

С.І. Ющук¹, С.О. Юр'єв¹, В.В. Мокляк²

Синтез і ЯГР дослідження нанопорошків феритів γ – Fe_2O_3 і Fe_3O_4

¹Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра фізики,
вул. С.Бандери, 12, м. Львів, Україна, syurjev@mail.ru

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту Металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

Суміш водних розчинів хлоридів заліза FeCl_2 і FeCl_3 осаджували на повітрі з допомогою концентрованого NH_4OH до $\text{pH} = 8 \dots 10$. Отримано дрібнодисперсний продукт з розміром частинок $5,0 \dots 25,0$ нм. Рентгеноструктурні та ЯГР-дослідження показали, що це ферит γ – Fe_2O_3 , який має структуру шпінелі. Відпал порошку у вакуумі $p = 10^{-5}$ мм рт. ст. при $T = 773$ К (22 год.) приводить до утворення дрібнодисперсного магнетиту Fe_3O_4 з розміром частинок $15,0 \dots 46,0$ нм.

Ключові слова: ферит, нанокристал, гідрооксид, ядерний гамма-резонанс.

Стаття поступила до редакції 15.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Останнім часом опубліковані результати робіт по дослідженню нанокристалічних феритів, отриманих методом спільного осадження водних розчинів гідрооксидів металів [1-3]. Високий ступінь однорідності феритів і більш низька температура феритизації – такі основні переваги методу спільного осадження гідрооксидів над керамічною технологією.

В [3] повідомляється про отримання нанокристалічного фериту заліза (магнетиту), який складається з диспергованих частинок розміром ~ 20 нм зі структурою кубічної шпінелі. Однак не дається іншої інформації про параметри кристалічної решітки, що було б підтвердженням отримання саме магнетиту Fe_3O_4 .

В нашій роботі проведено постійне вивчення процесу утворення фериту заліза при спільному осадженні гідрооксидів дво- і тривалентного заліза. Як метод контролю використовували ефект Мьосбауера. Паралельно проводили рентгеноструктурні, електронномікроскопічні дослідження та хімічний аналіз.

І. Приготування зразків

Сировинними матеріалами при синтезі слугували водні розчини солей FeCl_2 і FeCl_3 , взяті в молярному співвідношенні 1:2. Саме в такій пропорції іони Fe^{2+}

і Fe^{3+} входять в Fe_3O_4 . Сіль FeCl_3 отримували кип'ятінням оксиду α – Fe_2O_3 , збагаченого ізотопом Fe^{57} на 80 %, в 10 % розчині HCl . Після повного розчинення α – Fe_2O_3 присутню в розчині кислоту нейтралізували до $\text{pH} = 5$ додаванням лугу NH_4OH (зразок № 3). В інших випадках нейтралізацію кислоти не проводили (зразки №1, 2). При синтезі зразків №1, 2 через розчини солей дво- і тривалентного заліза продували очищений аргон для витіснення вільного кисню. Осадження всіх зразків виконували додаванням до суміші розчинів солей концентрованого NH_4OH до $\text{pH} = 8 \dots 10$. Пухкий осад, що випав, промивали дистильованою водою кімнатної температури до зникнення лужної реакції. Промиті осадки висушували при кімнатній температурі на протязі 120 год. (зразки №2 і 3) або при $T = 353$ К 14 год. (зразок №1).

На рентгенограмах синтезованих сполук прослідковуються тільки лінії, характерні для структури шпінелі. По причині дрібнодисперсності зразків лінії на порошкограмах мали дифузний характер, що знижувало точність визначення параметрів решітки. Сталі кристалічної решітки, визначені для двох зразків №3, становлять $8,34 \pm 0,01$ і $8,35 \pm 0,01$ Å. Відмітимо, що згідно [4], стала решітки γ – Fe_2O_3 дорівнює 8,35 Å, а Fe_3O_4 – 8,39 Å. Отже можна зробити висновок, що отримана шпінель є феритом γ – Fe_2O_3 . Кількість двовалентного заліза в зразку №3, визначена з допомогою хімічного аналізу,

становить лише 1,4 %, тобто є незначною.

Отриманий по описаній технології порошок γ - Fe_2O_3 (зразок №3) пресували в таблетки, які відпалювали на протязі 22 год. при температурі 773 K у запаяній скляній ампулі, відкачаній до тиску 10^{-5} мм.рт.ст. Рентгенівський аналіз, проведений після такої обробки зразка, показав наявність структури шпінелі з сталою решітки $8,383 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Згідно [4] така стала решітки відповідає магнетиту. Лінії на порошкограмі стали більш виразними. Інших фаз у зразку не виявлено.

