

Синтез и изучение свойств наноферритов, полученных методом золь-гель с участием автогорения

В.С. Бушкова*

Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,
ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина

(Получено 17.10.2014; опубликовано online 25.03.2015)

В работе с использованием технологии золь-гель с участием автогорения синтезировано и исследовано ферритовые нанокристаллические материалы системы $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})_{1-y}\text{Fe}_{2+2y/3}\text{O}_4$ со структурой шпинели. Данный метод является экономически выгодной низкотемпературной техникой, которая позволяет точно управлять химическим составом ферритовых порошков. Установлено физико-химические процессы и механизмы горения, которые происходят при синтезе ферритов с помощью данной технологии. Выявлено, что структурные изменения ксерогеля, который сформировался из нитратов металлов и лимонной кислоты, происходят при температуре 483 К благодаря наличию карбоксильной группы и ионов NO_3^- , которые взаимодействуют при автогорении. Установлено, что синтезированные порошки агломерированы. Методом термического анализа показано, что при нагревании порошков происходит устранение мелких пор между частицами агломератов. Выявлено, что в исследуемых образцах возникают особенности в переходах катионов железа в октаэдрические кристаллографические положения, что влияет на степень обратимости шпинели и приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия между *A*- и *B*-подрешетками. Установлено и проанализировано влияние концентрации цинка в ферритовых образцах на ФМР-кривые поглощения.

Ключевые слова: Ферриты, Нанокристаллические порошки, Золь-гель технология, Термический анализ, Катионное распределение, Мессбауэровские спектры, ФМР-параметры.

PACS numbers: 75.50.Tt, 61.05.cf, 75.75.Fk

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день среди ферромагнитных материалов важное место занимают магнитомягкие ферриты, представляющие собой соединения окиси железа с оксидами других металлов. Ферритам, как правило, свойственно высокое электрическое сопротивление и, как следствие, малые потери энергии при перемагничивании. Они являются основой многих важных приборов СВЧ-техники, вычислительной техники и радиоэлектроники [1].

Структура феррошпинели представляет собой плотную кубическую гранецентрированную упаковку ионов кислорода с заполнением ионами железа и двухвалентного металла $1/8$ всех тетраэдрических (*A*) и $1/2$ октаэдрических (*B*) пустот [2]. Среди ферритов со структурой шпинели особое положение занимают магний-цинковые ферриты [3-7], которые являются технически важными материалами при использовании их в качестве магнитных сердечников на частотах радиодиапазона [8]. Они представляют также значительный научный интерес в области магнетизма сложных кристаллов. Их магнито-электронная структура определяет магнитные и электрические свойства. В отличие от многих других ферритов со структурой шпинели, магнитные свойства Mg-Zn ферритов, которые обусловлены наличием только одного магнитного иона Fe^{3+} [9], зависят от распределения магнитных атомов по двум кристаллографическим неэквивалентным позициям с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением анионами кислорода металлических ионов. В связи с тем, что данные материалы относятся к нескомпенсированным антиферромагнетикам, направления магнитных моментов в подрешетках Mg-Zn ферритов взаимно противоположны.

Известно, что выбор соответствующего процесса синтеза является ключевым фактором получения ферритов высокого качества [10]. На сегодняшнее время хорошо исследована структура [11], диэлектрические [12] и магнитные [13] свойства магний-цинковых ферритов, полученных при весьма высоких температурах. При использовании керамической технологии для получения Mg-Zn ферритов часто наблюдается отклонение от стехиометрии [14-15].

В последнее время появилась тенденция к технологии магнитных наноматериалов. В работе [16] показано, что размер частиц влияет на распределение катионов по подрешеткам Ni-Zn ферритов, что, в свою очередь, влияет на их магнитные свойства. Нанокристаллические Mg-Zn ферриты характеризуются размерными эффектами [17]. В частицах, размеры которых сопоставимы с межатомными размерами, а поверхность играет важнейшую роль, магнитная структура требует подробного изучения. Кроме этого, представило интерес, выяснить как влияет технология получения и химический состав на стехиометрию образцов системы $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})_{1-y}\text{Fe}_{2+2y/3}\text{O}_4$, где *y* – показатель стехиометрии. Известно, что важным параметром ферритов в СВЧ-диапазоне является ширина линии ферромагнитного резонанса (ФМР) [18]. Таким образом, поскольку физические свойства Mg-Zn ферритов зависят не только от размера частиц, но и от способа их синтеза, целью данной работы является синтез, структурные, термические и магнитные исследования магний-цинковых ферритовых нанопорошков, полученных с помощью метода золь-гель с участием автогорения.

* bushkovavira@rambler.ru

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Синтез магний-цинковых ферритов

Наиболее распространенными способами получения оксидных материалов являются методы осаждения или смешивания соответствующих компонентов с последующими стадиями термической обработки, как правило, затрудняющие получать однофазные продукты из бинарных и более сложных систем. На сегодняшний день среди способов получения наноматериалов большое внимание уделяют золь-гель методам.

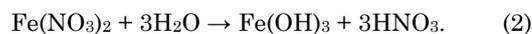
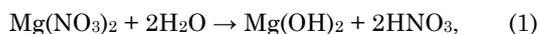
Ферриты системы $(Zn_xMg_{1-x})_{1-y}Fe_{2+2y/3}O_4$ (см. таблицу 1) были синтезированы методом золь-гель с участием автогорения [19], который является разновидностью золь-гель способа синтеза химически модифицированных материалов, который на сегодняшний день получил большое применение на практике. Этот метод – достаточно простой и не требует никакой сложной и дорогостоящей аппаратуры, поэтому является одним из наиболее перспективных методов получения наноматериалов, что позволяет синтезировать сложные оксидные системы, в том числе и ферритовые порошки различных химических составов для магнитных приборов и узлов электронной техники.

