

УДК 541.182

В.В. ПАНЬКОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ И ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Achievements of BSU physical chemistry department in the area of multicomponent functional oxide material synthesis using modern solid state chemistry methods are investigated. Development of atomistic approaches in research of electric, magnetic material properties will move interests of modern materials science into the area of physical chemistry. The article is dedicated to researches made at the physical chemistry department since 2000.

Одна из самых актуальных проблем современной химии твердого тела заключается в создании новых материалов с уникальными свойствами. Расширение спектра таких материалов в настоящее время происходит путем усложнения их состава. При этом современные технологии синтеза уже способны осуществить конструирование новых веществ на атомарном уровне, а это открывает практически безграничные возможности для варьирования набора составляющих элементов, особенно если иметь в виду нанобъекты и гетероструктуры.

Вместе с тем создание новых многокомпонентных веществ потребовало углубленного понимания физико-химических основ материаловедения как необходимого инструмента для обеспечения управляемых свойств таких систем. Важным моментом здесь явилось понимание того факта, что особенно микроструктуры определяют наряду с химическим составом уникальность и многофункциональность практически важных свойств таких материалов. Развитие атомистических представлений при изучении электрических и магнитных свойств соединений, в том числе и оксидов, смещает сегодняшние приоритеты в области материаловедения в сторону физической химии.

Цель таких исследований состоит в описании свойств материалов на основе атомистических физико-химических моделей, которые могли бы быть сформулированы с помощью уравнений состояния.

Начало исследованиям оксидных материалов, а именно изучению механизма и кинетики процессов их образования, было положено на кафедре физической химии академиком Н.Н. Павлюченко.

Существенным вкладом в это направление явилось и изучение под руководством профессора А.А. Вечера физико-химических процессов синтеза анионпроводящих высокотемпературных твердых электролитов и электропроводящих керамик. Он также обратил внимание на возможность использования энергии рекомбинации атомарного кислорода для пилотируемой космонавтики. Как бы-ло показано в [1, 2], за счет этой энергии можно получить в гальваническом элементе типа топливно-го существенную электрическую мощность. На специально созданных источниках атомарного кислорода на кафедре была экспериментально доказана возможность утилизации энергии рекомбинации

атомарного кислорода в топливном элементе, твердый электролит которого представляет собой в том числе и многокомпонентный оксид. Цикл исследований сравнения кинетики взаимодействия молекулярного и атомарного кислорода с переходными металлами [3, 4] дал возможность в ряде случаев получить неожиданные результаты. Так, например, было установлено, что окисление меди атомарным кислородом происходит до оксида Cu_2O , а не CuO , как в молекулярном кислороде, последнее было связано с так называемым процессом «рекомбинационного восстановления» – взаимодействием решеточного кислорода с атомарным кислородом:



Оказывается, атомарный газ – это особая среда и физикохимия материалов в этой среде может быть совершенно неожиданной [3, 4]. Современные исследования в этой области, проводимые в лабораториях NASA, подтверждают этот вывод.

В последние годы научными сотрудниками группы А.А. Вечера был проведен ряд исследований возможности использования в качестве катодов топливных элементов многокомпонентных оксидов в системах манганитов кальция, неодима, гадолиния, иттрия [5]. А.А. Вечер обратил внимание на существующую возможность связи атомной и водородной энергетики. Например, хорошо известно, что в настоящее время требует решения ряд задач, связанных с производством, хранением, транспортировкой и использованием водорода. В связи с этим было предложено [6] направлять вырабатываемый методом электролиза в «провальные часы» работы АЭС водород на синтез аммиака с последующим использованием его в топливных элементах для производства электроэнергии.

Получение субмикронных порошкообразных материалов с определенной формой частиц представляет собой достаточно сложную задачу, ибо имеющие практическое применение порошки являются в основном многокомпонентными системами. В связи с этим их синтез зачастую приводит к многофазности конечного продукта из-за незавершенности диффузионных процессов, протекающих в низкотемпературной области. Повышение же температуры синтеза неизменно ведет к увеличению размеров частиц. Еще одним существенным моментом синтеза многокомпонентных порошков является необходимость сохранения на различных этапах процесса высокой степени гомогенности распределения исходных компонентов. С целью ограничения диффузионных процессов как на стадии синтеза, так и на стадии спекания и, как следствие, снижения размеров кристаллитов были разработаны новые варианты метода синтеза наноразмерных порошкообразных материалов с разделенными кристаллитами, основанные на применении инертного компонента. Этот метод был использован нами для получения порошков гексаферритов [7]. На основе обнаруженного явления топохимического превращения $\text{Fe}(\text{OH})_2$, происходящего с минимальной энергией активации в температурной области менее 600°C , предложен эффективный способ синтеза наноразмерных наночастиц гексаферритов, имеющих оптимальные магнитные характеристики для магнитной записи информации [8].

