

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ АМОРФНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИХ МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2009 А. В. Щекочихин¹, Э. П. Домашевская¹, С. И. Карпов¹, О. В. Стогней²

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный технический университет, Московский проспект 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 22.12.2008 г.

Аннотация. Проведено исследование методом ИК-спектроскопии гранулированных композитов со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$, анализ их связей и изучение структуры. Установлено межатомное взаимодействие между элементами металлической компоненты и диэлектрической матрицы в аморфных гранулированных композитах со сложным составом металлической компоненты

Ключевые слова: инфракрасные спектры, аморфные наноккомпозиты, межатомные взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Явление магнитосопротивления в его экстремальных проявлениях: гигантское — в многослойных структурах ферромагнитный металл — немагнитный металл, туннельное — в гранулированных структурах ферромагнитный металл — диэлектрик, а также колоссальное — в ферромагнитных полупроводниках, давно привлекает внимание исследователей. В настоящее время большой научный и практический интерес специалистов в области перспективных технологий вызывает синтез и исследование физических свойств материалов, состоящих из металлических наногранул, распределенных в диэлектрической матрице.

В работе [1] были изучены магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных композитов со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$. Установлено, что при изменении процентного содержания металлической фазы в сплаве кривая зависимости магнитосопротивления от состава композита проходит через максимум, т.е. наблюдаются его нелинейные изменения в зависимости от состава (рис. 1).

Практический интерес к гранулированным наноккомпозитам, содержащим ферромагнитную металлическую фазу [2], обусловлен наличием в них гигантского магнитосопротивления. Поэтому, как сами материалы, так и механизмы [3, 4], ответственные за появления магнитосопротивления, активно исследуются в настоящее время. Вместе с тем, исследование композитов с аморфной струк-

турой до сих пор не проводились. Помимо этого, практически не изученными остаются вопросы влияния термической обработки на свойства композита [5, 6], взаимосвязи изменения индивидуальных свойств фаз, формирующих композит, и свойств композита в целом.

ИК-спектроскопия — один из наиболее плодотворных современных физических методов исследования межатомного взаимодействия и химической связи с помощью колебательных спектров молекул. В настоящей работе был использован метод инфракрасной спектроскопии для определения мод колебаний [7, 8], ИК-спектров, возникающих в результате химического взаимодействия между атомами металлической и диэлектрической компоненты наноккомпозита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования служили гранулированные композиты со сложным составом металлической компоненты $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$ (табл. 1), полученные магнетронным распылением составной мишени на ситаловую подложку.

Спектры данных объектов снимались на инфракрасном спектрофотометре “Specord-82M”, который предназначен для регистрации спектров поглощения или пропускания жидких, твердых и газообразных веществ в средней области ИК диапазона $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$. При использовании специальных приставок спектрометр может быть применен для регистрации спектров диффузного и

Таблица 1. Состав образцов с различным содержанием сплава $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ (ат.%) по данным микроанализа

Номер образца	Состав, ат.% сплава
1	29.3
5	34.0
7	37.1
10	42.0
14	49.0

зеркального отражения, нарушенного полного внутреннего отражения и спектров поверхностного поглощения в инфракрасной области.

Тонкие слои нанокompозита $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$ на подложке ситала (SiAlO) можно исследовать за счет отражения излучения от отражающей поверхности, помещая образец в обычную приставку зеркального отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

При регистрации спектров самая информативная область спектров отражения наблюдалась в пределах $400 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$. На рис. 2—6 представлены ИК-спектры отражения образцов: 1, 5, 7, 10, 14, имеющих различное содержание металлической компоненты $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ (ат.%). Также на рис. 2 вместе с ИК-спектром образца №1 приведен спектр отражения ситаловой подложки, который наглядно

дает понять, что данный спектр отражения от подложки не вносит никакого вклада в спектры отражения образцов. Это позволяет исключить влияние ситаловой подложки на спектры отражения образцов.

