада жидких фаз носит общий характер и может быть использован для создания материалов с иерархической организацией элементов структуры. Приведены примеры и указаны пути формирования элементов наноразмерного масштаба.

**Ключевые слова:** сложноорганизованная наноструктура, спинодальный распад, фазовая диаграмма, твердые растворы, диоксид кремния, диоксид титана, оксиды железа.

### 1. Введение

Актуальной проблемой является создание принципиально новых функциональных материалов, в том числе материалов, функциональные свойства которых определяют различные уровни организации их структурных элементов [1]. Этот подход получил название физико-химического конструирования материалов [2]. Для неорганического материаловедения микро- и наносистем применение такого подхода означает, что материалы формируются из модулей разного уровня. При этом модули организованы таким образом, что сами состоят из элементов меньшего масштаба и служат, в свою очередь, элементами для модулей более высокого уровня. В процессах самоорганизации каждого из иерархических уровней, как правило, изменяется характер и энергия взаимодействия, определяющие строение материалов [3]. Иерархическая структура функционального материала позволяет в рамках единой технологии создавать материалы с большим разнообразием новых функциональных характеристик, управляя составом или строением субструктур на одном или нескольких уровнях иерархии [4-6].

Помимо размерного фактора значительное влияние на свойства таких материалов оказывают форма и пространственное распределение телесных областей фаз по объему материала [7]. Иерархическая структура материалов, образующихся при охлаждении ликвирующих расплавов, отражает историю их формирования, зародышеобразования и роста телесных областей фаз [4, 8, 9] и определяет, как правило, основные функциональные характеристики материалов [5, 6, 10].

Разработка эффективных методов синтеза материалов, в том числе наноструктурированных, на основе оксидов железа, кремния и титана с заданным фазовым составом

представляет особый интерес, так как оптические, магнитные, электронные, каталитические и сенсорные характеристики данных оксидов существенно зависят от кристаллографических характеристик, размера и формы их частиц. Таким образом, поиск общих закономерностей получения сложноорганизованных микро- и наноструктур является приоритетной задачей на пути решения проблемы получения материалов с заданным набором функциональных и конструкционных свойств.

## 2. Методика эксперимента

В качестве реактивов использовали диоксиды титана (содержание основного вещества 99,3 масс. %), кремния (бразильский горный хрусталь — содержание основного вещества 99,99 масс. %), оксид железа (III) (содержание основного вещества 98,7 масс. %). Исходные компоненты смешивались в среде этилового спирта в течение 0,5 часа в агатовой ступке, при массе навески 0,5 г. Образцы прессовали при давлении 5 МПа и проводили термическую обработку на воздухе в муфельных печах «СНОЛ» с выдержкой при температурах 1200, 1300 °С в течение 2–8 ч. Охлаждение образцов проводилось как в режиме закалки на воздухе, так и в режиме остывающей печи.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М на  $CuK_\alpha$ -излучении. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0.

Визуально-политермический анализ и закалку образцов проводили в микропечи Галахова и на высокотемпературном микроскопе [11, 12]. Температура фиксировалась посредством микропирометра спектрального отношения фирмы Raytek. Измерения в микропечи Галахова проводились в инертной атмосфере (гелий марки А с содержанием основного компонента 99,995 об. %) при общем давлении в системе  $\sim 0,125$  МПа. Измерения на высокотемпературном микроскопе осуществлялись на воздухе (т.е. при давлении кислорода в системе — 0,021 МПа) Устройство установок позволяет осуществлять программы нагрев — изотермическая выдержка — охлаждение в автоматическом режиме, а также проводить закалку образцов.

Для проведения исследований в микропечи Галахова отбирались фрагменты подготовленных образцов с характерными размерами  $\sim 3 \times 3 \times 1$  мм ( $\sim 7,5$  мг), которые закреплялись в вольфрамовом держателе и помещались в изотермическую зону микропечи. При проведении исследований на высокотемпературном микроскопе порошкообразный образец наносился на держатель-нагреватель. Следует отметить, что оба метода относятся к динамическим методам. Скорость изменения температуры в данных установках можно варьировать в широких пределах. Температурное поле в микропечи Галахова в фиксированный момент времени можно считать изотермическим, в то время как для высокотемпературного микроскопа существует градиент температуры, которым, в принципе, можно управлять.

Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570, оснащенный системой микрозондового анализа Bruker Quantax 200. Все микрофотографии получены в режиме фазового контраста (детектор отраженных электронов). Погрешность определения содержания элементов в среднем составляла 0,3 масс. %.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Система $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$

Интерес к системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  вызван, с одной стороны, возможностью получения стекол с уникальными характеристиками (низким, нулевым и отрицательным значением коэффициента термического расширения; высокой фотокаталитической активностью, повышенной кислотностью поверхности и т.д.) [10, 13-15]. Фазовые равновесия в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  изучались неоднократно. В [16] приведен обзор работ и результаты исследования, выполненные с помощью техники визуально-политермического анализа в микропечи Галахова. Особое внимание в работе [16] уделено области жидкофазного расслаивания. При экспериментальном изучении кремнеземсодержащих несмешивающихся расплавов важным фактором, определяющим микроструктуру и затрудняющим интерпретацию данных является динамика охлаждения системы. Подчеркивается, что наряду со скоростью охлаждения расплава на формирующуюся структуру оказывают значительное влияние такие параметры системы как вязкость и плотность сосуществующих жидких фаз, диффузия компонентов и др. В работе приведена термодинамически оптимизированная на основе модели субрегулярных растворов фазовая диаграмма системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  и выполнен расчет кривой спинодального распада фаз. Сопоставление экспериментальных данных в области купола расслаивания и результатов проведенных расчетов позволяют сделать заключение, что при быстром охлаждении расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спинодальному механизму с образованием материалов с иерархически организованной структурой (рис. 1).

На одном из уровней иерархии размеры элементов структуры составляют десятки нанометров. При этом, контролируя режим температурной обработки, можно осуществить направленный рост иерархических структур с определенными концентрацией второй фазы и размером элементов на всех уровнях структурной иерархии. Таким образом, микроструктура материала является наиболее управляемым параметром, а, следовательно, определяющим фактором при создании материалов. Возможные пути эволюции микроструктуры ограничиваются термодинамикой системы, которые можно проследить с помощью ее фазовой диаграммы. Микроструктурное состояние в каждой точке вдоль пути является предшественником каждого последующего состояния.

#### 3.2. Система $\text{SiO}_2\text{--FeO}_x$ ( $x = 1,0\text{--}1,5$ )

Система  $\text{SiO}_2\text{--FeO}_x$  представляет интерес в связи с возможностью получения на ее основе электропроводящих стекол, суперпарамагнетиков, магниторезистивных сенсоров, катализаторов, композитов для биомедицины и других материалов со сложным набором функциональных свойств [5, 17-19]. Для подтверждения явления спинодального распада жидких фаз, механизм которого описан в [16], а также выявления границ и особенностей, присущих системам, содержащим оксиды переходных металлов, были выполнены эксперименты на высокотемпературном микроскопе. Исследование микроструктуры образцов после проведения температурной обработки системы  $\text{SiO}_2\text{--FeO}_x$  в области жидкофазного расслаивания, свидетельствует об общности предложенного механизма. На рис. 2 приведены примеры образования сложноорганизованных структур, демонстрирующие принципиальную схожесть с микроструктурами, реализованными в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ .

Вместе с тем, особенностью данной системы является сильная зависимость валентного состояния железа от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

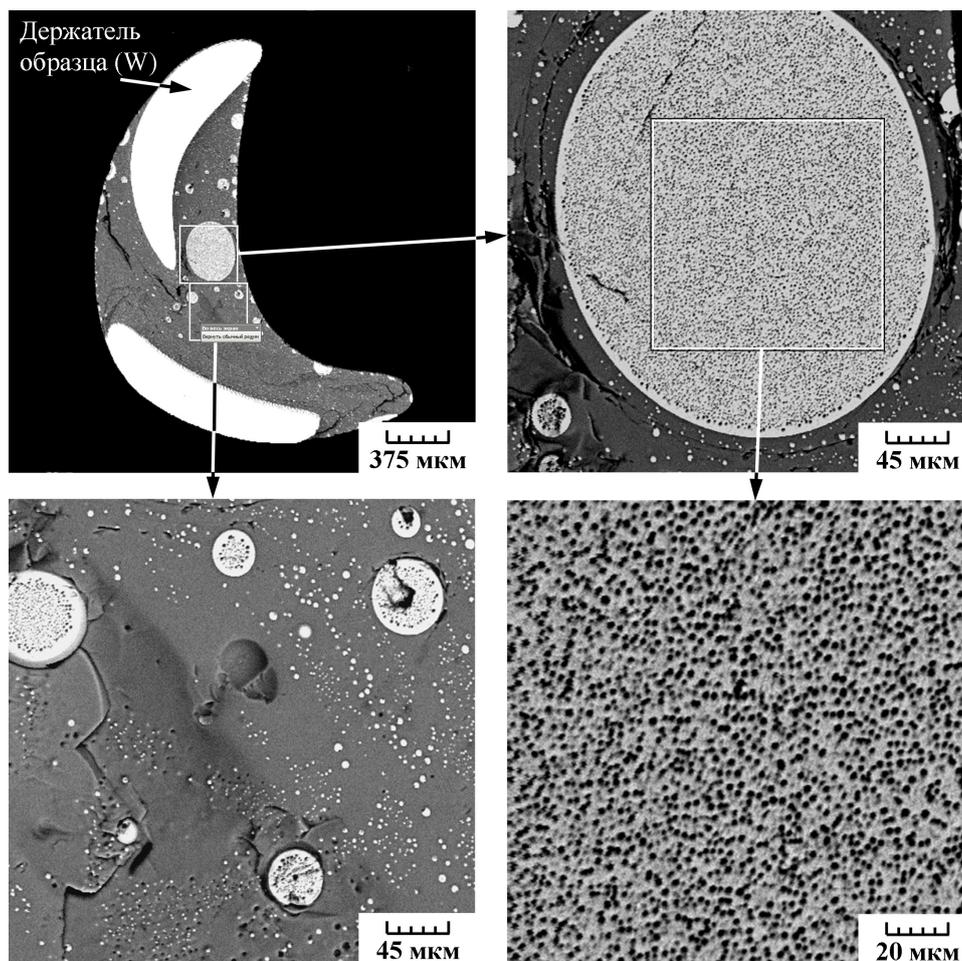
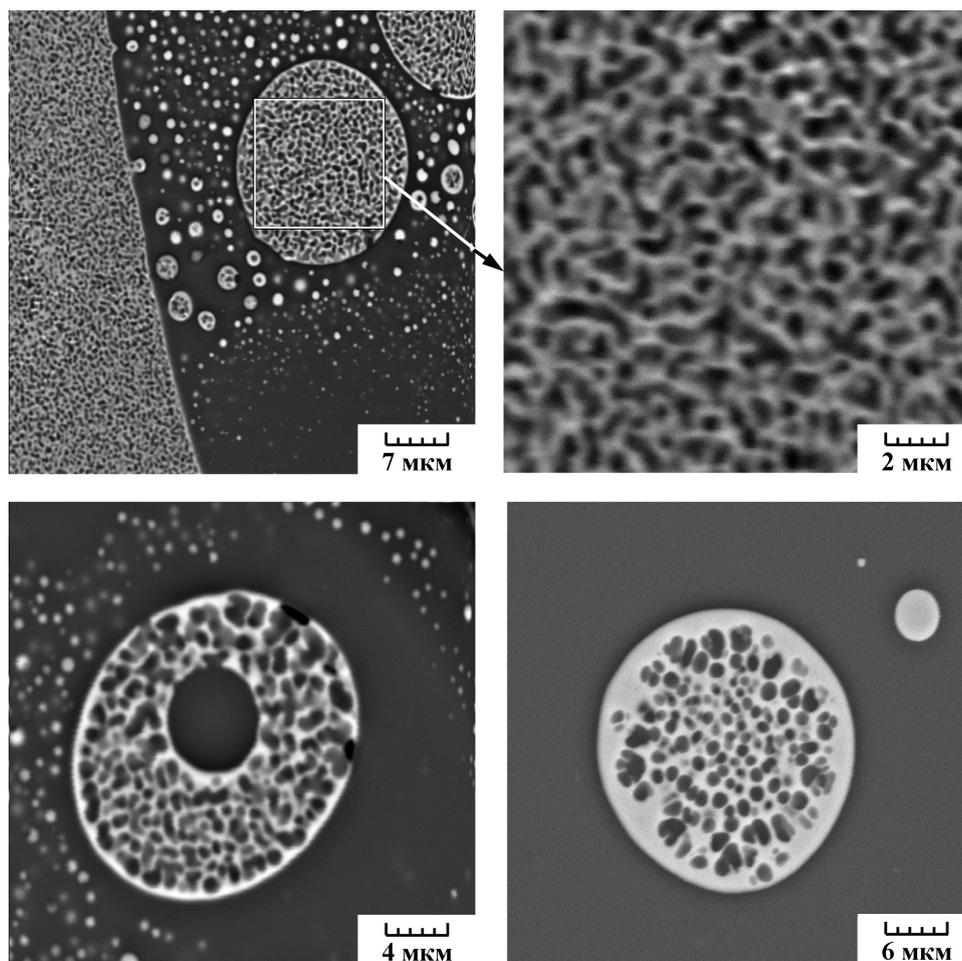


