

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи
УДК 541. 183+621.37

ЗЕМЦОВА Елена Георгиевна *Елена Георгиевна*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ДВУМЕРНЫХ
ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОКИСЛОРОДНЫХ
ГРУПП РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

Специальность 02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Санкт-Петербург
2004 г.

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Санкт-Петербургского Государственного Университета

Научный руководитель: *доктор химических наук, профессор*
Смирнов Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: *доктор химических наук, профессор*
Бальмаков Михаил Дмитриевич
доктор химических наук, профессор
Малыгин Анатолий Алексеевич

Ведущая организация: Институт химической физики РАН

Защита диссертации состоится “11” марта 2004 года в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д-212 232 41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу 199034, Санкт-Петербург, Средний пр., д 41/43, (БХА)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГУ (Санкт-Петербург, Университетская наб., д 7/9)

Автореферат разослан “4 ” февраля 2004 г

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ю С Тверьянович

2006-4
10417

2164295

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время значительное внимание уделяется синтезу и исследованию свойствnanoструктур и nanostructured materials. Однако если синтез и свойства трёхмерных nanoструктур (наночастиц) изучен достаточно хорошо, то синтез и свойства двумерных nanoструктур (нанослоёв) исследован ещё недостаточно. Одним из наиболее перспективных методов синтеза двумерных элементо-кислородных nanoструктур на неорганических подложках является метод молекулярного наслаждания, позволяющий получать высокоорганизованные твёрдые вещества заданного химического состава и строения.

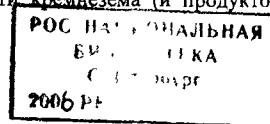
Важное место среди таких двумерных nanoструктур занимают оксидные nanoструктуры, которые обладают магнитными свойствами, поскольку в настоящее время большое внимание уделяется вопросам создания сверхплотной памяти на магнитных дисках.

Вышесказанное свидетельствует об актуальности изучения синтеза и исследования магнитных свойств двумерных оксидных nanoструктур (нанослоёв), толщиной 0,3-5 нм и выявления возможности направленного регулирования магнитного упорядочения.

Цель работы - экспериментальное исследование и обоснование возможности создания упорядоченного состояния спиновых систем с помощью химического конструирования оксидных nanoструктур с заданной топологией атомов. Фактически речь идёт о создании систем с различными вариантами магнитного упорядочения, которое будет обеспечиваться как взаимным расположением атомов соседних элементо-кислородных монослоёв, так и оптимальным межатомным расстоянием.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений выносимых на защиту:

- 1 Впервые показана возможность упорядочения спинов для оксидных нанослоёв за счёт задаваемого в процессе синтеза чередования элементо-кислородных монослоёв определённого химического состава: $\text{Fe}(+3)\text{-O-Sn}(+4)$, $\text{Fe}(+3)\text{-O-Cu}(+2)$, $\text{Fe}(+3)\text{-O-Ti}(+4)$, $\text{Fe}(+3)\text{-O-Zn}(+2)$, $\text{Fe}(+3)\text{-O-Ca}(+2)$, $\text{Fe}(+3)\text{-O-Mg}(+2)$
- 2 Впервые экспериментально установлено существование двумерной области намагниченности при определённом содержании Fe-O групп, нанесённых на поверхность диамагнитной матрицы. Предложена модель, объясняющая возникновения магнитного упорядочения в монослое Fe-O групп.
- 3 Установлено, что при взаимодействии паров FeCl_3 с $-\text{OCH}_3$ функциональными группами на поверхности кремнезёма (и продуктов реакции с парами CH_3OH) в



выбранном температурном интервале 200-400⁰С, поверхностная реакция протекает только как реакция замещения без окислительно-востановительного процесса

- 4 При синтезе железокислородных структур разной размерности (nano-, микро- и макроструктур) установлено, что только метод молекулярного наслаждания позволяет синтезировать слоистые наноструктуры (в том числе структуры типа “сверхрешёток”) без фазообразования и таким образом направлено регулировать их химический состав и строение.
- 5 Установлено, что даже при максимальной степени заполнения (θ) кремнезёма железоорганическими группами $\theta = 1$, присутствие больших органических лигандов [$\equiv\text{Si-O-Fe(O}_2\text{H}_7\text{C}_5)_2$] препятствует установлению обменных взаимодействий дальнего порядка.

Практическая значимость работы. Полученные в работе фундаментальные результаты позволили выявить влияние топологии нанослоя на создание магнитоупорядоченных структур (т.е. показаны пути создания новых ферро (ферри-) магнитных материалов) Установлены параметры Мессбаузеровских спектров для двумерных Fe(+3)-O наноструктур на кремнезёме и кремни, которые вошли в банк данных Мессбаузеровского центра (США) Найдены условия, позволяющие синтезировать Fe(+3)-O слоистые структуры без фазообразования и таким образом направленно регулировать их химический состав и строение Синтезированные в работе железокислородные нанослои на массивных матрицах (кремний, кварц и др.) могут найти применение для создания сверхплотной памяти на магнитных дисках

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на семинарах кафедры и научных конференциях 3-я Международная конференция “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (Санкт-Петербург, июнь, 2001 г.), First Seeheim Conference on Magnetism (SCM 2001) Seeheim, Germany, September 9-13, 2001, 1-я Международная конференция “Функционализованные материалы” (Киев, 25-29 сентября, 2002 г.), 2-я Международная конференция “Химия поверхности и нанотехнология” (Хилово, сентябрь, 2002 г.), Седьмая Санкт-Петербургская ассамблея молодых учёных и специалистов, 2002 г., 2-я Международная конференция “Коллоид-2003” (Минск, 20-24 октября 2003 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 6 тезисов докладов

Вклад автора в разработку проблемы. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2000-2003 г Работа проведена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований

(грант № 02-03-06063 для молодых учёных “Синтез и изучение магнитных свойств двумерных оксидных наноструктур различной топологии на основе железокислородных групп”) и Государственной научно-технической программы Минобразования РФ “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники Химические технологии” (грант № 06 06 033 “Создание научных основ технологии высокоорганизованных твёрдых веществ – наноструктурированных твёрдых веществ и материалов с различным уровнем структурной организации вещества”).