В настоящее время на кафедре для синтеза наноматериалов успешно применяется метод аэрозольного пиролиза [9]. Его использование позволило установить физико-химические закономерности синтеза нанопорошков ферритов. Для этих соединений исследованы процессы магнетизма в такой важной области, как переход в суперпарамагнитное состояние. Было показано, что данный переход объясняется делокализацией спинов электронов на поверхности наночастиц вследствие более слабых обменных взаимодействий [10–13]. Разработаны методики получения нанокompозитов, состоящих из серебра и магнитных соединений железа, основанные на термодеструкции комплексного соединения – феррицианида серебра и пиролизе аэрозолей водных растворов нитратов серебра и железа, что дает возможность получать однородные по составу и морфологии антимикробные нанокompозиты с размерами частиц ($30\div 60$ нм).

В кооперации с НИИФХП БГУ проводятся исследования магнитных нанокompозитов в системе SiO_2 – оксид железа, синтезируемых золь-гель-методом. Оказалось, что пленки, полученные на основе композита SiO_2 - γ - Fe_2O_3 , представляют интерес для использования в качестве резистивных сенсоров влажности, датчиков магнитного поля и т. д. [14, 15]. Было установлено структурно-фазовое состояние оксида железа в нанокompозите SiO_2 - Fe_2O_3 . С помощью высокочувствительной сквид-магнитометрии исследованы особенности поведения композитных материалов, содержащих магнитные фазы оксидов железа в наноразмерном состоянии ($2\div 5$ нм). Показано, что магнитные характеристики композитов зависят не только от размеров частиц и фазового состояния оксида железа, но и от состояния поверхности, а также особенностей их взаимодействия с матрицей диоксида кремния. В нанокompозите SiO_2 - γ - Fe_2O_3 , полученном золь-гель-методом, обнаружена повышенная термическая

стабильность кубической структуры магнитоактивной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, частичный переход которой в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается лишь при температурах выше 1100°C .

Разработаны методики синтеза гетерокомпозигов, содержащих частицы магнитной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поверхностно модифицированные полупроводниковыми (SnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, In_2O_3) и диэлектрическими (SiO_2 , Al_2O_3) пленками. Испытаны реологические характеристики суспензий на основе этих гетерокомпозигов в условиях воздействия электрического и магнитного полей. Показана перспективность некоторых из испытанных материалов для создания электромагнитореологических суспензий [16].

Т.А. Савицкой с сотрудниками установлена зависимость реологических свойств и агрегативной устойчивости золь кремнезема, содержащих соединения Fe, Co и Ni, от концентрации и порядка введения в золь солей этих металлов, что позволило предложить простой способ золь-гель-синтеза матричных нанокомпозигов на основе диоксида кремния и оксидов $3d$ -металлов, относящихся в соответствии с их магнитными свойствами и структурой к магнитно-мягким материалам, которые могут быть использованы в высокочастотных устройствах, а также для создания носителей записи информации [17].

При исследовании новых соединений, имеющих перспективу в области разработки электрохимических устройств для водородной энергетики и катализа, основным объектом являлись многокомпонентные оксиды на основе никелатов, обладающие, в отличие от известных соединений, большой кинетической стабильностью в эксплуатационных условиях [18].

Совместно с французскими исследователями из Института Нееля (г. Гренобль) методом нейтронной дифракции определены локализация вакансий в кристаллической решетке и изменение стехиометрии по кислороду в зависимости от температуры для электрон-ионных проводников системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x > 1,4$). Обнаружено существенное отличие температурных зависимостей их электрохимических характеристик (термическое расширение, электропроводность, параметры кристаллической структуры) от известного и наиболее распространенного в настоящее время катодного материала топливных элементов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Установлено, что данный эффект обусловлен изменением валентного состояния никеля, которое при нагревании переходит от равновесия $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ к равновесию $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ [18, 19].

