

3. Рахманов А. К., Нечепуренко Ю. В., Михайлов В. П. и др. // Респ. межвуз. конф. молодых ученых-химиков: Тез. докл. Мн., 1979. С. 96.
4. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Данильченко Е. М. и др. // Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. Мн., 1981. С. 248.
5. Кириллов Н. И. Высокора разрешающие фотоматериалы для голографии и процессы их обработки. М., 1979. С. 25.
6. Нечепуренко Ю. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1985. 21 с.
7. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2570.
8. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. Электронно-микроскопическое исследование физического серебряного проявления фотослоев на основе пленок TiO_2 . Мн., 1981. 32 с. Деп. в ВИНТИ 20.05.81. № 2524-81.
9. Кузьмичев А. А., Нечепуренко Ю. В., Соколов В. Г. // Автометрия. 1990. № 3. С. 87.

УДК 541.182:546.723-31'732:539.232

М. В. БАЙКОВ, С. Н. МАЛЬЧЕНКО, П. А. БОГДАНОВ

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ФЕРРИТА КОБАЛЬТА ИЗ ВОДНОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

Перспективным методом формирования тонких пленок оксидов металлов является метод их получения из золь (коллоидных растворов) оксидов. Обычно используются нестабильные золи гидратированных оксидов, образующиеся при гидролизе алколюлятов металлов и самопроизвольно переходящие в гель (золь-гель процесс) [1, 2]. Для этих целей предлагают использовать также золи гидроксидов, стабилизированные кислотами [3, 4].

Особенностью развиваемого нами подхода [5—7] является то, что образующая пленку фаза оксида предварительно формируется в виде мельчайших коллоидных частиц, которые стабилизируются с помощью ПАВ. Отсутствие агрегирования частиц позволяет формировать из таких коллоидных растворов сплошные однородные пленки с плотной упаковкой частиц оксида. При нанесении раствора в виде тонкого слоя на подложку и последующей термообработке происходит удаление дисперсионной среды и стабилизатора с образованием сплошной оксидной пленки. Некоторые закономерности этого процесса исследованы нами при формировании тонких пленок оксида железа (III) с использованием коллоидного раствора, в котором мелкие (около 10 нм) кристаллические частицы магнетита стабилизированы олеиновой кислотой в среде углекислого водорода [5, 6].

В данной работе представлены результаты исследования процесса формирования тонкой пленки феррита кобальта из водного коллоидного раствора, в котором мелкие частицы феррита стабилизированы анионо-активным ПАВ — олеатом аммония, разлагающимся при нагревании с образованием только летучих продуктов. Процессы удаления дисперсионной среды и стабилизатора и формирования кристаллической пленки CoFe_2O_4 изучались методами термогравиметрии, электронной микроскопии с микродифракцией и рентгенографии.

Методика эксперимента

Высокодисперсный феррит кобальта CoFe_2O_4 получали методом осаждения из растворов [8] при взаимодействии горячих (температура $85 \pm 2^\circ\text{C}$) растворов NaOH и стехиометрической смеси солей Co (II) и Fe (III) мольного состава 1 : 2. Для полноты превращения соосажденных гидроксидов в феррит процесс проводили в щелочной среде (pH 9—10) с последующим старением осадка в маточном растворе в течение 1 ч при той же температуре.

Для получения коллоидного раствора осадок, отмытый декантацией в магнитном поле до начала пептизации, при температуре 60°C пептизировали в водном растворе олеата аммония. Массовое отношение

CoFe_2O_4 — ПАВ составляло 1 : 0,75 по аналогии с коллоидным раствором магнетита, стабилизированным олеатом натрия [9]. Полученный коллоидный раствор феррита кобальта центрифугировали для отделения крупнодисперсной фракции и агрегатов частиц. Концентрация твердой фазы в коллоидных растворах, использованных для формирования пленок, была равна от 8 до 10 мас. %.

Тонкие пленки феррита формировали путем полива растворов на вращающиеся (300 об/мин) очищенные кварцевые или стеклянные подложки и последующего прогрева образующихся слоев на воздухе при температуре от 150 до 800 °С в течение 2—8 ч. Толщину пленок измеряли с помощью лазерного эллипсометра ЛЭМ-3. Оптические спектры пленок в области длин волн 300—750 нм снимали на спектрофотометре Spekd-UV-VIS.

Структуру пленок изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией на микроскопе ЭМВ-100ЛМ. Для проведения исследований пленки отделяли от подложек путем травления в плавиковой кислоте, концентрацию которой подбирали таким образом, чтобы отделение пленки происходило без ее растворения.

Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного излучения MoK_α .