II. Вивчення ступеня дисперсності зразків методом електронної мікроскопії

Розміри частинок досліджуваних феритів визначали з допомогою електронного мікроскопа. Зразок у вигляді порошку наносили на тонку колодієву підкладку, закріплену на мідній сіточці. Для кращого розрізнення окремих частинок застосовували темнопольний метод отримання зображення. З вибраної під мікроскопом ділянки порошку отримували мікродифракційну картину, яка складалась з системи кілець, що відповідають окремим відбиттям від частинок речовини. Потім для отримання зображення апертурна діафрагма встановлювалась так, що крізь неї проходило 2...3 сильних відбиттів від частинок. Розміри частинок

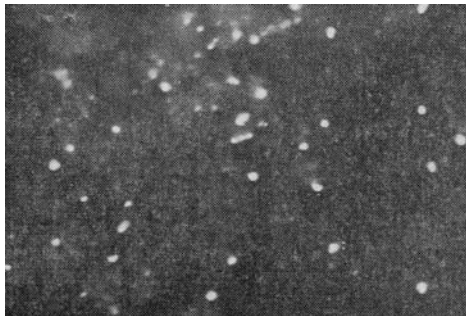


Рис. 1. Мікрофотографія дрібнодисперсного γ - Fe_2O_3 №2. Середній розмір частинок 8,0...12,0 нм.



Рис. 2. Мікрофотографія дрібнодисперсного γ - Fe_2O_3 №3. Середній розмір частинок 11,5...18,0 нм.

визначали з мікрознімків. На рис. 1,2 наведені мікрофотографії зразків γ - Fe_2O_3 №2 і 3. У зразку №3 найчастіше (~ 80 %) зустрічаються частинки з лінійними розмірами 11,5...18,0 нм. Частка частинок з розмірами ~5,0 і ~25,0 нм незначна.

Для зразка №2 найчастіше (> 60 %) зустрічаються розміри частинок 8,0...12,0 нм. Частка частинок з розміром ~ 5,0 нм тут дещо більша, ніж в №3. Розмір найбільших частинок γ - Fe_2O_3 в зразку №2 не перевищує 20 нм. В зразку №1 80% частинок мають розміри 8,0...11,5 нм. Решта 20 % частинок є меншими від 8,0 нм.

III. Мьосбауерівські дослідження

Спектри ядерного гамма-резонансу (ЯГР) вимірювали на спектрометрі зі сталим прискоренням [5]. Джерелом резонансних γ -квантів слугував $\text{Co}^{57\text{m}}$ в Pd.

На спектрах всіх досліджених зразків спостерігається магнітна надтонка структура (НТС), пов'язана з розщепленням ядерних рівнів Fe^{57} . Відомо [6], що мьосбауерівські спектри фериту γ - Fe_2O_3 є накладанням двох сексіплетів, що відповідають іонам Fe^{3+} , які знаходяться в тетраедричній (А) і октаедричній (В) підрешітках. В зв'язку з тим, що ефективні магнітні поля (H_{ef}) на ядрах іонів заліза в (А) і (В)-підрешітках мають близькі значення, компоненти зееманівських спектрів цих підрешіток не розрізняються. Невелика різниця полів викликає лише незначне розширення окремих ліній мьосбауерівського спектра.

Резонансні лінії на отриманих нами спектрах дрібнодисперсних порошоків γ - Fe_2O_3 № 1...3 (рис. 3а, 4а,б,в) розширені значно сильніше, ніж це спостерігається в звичайних полікристалічних зразках [6]. З пониженням температури від 300 K (див. рис. 3а і 4б) до 85 K (див. рис. 3в і 4в) компоненти спектрів звужуються, а віддаль між ними зростає, НТС стає більш виразною. Відносна інтенсивність поглинання в центральній частині спектра зразка №1 (див. рис. 3) зменшується.

Вигляд ЯГР-спектрів дрібнодисперсних феритів γ - Fe_2O_3 пов'язаний з тим, що в частинках, розміри яких співмірні з розмірами домена, сумарний магнітний момент M частинки не зберігає певний напрям у просторі, а його швидка переорієнтація, викликана тепловими збуреннями решітки, приводить до усереднення локальних магнітних полів. Розширення компонент мьосбауерівських спектрів пояснюється різними середніми значеннями цих полів.

Інтенсивне поглинання в центральній частині спектра (див. рис. 3) пов'язане з найменшими частинкам, які мають найвищу частоту переорієнтації M , яка перевищує частоту прецесії ядерного спіна.