В эти же годы в выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты кафедры химии твёрдого тела: Осташенко Е.Г., Первушина М.Г., у которых автор был руководителем курсовых и соруководителем дипломных работ

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах, иллюстрирована 28 рисунками и 19 таблицами Список цитируемой литературы содержит 174 ссылки.

Работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждения), выводов и списка цитируемой литературы

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

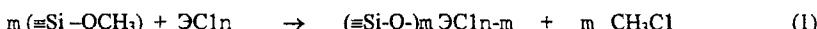
Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость работы, обозначены основные этапы исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы который состоит из трёх разделов. В первом разделе рассмотрено структурообразование твёрдых веществ и, в частности, рассматриваются естественный порядок и возможность искусственного сверхупорядочения в твёрдом теле. Для описания высокоорганизованных твёрдых веществ необходимы дополнительные параметры, которые позволили бы охарактеризовать объекты с более сложной структурной организацией Поэтому было использовано понятие “топология” [1]. Введение понятия «топология» связано с возможностью различного пространственного распределения атомов синтезируемого вещества методами прецизионного синтеза Имеется в виду, что можно получить твердое тело, состоящее из чередующихся слоев различной толщины, а в пределах монослоя и разного химического состава В таком твердом теле наряду с обычной решёткой, образованной периодически расположенными атомами, существует сверхрешётка из периодически повторяющихся слоев Регулируя химический состав, расположение и толщину слоев, мы можем создавать по желанию энергетические зоны в твёрдом теле Необходимо отметить, что такие соединения могут обладать новыми свойствами с улучшенными параметрами.

Второй раздел посвящён структурно-химическим представлениям о поверхности кремнезема и кремния В третьем разделе описаны методы синтеза наноструктур и проведено их сравнение Особое внимание уделено методу молекулярного наслаждания (MH), с помощью которого можно получить оксидные монослои заданного состава и строения Четвёртый раздел посвящён рассмотрению магнитных свойств низкоразмерных структур

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик синтеза и использованных в работе методов исследования Синтез двумерных элементокислородных наноструктур осуществлялся методом MH на подготовленной поверхности пористых кремнезёмов силикагель ШСК ($S=275\text{m}^2/\text{г}$) и силохром CX-120 ($S=115\text{m}^2/\text{г}$) в токе сухого инертного газа (Ar). В случае синтеза Fe-O монослоёв, в качестве подложки использовали так же монокристаллический кремний (14-20 класса полировки).

В основе метода MH при синтезе оксидных наноструктур лежат две чередующиеся необратимые поверхностные реакции между функциональными группами кремнезема (например, метоксильными - $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_3$) и соответствующими низкомолекулярными соединениями:



В случае реакции с FeCl_3 в результате цикла реакций (1) и (2) при замещении всех OCH_3 -групп на поверхности кремнезема образуется монослой железокислородных групп, химически связанных с кремнеземным остовом Количество циклов реакций (1) и (2) определяет число нанесенных монослоев Так как образцы с монослоем железокислородных ($\text{Fe} - \text{O}$) групп содержат максимальное количество этих групп, то для таких образцов степень замещения $-\text{OCH}_3$ групп (θ) на железокислородные принималась за единицу ($\theta = 1$). Образцы с содержанием $\text{Fe} - \text{O}$ групп меньше единицы ($\theta < 1$) в данной работе получали, используя в реакции (1) кремнезем с различным количеством поверхностных функциональных групп С помощью Мессбауэровской спектрометрии и химического анализа стехиометрии реакций (1) и (2) с $-\text{OCH}_3$ группами было установлено, что в выбранном температурном интервале $200-400^\circ\text{C}$ поверхностная реакция протекает только как реакция замещения без окислительно-востановительного процесса Также были синтезированы структуры, содержащие один, два или три оксидных монослоя необходимого химического состава. Как видно из схемы образцы имеют различное чередование монослоев в направлении от носителя (кремнезём) к новой поверхности образца:

\equiv Si – O – A – O – B – OH (образец AB);

\equiv Si – O – B – O – A – OH (образец BA);

\equiv Si – O – A – O – B – O – B – OH (образец A2B).

Причём, как мы видим основной составляющей всех синтезированных образцов (Fe^{+3} - Sn^{+4} и Sn^{+4} - Fe^{+3} ; Fe^{+3} - Ti^{+4} и Ti^{+4} - Fe^{+3} ; Fe^{+3} - Mg^{+2} и Mg^{+2} - Fe^{+3} , Fe^{+3} - Cu^{+2} и Cu^{+2} - Fe^{+3} , Fe^{+3} - Ca^{+2} и Ca^{+2} - Fe^{+3} ; Fe^{+3} - Zn^{+2} и Zn^{+2} - Fe^{+3}) являются Fe-O группы.