РИС. 1. Многоуровневая иерархически организованная микроструктура в системе  $SiO_2-TiO_2$

Таким образом, к динамике охлаждения системы добавляется еще один параметр влияния на функциональные свойства образующегося материала – валентное состояние одного из компонентов системы. Данная особенность существенно затрудняет экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе, что усложняет направленный поиск пути формирования материала с необходимой структурной упорядоченностью. Анализируя полученные микроструктуры (рис. 1 и рис. 2) можно сделать заключение о схожести их характера. Т.е. формирование структур в процессе охлаждения ликвирующего расплава подчиняется общим закономерностям, которые можно использовать для направленного формирования сложноупорядоченных структур с заданным набором геометрических параметров всех структурных элементов.

### 3.3. Система $TiO_2-FeO_x$ ( $x = 1,0-1,5$ )

Материалы на основе системы  $TiO_2-FeO_x$  перспективны в качестве катализаторов с высокой избирательной способностью и возможностью ее изменения магнитным полем [20, 21]. На рис. 3 показано изменение микроструктуры образцов после их термообработки на высокотемпературном микроскопе.

РИС. 2. Сложноорганизованные структуры в системе  $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x$ 

Система имеет набор экспериментальных проблем, описанных в предыдущих разделах. Особенности применения высокотемпературной микроскопии (температурный градиент), наряду со сложной организацией структуры приводят к достаточно высокой степени ее упорядоченности. Это дает потенциальную возможность формировать химическим путем структуры типа метаматериалов и фотонных кристаллов.

#### 4. Заключение

Экспериментально исследована возможность формирования сложнопористых структур в системе  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  в процессе кристаллизации расплава. Показано, что охлаждение расплава в области жидкофазного расслаивания позволяет реализовать максимальную вариантность процесса управления элементами структуры на всех уровнях иерархии. На примере рассмотренных систем подтверждена эффективность использования механизма спиnodального распада жидких фаз для получения иерархически организованных структур, как было предложено в [16, 22]. Установлено, что наиболее мелкие элементы структуры образуются на наиболее поздних стадиях формирования структуры. В частности, распад твердых растворов позволяет реализовывать нанодисперсные высокоупорядоченные структуры.