В данной области ИК-спектров были выявлены моды колебательных спектров, относящиеся к следующим химическим связям, или межатомным взаимодействиям [4, 6]:

- Si—O — область $\sim 1230 \text{ см}^{-1}$,
- Si—O — область $\sim 840 \text{ см}^{-1}$,
- Fe—Zr — область $\sim 635 \text{ см}^{-1}$,
- Fe—O — область $\sim 670 \div 680 \text{ см}^{-1}$,
- Zr—O — область $\sim 780 \text{ см}^{-1}$,
- Co—O — область $\sim 940 \text{ см}^{-1}$,
- Zr—O—Si — область $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$,

эти связи были идентифицированы и обозначены на рис. 2—6.

Кроме того, были выявлены моды: $\sim 740 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 870 \text{ см}^{-1}$, которые проявляются во всех образцах, показывают зависимость интенсивности от состава аморфного нанокompозита, но не были идентифицированы.

На рис. 2—5 наблюдаем падение интенсивности мод колебания Si—O, с увеличением номера образца (№1—14), отражающего увеличения металлической компоненты. В образце №14 интенсивность моды колебания связи Si—O существенно уменьшается и становится сопоставимой с модой колебания Zr—O—Si.

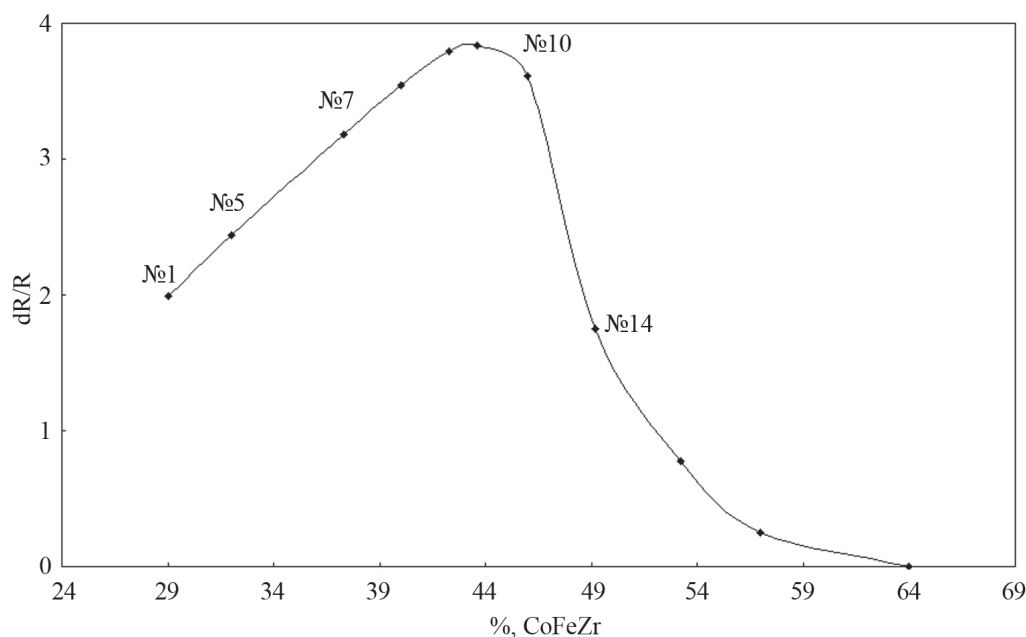


Рис. 1. Зависимость величины магнитосопротивления композита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от доли металлической компоненты [1].

Среди мод колебаний металлической компоненты, мода колебания соответствующей Fe–Zr является преобладающей. При увеличении номера образца (№1→14) происходит увеличение интенсивности этой моды (рис. 2). Во всех образцах, кроме образца №10, мода Fe–Zr превосходит моду колебания Fe–O в два-три раза и сопоставима с модами колебаний Zr–O–Si и Co–O. И лишь в образце №10 с 42% содержанием металлической компоненты на максимуме магнитосопротивления

(см. рис. 1) мода Fe–Zr уступает по интенсивности моде колебания Fe–O, которая в этом образце становится господствующей среди мод колебаний металлической компоненты, но сопоставима с модой колебания Zr–O–Si.