Для проведения воспроизводимого синтеза низкоразмерных структур необходимо было выяснить условия получения монослоя (одного или нескольких) железосодержащих групп, при которых не протекает процесс фазообразования. Протекание процессов фазообразования затрудняет возможности направленно регулировать состав, строение и свойства синтезируемых оксидных наноструктур. Для этого, в работе, в качестве метода контроля за образцами, применена мёссбауэровская спектроскопия. Мёссбауэровские спектры были получены на спектрометре ЯГРС-4 в НИИ химии СПбГУ. Источник Со в родии был калиброван по металлическому железу, и все сдвиги и скорость движения источника даны относительно этого стандарта (α -Fe). Так же для более детального описания структуры полученных образцов кроме Мёссбауэровской спектроскопии нами были использованы и другие поверхностно-чувствительные методы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), NEXAFS (ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения), метод магнитной восприимчивости.

Сканирующая электронная микроскопия образцов проводилась на растровом сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL - Япония, марки JSM – 35 CF в режиме регистрации вторичных электронов (ГИПХ).

Спектры поглощения атомов железа для ряда изучаемых объектов в области $Fe\ 2p_{3/2}$ – порога ионизации (~ 710 эВ) были исследованы путём регистрации полного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта из образца, используя монохроматизированное синхротронное излучение (СИ) Российско-Германского канала СИ электронного накопителя BESSY-II (г. Берлин).

Магнитную восприимчивость образцов (χ) измеряли по методу Фарадея на установке лаборатории магнетохимии НИИхимии СПбГУ в интервале температур 90-293К при четырех значениях напряженности магнитного поля (Н). 4100, 5820, 7120, 8280Э. Точность измерений-2%. Исходная кремнеземная подложка является диамагнитным материалом ($\chi_{уд} = -0,277 \cdot 10^{-6}\ см^3/г$).

В третьей главе представлены полученные экспериментальные результаты В первом и во втором разделах обсуждается строение синтезированных образцов, особенности строения поверхностного монослоя. На основании анализа микрофотографий поверхности

глобул кремнезёма и поверхности кремния, которые были сняты с помощью методики СЭМ, было выявлено, что после напесения одного монослоя железокислородных групп в

выбранных нами условиях синтеза, объёмной оксидной фазы (размером $\approx 0,1$ мкм) на поверхности не образуется

На рисунке 1 приведены спектры поглощения атомов железа - $2p_{3/2}$ различного числа монослоев на кремнезёме и кремнии в сравнении со стандартными спектрами объёмных образцов железа. На первом этапе нами был проведён качественный анализ спектров, который показал, что: а) для кремнезёма в случае одного монослоя железокислородных групп характерна низкая структурная упорядоченность, что позволяет нам предположить наличие отдельных железокислородных групп на поверхности. С увеличением числа монослоёв можно говорить об образовании структур с энергетическими характеристиками близкими к характеристикам таких объёмных образцов железа, как Fe_2O_3 ,

б) для монокристаллического кремния спектр одного монослоя железокислородных групп на поверхности чётко показывает, что структурообразование отсутствует. С увеличением

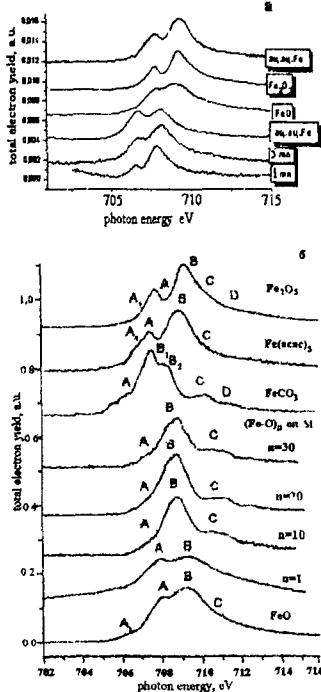


Рис 1 $Fe 2p_{3/2}$ -спектры поглощения а - на кремнезёме, б - на кремни.

же числа монослоёв от 1 до 30 можно проследить формирование железокислороднойnanoструктуры, которая по своим энергетическим параметрам (30 монослоёв) приближается к оксиду железа (+3). ЯГР-спектры так же показывают, что в условиях получения монослоя железосодержащих групп, на поверхности не протекает процесса фазообразования.

В третьем разделе приводятся экспериментальные данные по магнитной восприимчивости образцов и исследуется магнитное упорядочение в монослое железокислородных групп этих образцов, исследуются магнитные характеристики элементкислородных монослоёв другого химического состава.

На первом этапе были синтезированы и проанализированы магнитные характеристики образцов (магнитная восприимчивость, ЯГР) с одним элементкислородным монослоем,

поскольку при анализе магнитных свойств образцов с двухкомпонентными чередующимися элементкислородными монослоями важно знать магнитные характеристики однокомпонентного монослоя.

Как и предполагалось, элементкислородные монослои, содержащие Ti^{+4} , Sn^{+4} , Zn^{+2} проявляют диамагнитные свойства, а содержание Cu^{+2} , Fe^{+3} – парамагнитные свойства (табл.1)

Таблица 1. Магнитная восприимчивость однокомпонентных элементкислородных наноструктур

№	Образец	Число элементкислородных монослоев	$\chi_{уд} \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}$
1	Ti	1	-0,4
2	Sn	1	-0,33
3	Zn	1	-0,47
4	Cu	1	0,1
5	Fe	1	1,58
6	Ca	1	-0,21
7	Mg	1	-0,15

Для более детального изучения такого поведения монослоя Fe-O групп было проведено изучение удельной магнитной восприимчивости образцов с различным содержанием железокислородных групп в поверхностном монослое (θ) и с различным числом нанесенных монослоев (n). Химический состав, изученных образцов приведен в табл. 2. Измерения показали, что для всех образцов наблюдается зависимость ($\chi_{уд}$) от напряженности магнитного поля (H)

Поскольку ферромагнитные примеси в кремнезёме отсутствуют мы предположили, что наблюдаемый эффект может быть связан с ферромагнитным упорядочением, которое обусловлено параллельной ориентацией спинов атомов железа, входящих в поверхностные железокислородные группы.