Таблиця 1

Магнітні поля (кЕ) на ядрах Fe^{57} в $\gamma-Fe_2O_3$

Умови експерименту	Звичайні полікристалічні ферити			Дрібнодисперсні ферити
	Підрешітка			
	A+B [6]	A [7]	B [7]	A+B (наші дані)
$T = 300 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 0$	505 ± 20	488 ± 5	499 ± 5	430 ± 20
$T = 85 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 0$	515 ± 20	—	—	490 ± 20
$T = 300 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 2,4 \text{ кЕ}$	—	—	—	427 ± 20

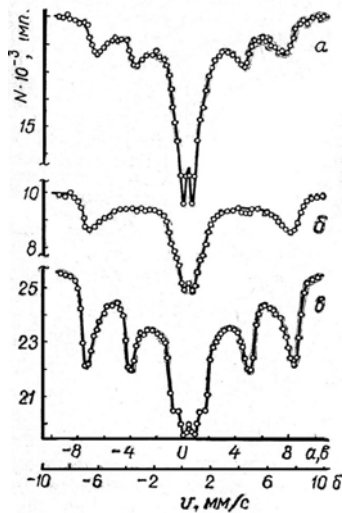


Рис. 3. Гамма-резонансні спектри дрібнодисперсного $\gamma-Fe_2O_3$, №1:

- a – $T = 300 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 0$;
- б – $T = 300 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 2,4 \text{ кЕ}$;
- в – $T = 85 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 0$.

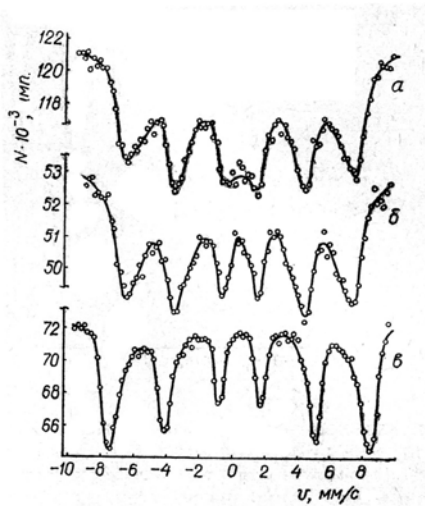


Рис. 4. Гамма-резонансні спектри дрібнодисперсних феритів:

- a – $\gamma-Fe_2O_3$, №2, $T = 300 \text{ K}$;
- б – $\gamma-Fe_2O_3$, №3, $T = 300 \text{ K}$;
- в – $\gamma-Fe_2O_3$, №3, $T = 85 \text{ K}$.

Спектри, виміряні при $T = 85 \text{ K}$ без прикладання

до зразка зовнішнього магнітного поля (див. рис. 3в) і при $T = 300 \text{ K}$ у зовнішньому полі напруженістю 2,4 кЕ, паралельному поширенню гамма-квантів (див. рис. 3б), підтверджують наведене пояснення походження центральної частини спектра. Зменшення інтенсивності поглинання в цій області викликане в першому випадку ($T = 85 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 0$) зменшенням теплового стимулювання переорієнтації магнітного моменту частинки, в другому ($T = 300 \text{ K}, H_{\text{зовн}} = 2,4 \text{ кЕ}$) – підвищенням енергетичного бар'єру, що розділяє стани частинки, між якими відбуваються переходи. Магнітне поле напруженістю 2,4 кЕ виявилось достатнім для подолання сил анізотропії в частинках і повної поляризації зразка, тому ядерні переходи зі збереженням проекції ядерного спіна ($\Delta m_i = 0$) є забороненими. В полі напруженістю $\sim 1,7 \text{ кЕ}$ ще спостерігаються слабкі лінії, що відповідають цим переходам.

В табл. 1 наведені середні для А- і В- підрешіток значення ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} в дрібнодисперсних феритах $\gamma-Fe_2O_3$. Поруч наводяться літературні дані [6, 7] про магнітні поля на ядрах тетраедричних і октаедричних іонів Fe^{3+} в полікристалічних феритах $\gamma-Fe_2O_3$, отриманих по звичайній керамічній технології.

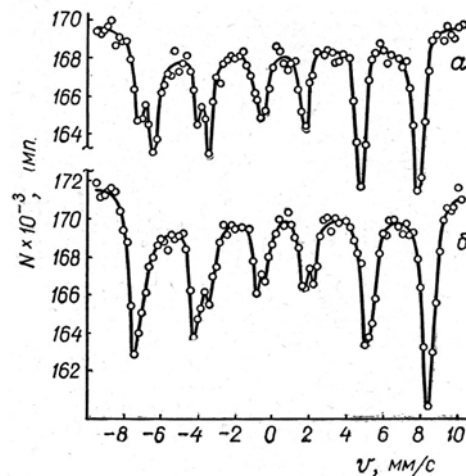


Рис. 5. Гамма-резонансні спектри магнетиту, отриманого після відпау дрібнодисперсного $\gamma-Fe_2O_3$ при $T = 773 \text{ K}$ 22 год., $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$:

- a – $T = 300 \text{ K}$;
- б – $T = 85 \text{ K}$.