Что касается моды колебания связи Fe–O, то во всех образцах за исключением образца №10, она имеет меньшую интенсивность по сравнению с преобладающей модой колебания Fe–Zr, и почти не изменяется с увеличением номера образца. И лишь

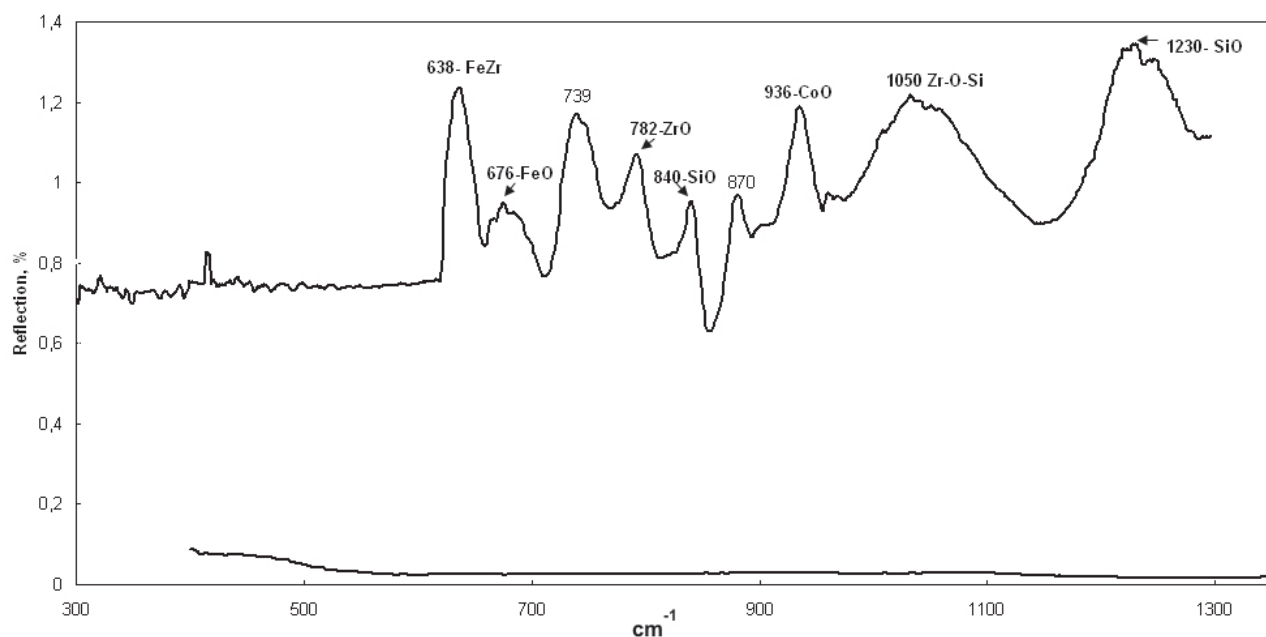


Рис. 2. ИК-спектр отражения образца №1 ($x = 29,3$), ИК-спектр ситаловой подложки.