При синтезе нового соединения $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,65}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{6-z}$ в системе Sr – Bi – Ni – O впервые обнаружен эффект, который, как оказалось, носит общий характер для соединений с электрон-ионной проводимостью, а именно гистерезисный характер температурной зависимости удельного сопротивления. Сделан вывод, что это явление возникает за счет процессов упорядочения и разрушения ассоциатов вакансий кислорода.

Интересно, что если рассматривать высокотемпературные сверхпроводники, которые также обладают перовскитоподобной структурой, то наилучшие характеристики среди них имеют сложные оксиды системы Sr – Bi – Cu – O, которая очень похожа на изучаемую нами систему Sr – Bi – Ni – O. В связи с этим установленные закономерности могут иметь значение для подходов к объяснению не установленного пока механизма высокотемпературной сверхпроводимости. В этой же системе впервые синтезирован многокомпонентный оксид $\text{BiSr}_5\text{Ni}_2\text{O}_{10-\delta}$, кристаллическая структура которого, как показало исследование с помощью полнопрофильного анализа (метод Ритвельда), является комбинацией двух структурных типов – типа NaCl (фрагмент включает ионы Bi, Sr, O) и типа перовскита (фрагмент включает ионы Ni, Sr, O). Ионы Bi, Ni, Sr₁ имеют октаэдрическое окружение из ионов кислорода, а ион Sr₂ окружают девять ионов кислорода [20].

Вторую половину XX в. без преувеличения можно назвать эрой микроэлектроники. В течение этого времени мир был свидетелем технологической революции, ставшей возможной благодаря цифровой логике с основанными на ней информационными технологиями. Однако в любых устройствах, от первого транзистора до современных, поражающих своими вычислительными возможностями микропроцессоров, микроэлектроника в основном использует только одно свойство электрона – его заряд. В то же время электрон, как было сказано, имеет еще одну, правда, сугубо квантовомеханическую характеристику – собственный угловой момент – спин (и связанный с ним магнитный момент). Эта характеристика вплоть до недавнего времени не использовалась. Однако в настоящее время ситуация изменилась, и на авансцену вышла новая технология – спинтроника (spintronics – от spin transport electronics). Наличие дополнительной «степени свободы» – спина у носителей тока и возможность управлять свойствами спинтронных структур с помощью магнитного поля открывают заманчивые перспективы к расширению возможностей существующих устройств микроэлектроники.

Коммерческое использование спинтронных структур, работающих при обычных комнатных температурах, находится пока еще в стадии разработки. Это обусловлено прежде всего низкими темпера-

турами Кюри известных ферромагнитных полупроводников, являющихся спиновыми инжекторами. В этой связи, как и во многих научных центрах, на кафедре физической химии совместно с учеными из Центра по материаловедению НАН Беларуси и ИОНХ РАН проводятся исследования по поиску и синтезу новых высокотемпературных ферромагнитных полупроводников. В частности, была проведена работа по изучению фазовых равновесий для наиболее известного комнатнотемпературного спинового инжектора $Zn_{1-x}Co_xO_{1+\delta}$ [21]. Разработана методика и проведен поиск кислородной матрицы оптимального состава для материалов с полупроводниковым характером проводимости и ферромагнитным упорядочением катионной подрешетки, что обеспечивает работу электронных устройств при комнатных температурах, в системах твердых растворов галлатов и ферритов – шпинелей.

Дальнейший поиск новых соединений для синтеза спинтронных пленочных гетероструктур может быть оптимизирован с помощью предложенного на кафедре метода их получения, основанного на использовании диффузионных пар, что способствует устранению переходных слоев на интерфейсах с подложкой [22].

Фундаментальные исследования перехода объемоподобных материалов в нанокристаллическое упорядочение открывают в настоящее время пути получения новых структур с особыми и практически востребованными свойствами. Однако даже успешное решение задачи синтеза оказалось недостаточным для обеспечения проявления этих особых свойств наноматериалов в условиях длительной эксплуатации в первую очередь из-за релаксационных процессов на гетерофазных границах и в интерфейсных областях. Поэтому проблема воздействия на приграничные области нанофазных переходов и стабилизация состояния около интерфейсных областей путем внешних воздействий неравновесными методами отличаются актуальностью и новизной [23]. Нами совместно с Центром по материаловедению НАН Беларуси методом ионно-лучевого распыления-осаждения исследованы наноразмерные гетероструктуры $CoTiO_{2-x}$, гексаферрит бария, определены условия формирования ультратонких пленок кобальта в гранулированном и массивном виде. Были предложены модели процессов роста и возникновения переходных интерфейсных слоев в гетероструктурах Co/SiO_2 , $Ni_{88}Fe_{12}/Al_2O_3$, объясняющие особенности их морфологии [24–25].