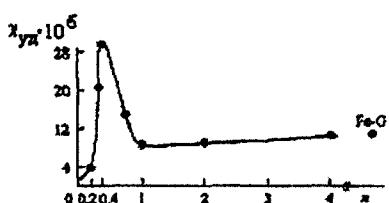


Рис.2. Зависимость $\chi_{уд}$ от содержания железокислородных групп при $H=8,28 \text{ кЭ}$ и $T=293 \text{ К}$, где n – количество нанесенных монослоев; Fe-G – феррогель

На рисунке 2 приведена зависимость $\chi_{уд}$ от концентрации железа (количество железокислородных групп) на поверхности. Из рисунка 2 следует,

что при содержании в поверхностном слое Fe-O групп, соответствующих степени заполнения $\theta = 0,4$, на зависимости имеется максимум, а при дальнейшем увеличении

количества Fe-O групп восприимчивость падает и практически постоянна вплоть до максимального содержания железа (образец ферогеля)

Таблица 2. Характеристика железосодержащих наноструктур на кремнеземной матрице

№	Образец	Содержание Fe ³⁺ ммоль/т SiO ₂	Степень замещения OH групп на - O группы, θ	Количество нанесенных монослоев, n
1*	0.01 Fe-O/SiO ₂	0.02	0.01	
2	0.22 Fe-O/SiO ₂	0.40	0.22	
3	0.36 Fe-O/SiO ₂	0.62	0.36	
4	0.4 Fe-O/SiO ₂	0.70	0.4	
5	0.7 Fe-O/SiO ₂	1,26	0,7	
6	1 Fe-O/SiO ₂	1.8	1	1
7	2 Fe-O/SiO ₂	2.4		2
8	4 Fe-O/SiO ₂	3.47		4
9	1Fe-Oimpreg /SiO ₂	1.84		
10	4Fe-Oimpreg/SiO ₂	3.54		
11	0,02 FeR ₂ /SiO ₂	0,01	0,02	
12	0,3 FeR ₂ /SiO ₂	0,13	0,3	
13	0,59FeR ₂ /SiO ₂	0,26	0,59	
14	1 FeR ₂ /SiO ₂	0,44	1	1
15**	0.01 Fe-O/SiO ₂	0.004	0.01	
16	0.22 Fe-O/SiO ₂	0.1	0.22	
17	0.4 Fe-O/SiO ₂	0.18	0.4	
18	0.7 Fe-O/SiO ₂	0,315	0,7	
19	1 Fe-O/SiO ₂	0,45	1	1
20	2 Fe-O/SiO ₂	0,75		2
21	4 Fe-O/SiO ₂	1,25		4
22	1 FeR ₂ /SiO ₂	0,22	1	1

* (№1-14) – Силикагель (SiO₂), S=275 (м²/г).

** (№15-22) – Силохром(SiO₂), S=115 (м²/г).

Рост χ_{ud} с началом увеличения числа закрепленных на диамагнитной матрице железокислородных групп можно связать с параллельной ориентацией спинов атомов железа. Следует отметить, что энергетически этот процесс выгоден, поскольку известно, что пара соседних атомов с параллельными моментами имеет более низкую энергию, чем с антипараллельными [2]. Причем, при содержании Fe-O групп, соответствующем $\theta \sim 0,4$, очевидно, имеет место предельная концентрация атомов железа, при которой локальное окружение этих групп не препятствует параллельной ориентации спинов

Дальнейшее увеличение количества Fe-O групп ($\theta > 0,5$) вплоть до $\theta = 1$ приводит к ситуации, когда расстояние между этими группами становится сравнимым с расстоянием Si – O – Si связей в поверхностном слое подложки, т.е. ~3 Å. В этом случае возможны

различные взаимодействия между поверхностными железокислородными группами и появление обменных взаимодействий между соседними атомами железа по связи ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}=\equiv$) одной группы и через поверхностные ($=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) связи к другой ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}=\equiv$). Это подтверждается наблюдаемым падением воспринимчивости при $\theta > 0,5$ и свидетельствует об антиферромагнитном характере этих взаимодействий. Практическое постоянство $\chi_{\text{уд}}$ для образцов с $n > 1$ показывает, что эти образцы по свойствам приближаются к свойствам массивного вещества, содержащего Fe-O группы — т.е. феррогелю.

В таблице 3 приведены Мёссбауэрские параметры (δ - изомерный сдвиг, E - квадрупольное расщепление, H - эффективное сверхтонкое магнитное поле) для исследованных образцов. При этом выделены два состояния железа в этих образцах -

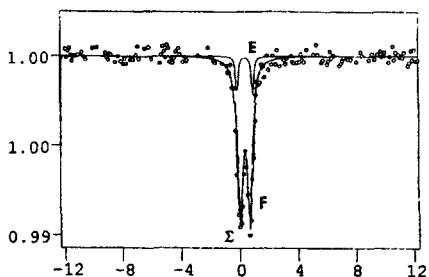
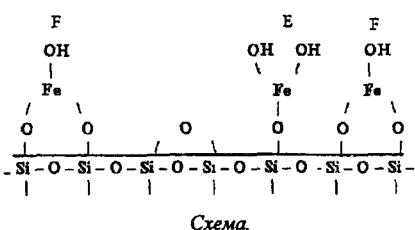


Рис 2 Мессбауэровский спектр 0,01 Fe₂O₃/SiO₂



Crema.