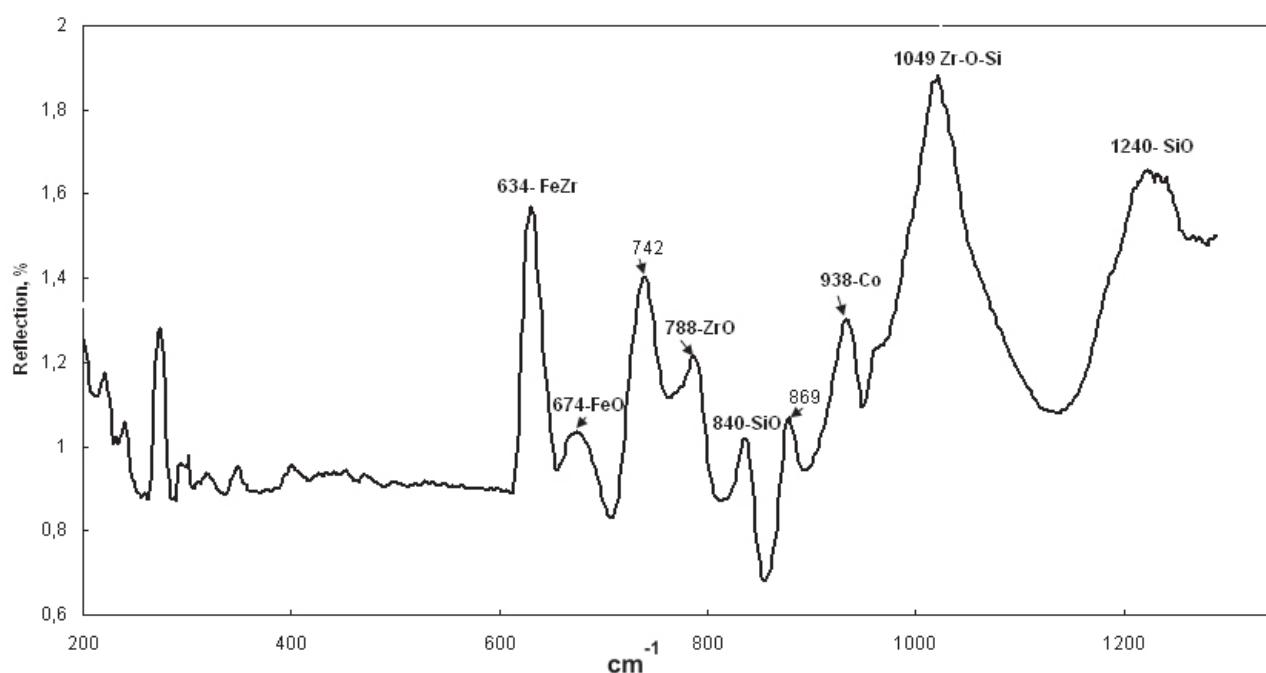


Рис. 3. ИК-спектр отражения образца №5 ($x = 34$).

в образце №10 интенсивность моды колебания связи Fe–O резко увеличивается (рис. 5), относительно моды колебания Fe–Zr. Следует отметить, что в образце №10 аналогично моде Fe–Zr ведет себя и вторая мода колебания Si–O (840 см^{-1}).

В образце №10 интенсивность этой моды колебания Si–O (область 840 см^{-1}) резко уменьшается

до уровня фона (рис. 5), т.е. практически исчезает, а затем с увеличением номера образца (№14) интенсивность моды Si–O (область 840 см^{-1}) вновь возрастает вместе с модой колебаний Fe–Zr (рис. 6).

С увеличением номера образца (№1—7), наблюдаем стабильную интенсивность моды колеба-

