

Preiskava železo-oksidnih magnetnih prahov z metodo AES

AES Characterisation of Iron Oxide Magnetic Powders

Zupan K¹., FNT-Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana
A. Zalar, B. Praček, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Železo-oksidne magnetne prahove smo pripravili s termično obdelavo gelov, sintetiziranih po sol-gel postopku (ob dodatku dopantov bora ter cinka). Termična obdelava je potekala v 1 cm debeli plasti v cevni peči, pri temperaturi 370°C na zraku. Z metodo AES (Augerjeva elektronska spektroskopija) smo ugotavljali tip železovega oksida, ki pri termični obdelavi nastaja, porazdelitev dopantov ter nečistoč v končnem produktu.

Ključne besede: maghemit, AES

Iron-oxide magnetic powders were prepared by thermal treatment of gels obtained in sol-gel procedure. The gels in the form of 1 cm thick layers were annealed in a tube furnace at 370°C for 3 hours. The type of an iron oxide and impurities distribution in final product were determined using AES (Auger Electron Spectroscopy).

Key words: magnetic, iron oxide, AES

1. Uvod

Med magnetnimi oksidi sta Fe_3O_4 in še posebej $\gamma-Fe_2O_3$, med nedvomno najbolj raziskovanimi in raziskanimi materiali. Reakcije, po katerih je mogoče pripraviti $\gamma-Fe_2O_3$, različnih oblik, so si v osnovi med seboj precej podobne. Največ podatkov v literaturi najdemo za sintezne postopke za pripravo materialov za magnetne zapise⁽¹⁾.

Med direktno možne načine priprave $\gamma-Fe_2O_3$, sodi tudi sol-gel postopek v organski matrici⁽²⁾. Proces priprave se deli na sintezo gela v sistemu etilenglikol- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in dopant ter na njegovo termično obdelavo, v kateri pod kontroliranimi pogoji odstranimo organsko polimerno matrico. Pri procesu termične obdelave v debeli plasti nezadosten stik kisika z vzorcem ter višje temperature razkroja vodijo do redukcije železa(III)⁽³⁾. S klasičnimi načini kemijske analize vsebnosti železa(II) nismo mogli določiti, saj so vzorci topni le v oksidativnem mediju (mešanica HNO_3 ter H_2O_2). Kot alternativno metodo smo uporabili metodo AES. Ugotavljali smo vrsto železovega oksida, prisotnost dopanta in nečistoč (C in N) ter njihovo porazdelitev v odvisnosti od globine.

2. Eksperimentalno delo

Gele smo pripravili v sistemu železov III nitrat nanohidrat-etilenglikol v značilni atmosferi argona pri temperaturi 80°C. V osnovno zmes smo dodali tudi dopanta, v enem primeru bor ter v drugem cink. Termična obdelava gelov je potekala na zraku (debelina plasti 1 cm):

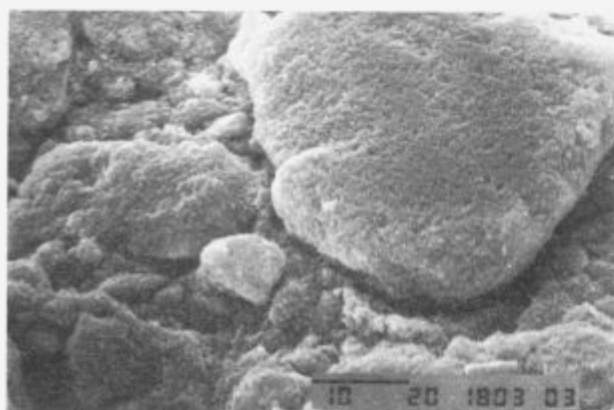
B1(20at%B) → ure 370°C
B2(20at%B) → 1 ura 200°C → 5 ur 400°C
N1(nedopiran) → 3 ure 370°C
Zn1(5at.%Zn) → 3 ure 370°C

Augerjevo profilno analizo vzorcev smo opravili v spektrometru Augerjevih elektronov firme Physical Electronics Industries, SAM MODEL 545A. Parametri analize so bili naslednji: Energija statičnega curka primarnih elektronov je bila 3keV, tok elektronov 0.5 μA , premer curka 40 μm . Vzorec smo jedkali na površini 5mm x 5mm z dvema curkoma ionov argona, energija curka je bila 1keV, vpadni kot 47 kotnih stopinj. Hitrost jedkanja Ni/Cr standarda je bila okoli 3 nm/min.