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое исследование коллоидных частиц, выделенных из раствора, показало, что они имеют форму близкую к сферической, не агрегированы и их размеры составляют около 10 нм. Методами микродифракции и рентгенографии обнаружено присутствие одной кристаллической фазы — феррита кобальта. По уширению линий 220 и 440 на рентгенограмме методом аппроксимации [10] был вычислен средний размер кристаллов, который составил 10—11 нм. Таким образом, коллоидные частицы представляют собой микрокристаллики феррита CoFe_2O_4 .

Полив приготовленного коллоидного раствора на вращающуюся подложку привел к образованию тонкого (менее 1 мкм) гелеобразного слоя, прозрачного и равномерного. Его электронно-микроскопический снимок, выполненный после высушивания слоя при 50 °С, демонстрирует наличие равномерного сплошного слоя частиц (рис. 1, а). Их размеры лежат в пределах от 2 до 20 нм (рис. 2, а), а средний размер равен примерно 10 нм.

Таким образом, защитный слой ПАВ препятствует соединению частиц в агрегаты при высыхании коллоидного раствора и способствует формированию однородной пленки с плотной упаковкой частиц кристаллического феррита кобальта.

Для удаления дисперсионной среды и стабилизатора пленки подвергались термообработке. Термогравиграмма, снятая для тонкого слоя коллоида, показала, что вода удаляется в области температур до 150 °С. Выше 200 °С происходит процесс термоллиза олеата аммония, сопровождающийся появлением ряда экзотермических эффектов и соответствующих им потерь массы. Полное удаление продуктов разложения ПАВ происходит около 400 °С. При температуре 450 °С отмечен малоинтенсив-

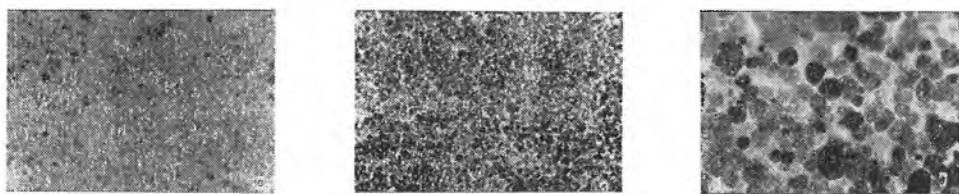


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки пленок феррита кобальта, полученных на стеклянных (а, б) и кварцевых (в) подложках и прогретых при температуре:
а — 50 °С; б — 500 °С; в — 800 °С; $\times 10^5 \text{000}$

ный экзотермический эффект, не связанный с изменением массы образца и соответствующий, вероятно, рекристаллизации феррита. Соответственно выше этой температуры следует ожидать формирования кристаллической пленки, не загрязненной продуктами пиролиза олеата аммония.

Действительно, термообработка при 400—500 °С привела к формированию прозрачных, сплошных, равномерных пленок феррита, механически прочных и обладающих хорошей адгезией к подложке. Их толщина при однократном поливе составляла около 50—60 нм. Пленки имеют показатель преломления 1,95, темно-коричневый цвет, хорошо пропускают свет с длиной волны 600—700 нм и задерживают — при длине волны 300—400 нм, что характерно для тонких пленок на основе оксида железа [2].

Электронно-микроскопическое исследование пленок, прогретых в интервале температур от 50 до 500 °С (см. рис. 1 а, б), показало, что во всем исследованном интервале они имеют сплошную поликристаллическую структуру. Наблюдавшиеся для этих пленок электронограммы в виде сплошных колец соответствуют неориентированным поликристаллам фазы CoFe_2O_4 , присутствие других фаз не обнаружено. Таким образом, происходящие при температурах 150—200 °С процессы удаления дисперсионной среды и защитного слоя ПАВ не отразились на кристаллической структуре и фазовом составе пленок. Более того, протекание этих процессов не привело к росту составляющих пленку частиц, и лишь после прогрева при 500—600 °С отмечено незначительное увеличение их размеров, выразившееся в смещении максимума распределения на гистограммах (см. рис. 2 а—в). Значительное, в несколько раз увеличение размеров частиц феррита было отмечено лишь после прогрева пленки при 800 °С (см. рис. 1, в, 2, г), когда она состоит только из поликристаллов с размерами 20—100 нм с выраженной огранкой.

Таким образом, мы наблюдали формирование сплошной равномерной пленки феррита с использованием коллоидных частиц, защищенных адсорбционным слоем молекул ПАВ. Плотная упаковка частиц в пленке может быть объяснена, вероятно, отсутствием агрегирования в коллоиде, однородностью формы частиц и наличием достаточно широкого распределения их по размерам. Процесс можно разделить на три стадии: 1) удаление дисперсионной среды; 2) разрушение защитного слоя ПАВ; 3) рост частиц в пленке. Характерной особенностью второй стадии является отсутствие заметного укрупнения частиц вплоть до полного удаления продуктов пиролиза.