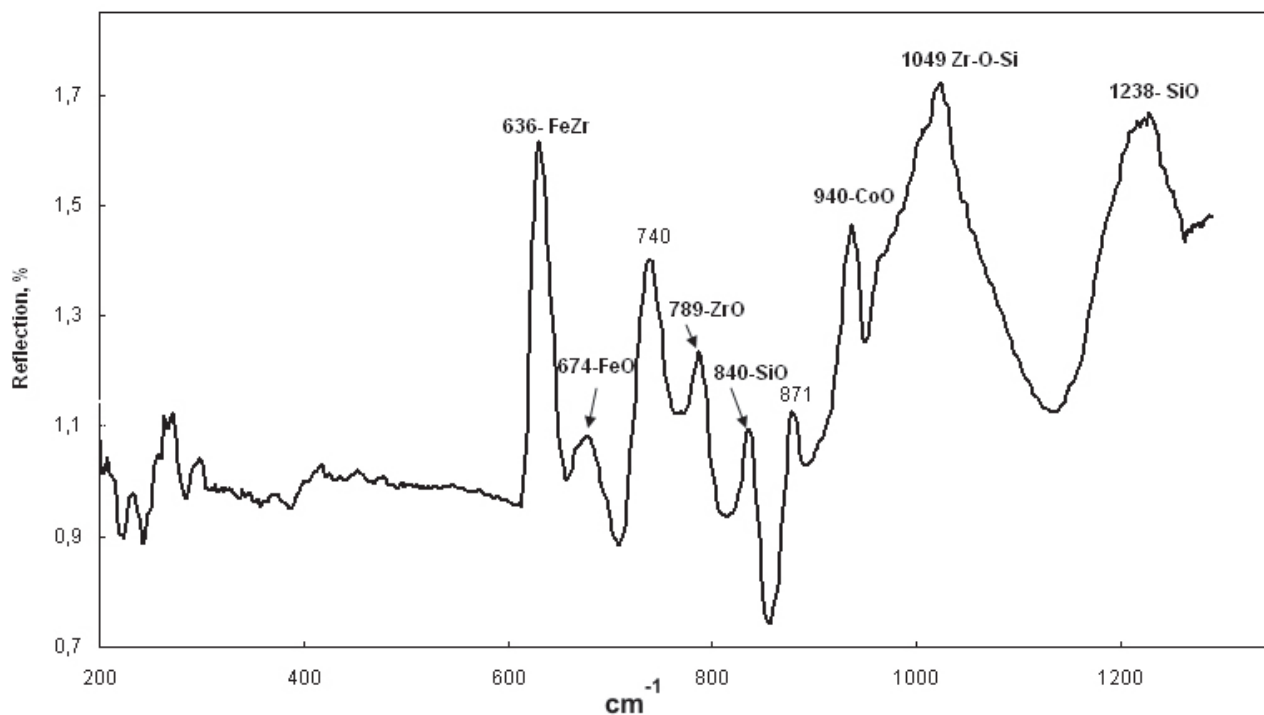


Рис. 4. ИК-спектр отражения образца №7 ($x = 37$).

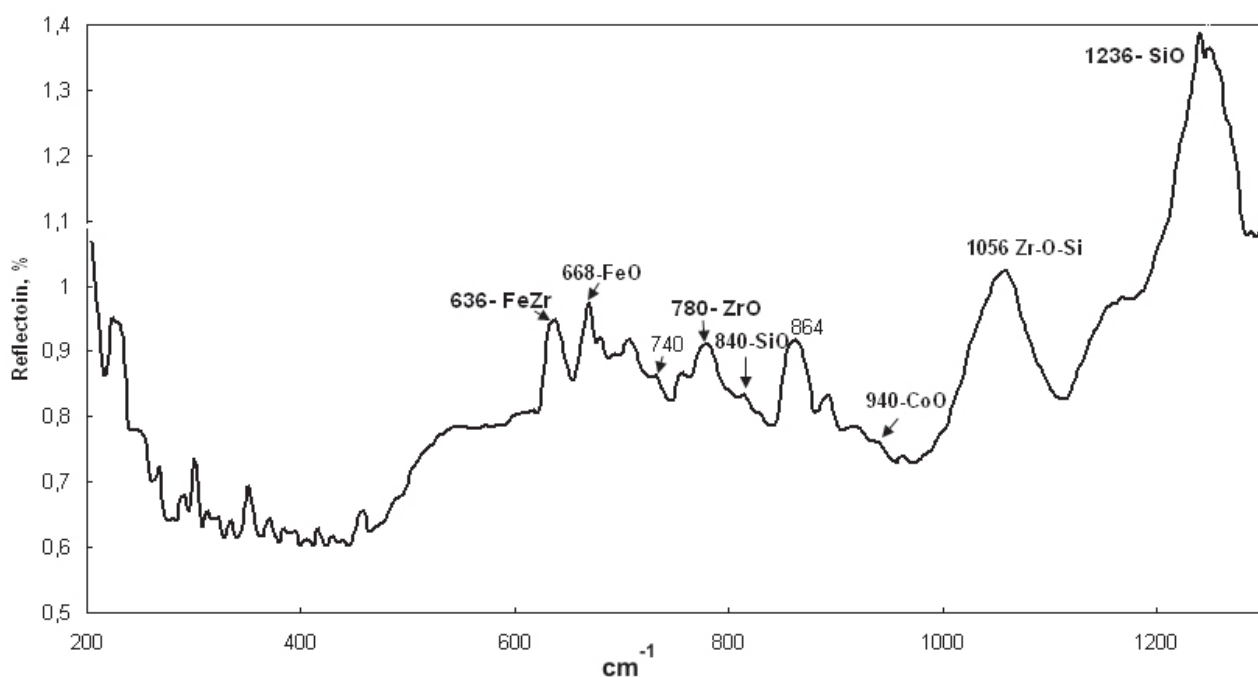


Рис. 5. ИК-спектр отражения образца №10 ($x = 42$).