3. Diskusija

Pri termični obdelavi gelov v debeli plasti (1 cm) nastanejo skupki nepravilnih oblik in različnih velikosti, kot jih pri 2000x povečavi prikazuje elektronsko mikroskopska slika (sl. 1). Oksidacija organske matrice in nastanek $\gamma-Fe_2O_3$, sta pri nižjih temperaturah ovirana zaradi izhajanja hlapnejših komponent, predvsem vode in zaradi geometrije vzorca. Računano iz razmerij atomskih procentov železa in kisika dobljenih na podlagi rezultatov AES analize površine vzorcev predvidevamo, da površino z 20at.% bora dopiranega vzorca B1 (Sl. 2b) sestavlja $\gamma-Fe_2O_3$, pri nedopiranem (N1) in dopiranem s 5at.% cinka (Zn1) pa je bolj verjetna oblika Fe_3O_4 . Z globino delež kisika pri vseh obravnavanih vzorcih rahlo pada medtem ko vsebnost železa narašča. Na površini je bolj verjetna oblika železovega oksida Fe_3O_4 in Fe_2O_3 . S prodiranjem v globino se razmerje med kisikom in železom približuje razmerju 1:1 kar ustreza obliki FeO.

¹ mag. Klementina ZUPAN, dipl. inž. kem. tehn.
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Aškerčeva 5, 61000 Ljubljana



Slika 1: Elektronsko mikroskopska slika površine vzorca (N1) po 3 urnem gretju pri 370°C na zraku; povečava 2000x

Figure 1: S.E.M. micrograph of the (N1) sample surface after thermal treatment at 370°C in the air

Na površini zrn se kot nečistoča pojavlja še ogljik. Profilni diagrami kažejo (Sl. 2 B2), da je ogljik v vseh primerih razen pri vzorcu B2 prisoten le kot površinsko onesnaženje. Na površini vzorca B2 smo določili 30at.% ogljika, do globine 30 nm se njegova koncentracija zniža na 1.3at.%. Odstopanje v vsebnosti in porazdelitvi ogljika pri vzorcu B2 nastane verjetno zaradi dvostopenjske termične obdelave pri 200 in nato pri 400°C. Ta način zagotavlja postopen razkroj polimerne matrice, v končnem produktu pa ostane več organskih nečistoč, ker se te pri nižji temperaturi stabilizirajo in bi bila za njihovo odstranitev potrebna temperatura, višja od temperature prehoda iz γ v α obliko Fe_2O_3 (450°C).

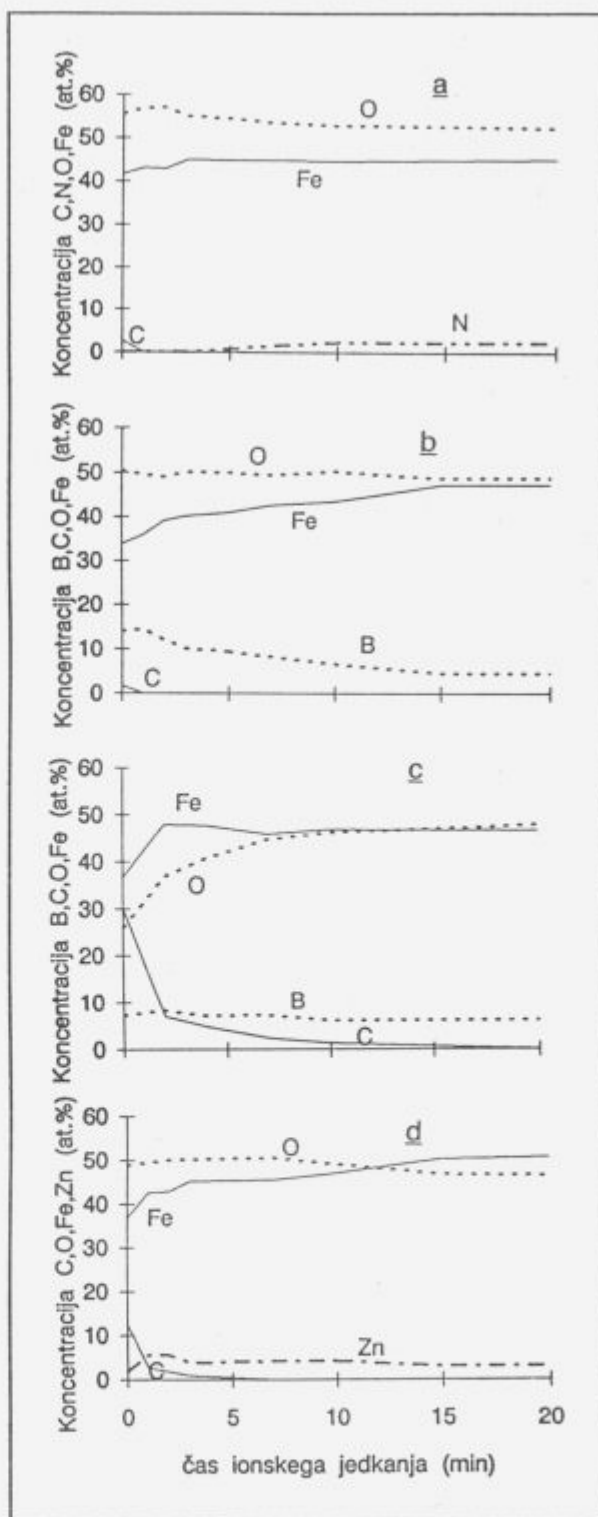
Pri nedopiranem vzorcu smo kot nečistočo zasledili dušik, ki se pojavi približno v globini 7 nm, medtem ko ga pri dopiranih vzorcih nismo zaznali. Njegova koncentracija se z globino povečuje od 1.0 do 2.3 at.%, ko se ustali na tej vrednosti. Prisotnost dušika v produktu kaže na nepopolno izgorevanje matrice, ki poleg organskih snovi vsebuje tudi ostanke nitratov.