квадрупольного расщепления можно утверждать, что дублет E отвечает более симметричному характеру окружения иона Fe ($+3$) лигандами. Менее симметричное окружение атома железа описывает дублет F. Отметим, что при нанесении большего, чем один монослой железокислородных групп, дублет F исчезает.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сказать, что образец с $\theta \approx 0,4$ содержит на поверхности кремнезёма ионы железа (железокислородные группы) в следующих состояниях:

- 1) изолированные ионы железа (типа E и F) – степень заполнения $\geq 0,4$;

магнитоупорядоченное и аморфная магнитная фаза. Рассмотрим парамагнитное состояние атомов железа. ЯГР спектры образцов со степенью заполнения $\langle \theta \rangle = 0,01$ и $c(\theta) = 0,36$ для силикагеля и вплоть до $\langle \theta \rangle = 1$ для силохрома, как следует из табл. 3, показывают отсутствие железа в магнитоупорядоченным состояниям

В случае заполнения поверхности кремнезёма изолированными железокислородными группами имеются два дублета E и F (рис 2) отвечающие двум формам существования Fe (+3) в магнитном состоянии (схема). Исходя из величин

2) ионы железа, которые после достижения определенной концентрации железа на поверхности (~0,7 моль/г) могут взаимодействовать с близлежащими такими же группами, по связи ($\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Fe}$) (по цепочке $=\text{Fe} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Fe}=$). Эти ионы образуют, согласно магнитным измерениям, отдельные поверхностные области намагниченности с вероятностным расположением спинов. Такое специфическое состояние слоя ионов железа возможно, в том числе и за счет ориентирующего действия поверхности подложки на параллельное упорядочение спинов этих атомов

Таблица 3. Параметры ядерных спектров для железосодержащих наноструктур

Се- рия	Образец		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$				Аморфная магнитная фаза				Парамагнитная фаза			
	№	Обозначение	%	δ	E	H	%	δ	E	H	%	δ	E	
			мм/с	кЭ	мм / с	кЭ	мм / с	кЭ	мм / с	кЭ	мм / с	кЭ	мм / с	
1*	1	0,01 Fe-/SiO ₂						F	87,9	0,14	0,57			
								E	12,1	0,44	1,07			
	2	0,36 Fe-/SiO ₂					87,7	0,37	0,105	400	8,3	0,12	0,58	
	3	0,4 Fe-O/SiO ₂					86,8	0,38	0,14	420	8,8	0,12	0,59	
	4	1 Fe-O/SiO ₂	57,7	0,37	0,20	516	23,8	0,29	0,28	453	3,1	0,21	0,48	
	5	4 Fe-O/SiO ₂	78,1	0,37	0,22	515	17,6	0,38	0,13	480	15,4	0,37	0,78	
2	6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100	0,37	0,23	521								
3*	7	1 Fe-O/SiO ₂ проп	100	0,40	0,23	520								
	8	4 Fe-O/SiO ₂ проп	100	0,37	0,23	520								
4*	9	0,02 FeR ₂ /SiO ₂							100	0,12	0,59			
	10	0,3 FeR ₂ /SiO ₂							83,4	0,09	0,53			
	11	0,59FeR ₂ /SiO ₂							16,6	0,06	1,34			
	12	1 FeR ₂ /SiO ₂							82,7	0,13	0,55			
5**	13	0,4 Fe-O/SiO ₂							17,3	0,35	1,08			
	14	1 Fe-O/SiO ₂							65,5	0,10	0,55			
									34,5	0,26	0,64			
									13,13	0,39	1,08			
									86,86	0,37	0,63			
									100	0,34	1,01			

* Силикагель ($S=275 \text{ (m}^2/\text{г)}$), ** Силохром ($S=115 \text{ (m}^2/\text{г)}$)

Из табл. 3 видно, что образцы полученных пропиткой (№ 9 и 10) и содержащих близкую концентрацию Fe - O группы в сравнении с образцами полученными из газовой фазы (№ 6 и 8) характерны ЯГР параметры идентичные для объемной $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Дополнительным подтверждением необходимости определённого межатомного расстояния атомов железа в монослое для проявления ферромагнетизма послужили эксперименты по исследованию монослоя железоорганических групп на силохроме (табл 4) состав которых приведён в таблице 2.

Как следует из ЯГР-исследований (табл. 3), для образцов с железоорганическими группами наблюдается только дублет, что свидетельствует в пользу того, что на поверхности кремнезёма присутствуют преимущественно отдельные железокислородные группы.

В табл. 4 приведены данные по зависимости χ_{Fe} (cm^3/g_{Fe}) от количества железосодержащих групп в монослое, причем каждой концентрации ионов железа в поверхностных [=FeOH] и [-Fe(C₅H₇O₂)₂] группах соответствует определенная степень замещения поверхностных -OCH₃ групп (θ).