Таблица 1 – Формула ферритовых порошков

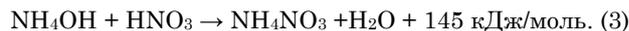
x	y	Формула
0,0	0,0	$MgFe_2O_4$
0,2	0,0	$Zn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$
0,44	0,05	$Zn_{0.42}Mg_{0.53}Fe_{2.03}O_4$
0,44	0,0	$Zn_{0.44}Mg_{0.56}Fe_2O_4$
0,44	-0,05	$Zn_{0.46}Mg_{0.59}Fe_{1.97}O_4$
0,5	0,0	$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$
0,55	0,0	$Zn_{0.55}Mg_{0.45}Fe_2O_4$
0,6	0,0	$Zn_{0.6}Mg_{0.4}Fe_2O_4$

С точки зрения энергозатрат метод золь-гель с участием автогорения, по сравнению с керамическим, является экономичным способом получения сложных оксидных систем [20]. Идея метода заключается в том, чтобы при синтезе порошков использовать теплоту экзотермической реакции. В ряде случаев такой процесс, а именно использование теплоты экзотермической реакции для поддержания самой реакции, развивается стационарно, то есть по образцу проходит узкая зона горения, в которой, собственно, и происходит реакция. Технология данного метода заключается в синтезе материалов с заданными физическими и химическими свойствами, включая получение золя и последовательное превращение его в гель. Например, при синтезе $MgFe_2O_4$ для получения золя используют 0,01 моля нитрата магния, 0,02 моля нитрата железа и 0,03 моля лимонной кислоты в расчете молярных масс нитратов металлов в лимонной кислоты 1 : 1. Присутствие лимонной кислоты объясняется следующим образом: образование нитрат-цитратных комплексов металлов нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе [21], что способствует более полному смешиванию и позволяет избежать разделения компонентов при следующих стадиях

синтеза. В качестве дисперсионной фазы выступает дистиллированная вода. При смешивании прекурсоров происходят реакции гидролиза, которые приводят к образованию золя, в качестве дисперсионной фазы которого служат частицы гидроксидов металлов, размер которых не превышает нескольких нанометров:



При добавлении NH_4OH к полученному коллоидному раствору проходит реакция нейтрализации дисперсионной среды [22]:



Нейтрализация дисперсионной среды с помощью 25 %-го водного раствора аммиака до уровня $pH = 7$, в свою очередь, приводит к интенсивному образованию агрегатов частиц. Для прохождения процесса гелеобразования, в данном случае, нужно подведение энергии к реакционной системе, даже если реакция нейтрализации носит экзотермический характер. Увеличение концентрации дисперсионной фазы приводит к началу коагуляционных контактов между частицами и началу структуризации – образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя (воды) находятся в гибкой, но достаточно устойчивой трехмерной сетке, которая образуется из частиц гидроксидов. Кроме этого, поступления дополнительной энергии требуется для последующего высушивания геля с целью превращения его в ксерогель благодаря испарению дисперсионной среды. Ксерогель при высушивании самовольно загорается с образованием однофазного феррита со структурой шпинели и продуктов горения. Автогорение происходит следующим образом: аммиачная вода при сочетании с азотной кислотой, образовавшейся в процессе реакций гидролиза, образует нитрат аммония (NH_4NO_3) и воду. При завершении процесса испарения дисперсионной среды при температуре около 483 К происходит разложение нитрата аммония с выделением количества теплоты 38 кДж/моль. Процессу горения также способствует эффект образования ферритов из оксидов металлов:



Подтверждением этого при температуре около 483 К является экзотермический пик на дифференциально-термической кривой (см. рис. 1), который указывает на то, что сухой гель, который сформировался из нитратов металлов и лимонной кислоты, сгорает в процессе автогорения, которое быстро распространяется до тех пор, пока ксерогель выгорит, формируя при этом рассыпчатый нанодисперсный порошок. Изменение массы ксерогеля составляет примерно 75 %.

Процессу горения сухого геля способствует термически индуцированная анионная окислительно-восстановительная реакция [23]. Благодаря этой реакции выделяется достаточное количество энергии для формирования фазы феррита за очень короткое время. Вследствие автогорения ксерогеля сгорают остатки органики, то есть лимонной кислоты. Энергозатраты при иницировании реакции автогорения

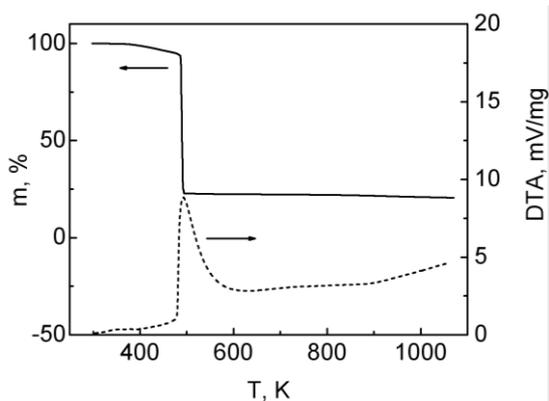


Рис. 1 – ДТА-ТГ кривые ксерогеля MgFe₂O₄

значительно меньше энергозатрат, которые необходимы для проведения длительного высокотемпературного отжига при керамическом синтезе.

2.2 Методы исследования объектов

Фазовый состав контролировался с помощью рентгено-структурного анализа, который проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Cu(Kα) излучения. Морфологию порошков исследовано с помощью растрового электронного микроскопа NeoScore JSM-5000 производства JEOL.