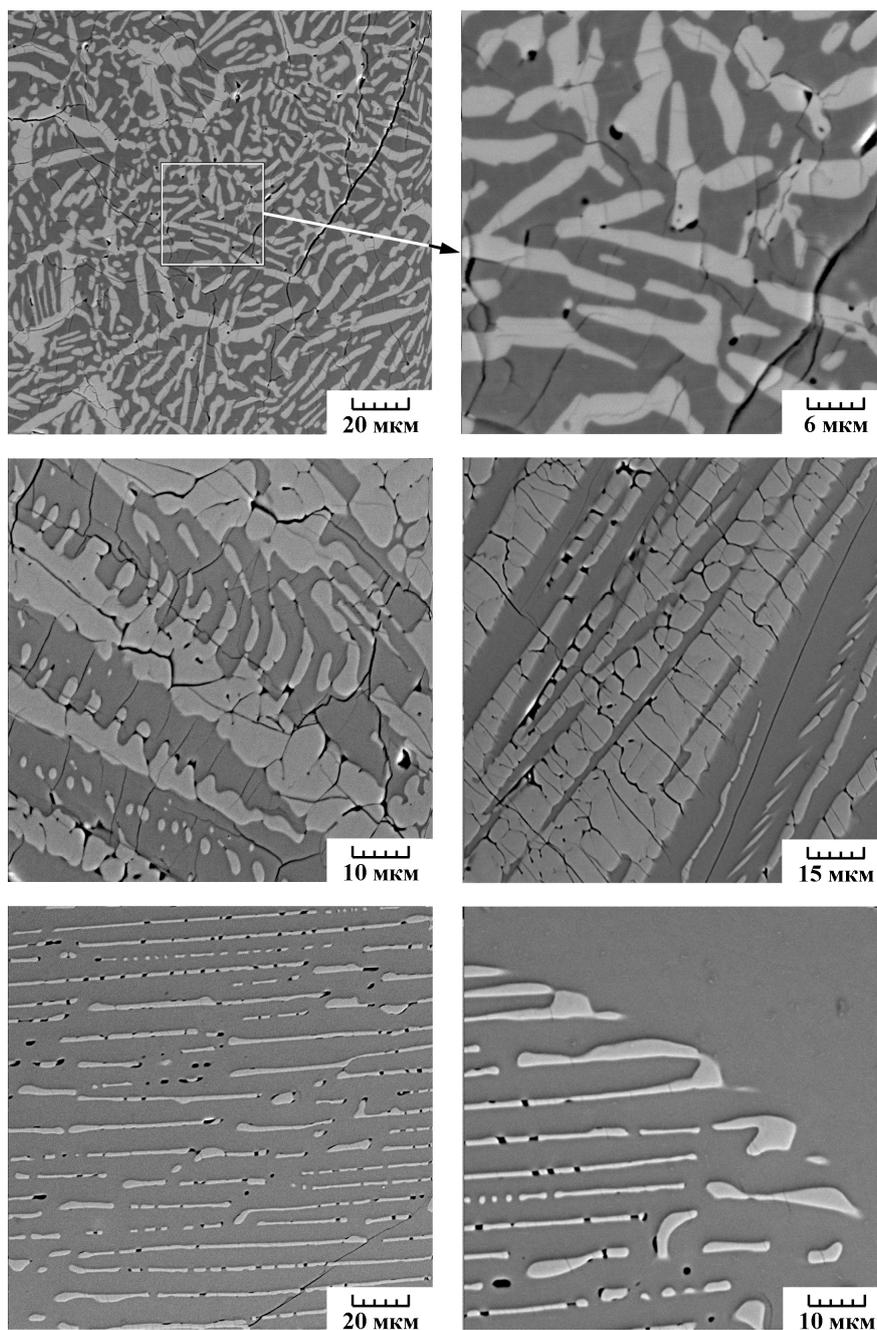


РИС. 3. Микроструктуры с иерархической организацией и упорядоченным расположением элементов в системе  $TiO_2-FeO_x$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00267-а).

Авторы выражают признательность В.В. Гусарову за внимание к работе.