На протяжении ряда лет кафедра физической химии поддерживает инновационные связи с ОПРУП «Феррит» (НАН Беларуси). Выполненная при совместном участии с предприятием научная разработка по исследованию твердых растворов многокомпонентных ферритовых систем позволила перейти от использования дорогостоящих компонентов типа оксида никеля на значительно более дешевое сырье – оксид магния. Это дало возможность ОПРУП «Феррит» успешно конкурировать как по качеству, так и по цене со многими производителями ферритовой продукции. Одной из перспективных разработок, которая ведется на кафедре в настоящее время, является получение многокомпонентных ферритов для помехоподавления и создания безэховых камер. Проведенные в последнее время исследования позволили выявить структурные и химические неоднородности межзеренных границ в таких магнитных материалах. При этом была установлена поверхностная сегрегация катионов Ca, Ba, La на границах зерен и преимущественное расположение Al_2O_3 и SiO_2 на боковых гранях кристаллитов матрицы, направленных вдоль оси легкого намагничивания [26, 27].

Научное сотрудничество с НИИФХП и группой ученых из Университета г. Авейро (Португалия), где работают выпускники кафедры физической химии в области изучения транспортных свойств, электрохимии и термодинамики ионных и смешанных ионн-электронных проводников на основе многокомпонентных оксидов, дало в последние годы ряд новых результатов. Так, показана возможность синтеза методом пленочного литья газоплотных мембран из никелата лантана. На основании зависимости скорости переноса кислорода от толщины мембраны разработана и проверена методом нелинейных наименьших квадратов модель переноса кислорода через мембрану La_2NiO_4 [28]. В результате накопления прямых и косвенных данных о связи кислородной нестехиометрии со свойствами сложных оксидов, включая равновесное давление кислорода, проводимость и термоЭДС, была предложена концепция, позволяющая представлять равновесия точечных дефектов в сложных оксидах путем статистического анализа возможных конфигураций с учетом влияния первой и второй координационных сфер рассматриваемого дефекта. Данная модель дает возможность описывать объекты, в которых поведение активных частиц отклоняется от идеального раствора [29, 30].

Сегодняшний прогресс в производстве элементов для электронных приборов (компьютеры, мобильные телефоны, телевизоры и т. д.) заставил полностью оставить процессы намотки трансформаторов и дросселей. Современная автоматическая сборка основана только на использовании электрических деталей в компактном чип-исполнении. Технология получения таких современных компонентов для электроники существует в Беларуси на ПО «Монолит». Несмотря на огромную конкуренцию

мировых производителей, необходимость создания данной технологии была обусловлена важностью сохранения собственного производства элементной базы для приборов, в том числе и военной техники. Основным компонентом изделий в чип-исполнении является феррит. На кафедре на протяжении нескольких лет проводилась научно-исследовательская работа по разработке собственных марок ферритов, позволяющих уйти от использования зарубежных аналогов. Основным требованием к такому материалу является низкая (менее 900 °С) температура его спекания [31]. Были определены взаимозависимые методы низкотемпературного синтеза и спекания ферритов – шпинелей с начальной магнитной проницаемостью более 350 единиц. Разработан метод низкотемпературного синтеза активированных нанодисперсных порошков магний-медь-цинковых ферритов, что позволяет использовать их как более дешевый материал для ферритовой составляющей в чип-элементах. Определены кинетика и механизм уплотнения ферритовых порошков после их механохимической активации, установлено, что причинами интенсификации процесса спекания в этом случае являются: изменение степени аморфизации частиц и вида дефектов в их приграничных слоях вследствие механохимических превращений, происходящих при диспергировании [32].