Термический анализ образцов был проведен с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter в режиме линейного нагрева со скоростью 10 К/мин в диапазоне температур 298-1073 К, в результате чего были экспериментально получены кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА). Изменение массы при нагревании было определено с точностью 10⁻⁶ кг.

Мессбауэровские спектры поглощения магний-цинковых образцов получены при комнатной температуре с помощью спектрометра MS-1104Em. В качестве источника γ-квантов использовано ⁵⁷Co активностью 100 мКю в хромовой матрице. Для регистрации γ-квантов был использован сцинтилляционный счетчик, в котором кристалл NaI служил чувствительным элементом. Разложение экспериментальных мессбауэровских спектров на компоненты проведено с помощью универсальной программы "Univem MS"-2.07 путем аппроксимации суммой аналитических функций, описывающих отдельные компоненты экспериментального спектра.

Спектры ФМР регистрировались при комнатной температуре с использованием модернизированного коммерческого спектрометра SE/X-2013. Полученные спектры ФМР анализировались с помощью программ "Origin 7" и "SimFonia" Bruker.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Фазовый анализ и размер частиц полученных порошков

Согласно проведенному анализу экспериментальные рентгеновские дифрактограммы образцов (см. рис. 2), полученных методом золь-гель с участии-

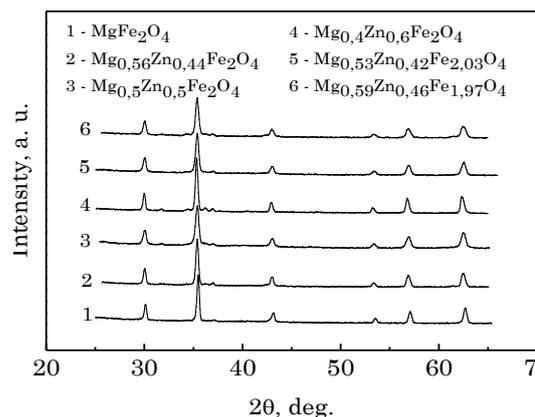


Рис. 2 – Дифрактограммы системы (Zn_xMg_{1-x})_{1-y}Fe_{2+2y/3}O₄

ем автогорения, указывают на кубическую структуру шпинели пространственной группы Fd3m. Это значит, что ферриты образуются непосредственно после прохождения процесса автогорения ксерогеля.

Как видно из рентгеновских дифрактограмм магний-цинковых образцов все они практически однофазные. При замещении ионов Mg²⁺ ионами Zn²⁺ наблюдается присутствие фазы оксида цинка, количество которой возрастает с увеличением параметра *x* в системе. Максимальное содержание фазы ZnO, которое составляет 3 % от общего состава, наблюдается для образца Mg_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄.

Средний диаметр частиц магний-цинковых порошков установлено с использованием формулы Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (5)$$

где β – интегральная ширина дифракционного рефлекса, уширение которого обусловлено влиянием дисперсности образца; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол между дифрагированным и падающим лучами. Размер частиц согласно пика (222) составляет около 20-35 нм.

Подтверждением вышесказанного является микрорентгенография магний-цинкового порошка (см. рис. 3). Сравнение размера кристаллитов согласно результатам рентгенанализа и сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о том, что полученные с помощью метода золь-гель с участием автогорения ферритовые порошки образуют агломераты.

В зависимости от степени диамагнитного замещения рассчитаны параметры кристаллической структуры исследуемых образцов (см. таблицу 2). Значение постоянной решетки *a* и рентгеновской плотности *d_x* полученные по следующим формулам:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (6)$$

θ – углы, на которых наблюдались пики, *h*, *k*, *l* – индексы Миллера;

$$d_x = 8M / N_a a^3, \quad (7)$$

где *M* – молярная масса образца, *N_a* – постоянная Авогадро.

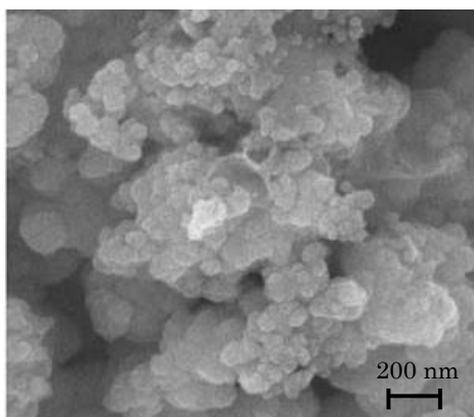
Рис. 3 – Морфология порошка состава $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

Таблица 2 – Зависимость постоянной решетки и рентгеновской плотности от состава образцов

$Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$		
x	a , нм	d_x , кг/м ³
0,0	0,8383	4,51
0,2	0,8383	4,69
0,44	0,8406	4,88
0,5	0,8406	4,93
0,55	0,8407	4,98
0,6	0,8416	5,01

В стехиометрических по составу ферритах представляло интерес определить методом рентгеновской дифракции распределение катионов по подрешеткам в структуре ферритов, используя зависимость интегральных интенсивностей дифракционных линий от положения атомов в элементарной ячейке и их атомного номера.

Известно, что для материалов со структурой шпинели отражения от плоскостей (220) и (422) соответствуют дифракции на тетраэдрических катионах, а отражения от плоскости (222) – на октаэдрических. Отношение интенсивностей I_{220}/I_{400} является чувствительным к изменению катионного распределения, а отношение I_{111}/I_{400} – к изменению кислородного параметра.

Магний-цинковые ферриты относятся к типу смешанных ферритов, где, кроме ионов Fe^{3+} , содержатся еще два вида катионов, которые имеют тенденцию занимать те же пустоты кристаллической решетки, какие они занимали бы в соответствующих моноферритах. Например, в смешанных ферритах со структурой нормальной шпинели, а именно $Zn_xCd_{1-x}Fe_2O_4$, катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} занимают тетраэдрические пустоты в то время, как катионы Fe^{3+} располагаются в октаэдрических промежутках. Если твердые растворы двух ферритов обладают структурой обращенной шпинели, то половина катионов находится в тетраэдрических, а вторая половина и другие, характерные для данной шпинели катионы – в октаэдрических пустотах. Ситуация не должна изменяться и для случая, когда твердые растворы состоят из нормальной и обращенной шпинелей. Так, если в состав смешанной шпинели войдут ионы Zn^{2+} или Cd^{2+} , то они займут тетраэдрические промежутки, а ионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и другие – октаэдрические. По мере увеличения

концентрации шпинели с нормальной структурой соответственно уменьшается количество катионов Fe^{3+} в тетрапустотах. Последние вытесняются катионами Zn^{2+} и Cd^{2+} в октаэдрические промежутки. Однако, в зависимости от способа и условий получения, возможны некоторые отклонения от вышеуказанных правил. Известно [24], что катионы Mg^{2+} и Ni^{2+} , содержащиеся в смешанных ферритах, после быстрого охлаждения могут занимать как окта- так и тетрапозиции.

Состав и структуру феррошпинели с учетом распределения катионов по кристаллографическим позициям можно описать структурно-химической формулой $Mg_{1-x-l}Zn_xFe_l[Mg/Fe_{2-l}]O_4$, где l – степень обращенности структуры шпинели, в квадратных скобках заключены атомы металлов, находящихся в октаэдрических позициях, а перед скобками – в тетраэдрических позициях. Поскольку количество фазы оксида цинка в магний-цинковых образцах настолько мало, что его влиянием на катионное распределение можно пренебречь. С учетом этого получены структурные формулы для каждого из исследуемых образцов (см. таблицу 3).

Таблица 3 – Распределение катионов в магний-цинковых ферритах

Степень замещения, x	Катионное распределение ионов по подрешеткам шпинели
0.0	$(Mg_{0.22}Fe_{0.78})[Mg_{0.78}Fe_{1.22}]O_4$
0.2	$(Mg_{0.21}Zn_{0.20}Fe_{0.59})[Mg_{0.59}Fe_{1.41}]O_4$
0.44	$(Mg_{0.11}Zn_{0.44}Fe_{0.45})[Mg_{0.45}Fe_{1.55}]O_4$
0.5	$(Mg_{0.11}Zn_{0.50}Fe_{0.39})[Mg_{0.39}Fe_{1.61}]O_4$
0.55	$(Mg_{0.08}Zn_{0.55}Fe_{0.37})[Mg_{0.37}Fe_{1.63}]O_4$
0.6	$(Mg_{0.04}Zn_{0.60}Fe_{0.36})[Mg_{0.36}Fe_{1.64}]O_4$

Согласно табличных данных незначительная часть катионов Mg^{2+} занимает положение в тетраподгратке, вытесняя таким образом катионы Fe^{3+} в октаподгратку. Как правило, катионы Zn^{2+} проявляют тенденцию к размещению в тетраподгратке шпинели, что подтверждается экспериментально.

Поскольку метод золь-гель с участием автогорения является мало изученным способом получения наноматериалов, важно на основе данных распределения катионов по подрешеткам магний-цинковых ферритов установить режим охлаждения частиц после прохождения процесса автогорения.

Так, как катионное распределение магниевых ферритов чувствительно к температурно-временному режиму синтеза материала, степень обращенности, ориентируясь по незамещенному магниевому ферриту, соответствует режиму быстрого охлаждения от температуры 1473 К. Согласно работе [25] при быстром охлаждении феррита, полученного керамическим способом, степень обратимости структуры шпинели составляет 0,78. При медленном охлаждении магниевых ферритов параметр $l \approx 1$. Как видно из таблицы 3, степень обратимости шпинели при быстром охлаждении совпадает с ее числовым значением для феррита магния, полученного методом золь-гель с участием автогорения. Этот вывод важен с точки зрения понимания кинетики процессов, протекающих при такой малоизученной технологии, какой является золь-гель метод с участием автогорения.

3.2 Термический анализ синтезированных порошков

Поскольку процессы горения и термического синтеза трудно регулировать, существует реальная возможность корректировать режимы синтеза, проводя дополнительную контролируруемую термообработку. Для того, чтобы объяснить процесс автогорения нитрат-цитратного ксерогеля, проведено ДТА и ТГ анализ. В работе [23] было установлено, что процесс горения ксерогеля можно рассматривать как термически индуцированную окислительно-восстановительную реакцию, при которой цитратные ионы действуют как восстановитель, а нитратные – выступают как окислитель. Благодаря присутствию ионов NO_3^- , которые обеспечивают разложение органического компонента, скорость реакции окисления относительно возрастает. В результате этого выделяется достаточное количество энергии для формирования фазы феррита за очень короткое время.

Таким образом, экзотермический пик на кривой ДТА (см. рис. 1) соответствует окислительно-восстановительной реакции между азотной и цитратной системами.

Дифференциальный термический анализ полученных магний-цинковых порошков не показал явно выраженных интенсивных по величине и коротких по времени термоэффектов, поэтому было проведено дополнительное дифференцирование полученных ДТА-данных (см. рис. 4), что позволило с высокой

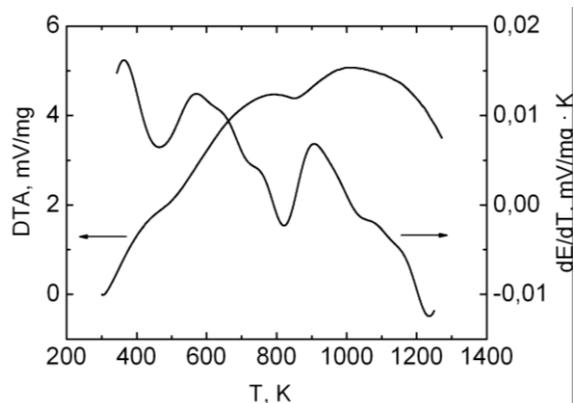


Рис. 4 – Температурная зависимость ДТА-кривой и ее производной для образца состава $\text{Mg}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

точностью установить температуру начала термических эффектов. Интенсивные минимумы соответствуют точкам перегиба на термограмме, снятой термоанализатором, когда термопара на образце показывает снижение температуры по сравнению с эталоном, то есть начало эндоеффекта.

На температурной зависимости производной dE/dT разности показаний термопар в эталоне и исследуемых образцах видно (см. рис. 5), что нагрев образцов системы $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ до температуры около 473 K вызывает начало эндотермического эффекта. Данный эффект не зависит от химического состава ферритов и не сопровождается изменением массы. Вероятно, указанный эндоеффект обусловлен перераспределением частиц в порошке за счет разрушения остатков сгорания органики.

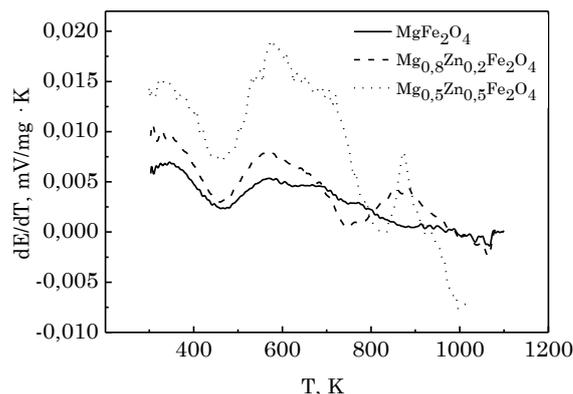


Рис. 5 – Зависимость dE/dT магний-цинковых образцов от температуры

При дальнейшем нагревании порошков к более высоким температурам, возникает еще один эффект, на который уходит тепло. Однако, в данном случае эндоеффект в значительной степени зависит от содержания катионов Zn^{2+} в составе порошков (см. таблицу 4) и практически не сопровождается изменением их массы.

Таблица 4 – Влияние температуры нагрева образцов на начало термоэффектов

Состав, x	Первый эндоеффект, K	Второй эндоеффект, K
0,0	468	753
0,2	469	773
0,44	471	803
0,5	468	823
0,55	470	833
0,6	468	848

Второй эндоеффект скорее всего связан с явлениями, которые происходят на поверхности образцов при их нагревании. К таким явлениям может принадлежать ликвидация мелких пор между кристаллитами или между частицами в агломератах. Следует заметить, что данный эндоеффект не связан с залечиванием возможных точечных дефектов в порошках, поскольку температура, при которой происходит эндоеффект, значительно ниже температуры диффузионных процессов в ферритах [26]. С увеличением концентрации катионов Zn^{2+} в составе образцов второй эндоеффект смещается в область высоких температур (см. таблицу 4). Поскольку катионы Zn^{2+} тяжелее чем катионы Mg^{2+} , то замещение катионов Mg^{2+} в системе $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ приводит к интенсификации процесса агломерации частиц в нанокластеры.

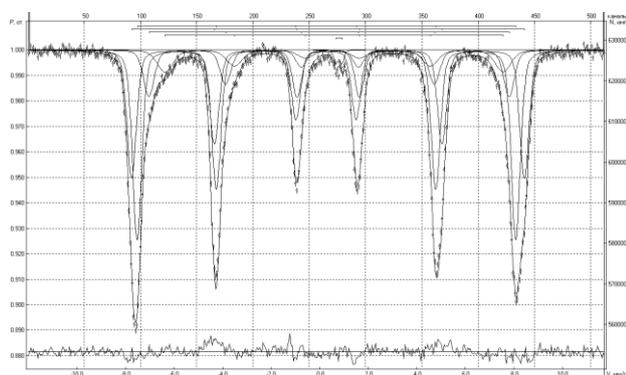
3.3 Мессбауэровские исследования

Поскольку магнитные свойства ферритов в большой степени зависят от химического состава и микроскопической структуры, были исследованы микроскопические свойства магний-цинковых образцов. Исследование с использованием метода Мессбауэра эффективных магнитных полей, градиентов электрических полей на ядрах различных ионов в ферритах и энергетических сдвигов спектров поглощения позволяет получать информацию о симметрии окружения отдельного иона,

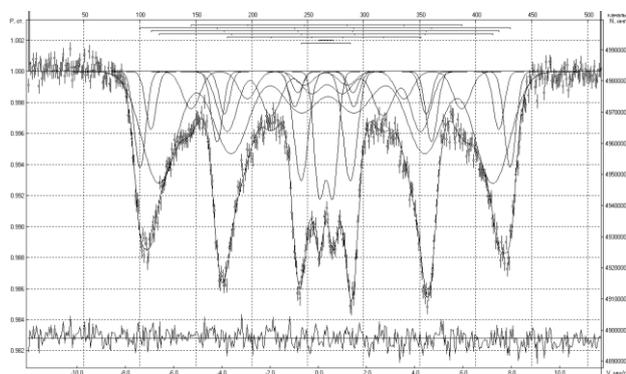
характер перехода в упорядоченное состояние и электронную плотность на ядрах. Судя по интенсивности линий мессбауэровских спектров можно оценить относительное количество ядер, находящихся в разных кристаллографических положениях.

Свойством γ -излучения без отдачи является ширина линии. Если при выпуске γ -кванта возбуждается решетка, то эффективная ширина γ -линии по порядку величины равна энергии фононов. Для случая, когда решетка не возбуждается, ширина безфононного компонента излучения характеризуется только шириной ядерных уровней, между которыми возникает переход. В мессбауэровских спектрах поглощения исследуемых образцов (см. рис. 6), полученных при комнатной температуре, обнаружено асимметричную зеемановскую картину, свидетельством чего является разный знак отклонения от эксперимента для положительной и отрицательной скоростей.

С увеличением ионов цинка в составе магний-цинковых ферритов наблюдается уширение магнитного секстиплета. Кроме этого, интенсивность центрального квадрупольного дублета растет вместе с увеличением концентрации ионов Zn^{2+} . Рост интенсивности парамагнитного дублета связан с рядом магнитных явлений, а именно: с существованием суперпарамагнитных частиц [27] и магнитной фазы с неколлинеарным расположением векторов магнитных моментов. При этом, независимо от степени замещения x , четко наблюдается наличие магнитоупорядоченной фазы.



а



б

Рис. 6 – Мессбауэровские спектры образцов составов $MgFe_2O_4$ (а) и $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (б)

Увеличение содержания Zn^{2+} в образцах приводит к снижению величины эффективных магнитных полей на ядрах. Очевидно, что уменьшение магнитных полей вызывает ослабление A - B взаимодействия в структуре шпинели.

3.4 Особенности ферромагнитных резонансных исследований наноферритов

Известно, что частота ферромагнитного резонанса зависит как от величины внешнего намагничивающего поля, так и от поля кристаллографической анизотропии, размагничивающего поля формы частиц и возможных дефектов структуры образцов. Для ферритовых порошков были сняты ФМР-спектры при комнатной температуре, представлены как полевые зависимости производной от мнимой восприимчивости по магнитной индукции (см. рис. 7).

На основе экспериментально полученных ФМР-кривых рассчитано ширину линии ФМР-поглощения ΔH_{pp} , фактор Ланде (g -фактор) и гиромагнитное отношение γ (см. таблицу 5). Ширина линии ΔH_{pp} характеризуется расстоянием между сторонами резонансной кривой поглощения на половине ее высоты.

Таблица 5 – Параметры ФМР-сигнала исследуемых нанокристаллических ферритов

x	g -фактор	$\gamma, 10^{11} (\text{с Тл})^{-1}$	$\Delta H_{pp}, 10^{-3} \text{ Тл}$
0,0	$2,85 \pm 0,02$	$2,50 \pm 0,02$	$128,0 \pm 2$
0,44	$3,43 \pm 0,02$	$3,02 \pm 0,02$	$101,0 \pm 2$
0,5	$3,20 \pm 0,02$	$2,81 \pm 0,02$	$79,0 \pm 2$

Согласно анализу проведенных экспериментальных исследований для магний-цинковых ферритов ширина ФМР-линии уменьшается с увеличением концентрации ионов Zn^{2+} в составе образцов. Параметры ФМР-ферритов в значительной степени зависят от магнитных ионных компонентов, входящих в каждую подрешетку шпинели [28]. В случае ферритов системы $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ магнитным моментом обладают только ионы Fe^{3+} , которые с ростом степени замещения x стремятся занять октаэдрические кристаллографические положения, что приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия между A - и B -подрешетками, в связи с чем уменьшается ширина ФМР-линии. Очевидно, на ширину ФМР-линии влияет степень обратимости шпинели, которая также уменьшается при росте параметра x .

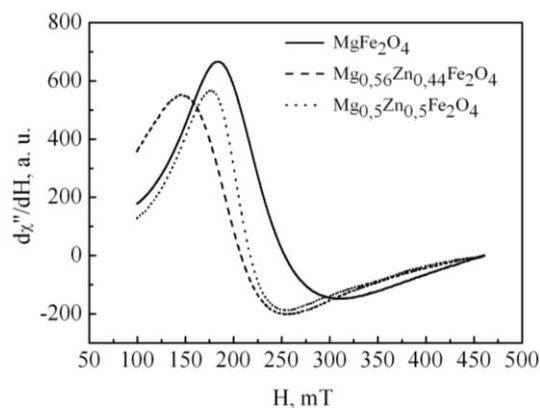


Рис. 7 – ФМР-спектры ферритов системы $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Таким образом, экспериментальные данные ФМР-исследование магний-цинковых ферритов подтверждают результаты катионного распределения, полученного на основе рентгеноструктурного анализа образцов.

Для ферромагнетиков ширина резонансной линии связана со временем магнитной релаксации соотношением:

$$\tau = 2/\gamma\Delta H_{pp} \quad (8)$$

Используя формулу (8), исчислено зависимость времени магнитной релаксации от концентрации ионов Zn^{2+} в исследуемых ферритах (см. рис. 8). Очевидно, что при увеличении параметра x время релаксации увеличивается и приводит к уменьшению ширины ФМР-линии. Малое время релаксации (10^{-11} с) при резонансном поглощении энергии в магний-цинковых образцах может свидетельствовать о том, что спин-граптова и спин-спинова релаксации протекают одновременно [28].

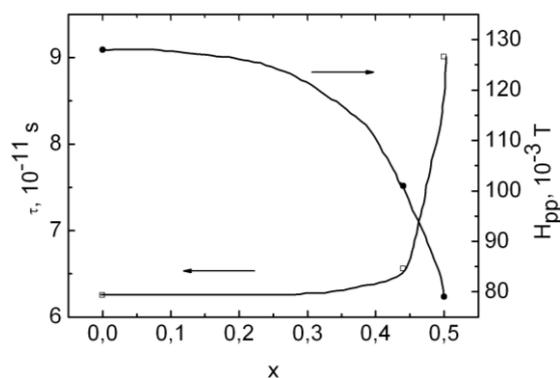


Рис. 8 – Зависимость времени релаксации и ширины ФМР-линии от диамангнитного замещения в $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Нужно отметить, что при ФМР-исследовании никель-цинковых ферритов [148] время релаксации находилось в том же диапазоне, что и для магний-цинковых образцов. Увеличение времени релаксации с ростом x указывает на то, что при низком содержании ионов Zn^{2+} спин-спиновая релаксация происходит быстрее, чем при высоком.

4. ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований изучены механизмы и процессы, которые проходят во время синтеза сложных оксидных систем методом золь-гель с участием автогорения. Установлено, что при полу-

чении ферритовых порошков происходит реакция гидролиза, что приводит к началу образования золя. Процесс нейтрализации дисперсионной среды осуществляется при добавлении аммиачной воды к полученному коллоидному раствору, благодаря чему образуется нитрат аммония. Высушивание золя приводит к увеличению концентрации дисперсной фазы и началу гелеобразования.

Выяснено, что сухой гель при температуре 483 К загорается вследствие разложения нитрата аммония и благодаря термически индуцированного окислительно-восстановительного взаимодействия между цитратными и нитратными ионами. При этом выделяется достаточное количество энергии для формирования однофазных ферритовых порошков.

Результаты исследований полученных ферритовых образцов показали, что наноразмерные частицы порошков при синтезе формируются в агрегаты. По данным катионного распределения магний-цинковых ферритов установлено, что после прохождения процесса автогорения скорость охлаждения частиц соответствует режиму закалки.

Установлено, что с увеличением количества ионов Zn^{2+} в составе магний-цинковых ферритов наблюдается уширение магнитного секстиплета. Кроме этого, интенсивность центрального квадрупольного дублета растет вместе с увеличением концентрации ионов цинка. Рост интенсивности парамагнитного дублета связан с рядом магнитных явлений, а именно: с существованием суперпарамагнитных частиц и магнитной фазы с неколлинеарным расположением векторов магнитных моментов. При этом, независимо от степени замещения x , четко наблюдается наличие магнитоупорядоченной фазы. Увеличение содержания Zn^{2+} в образцах приводит к снижению величины эффективных магнитных полей на ядрах. Очевидно, что уменьшение магнитных полей вызывает ослабление A - B взаимодействия в структуре шпинели.

Ширина ФМР-линии, уменьшается с увеличением концентрации цинка в стехиометрических ферритах, что связано, как оказалось, с уменьшением степени обращенности шпинели. Это значит, что парамагнитные ионы железа с возрастанием концентрации цинка стремятся занять только одно кристаллографическое положение. При этом антиферромагнитное взаимодействие между ионами железа, находящимися в A и B -подрешетках ослабевает, что и приводит к уменьшению ΔH_{pp} . ФМР-метод подтверждает результаты рентгеноструктурных исследований катионного распределения.

Synthesis and Study of the Properties of Nanoferrites Obtained by the Sol-gel Method with Participation of Auto-combustion

V.S. Bushkova

Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine

The aim of the present work was to create and study ferrite nanocrystalline materials of the system $(Zn_xMg_{1-x})_{1-y}Fe_{2+2y/3}O_4$ with spinel structure using sol-gel technology with participation of auto-combustion. This method is a cheap and low-temperature technique that allows for the fine control on the product's chemical composition. It was found physical and chemical processes and mechanisms of combustion, which taking place in the synthesis of ferrites using this technology. It was shown that the process of the dry gel auto-combustion the resulting exothermic reaction at a temperature of about 483 K occurred, due to the interaction of carboxyl groups and NO_3^- ions. It was revealed that the synthesized powders were agglomerated. The thermal analysis of ferrite nanopowders was performed using the DTA technique. The results obtained that elimination of small pores between the crystallites or particles of the agglomerates occurs at the heating. It was shown that in the samples peculiarities in transitions of iron cations in octahedral crystallographic position occur, that affects the degree of reversibility of spinel and leads to a weakening of antiferromagnetic interactions between the A- and B-sublattice. The role of zinc concentration of the Mg-Zn ferrite samples in the FMR absorption curves was determined and analyzed.

Keywords: Ferrite, Nanocrystalline powders, Sol-gel technology, Thermal analysis, Cation distribution, Mössbauer spectra, FMR-parameters.

Синтез та вивчення властивостей наноферитів, отриманих методом золь-гель за участі автогоріння

В.С. Бушкова

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна

У роботі з використанням технології золь-гель за участю автогоріння синтезовано і досліджено феритові нанокристалічні матеріали системи $(Zn_xMg_{1-x})_{1-y}Fe_{2+2y/3}O_4$ зі структурою шпінелі. Даний метод є економічно вигідною низькотемпературною технікою, яка дозволяє точно керувати хімічним складом феритових порошків. Встановлено фізико-хімічні процеси та механізми горіння, які відбуваються при синтезі феритів за допомогою даної технології. Виявлено, що структурні зміни ксерогеля, який сформувався з нітратів металів і лимонної кислоти, відбуваються за температури 483 K завдяки наявності карбоксильної групи та йонів NO_3^- , які взаємодіють при автогорінні. Встановлено, що синтезовані порошки агломеровані. Методом термічного аналізу показано, що при нагріванні порошків відбувається усунення дрібних пір між частинками агломератів. Виявлено, що в досліджуваних зразках виникають особливості в переходах катіонів заліза в октаедричні кристаллографічні положення, що впливає на ступінь оборотності шпінелі і призводить до ослаблення антиферомагнітної взаємодії між А- та В-підгратками. Установлено і проаналізовано вплив концентрації цинку у феритових зразках на ФМР-криві поглинання.

Ключові слова: Ферити, Нанокристалічні порошки, Золь-гель технологія, Термічний аналіз, Катіонний розподіл, Месбауерівські спектри, ФМР-параметри.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Л.И. Рабин, *Высокочастотные ферромагнетики* (Москва: Гос. изд. физ.-мат. литературы: 1960) (L.I. Rabin, *Vysokochastotnyye feromagnetiki* (Moskva: Gos. izd. fiz.-mat. literatury: 1960)).
2. В.А. Бокон, *Физика магнитных материалов* (Санкт-Петербург: Невский диалект: 2002) (V.A. Bokov, *Fizika magnitnykh materialov* (Sankt-Peterburg: Nevs'kiy dialekt: 2002)).
3. Ю. Ситидзе, Х. Сато, *Ферриты* (Москва: Мир: 1960) (Yu. Sitidze, Kh. Sato, *Ferrity* (Moskva: Mir: 1960)).
4. T.Y. Byun, K.S. Hong, C.S. Yoon, C.K. Kim, *J. Magn. Mater.* **253**, 72 (2002).
5. Y. Yamamoto, H. Tanaka, T. Kawai, *J. Magn. Mater.* **261**, 263 (2003).
6. A.V. Kopyayev, V.S. Bushkova, *Acta Phys. Polonica A* **117** No 1, 30 (2010).
7. D. Bhalla, S.K. Aggarwal, G.P. Govil, I. Kakkar, *The Open Mater. Sci. J.* **4**, 26 (2010).
8. P. Zbigniew, *J. Eur. Ceramic Soc.* **24**, 1053 (2004).
9. B. Skolyszewska, *Physica C* **387**, 290 (2003).
10. A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, M.I. Alam, *Mater. Sci. Eng. B* **60**, 156 (1999).
11. B.K. Ostafiychuk, I.M. Gasyuk, O.V. Kopyayev, *Phys. Chem. Solid State* **2** No 2, 201 (2001).
12. M.N. Abdullah, A.N. Yusoff, *J. Alloy. Compd.* **233**, 129 (1996).
13. B.K. Ostafiychuk, I.M. Gasyuk, O.V. Kopyayev, V.M. Nadutov, L.S. Yablon, *Phys. Chem. Solid State* **2** No 3, 387 (2001).
14. B.K. Ostafiychuk, A.V. Kopyayev, I.M. Gasyuk, *Functional Mater.* **6** No 4, 686 (1999).
15. А.В. Копаяев, П.И. Вислободський, І.М. Гасюк, *Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук* **1**, 119 (1994) (A.V. Kopyayev, P.Y. Vyslobod's'kyu, I.M. Hasyuk, *Visnyk Prykarpats'koho universytetu. Seriya pryrodnycho-matematychnykh nauk* **1**, 119 (1994)).

16. С. Upadhyay, H.C. Verma, S. Anand, *J. Appl. Phys.* **95** No 10, 5746 (2004).
17. S. Dey, A. Roy, J. Ghose, R.N. Bhowmic, R. Ranganathan, *J. Appl. Phys.* **90**, 4138 (2001).
18. М. Харинская, *Электроника* **1**, 24 (2000) (M. Kharinskaya, *Elektronika* **1**, 24 (2000)).
19. О.В. Копяев, I.Я. Вилка. Пат. 36451 C01G49/00, C01G53/00, H01F1/00, Украина, опубл. 27.10.2008 (O.V. Kopyayev, I.Ya. Vylka. Pat. 36451 C01G49/00, C01G53/00, H01F1/00, Ukraina, opubl. 27.10.2008).
20. В.С. Бушкова, В.В. Угорчук, *ФХТТ* **12** No 4, 1102 (2011) (V.S. Bushkova, V.V. Uhorchuk, *FKhTT* **12** No 4, 1102 (2011)).
21. Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 216 (2004).
22. В.С. Бушкова, Ю.М. Тафійчук, I.Я. Вилка, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **10** No 2, 297 (2012) (V.S. Bushkova, Yu.M. Tafiyuchuk, I.Ya. Vylka, *Nanosystemy, nanomateriyaly, nanotekhnolohiyi* **10** No 2, 297 (2012)).
23. В.С. Бушкова, I.Я. Вилка, *Металлофиз. новейшие техн.* **33**, 173 (2011) (V.S. Bushkova, I.Ya. Vylka, *Metallofiz. Noveysh. Tekhnol.* **33**, 173 (2011)).
24. A.V. Kopyayev, B.K. Ostafiyuchuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipyannyu, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech* **40** No 4, 255 (2009).
25. S. Hafner, *Metalloxyde mit Spinellstruktur, Schweiz. miner. und petrogr. Mitt.* **40** No 2, 207 (1960).
26. O.N.C. Uwakweh, R.P. Moyet, R. Mas, *J. Phys. Confer. Ser.* **217**, 012087 (2010).
27. В.И. Николаев, В.С. Русаков, *Мессбауэровские исследования ферритов* (Москва: Изд. Московского университета: 1985) (V.I. Nikolayev, V.S. Rusakov, *Messbauerovskiye issledovaniya ferritov* (Moskva: Izd. Moskovskogo universiteta: 1985)).
28. А.Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках* (Москва: Наука: 1973) (A.G. Gurevich, *Magnitnyu rezonans v ferritakh i antiferromagnetikakh* (Moskva: Nauka: 1973)).
29. С. Крупицка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (Москва: Мир: 1976) (S. Krupichka, *Fizika ferritov i rodstvennykh im magnitnykh okislov* (Moskva: Mir: 1976)).