Vsebnost bora je na površini vzorca B1 okoli 14at.%. V globini pa pada in doseže vrednost okoli 4.5at.% pri kateri se ustali. Pri vzorcu B2 je vsebnost bora na površini 7.3at.% v globini pa okoli 6.1at.%. Daljši časi termične obdelave (vzorec B2) povzročajo odhlapevanje hlapnejših borovih spojin in s tem nižjo vsebnost bora v končnem produktu, kar je potrdila tudi kemijska analiza.

Pri vzorcu Zn1 je vsebnost dopanta cinka na površini le okrog 1 at.% in ne pričakovanih 5at.%, kot smo določili s kemijsko analizo. V globini vsebnost cinka naraste in potem nekoliko niha od 5.5 do 3.1at.%. Nihajoča vsebnost cinka potrjujejo domnevo, da je ta za razliko od bora neenakomerno porazdeljen po produktu. Razlika v porazdelitvi bora ter cinka je verjetno povezana z razliko v načinu vgrajevanja dopantov v strukturo vzorca^(4,5).

4. Sklep

Ugotovili smo, da pri termični obdelavi gelov nastajajo nestehiometrijski železooksidni magnetni produkti, katerih sestava je odvisna od globine. Z globino se razmerje med kisikom in železom približuje vrednosti 1:1, kar ustreza FeO . To pomeni, da je magnetno nasičenje nižje od pričakovane ne le zaradi organskih nečistoč in vlage ampak tudi



Slika 2: AES profilne analize vzorcev a) N1, b) B1, c) B2, d) Zn1
Figure 2: AES depth profile of samples a) N1, b) B1, c) B2, d) Zn1

zaradi prisotnosti nemagnetnega FeO . Za doseganje večje homogenosti produktov je potrebno termično obdelavo izvajati v tanjših plasteh. Na vzorcu B2 smo ugotovili največjo koncentracijo ogljika, pri ostalih pa le kot površinsko

sko nečistočo. Dušik se pojavlja le v notranjosti nedopiranega vzorca. Koncentracija ter porazdelitev dopantov je odvisna od vrste in načina vgrajevanja dopanta v strukturo končnega produkta. AES profilna analiza hrapavih površin sol-gel vzorcev lahko vpliva na natančnost analiznih rezultatov, zato te ocenjujemo kot poprečno sestavo vzorcev v odvisnosti od globine ionskega jedkanja preiskovanih tankih površinskih plasti.

5. Literatura

- ¹ D. J. Craik, *Magnetic Oxides*, Part II, John Willey & Sons, New York, 1975, 676-724
- ² K. Yamaguchi, T. Fuji, *IEEE Trans. Magn.*, 25, 1989, 3321-23
- ³ M. Vallet, X. Obrados, M. Pernet, et.al, *IEEE Trans. Magn.*, 24, 1988, 2, 1829-31
- ⁴ A. Russet, C. Bonino, M. Gougeon, P. Mollard, *IEEE Trans. Magn.*, Mag 23, 1987, 77-79
- ⁵ Ph. Tailhades, et.al., *J. Mag. Magn. Mater.*, 89, 1990, 33-37