1. Zheludkevich M.L., Gusakov A.G., Voropaev A.G. et al. // Protection of Materials and Structures from Space Environment, Space Technology Proceedings. 2004. Vol. 5. Pt. 4. P. 351.
2. Gusakov A.G., Voropaev A.G., Zheludkevich M.L. et al. // J. Phys. Chem. and Chem. Phys. 1999. Vol. 1. P. 5311.
3. Zheludkevich M.L., Gusakov A.G., Voropaev A.G., Vecher A.A. // Oxidation of Metals. 2004. Vol. 62. № 3-4. P. 223.
4. Zheludkevich M.L., Gusakov A.G., Voropaev A.G. et al. // Oxidation of Metals. 2004. Vol. 61. P. 39.
5. Тихонова Л.А., Полуян А.Ф., Глушко А.Н. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 3. С. 296.
6. Авдеева М.Ж., Вечер А.А., Паньков В.В. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 3. С. 46.
7. Паньков В.В. // Сб. статей к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя академика Н.Н. Сироты. Мн., 2003. С. 163.
8. Паньков В.В. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1118.
9. Паньков В.В. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 2. С. 2.
10. Ивановская М.И., Толстик А.И., Котиков Д.А., Паньков В.В. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2283.
11. Паньков В.В. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1118.
12. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V., Fedotova Y. // E-MRS FALL MEETING / Ed. by Prof. V. Skorokhod. September 14–18, 2009. Warsaw, 2009. P. 63.
13. Ивановская М.И., Толстик А.И., Паньков В.В. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1398.
14. Ивановская М.И., Котиков Д.А., Любина Ю., Паньков В.В. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. № 10. С. 1598.
15. Паньков В.В., Ивановская М.И., Котиков Д.А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. / Под ред. О.А. Ивашкевича. Мн., 2008. Вып. 3. С. 24.
16. Ивановская М.И., Паньков В.В., Котиков Д.А., Зырянов В.В. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 8. С. 981.
17. Savitskaya T.A., Sidsky V.V., Gaishun V.E. et al. // J. of Automation, Mobile Robotics & Intelligent Systems. 2009. Vol. 3. № 4. P. 91.
18. Makhnach L.V., Pankov V.V., Strobel P. // Material Chemistry and Physics. 2008. Vol. 111. P. 125.
19. Савченко В.Ф., Паньков В.В., Махнач Л.В., Емельянова И.И. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 869.
20. Новицкая М.В., Махнач Л.В., Паньков В.В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2010. Вып. 6. С. 108.
21. Нипан Г.Д., Кецко В.А., Кольцова Т.Н. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 51. № 12. С. 1.
22. Паньков В.В., Стогний А.И., Кошевар В.Д., Кецко В.А. // Там же. 2008. № 9. С. 1.
23. Dzibrou D., Grishin A.M., Kawasaki H. et al. // J. of Physics. 2008. № 100. P. 2035.
24. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Янушкевич К.И. и др. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2006. Вып. 3. С. 156.
25. Garad H., Fettar F., Ortega L. et al. // 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, 25–29 August, Sapienza Universita' di Roma. Rome, 2008. P. 36.
26. Полупроводниковый ферритмагнитный материал: пат. № 2007105127 Россия / Г.Д. Нипан, В.А. Кецко, В.В. Паньков, Т.Н. Кольцова, А.И. Стогний, К.И. Янушкевич; заявл. 12.02.2007.
27. Паньков В.В., Котиков Д.А., Чернякова К.В. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 8. Т. 74. С. 32.
28. Shaula A.L., Naumovich E.N., Viskup A.P. et al. // Solid State Ionics. 2009. Vol. 180. P. 812.
29. Marozau I.P., Kharton V.V., Viskup A.P. et al. // J. of the European Ceramic Society. 2006. Vol. 26. P. 1371.
30. Kharton V.V., Waerenborgh J.C., Viskup A.P. et al. // J. of Solid State Chemistry. 2006. Vol. 179. P. 1273.
31. Паньков В.В., Ольшевская О.П., Оноприенко О.В. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 1. С. 160.
32. Паньков В.В., Новиков В.П., Куницкий Л.И. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 928.

Поступила в редакцию 26.05.11.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии. Область научных интересов – твердофазный синтез керамических магнитных, конструкционных, проводящих материалов; занимается решением фундаментальных проблем оценки реакционной способности и механизмов протекания процессов в многокомпонентных оксидных системах; создал научное направление, связанное с разработкой модифицированных методов керамического синтеза новых материалов электронной техники. Автор 380 научных работ, в том числе 2 монографий, 11 изобретений и патентов.