Данный метод получения пленок ограничен теми составами ферритов (и вообще сложных оксидов), которые могут формироваться при относительно низких температурах в высокодисперсном состоянии, например, путем осаждения из растворов. Поскольку предлагаемый способ предусматривает предварительное получение частиц образующего пленку оксида определенного состава, он представляется перспективным при формировании тонких пленок с заданными свойствами.

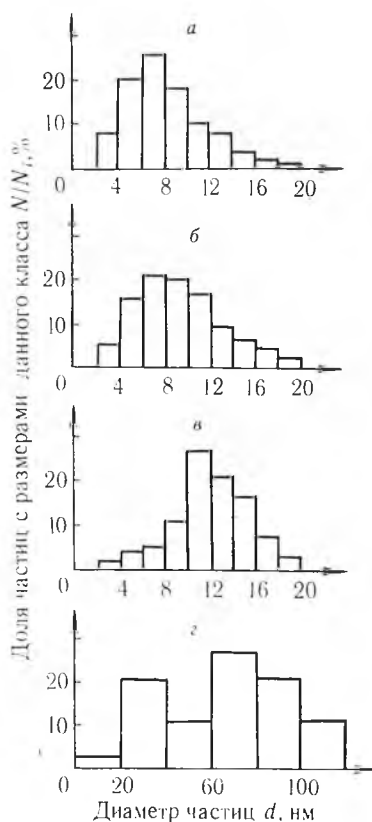


Рис. 2. Распределение по размерам частиц в пленках, прогретых при температуре:
а — 50 °С; б — 500 °С; в — 550 °С; г — 800 °С

Список литературы

1. Livage J., Lemerle J. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1982. V. 12. P. 103.
2. Суйковская Н. В. // Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л., 1971.
3. Kurokawa Y., Shirakawa T., Saito S., Yui N. // *Journ. Mater. Sci. Lett.* 1986. V. 5. № 10. P. 1070.
4. Сычев М. М. // Неорганические клеп. Л., 1986.
5. Мальченко С. Н., Горошко Н. Н., Баран С. В., Ермоленко В. И., Витенчик Т. М. // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* 1989. № 1. С. 115.
6. Мальченко С. Н., Горошко Н. Н., Байков М. В., Чудаков В. А., Холмецкий А. О., Мисевич О. В. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр.* 1989. № 1. С. 21.
7. Мальченко С. Н., Орлик Д. Р., Байков М. В., Баран С. В. Формирование пленочных структур SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{—Pd}$ из водных коллоидных растворов / *Ред.-кол. журн. «Весті АН БССР. Сер. хім. навук».* Мн., 1987. Деп. в ВИНТИ 06.11.87. № 7780-B87.
8. Hasegawa K., Saito T. // *Journ. Appl. Phys.* 1967. V. 38. № 12. P. 4707.
9. Фертман В. Е. // *Магнитные жидкости: Справочное пособие.* Мн., 1988.
10. Иверопова В. И., Ревкевич Г. П. // *Теория рассеяния рентгеновских лучей.* М., 1972.

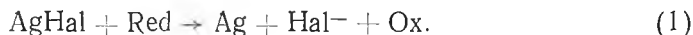
УДК 77.023.71:621.386.84:778.33

Г. М. КОРЗУН, В. В. БЕЛЕНКОВ,
В. С. ГУРИН, С. К. РАХМАНОВ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА ТИОЦИАНАТ-АНИОНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА, ФОРМИРУЮЩЕГО ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Фотографические изображения с низкой оптической плотностью, полученные, например, вследствие недостаточно тщательной сбалансированности условий экспонирования и последующей обработки фотоматериала, можно усилить за счет регулируемого изменения кроющей способности серебра (КС) проявленного изображения [1—6]. На практике это достигается за счет последовательной окислительно-восстановительной обработки серебра изображения в растворе окислителя (обычно $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и растворимого галогенида), приводящей к образованию малорастворимого AgHal , а затем в растворе восстановителя (NaBH_4 , соединений Sn (II), в том числе в присутствии восстановителей AgHal), приводящей в конечном итоге к образованию частиц серебра разной дисперсности [4—6].

В отсутствие растворителей Ag Hal образование частиц Ag может протекать по механизму твердофазного восстановления, описываемого уравнением (1):



По данным [4, 5], в том случае размеры образующихся частиц серебра практически такие же, как у исходных, и эффективность процесса усиления невелика.

В присутствии растворителей Ag Hal восстановление этого металла может протекать не только из твердой фазы, но также из его растворимых комплексов, диффундирующих в эмульсионный слой (2):



Это приводит к образованию значительно более мелких, по сравнению с первоначальными, частиц серебра с высокой КС и, следовательно, повышению эффективности процесса усиления D . В качестве лигандов ионов Ag^+ , входящих в состав усиливающего раствора, могут использоваться тиоцианат-анионы в виде солей щелочных металлов [3, 5]. Предполагалось, что катионы последних, выступая в качестве противоионов по отношению к тиоцианат-анионам и оказывая влияние на скорость