### Литература

- [1] Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении // ЖВХО. — 1991. — Т. 36, № 4. — С. 265–270.
- [2] Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. 2-е изд., перераб. — М.: Металлургия, 1982. — 205 с.

- [3] Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 72, № 8. — С. 731–763.
- [4] Kündig A.A., Ohnuma M., Ping D.H., Ohkubo T., Hono K. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure // *Acta Mater.* — 2004. — V. 52, № 8. — P. 2441–2448.
- [5] Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M. Hexaferrite Submicron and Nanoparticles with Variable Size and Shape via Glass-Ceramic Route // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2010. — V. 200, № 7. — P. 072048.
- [6] Грачева И.Е., Гареев К.Г., Мошников В.А., Альмяшев В.И. Исследование нанокomпозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2012. — Т. 3, № 5. — С. 111–124.
- [7] DeHoff R.T. *Engineering of Microstructures* // *Materials Research.* — 1999. — V. 2, № 3. — P. 111–126.
- [8] Галахов Ф.Я., Варшал Б.Г. О причинах ликвации в простых силикатных системах // Труды Первого всесоюзного симпозиума «Ликвационные явления в стеклах», Ленинград, 16–18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 6–11.
- [9] Порай-Кошиц Е.А., Аверьянов В.И. О явлениях первичного и вторичного расслаивания в стеклах // Труды Первого всесоюзного симпозиума «Ликвационные явления в стеклах», Ленинград, 16–18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 26–30.
- [10] Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. — 288 с.
- [11] Галахов Ф.Я. Высокотемпературная микрочасть для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов. В кн.: *Современные методы исследования силикатов и строительных материалов.* М., 1961, С. 178–182.
- [12] Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Фазовые и химические превращения в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  при различных парциальных давлениях кислорода // *Журнал неорганической химии.* — 2006. — Т. 51, № 1. — С. 126–133.
- [13] Smith D.Y., Black C.E., Homes C.C., and Shiles E. Optical properties of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  glass over a wide spectral range // *Physica status solidi (c).* — 2007. — V. 4, № 3. — P. 838–842.
- [14] Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на  $\text{TiO}_2$ . I. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе // *Кинетика и катализ.* — 2005. — Т. 46, № 2. — С. 203–218.
- [15] Navarrete J., Lopez T., Gomez R., Figueras F. Surface Acidity of Sulfated  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Sol-Gels // *Langmuir.* — 1996. — V. 12, № 18. — P. 4385–4390.
- [16] Кириллова С.А., Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Спинодальный распад в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и формирование иерархически организованных наноструктур // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2012. — Т. 3, № 2. — С. 100–115.
- [17] Li X., John V.T., Zhan J., He G., He J., Spinu L. The Synthesis of Mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  Hybrid Particles Containing Micelle- Induced Macropores through an Aerosol Based Process // *Langmuir.* — 2011. — V. 27, № 10. — P. 6252–6259.
- [18] Parma A., Freris I., Riello P., Cristofori D., Fernández C.J., Amendola V., Meneghetti M., and Benedetti A. Structural and magnetic properties of mesoporous  $\text{SiO}_2$  nanoparticles impregnated with iron oxide or cobalt-iron oxide nanocrystals // *J. Mater. Chem.* — 2012. — V. 22. — P. 19276–19288.
- [19] Wang S.X., Li G. Advances in Giant Magnetoresistance Biosensors With Magnetic Nanoparticle Tags: Review and Outlook // *IEEE Trans. Magn.* — 2008. — V. 44, № 7. — P. 1687–1702.
- [20] Pentcheva R., Nabi H.S. Interface magnetism in  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeTiO}_3$  heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 2008. — V. 77. — P. 172405–172408.
- [21] Nabi H.S., Pentcheva R. Effect of strain on the stability and electronic properties of ferrimagnetic  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  heterostructures from correlated band theory // *J. Appl. Phys.* — 2009. — V. 106, № 7. — P. 073912–073915.
- [22] Almjashv V.I., Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S. // *OECD/NEA MASCA2 Seminar 2007, Cadarache, France, 11-12 October 2007, 2007, paper 3.3.*