Величина χ_{Fe} – это удельная магнитная восприимчивость, отнесенная к одному грамму железа, которая рассчитывается по формуле:

$$\chi_{Fe} = \chi_{ul} \cdot (1/C + M_{rp}) \cdot (1/M_{Fe}), \quad \text{где}$$

χ_{ul} –измеряемая величина магнитной восприимчивости; С -концентрация ионов Fe³⁺ на поверхности (ммоль/tSiO₂); M_{rp}-молекулярная масса железосодержащей группы, M_{Fe}-молекулярная масса железа. Из таблицы 4 следует, что в случае присутствия на поверхности [-FeR₂] групп расстояние между соседними атомами железа больше, чем для групп [-Fe(OH)₂], и тогда магнитное упорядочение не наблюдается. Действительно, для [-FeR₂] групп даже при $\theta=1$ все еще наблюдается дублет, характерный для изолированных Fe-O групп. Фактически, наличие больших органических лигандов препятствует зарождению магнитоупорядоченных структур.

Таблица 4. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ_{Fe} от количества железокислородных (№1 – 4) и железоорганических групп (№ 5 – 8) на кремнеземе. H= 8280 э, T= 90 К.

№	Содержание [-Fe(OH) ₂] ммоль/ г	θ	χ_{Fe} cm^3/g_{Fe}	№	Содержание [-Fe (R) ₂] ммоль/ г	θ	χ_{Fe} cm^3/g_{Fe}
1	0,02	0,01	188	5	0,01	0,02	11,0
2	0,40	0,22	144	6	0,13	0,3	23,0
3	0,70	0,4	978	7	0,26	0,59	53,4
4	1,80	1	243	8	0,44	1	23,4

Для более детального анализа магнитного поведения образцов с железокислородными группами была рассчитана удельная намагниченность (σ): $\sigma = \chi_{rp} \cdot H$ (cm^3/g),

где σ - удельная намагниченность, H - напряженность магнитного поля

Далее σ была приведена к единице массы Fe_2O_3 , содержащихся в образцах в виде железокислородных групп ($\sigma^* = \sigma * c$, где σ^* - приведенная удельная намагниченность, $A \cdot m^2 / kg Fe_2O_3$; c - относительное весовое содержание Fe_2O_3 было рассчитано на основании данных химического анализа).

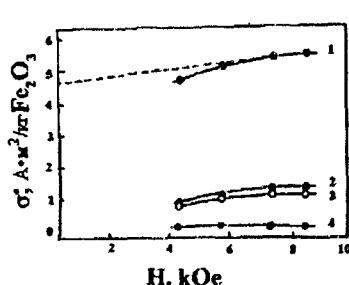


Рис 3 Зависимость приведенной удельной намагниченности (σ^*) от напряженности магнитного поля для образцов с железокислородными группами. Образцы: 1 - 0,4 Fe-O/SiO₂, 2 - 0,22 Fe-O/SiO₂, 3 - 1 Fe-O/SiO₂, 4 - феррогель.

Для образца с $\theta = 0,4$, экстраполяция дает величину $\sigma^*_{293K} = 4,64 A \cdot m^2 / kg Fe_2O_3$, т.е. для этого образца характерно наличие спонтанной намагниченности. Для сравнения величина σ^*_{293K} для слабого ферромагнетика $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ равна: $\sigma^*_{293K} = 0,2 A \cdot m^2 / kg Fe_2O_3$ [3].

Следовательно, можно говорить о двумерной области намагниченности на поверхности кремнезема. Таким образом, можно считать, что наше предположение об особом состоянии Fe-O-групп при $\theta \approx 0,4$ подтверждается: именно при таком или близком к такому содержанию этих групп реализуется магнитное упорядочение, которое квалифицируется как ферримагнитное упорядочение. Отметим также тот факт, что приведенная спонтанная намагниченность магнитоупорядоченного слоя практически не изменяется в температурном диапазоне 90 - 293K ($\sigma^*_{90K} = \sigma^*_{293K} = 4,64 A \cdot m^2 / kg Fe_2O_3$) т.е. все характеристики магнитного обмена обеспечиваются ковалентным связыванием железокислородных групп с подложкой. Этот факт очень важен, поскольку тепловое возбуждение ($T \neq 0$) препятствует определенной ориентации спинов в приложенном магнитном поле. Ферромагнетизм в нашем случае возникает только в том случае, когда взаимодействие между соседними ионами железа настолько сильно, что спины сохраняют параллельную ориентацию, несмотря на тепловое воздействие.

Таким образом можно выделить два источника возникновения магнитного упорядочения: ориентирующее действие кремнеземной подложки на ковалентно связанные с ней железокислородные группы и возможность возникновения обменных

Полученные зависимости величины приведенной удельной намагниченности σ^* от напряженности магнитного поля приведены на рисунке 3.

Анализ кривых σ^* - H для железокислородсодержащих образцов показывает, что для монослоя Fe-O-групп и феррогеля зависимость σ^* - H экстраполируется к значению близкому к нулю, что типично для парамагнетиков. Для образца с

взаимодействий между соседними железокислородными группами (в том числе через кремнеземную подложку)

Для исследования возможности создания спирального упорядочения в сложных оксидных системах с различными вариантами магнитного упорядочения были синтезированы структуры, содержащие два или три оксидных монослоя необходимого химического состава. Химический состав образцов приведён в таблице 5.

Рассмотрение магнитных свойств образцов, содержащих чередующиеся элементкислородные монослои разной химической природы (табл.5) показало, что возможны различные варианты влияния включенного элементкислородного монослоя на ориентацию спинов ионов железа (табл. 6).

Таблица 5. Химический состав элементкислородных нанослоев на кремнеземной подложке.