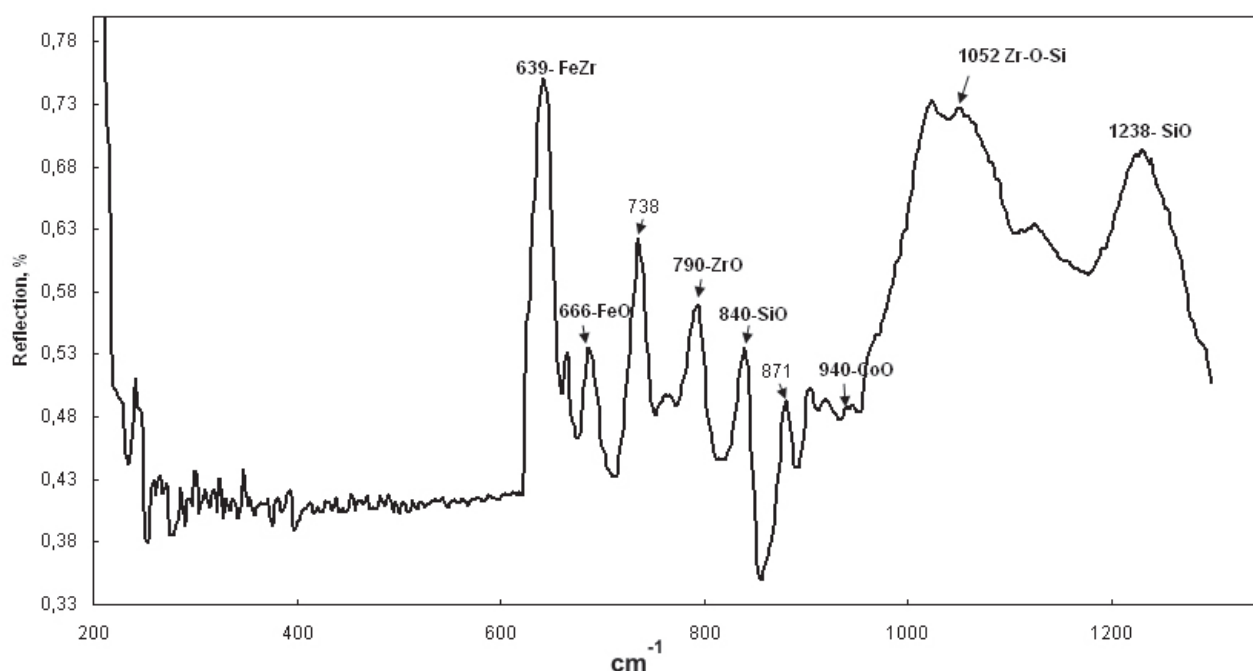


Рис. 6. ИК-спектр отражения образца №14 ($x = 49$).

ния связи Co—O (рис. 2—4). Однако в образцах №10 и №14 (рис. 5 и 6) интенсивность моды колебания связи Co—O резко уменьшается и практически исчезает в образце №14, несмотря на увеличение металлической компоненты. Т.е., в этих образцах Co остается неокисленным.

Что касается неидентифицированной моды колебания связи (область 740 см^{-1}), то она ведет себя подобно моде колебаний связи Si—O (840 см^{-1}). Изначально она имеет стабильную интенсивность, сопоставимую с преобладающей модой колебаний Fe—Zr (рис. 2—4). В образце №10 интенсивность моды колебания данной связи 740 см^{-1} резко уменьшается до уровня фона (рис. 5), т.е. практически исчезает вместе с модой колебания Si—O (840 см^{-1}), а с увеличением номером образца интенсивность стремительно возрастает вместе с модой колебания Fe—Zr (рис. 6). На этом основании можно предположить, что неидентифицированной модой колебания может быть связь Co—Zr.