Таблиця 2

Магнітні поля (кЕ) на ядрах Fe^{57} в Fe_3O_4

T, K	Література [6]			Література [7]			Наші дані		
	Підрешітка								
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$
300	450 ± 20		500 ± 20	470 ± 20		495 ± 20	444 ± 20		490 ± 20
85	450 ± 20	510 ± 20		470 ± 20	510 ± 20		480 ± 20	502 ± 20	

На рис. 5 наведені ЯГР- спектри фериту, отриманого в результаті відпалу у вакуумі дрібнодисперсного γ – Fe_2O_3 , №3. Великі розміри частинок (15,0...46,0) нм сприяють появі в ЯГР-спектрі чіткої НТС, характерної для магнетиту. Порівняння спектрів при $T = 300$ і 85 K свідчить, що в інтервалі між цими температурами спостерігається відомий перехід Вервея [6, 8]. Отже, рентгенівські і мьосбауерівські дані підтверджують, що цей зразок є магнетитом Fe_3O_4 . Порівняння отриманих значень H_{ef} в нашому зразку з літератур-ними даними подано в табл. 2.

Висновки

1. При спільному осадженні гідрооксидів дво- і тривалентного заліза в повітряній атмосфері отримується дрібнодисперсний ферит γ – Fe_2O_3 з

розмірами частинок від 5,0 до 25,0 нм .

2. Нанокристали магнетиту Fe_3O_4 розміром 15,0...46,0 нм отримуються при вакуумному відпалі (10^{-5} мм рт. ст.) дрібнодисперсного γ – Fe_2O_3 при $T = 773 \text{ K}$ (22 год.).
3. Застосування ядерного гамма-резонансу поряд з рентгенострук-турними дослідженнями дозволяє надійно провести фазовий і структурний аналізи феритових порошків.

Ющук С.І. – доктор технічних наук, професор кафедри фізики;

Юр'єв С.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

- [1] C. Upadhyay, H.C. Verma, C. Rath, K.K. Sahu, V.S. Anand, R.P. Das, N.C. Mishra. Mössbauer study of nanosize $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ // *Journ. Alloys and Comp.*, 326(1-2), сс. 94-97 (2001).
- [2] C. Rath, S. Anand, R.P. Das, K.K. Sahu, S.D. Kulkarni, S.K. Datta, N.C. Mishra. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite // *Journ. of Appl. Phys.*, **91**(4), сс. 2211-2215 (2002).
- [3] K. Taeguyn, H. Seunghan, Y. Hyeon and other. Effect of Cu ions on the formation and magnetic properties of nanocrystalline magnetite prepared in an aqueous solution // *IEEE Trans. Magn.*, **41**(10), сс. 3484-3486 (2005).
- [4] *X-ray diffraction data cards*, Publ. by Joint. Commit. Chem. analys. by X-ray diffract. Methods, Copyright, (1955).
- [5] С.А. Юрьев, С.И. Ющук, И.Д. Набитович, И.М. Сыворотка, В.С. Михайлик. Установка для исследования эффекта Мессбауэра // *Физическая электроника. Изд. Львов. Гос. Ун-та*, (23), сс. 141-143 (1981).
- [6] R. Bauminger, S.G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, E. Segal. Study of the low temperature transition in magnetic and the internal fields acting on iron nuclei in some spinel ferrites using Mössbauer absorption // *Phys. Rev.*, **122**(5), сс. 1447-1450 (1961).
- [7] R.J. Armstrong, A.H. Morrish, G.A. Sawatzky. Mössbauer study of ferric ions in the tetrahedral and octahedral sites of spinel // *Phys. Letters*, **23**(7), сс. 414-416, (1966).
- [8] С.И. Ющук, И.М. Сыворотка, Е.А. Нечай, Л.Е. Беленький, А.Г. Давыденко. Эффективные магнитные поля на ядрах олова в магнетите и литиевом феррите // *Физическая электроника. Изд. Львов. Гос. Ун-та*, (24), сс. 127-131 (1982).

S.I.Yushchuk¹, S.O.Yuryev¹, V.V. Moklyak²

Synthesis and NGR – Investigations of Nanopowders of γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ Ferrites

¹National University "Lviv'ska Polytechnica", 12, Bandery Str., Lviv

²A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The water solutions' mixture of iron chloride FeCl₂ and FeCl₃ was precipitated on an air with the help of concentrated NH₄OH to pH = 8...10. Fine-dispersed product with 5,0...25,0 nm dimension of particles was carried out. The rentgenostructural and NGR -investigations have shown that it is γ -Fe₂O₃ ferrite with spinel structure. The annealing of powder in vacuum p = 10⁻⁵ mm of Hg at T = 773 K (22 hours) leads to the formation of fine-dispersed magnetite Fe₃O₄ with the dimension of particles equal to 15,0...46,0 nm.