Се- ри- я	№ образ- ца	Обозначение образца	Содержание элемента*) ммоль/ г SiO ₂		Число элементкисло- родных монослоёв
			нижний монослой	верхний монослой	
I	1	Ti	0.57		1
	2	Sn	0.61		1
	3	Zn	0.31		1
	4	Cu	0.39		1
	5	Fe	0.45		1
	6	Ca	0.53		1
	7	Mg	1.00		1
II	8	Fe Sn	0.44	0.56	2
	9	Sn Fe	0.60	0.51	2
	10	Fe Cu	0.44	0.57	2
	11	Cu Fe	0.39	0.31	2
	12	Fe Ti	0.44	0.47	2
	13	Ti Fe	0.57	0.32	2
	14	Fe Zn	0.44	0.29	2
	15	Zn Fe	0.31	0.29	2
	16	Ca Fe	0.53	0.42	2
	17	Fe Ca	0.36	0.75	2
	18	Mg Fe	1.00	0.20	2
	19	Fe Mg	0.34	0.65	2
III	20	Ti Ti Fe	1.83	0.34	3
	21	Fe Fe Ti	0.75	0.41	3

Fe –O – Zn система. Как видно из таблицы 6, включение в синтезируемую структуру, содержащей Fe – O группы, дополнительного Zn –O монослоя приводит к возникновению ферримагнитного упорядочения. Хотя сам ион Zn⁺² диамагнетен. Отметим, что для этой системы, как и для случая с образцом, содержащим Ti –O монослой восприимчивость

практически не зависит от последовательности нанесения различных по химическому составу монослоев. Наличие у Zn^{+2} ($3d^{10}$) полностью заполненной d-оболочки усиливает ориентирующее действие подложки за счет возможного перераспределения электронной плотности в цепочке $\equiv Si-O-Zn-O-Fe-(OH)_2$.

Отмеченная закономерность подтверждается и при увеличении числа нанесенных $Ti-O$ и $Zn-O$ монослоев.

Для $Fe-O-Sn$ системы в случае, когда синтезированная структура содержит моносвой $Sn^{+4}-O$ групп (т.е. р-элемент – кислород) магнитная восприимчивость (χ) резко уменьшается. В первом приближении можно говорить о проявлении в этом случае различного влияния непереходного элемента и d-элемента на способ образования ковалентных связей, связывающих элемент-кислородные группы с подложкой.

Таблица 6. Магнитная восприимчивость двухкомпонентных оксидных наноструктур

№	Образец	Число элемент-кислородных монослоёв	$\chi \cdot 10^6$, см ³ /г	$\mu_{\phi, MB}$
8	Fe Sn	2	-0,12	0,8
9	Sn Fe	2	0,63	2,14
10	Fe Cu	2	-0,38	1,92
11	Cu Fe	2	-0,12	1,12
12	Fe Ti	2	18,8	10,51
13	Ti Fe	2	19,3	12,47
14	Fe Zn	2	48,3	16,6
15	Zn Fe	2	42,1	19,2
16	Ca Fe	2	6,08	5,88
17	Fe Ca	2	2,41	3,62
18	Mg Fe	2	2,61	5,53
19	Fe Mg	2	1,54	3,36
20	Ti Ti Fe	3	19,5	12,1
21	Zn Zn Fe	3	62,1	16,7

Магнитные характеристики образцов №1-7 даны в табл. 1

Cu – O – Fe система. Наличие в системе $Cu-O$ монослоя также приводит к уменьшению величины μ_{ϕ} , но для этой системы это можно связать с появлением антиферромагнитного вклада в восприимчивость за счет дополнительного взаимодействия $Cu-O-Fe$ через атомы кислорода.

При включении в структуру $Ca-O$ или $Mg-O$ монослоя, магнитные характеристики практически не меняются если Ca или Mg расположены во внешнем монослое. Это говорит о том, что включение в структуру кислородных групп этих элементов не вносит вклад в состояние магнитного упорядочения. Если же Ca или Mg находятся в нижнем

монослое, то μ_{eff} для обеих систем несколько возрастает за счет появления дополнительного взаимодействия

Таким образом можно сказать, что за счет чередования элементкислородных монослоёв (т.е. за счет направленного пространственного расположения атомов в синтезируемой структуре) можно влиять на характер магнитного упорядочения.

Выводы

1. Впервые экспериментально показана возможность создания упорядоченного состояния магнитных спиновых систем с помощью конструирования заданного расположения атомов в синтезируемом оксидном нанослое Изучение магнитных свойств образцов на основе Fe (3) – O групп, содержащих чередующиеся элементкислородные монослои разной химической природы, позволило установить возможность реализации различных вариантов влияния включенного элементкислородного монослоя на ориентацию спинов ионов железа
2. Впервые выявлен эффект возникновения двумерной области намагниченности при определенном содержании Fe (3) – O групп в монослое на поверхности кремнезема.
3. Изучение методом Мессбауэровской спектроскопии образцов, полученных взаимодействием паров FeCl_3 с OCH_3 - функциональными группами кремнезема в температурном диапазоне $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$, позволило установить, что в выбранном температурном диапазоне поверхностная химическая реакция протекает только как реакция замещения, без окислительно-восстановительного процесса.
4. Для двумерных Fe (3) – O наноструктур на кремнезёме установлены параметры Мессбауэровских спектров (химический сдвиг, квадрупольное расщепление) вошедшие в банк данных Мессбауэровского центра (США).
5. Методом мессбауэровской спектроскопии изучены железокислородные структуры – наноструктуры, полученные методом молекуллярного наслаждания (МН); – микроструктуры, полученные методом газофазного осаждения; – макроструктуры (объемный оксид железа (Fe_2O_3) и феррогель); и установлено, что только метод МН позволяет синтезировать слоистые наноструктуры без фазообразования и таким образом, направленно регулировать их химический состав и строение
6. С помощью спектроскопии NEXAFS исследованы железокислородные наноструктуры на кремнезёме и кремний и показано, что для одного монослоя характерна низкая структурная упорядоченность. С увеличением числа монослоёв железокислородных групп на поверхности можно говорить об образовании структур с энергетическими характеристиками близкими к характеристикам объёмных образцов железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
7. На основе магнитных измерений и Мессбауэровского исследования образцов кремнезема с железоорганическими группами установлено, что даже при максимальной степени заполнения (θ) поверхности этими группами, $\theta=1$, присутствие больших органических лигандов препятствует установлению обменного взаимодействия и зарождению магнитоупорядоченных железосодержащих наноструктур.

Цитируемая литература.

1. Смирнов В.М. // ЖОХ, 2002. Вып. 4. С. 301
2. Вонсовский С В. Магнетизм. М : Наука, 1971. 934 с.
3. He T., Luom H., Li S. // J. Magn. Magn Mater. 1988. Vol. 71. P. 323.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

1. В.М Смирнов, Е. Г. Земцова, Н.П. Бобрышева, М. Г Осмоловский, В.Г. Семенов, И В Мурин Исследование магнитного упорядочения железокислородных и железоорганических наноструктур на диамагнитной матрице // ЖОХ, 2003, Т 73, вып. 4, с 530-536.
2. В.М Смирнов, М Г Осмоловский, Н.П. Бобрышева, Е Г Земцова, В Б. Алесковский Исследования магнитных свойств оксидных наноструктур заданной топологии. // ДАН, 2001, Т. 381, № 4, С. 298-300.
3. V M Smirnov, E G Zemtsova, E.B Ivanov, M G Osmolowsky, V G. Semenov, I V Murin Mössbauer and magneto-chemical study of solids formed by surface chemical reaction of OH-silica groups with iron diacetylacetone chloride ($C_5H_7O_2)_2FeCl$. // Appl. Surf. Sc , May, 2002, V 195, № 4, P. 89-92.
4. Е. Г. Земцова, В.М. Смирнов, Н.П. Бобрышева, М.Г Осмоловский, В Г. Семёнов, И.В Мурин Исследование двумерного магнетизма железокислородных групп на кремнезёмной матрице. Вестник СПбГУ, Сер.4, 2003, вып. 2 (№ 12), с 42-49
5. Е. Г. Земцова, В.М. Смирнов, В.Г. Семенов, И.В Мурин Исследование методом мессбауэровской спектроскопии строения железокислородных наноструктур, полученных методами молекулярного наслаждания и газофазного осаждения. Вестник СПбГУ, Сер 4, 2003, вып. 4 (№ 28), С. 11-15.
6. В.М.Смирнов, Е.Г. Земцова, И.М. Мурин Изучение поверхностного магнетизма двумерных оксидных наноструктур и возможности создания оксидных наносистем с различными вариантами магнитного упорядочения // Сб. Химия твердого тела Химические проблемы создания новых материалов: сб статей, под ред И В Мурина - СПб. Изд-во СПбГУ, 2003 – С. 138-161.
7. E.G. Zemtsova, M.G. Osmolowsky, I.V. Murin, V.M Smirnov Magnetic properties of highly organized oxide nanostructures of given topology // Book of abstracts Jnt. Conf, "Functionalized materials", Kiev, Ukraine, 2002, P. 39-40.
8. Е.Г. Земцова, В.М. Смирнов, В.Г. Семёнов, И.В. Мурин Исследование методом Мессбауэровской спектроскопии строения железокислородных наноструктур, полученных методами молекулярного наслаждания и газового осаждения// 2-ая Межд. конф. "Химия поверхности и нанотехнология", Хилово, сентябрь, 2002, С. 155-156.
9. Е.Г. Земцова Синтез и изучение магнитных свойств двумерных оксидных наноструктур различной топологии на основе железокислородных групп // Седьмая Санкт-Петербургская ассамблея молодых учёных и специалистов, 2002, С. 94
10. В.М. Смирнов, Е.Г. Земцова , Е.Б. Иванов, М.Г. Осмоловский, И.В. Мурин Магнитные свойства высокоорганизованных оксидных наноструктур заданной топологии. // Авторефераты докладов 3-й Межд. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии", С-Петербург, 2001, С.258-261.
11. V.M. Smirnov, M G. Osmolovskii, E.G. Zemtsova, I.V. Murin Chemical construction of magnetic-ordered soin systems by the formation of two-dimensional oxide nanostructures of various topology on the silica surface. // Abstracts of First Seeheim Conference on Magnetism (SCM2001) Seeheim, Germany, September, 2001, P. 112.
12. Е.Г. Земцова, В.М. Смирнов, И.В. Мурин Исследование магнитного упорядочения в нанослое железокислородных групп на кремнезёме. // Тезисы докладов II Международной конференции "Коллоид-2003", Минск, октябрь, 2003 г, С. 289.

ЛР № 040815 от 22.05.97.

Подписано к печати 02.02.2004 г. Формат бумаги 60X84 1/16 Бумага офсетная
Печать ризографическая. Объем 1 усл. п.л. Тираж 100 экз. Заказ 3144
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф Университетский пр., 26

РНБ Русский фонд

2006-4
10717



17 ФЕВ 2004