

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО И НЕГИДРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ TiO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4

Михайлова М.А., Морозова С.М., Морозов М.И.

Научный руководитель – к.х.н. Виноградов А.В.

(Университет ИТМО, Международный научный центр SCAMT)

Аннотация Разработка эффективных синтетических методик имеет первостепенное значение для создания перспективных наноструктурированных материалов. Исследование влияния условий синтеза на физико-химические свойства полупроводниковых оксидов, размер которых варьируется в диапазоне от 15 до 150 нм, позволяет установить взаимосвязь между структурой, морфологией и такими электрофизическими свойствами как электропроводность пленок полупроводника. Полученные в данной работе результаты определяют корреляцию между размером, кристалличностью и пористостью оксидов, синтезированных гидролитическим и негидролитическим золь-гель методами, и их электрической проводимостью, что является важным параметром при формировании полупроводниковых слоев в мемристивных устройствах.

Введение Резистивное переключение в мемристивных устройствах обусловлено миграцией кислородных вакансий в объеме полупроводникового материала. Увеличения значений электропроводности можно достичь посредством улучшения кристалличности и уменьшения объема пор оксидного слоя. Золь-гель химия, основанная на реакциях гидролиза и поликонденсации алкоксидов металлов, является мощным и хорошо зарекомендовавшим себя методом, используемым для получения оксидов металлов в различных формах: ксерогели, аэрогели, наночастицы и тонкие пленки, которые широко применяются в гетерогенном катализе, оптических материалах и защитных покрытиях. Основное преимущество этого метода заключается в том, что он обеспечивает получение однородных и пористых оксидов путем низкотемпературной обработки. Однако этот метод имеет ряд существенных ограничений при использовании воды в качестве растворителя, таких как разница в скорости гидролиза прекурсоров, приводящая к низкой гомогенности получаемого продукта, а также возникновение капиллярного эффекта, вызывающего разрушение пористой структуры на стадии сушки. Одним из возможных и фундаментальных улучшений является переход на неводные условия и использование доноров кислорода, отличных от воды. К настоящему моменту в литературе уже предложены некоторые возможные процедуры такого перехода. Вместе с тем, не менее актуальным является подробное и разностороннее описание влияния условий протекания реакций на свойства и морфологию получаемого наноматериала, в том числе температуры, времени синтеза, природы используемого растворителя и поверхностно-активных веществ.

Основная часть Выбор оксидов TiO_2 , ZrO_2 и Fe_3O_4 в качестве объектов исследования обусловлен целесообразностью их применения при изготовлении материалов для полупроводниковых слоев в мемристивных устройствах. Для оптимизации способа синтеза микропористого материала с высокой гомогенностью и кристалличностью в данной работе предложено сравнить влияние следующих условий гидролитического и негидролитического синтеза: температуры и времени реакции, природы растворителя (вода, изопропиловый спирт) и донора кислорода (вода, бензиловый спирт, уксусная кислота), а также специальных условий проведения реакций, таких как гидротермальный синтез и ультразвуковая обработка. Размер полученных нанокристаллитов установлен посредством анализа динамического светорассеяния (DLS), структура и параметры кристаллической решетки исследованы методом дифракционной рентгенографии (XRD). Морфология частиц исследована методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Объем пор, распределение по размерам и

площадь поверхности определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (НТ-адсорбция).

Эмпирические данные, полученные авторами работы, позволяют сделать следующие обобщения об условиях гидролитического и негидролитического синтетических подходов. Условия проведения гидролитического синтеза предполагают длительность стадии созревания золя до 5-7 дней, в то время как негидролитический процесс длится от 18 до 48 часов. Температурный диапазон при использовании воды в качестве растворителя находится в пределах от 25 до 80°C, органические растворители предполагают повышение температуры до 175°C и проведения синтетического процесса в автоклаве. Гидродинамический радиус частиц золя диоксида титана варьируется от 16 нм при водных условиях до 150 нм в спиртовом растворе, радиус наночастиц диоксида циркония – от 138 нм до нескольких микрометров соответственно, частицы магнетита имеют более узкое распределение по размеру: от 35 нм до 131 нм в водном и неводном синтезе соответственно.

Выводы Изучение влияния условий синтетического процесса на параметры нанокристаллитов, с распределением по размеру от 15 до 50 нм для водных растворов и от 50 до 140 нм – для спиртовых, на стадии золь-гель синтеза обеспечивает не только получение материалов с заданными свойствами, но и позволяет заранее прогнозировать возможные структурные изменения под действием различных факторов. Авторами работы предлагается использовать синтезированные оксиды в качестве основного компонента электропроводящих чернил для пьезоэлектрической и гидродинамической струйной печати функциональных слоев в мемристивных устройствах. Данные о морфологии и физических свойствах напечатанных структур, а также о функциональном отклике мемристорной матрицы в различных режимах импульсной токовой нагрузки позволяют оценить перспективы применения синтезированных оксидных наноматериалов в качестве полупроводникового слоя в мемристивных устройствах.

Михайлова МА. (автор)

Подпись

Виноградов А.В. (научный руководитель)

Подпись