Вторая неидентифицированная мода колебания связи (область $\sim 870\text{ см}^{-1}$) ведет себя симбатно с модой колебаний связи Fe—O. Изначально данная мода колебаний имеет малую интенсивность относительно преобладающей моды колебания Fe—Zr, и постепенно возрастает с увеличением номера образца, т.е. с увеличением металлической компоненты (рис. 2—4). В образце №10 (рис. 5) интенсивность моды колебания данной связи ($\sim 870\text{ см}^{-1}$) резко увеличи-

вается по отношению к моде колебаний Fe—Zr, а далее по мере увеличения номера образца интенсивность стремительно падает, и мода колебаний Fe—Zr становится преобладающей (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Исходя из полученных в ходе работы данных, можно заметить, что связь Zr—O—Si играет важную роль в образовании кластерной системы. Она является связующим звеном между диэлектрической матрицей и металлическим кластером (т.е. можно назвать данную связь — пограничной). Это подтверждает тот факт, что с увеличением номера образца, т.е. с увеличением металлической компоненты интенсивности мод колебаний Si—O и Zr—O—Si изменяются симбатно (рис. 2—5), отражая изменения состава наноконкомпозита. В образце №14 интенсивность этих мод колебаний также одновременно существенно уменьшается, несмотря на увеличение металлической компоненты. При этом в образце №14 связь Zr—O становится сопоставимой со связью Fe—O при преобладающей роли связи Fe—Zr. Т.е. связь Fe—Zr является преобладающей, за исключением состава максимума магнитосопротивления. В образце с максимумом магнитосопротивления в группе металлических связей становится преобладающей связь Fe—O, а связь Co—O исчезает.

Что касается неидентифицированных мод колебаний связей, то детальный анализ информации,

полученной в ходе эксперимента, позволяет сделать заключение о том, что мода колебаний, расположенная около 870 см^{-1} , является важной в данной системе, т.к. она отражает увеличение содержания металлической компоненты и изменение магнитосопротивления. В тоже время, мода колебаний $\sim 740\text{ см}^{-1}$ также является значимой, т.к. спад ее интенсивности приходится на образец №10, который обладает максимумом магнитосопротивления, а с ростом концентрации вместе с модой колебания Fe–Zr она становится вновь интенсивной.

Таким образом, использование ИК-спектроскопии на отражение позволяет получить ценную дополнительную информацию по идентификации химических связей, возникающих в результате межатомного взаимодействия между металлической и диэлектрической компоненты в аморфных наногранулированных композитах со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$. ИК-спектроскопия позволяет устанавливать зависимость между элементарным составом, межатомным взаимодействием металлической и диэлектрической компоненты и изменениями магниторезистивных свойств гранулированных нанокомпозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слюсарёв В.А. Магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных нанокомпозитов $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}\text{-SiO}_2$ и $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2\text{-SiO}_2$: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 2002. С. 102—123.
2. Fijimori H., Mitani S., Takanashi K. Giant magnetoresistance in insulating granular films and planar tunneling junctions // Materials Science and Engineering. 1999. Vol. 267. P. 184—192.
3. Gerber A., Milner A., Groisman B. [et al]. Magnetoresistance of granular ferromagnets // Physical review B. 1997. Vol. 55. № 10. P. 6446—6452.
4. Lopes T., Tzompantzi F., Hernandez-Ventura J., Gomes R. Effect of Zirconia Precursor on the Properties of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gel Oxides // Journal of Sol-Gel Science and Technology. Netherlands, 2002.
5. Зинюк Р.Ю. Балыков А.Г. Гавриленко И.Б. Шевяков А.М. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Ленинград, 1983.
6. Накомото К.И. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир, 1966.
7. Волькенштейн М.В. Грибов Л.А. Колебания молекул. Наука, 1972.
8. Grzeta B., Ristic M., Nowik I., Music S. Formation of nanocrystalline magnetite. Journal of Alloys and Compounds, 2002.

Щекочихин Александр Валерьевич — соискатель, УФСК по Воронежской области; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Карпов Сергей Иванович — доцент, к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Стогней Олег Владимирович — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Schekochihin Alexasader V. — Competitor, Voronezh UFSK; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina. P. — doctor of physical and mathematical sciences, the professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Karpov Sergey I. — candidate of chemical sciences, the senior lecturer, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Stogney Oleg V. — doctor of physical and mathematical sciences, the professor, Voronezh State Technical University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru