

УДК 548.31

## МОРФОЛОГИЯ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ГАЛЛИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО СГОРАНИЯ

© 2021 г. Н. И. Снегирёв<sup>1,\*</sup>, С. С. Старчиков<sup>1</sup>, И. С. Любутин<sup>1</sup>, Ю. Л. Огаркова<sup>1</sup>,  
М. В. Любутина<sup>1</sup>, Ч.-Р. Линь<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Факультет прикладной физики Национального университета Пиндуна, Пиндун, Тайвань

\*E-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 03.06.2020 г.

Принята к публикации 11.06.2020 г.

Наночастицы феррита галлия синтезированы методом химического сгорания. Методами электронной микроскопии, рентгеновского анализа и мессбауэровской спектроскопии изучены морфология частиц, их фазовый состав и магнитные свойства. Установлено, что частицы имеют железосодержащие фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeGaO}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Для основной фазы  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$  установлено катионное распределение по тетраэдрическим и октаэдрическим кристаллографическим позициям в виде  $(\text{Fe}_{0.78}^{2+}\text{Ga}_{0.24}^{3+})$  и  $[\text{Fe}_{0.28}^{2+}\text{Ga}_{1.78}^{3+}]$  соответственно. Материалы на основе ферритов галлия  $(\text{Fe,Ga})_3\text{O}_4$  могут быть использованы в современных биомедицинских технологиях.

DOI: 10.31857/S0023476121060357

### ВВЕДЕНИЕ

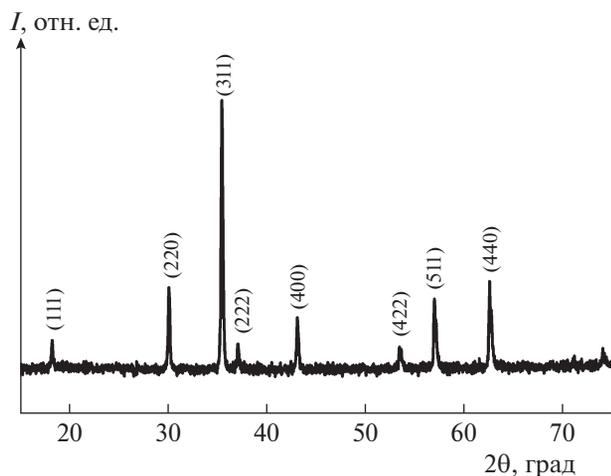
Наноразмерные частицы (НЧ), обладающие выраженными магнитными свойствами, представляют значительный интерес в качестве функционального материала для их применения в различных отраслях науки и техники [1]. Такие частицы могут быть использованы для адресной доставки лекарственных средств как контрастные вещества в магниторезонансной томографии, а также для локальной лечебной гипертермии [1, 2].

Особый интерес для исследователей представляют наноматериалы на основе магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что связано с особенностями его кристаллической и магнитной структуры [3, 4]. Магнетит принадлежит к семейству ферритов со структурой так называемой обращенной шпинели (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) [5]. В кубической решетке, которая формируется анионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ , в междоузлиях размещаются катионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . При этом катионы железа могут быть окружены либо четырьмя анионами кислорода, образуя тетраэдрическую позицию (A), либо шестью анионами кислорода, образуя октаэдрическую позицию [B]. В обращенной шпинели позиции (A) заселяются лишь катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как в позициях [B] размещаются катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

С точки зрения магнитной структуры  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является ферримагнетиком с высоким значением температуры Нееля  $T_N \approx 850$  К [6, 7]. Магнитные моменты ионов железа в (A)- и [B]-подрешетках магнетита упорядочены антиферромагнитно, и результирующая намагниченность возникает из-за того, что позиции [B] содержат в 2 раза больше ионов железа, чем позиции (A). Таким образом, формируется некомпенсированный магнитный момент.

Уникальной особенностью магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является так называемое превращение Вервея, которое связано с фазовым переходом при температуре  $T_V \approx 125$  К. Ниже  $T_V$  симметрия кристаллической структуры магнетита понижается до моноклинной и описывается пр. гр. Cc. При этом число неэквивалентных кристаллографических позиций увеличивается до 16 для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и до 8 для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [8]. Это сопровождается значительным изменением электронных свойств магнетита [7–9].

Важное прикладное значение имеют материалы, которые могут быть получены на основе магнетита путем замещения части ионов железа другими катионами. Большой интерес представляет исследование ферритов состава  $(\text{Fe,Ga})_3\text{O}_4$  с высокой концентрацией парамагнитных ионов же-



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца наночастиц феррита галлия.

леза [10]. За счет обменного взаимодействия между ионами железа частицы системы  $(\text{Fe,Ga})_3\text{O}_4$  могут обладать большим значением намагниченности и сравнительно высокой точкой магнитного перехода [11]. Установлено, что феррит  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$  имеет кристаллическую структуру обращенной шпинели, при этом ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  могут занимать как тетраэдрические (A), так и октаэдрические [B]-позиции [12]. Изменение катионного распределения по позициям (A) и [B] позволяет в широком диапазоне варьировать магнитные, магнитооптические, резонансные, люминесцентные и другие свойства галлиевого феррита  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$  [9–12]. Недавние исследования НЧ этого феррита показали перспективность их практического применения [9, 10].

В настоящей работе синтезированы НЧ феррита галлия стехиометрического состава  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_4$ . Для этой цели использован состав кристаллообразующих компонент с увеличенным содержанием ок-

**Таблица 1.** Элементный состав наночастиц в образце по данным энергодисперсионного анализа для различных областей поверхности, указанных на рис. 2а

Область сканирования	O, мас. %	Fe, мас. %	Ga, мас. %
1	15.20	47.32	37.48
2	17.74	40.14	42.12
3	16.05	48.97	34.98
4	15.63	42.73	41.64
5	20.69	41.03	38.28
6	17.19	45.26	37.55
Среднее значение	$17.08 \pm 2.01$	$44.24 \pm 3.53$	$38.67 \pm 2.73$

сида железа по сравнению с составами, применявшимися при синтезе  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$  [10]. Исследованы фазовый состав, морфология поверхности и магнитные свойства полученных НЧ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы на основе феррита галлия синтезированы методом химического сгорания по технологии, развитой в [9, 10]. Соотношение кристаллообразующих компонент при синтезе было выбрано для получения стехиометрического состава  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_4$ . Морфологию поверхности образца исследовали путем ее сканирования растровым и просвечивающим электронными микроскопами (РЭМ и ПЭМ). Фактическое соотношение химических элементов определено методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен методом порошков на дифрактометре Rigaku Multiflex MF2100 ( $\text{CuK}\alpha$ ). Мессбауэровские спектры получены в геометрии поглощения при температурах 298 и 90 К на спектрометре MS-1104Em с использованием радиоактивного источника  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ . Источник находился при комнатной температуре. В качестве калибровочного образца использовался стандартный поглотитель из тонкой фольги  $\alpha\text{-Fe}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгеновской дифрактограмме (рис. 1) хорошо описываются отражениями от плоскостей, характерными для кристаллической структуры обращенной шпинели. Наблюдается незначительное отклонение дифракционных максимумов от положений, приведенных в [13] для магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Очевидно, что это связано с искажением решетки при замещении части ионов железа ионами галлия. Средний размер частиц, вычисленный по формуле Шеррера, составляет 44 нм.

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения полученного образца НЧ феррита галлия. Его поверхность представляет собой сложную неоднородную структуру, состоящую из отдельных пористых включений с характерными размерами порядка 10 мкм. Для различных областей сканирования, показанных на рис. 2а, проведен ЭДС-анализ элементного состава НЧ.

По результатам ЭДС-анализа (табл. 1) установлено, что реальный состав образца отклоняется от расчетных значений, которые для ожидаемой стехиометрии  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_4$  должны быть следующими: 33.18 мас. % Fe, 41.46 мас. % Ga и 25.37 мас. % O. Вероятно, это связано с наличием нескольких фаз в образце.

Изображения НЧ, полученные с помощью ПЭМ, показаны на рис. 3. Частицы имеют не-

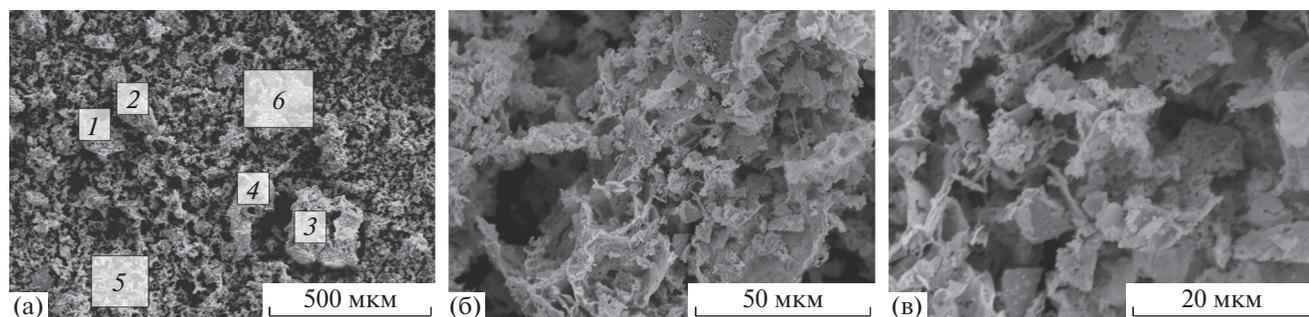


Рис. 2. РЭМ-изображения наночастиц на основе феррита галлия в различном масштабе; номерами обозначены области образца, с которых получены данные ЭДС-анализа.

правильную форму, но сравнимый между собой размер.

Данные мессбауэровской спектроскопии подтвердили наличие нескольких фаз оксидов железа в этом образце. Как видно на рис. 4, мессбауэровские спектры НЧ при температурах 297 и 90 К состоят из сложной композиции нескольких компонент, принадлежащих ионам железа в магнитно упорядоченном и в парамагнитном состояниях. Компьютерная обработка показывает, что с достаточной точностью ( $\chi^2 = 1.82$ ) мессбауэровские спектры могут быть описаны суперпозицией трех секстетов ( $S1$ ,  $S2$ ,  $S3$ ) от магнитно упорядоченных атомов железа и трех дублетов ( $D1$ ,  $D2$ ,  $D3$ ), от атомов железа в парамагнитном состоянии. Параметры сверхтонкой структуры спектров приведены в табл. 2.

При комнатной температуре параметры магнитных компонент  $S1$  и  $S2$  характерны для ионов железа в фазе магнетита  $Fe_3O_4$  [14]. Компонента  $S1$  связана с ионами  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических позициях ( $A$ ) магнетита, а компонента  $S2$  – с ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в октаэдрических  $[B]$ -позициях. При комнатной температуре между ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в позициях  $[B]$  происходит быстрый электронный обмен, и усредненная валентность железа в этих узлах может быть представлена как  $Fe^{2.5+}$ . Поэтому мессбауэровские спектры, как правило, не

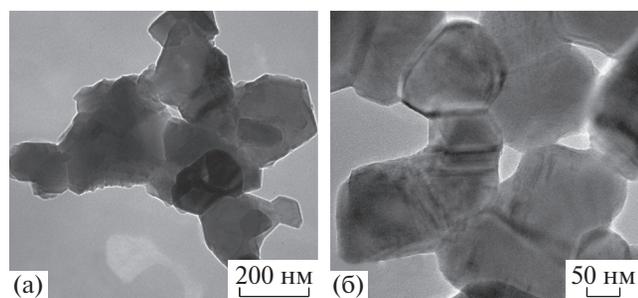


Рис. 3. ПЭМ-изображения наночастиц на основе феррита галлия в различном масштабе.

различают отдельных валентных состояний  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в  $[B]$ -узлах магнетита.

Ниже  $T_V$  симметрия кристаллической структуры магнетита понижается [8] и мессбауэровский спектр содержит 24 магнитных секстета с близкими параметрами сверхтонкого взаимодействия [15]. На экспериментальном спектре (рис. 4) ли-

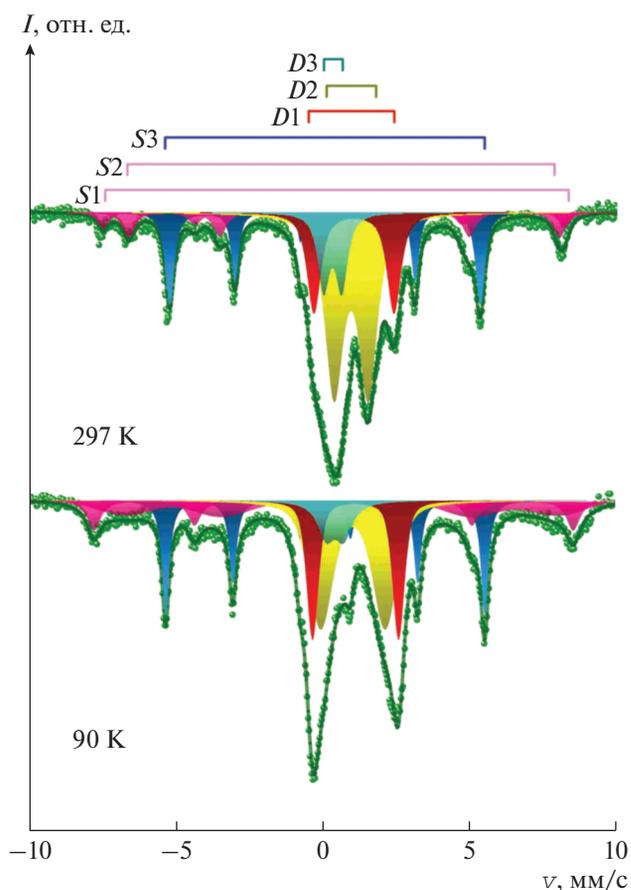


Рис. 4. Мессбауэровские спектры наночастиц на основе феррита галлия, полученные при 297 и 90 К. Точками показаны экспериментальные значения, сплошная линия – результат аппроксимации.

**Таблица 2.** Параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров наночастиц на основе феррита галлия

<i>T</i> , К	Компоненты спектра			$\delta$ , мм/с ( $\pm 0.005$ )	$\epsilon$ , мм/с ( $\pm 0.01$ )	$H_{hf}$ , кЭ ( $\pm 1$ )	$\Gamma$ , мм/с ( $\pm 0.01$ )
297	<i>S1</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> ( <i>A</i> )	0.256	0.02	488	0.31
	<i>S2</i>		Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> [ <i>B</i> ]	0.669	0.01	456	0.44
	<i>S3</i>	$\alpha$ -Fe		0.000	0.00	329	0.34
90	<i>D1</i>	FeGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> [ <i>B</i> ]	1.02	2.73		0.52
	<i>D2</i>		Fe <sup>2+</sup> ( <i>A</i> )	0.929	1.16		0.83
	<i>D3</i>	FeGaO <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	0.30	0.64		0.49
	<i>S1</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup>	0.399	0.01	507	0.52
	<i>S2</i>			0.760	-0.16	457	2.21
	<i>S3</i>	$\alpha$ -Fe		0.120	0.00	337	0.31
	<i>D1</i>	FeGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> [ <i>B</i> ]	1.155	2.92		0.48
	<i>D2</i>		Fe <sup>2+</sup> ( <i>A</i> )	1.06	2.19		0.99
	<i>D3</i>	FeGaO <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	0.450	0.60		0.69

Примечание.  $\delta$  – изомерные сдвиги,  $\epsilon$  – квадрупольные сдвиги/расщепления,  $H_{hf}$  – величины эффективных магнитных полей на ядрах,  $\Gamma$  – ширины резонансных линий.

нии от фазы магнетита имеют небольшую интенсивность, для которой становится существенным статистический разброс экспериментальных точек. В этой связи для аппроксимации спектра Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 90 К было достаточно двух магнитных секстетов *S1* и *S2*. Их параметры представлены в табл. 2. Каждый из этих секстетов отвечает одновременно группе различных неэквивалентных позиций железа в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> как в (*A*), так и в [*B*]-подрешетках. Значения изомерных и квадрупольных сдвигов, а также сверхтонких магнитных полей в этом случае носят усредненный характер по группе позиций [15]. По интенсивности линий мессбауэровских спектров было установлено, что относительный объем фазы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в исследованном образце составляет 5.1 мас. %.

Как следует из табл. 2, параметры сверхтонкого взаимодействия для магнитной компоненты *S3* мессбауэровского спектра при температурах 297 и 90 К характерны для фазы металлического железа  $\alpha$ -Fe (пр. гр. *Im3m*). Установлено, что относительный объем этой фазы составляет 7.6 мас. %. Вероятно, появление  $\alpha$ -Fe в составе образца может быть связано с отжигом частиц в потоке H<sub>2</sub>/Ag в процессе синтеза.

Парамагнитные компоненты *D1* и *D2* по своим параметрам (табл. 2) характерны для двухвалентных ионов железа и схожи со спектрами НЧ состава FeGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [9, 10]. Это дает возможность связать дублеты *D1* и *D2* с ионами Fe<sup>2+</sup> в октаэдрическом [*B*] и тетраэдрическом (*A*) кислородном окружении соответственно в фазе FeGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. По мессбауэровским спектрам установлено, что эта фаза является основной, и ее относительная концентрация в образце составляет 80.0 мас. %.

Относительные интенсивности линий дублетов *D1* и *D2* при комнатной температуре равны 39.8 и 15.5%. Это дает возможность установить катионное распределение по (*A*) и [*B*]-позициям в фазе FeGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в следующем виде: (Fe<sub>0.72</sub><sup>2+</sup> Ga<sub>0.28</sub><sup>3+</sup>) [Fe<sub>0.28</sub><sup>2+</sup> Ga<sub>1.72</sub><sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>.

Параметры мессбауэровского спектра для дублета *D3* соответствуют ионам трехвалентного железа Fe<sup>3+</sup> и характерны для фазы FeGaO<sub>3</sub> с кубической кристаллической структурой (пр. гр. *Fd3m*), исследованной в [9, 10]. Относительный объем фазы FeGaO<sub>3</sub> в образце установлен равным 7.3 мас. %.

Отметим, что при понижении температуры с 297 до 90 К наблюдается почти двукратное увеличение параметра квадрупольного расщепления  $\epsilon$  для дублета *D2* (рис. 4, табл. 2). Величина параметра  $\epsilon$  зависит от энергии взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП) [16]. Источником ГЭП может служить как несферическое распределение в пространстве валентных электронов атома, так и заряды ионов, окружающих мессбауэровское ядро [16]. В рассматриваемом случае изменение  $\epsilon$  для компоненты *D2* при понижении температуры может быть связано с эффектом Яна–Теллера, который вносит дополнительный вклад в несферическое распределение валентных электронов атома.

3d<sup>6</sup>-электроны, находящиеся на верхнем энергетическом уровне ионов Fe<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях в структуре FeGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, являются ян–теллеровскими [17], и они распределены по e<sub>g</sub><sup>3</sup> и t<sub>2g</sub><sup>3</sup>-орбиталям [10].

Согласно эффекту Яна–Теллера из-за тенденции к спонтанному искажению кислородного тетраэдра локальная симметрия вблизи ионов железа понижается [17]. Это приводит к расщеплению  $e_g^3$ -уровня. В этом случае электронам энергетически выгодно занимать  $d_z^2$ -орбиталь при искажениях типа  $c/a < 1$  и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь при искажениях типа  $c/a > 1$  ( $c$  и  $a$  – параметры искаженной решетки) [17]. Такая электронная конфигурация ведет к несферическому распределению в пространстве валентных электронов атома и, соответственно, к изменению величины ГЭП на ядре  $Fe^{2+}$  по сравнению с первоначальным состоянием.

Отметим, что по данным рентгеновского анализа в синтезированных НЧ содержатся только шпинельные фазы. Из данных мессбауэровской спектроскопии следует, что такими фазами являются  $Fe_3O_4$ ,  $FeGa_2O_4$  и  $FeGaO_3$ . Фаза  $\alpha$ -Fe не была обнаружена РФА, вероятно, из-за большого количества запрещенных отражений для кубической структуры  $Im\bar{3}m$  [18].

## ВЫВОДЫ

Установлено, что наночастицы феррита галлия, синтезированные при соотношении исходных компонент  $Fe_{1.5}Ga_{1.5}O_4$ , содержат ряд железосодержащих фаз:  $Fe_3O_4$ ,  $FeGa_2O_4$ ,  $FeGaO_3$  и  $\alpha$ -Fe. Все фазы оксидов железа имеют кристаллическую структуру типа шпинели. Доминирующей (около 80 мас. %) является фаза  $FeGa_2O_4$ . Для этой фазы установлено распределение катионов железа и галлия по тетраэдрическим и октаэдрическим кислородным позициям ( $Fe_{0.72}^{2+}Ga_{0.28}^{3+}$ ) [ $Fe_{0.28}^{2+}Ga_{1.72}^{3+}$ ] $O_4$ . Обнаружено, что при понижении температуры ян–теллеровские ионы  $Fe^{2+}$  в фазе  $FeGa_2O_4$  вызывают искажения тетраэдрических полиэдров, что приводит к понижению их локальной симметрии. Наноматериалы на основе феррита галлия могут иметь важное применение в новых высокотехнологичных областях.

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo T., Lin M., Huang J. et al. // J. Nanomater. 2018. V. 2018. P. 7805147. <https://doi.org/10.1155/2018/7805147>
2. Huang C.C., Yeh C.S., Ho C.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 30. P. 6331. <https://doi.org/10.1021/jp037427n>
3. Stephen Z.R., Kievit F.M., Zhang M. // Mater. Today. 2011. V. 14. № 7–8. P. 330. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70163-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70163-8)
4. Guo S., Li D., Zhang L. et al. // Biomaterials. 2009. V. 30. № 10. P. 1881. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.042>
5. Fleet M.E. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. № 4. P. 917. <https://doi.org/10.1107/S0567740881004597>
6. Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 5. P. 3520. <https://doi.org/10.1063/1.1599959>
7. Белов К.П. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 5. С. 53. <https://doi.org/UFNr.0163.199305c.0053>
8. Senn M.S., Wright J.P., Atfield J.P. // Nature. 2012. V. 481. № 7380. P. 173. <https://doi.org/10.1038/nature10704>
9. Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Gervits N.E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 44. P. 25596. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07928>
10. Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Gervits N.E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 32. P. 22276. <https://doi.org/10.1039/C6CP03009B>
11. Ghose J. // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. № 2. P. 189. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90265-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90265-X)
12. Ghose J., Hallam G.C., Read D.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977. V. 10. № 7. P. 1051. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/7/014>
13. Kholam Y.B., Dhage S.R., Potdar H.S. et al. // Mater. Lett. 2002. T. 56. № 4. P. 571. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00554-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00554-2)
14. Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Y.V. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 3. P. 034311. <https://doi.org/10.1063/1.3194316>
15. Řezníček R., Chlan V., Štěpánková H. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2017. V. 96. № 19. P. 195124. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195124>
16. Wertheim G.K. Mössbauer effect: principles and applications. N.Y.: Academic Press, 2013. 116 p.
17. Krupička S. Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide. Prag.: Springer-Verlag, 2013. 780 p.
18. Swanson H.E. Standard X-ray diffraction powder patterns. Wash.: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1953. 90 p.