

УДК 54.057;537.622.4

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ $YCo_xFe_{1-x}O_3$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2019 г. Е. В. Томина^{1, *}, Б. М. Даринский¹, И. Я. Миттова¹, В. Д. Чуркин²,
Н. И. Бойков¹, О. В. Иванова¹

¹Воронежский государственный университет, Россия, 394018 Воронеж, Университетская пл., 1

²Московский физико-технический институт (государственный университет),
Россия, 141700 Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

После доработки 05.11.2018 г.

Принята к публикации 08.11.2018 г.

Предложена микроволновая активация синтеза феррита иттрия, допированного кобальтом в различных концентрациях. Синтезированные образцы $YFeO_3$ и $YCo_xFe_{1-x}O_3$ (до 15% номинальной степени допирования) согласно данным РФА практически не содержат примесных фаз, размер частиц порошков находится в диапазоне 20–60 нм (ПЭМ). Допирование $YFeO_3$ кобальтом приводит к увеличению магнитной проницаемости материала и уширению петли гистерезиса, что связано с увеличением энергии спин-орбитального взаимодействия.

Ключевые слова: микроволновая активация, феррит иттрия, нанопорошки, магнитные материалы, допирование кобальтом

DOI: 10.1134/S0002337X19040158

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные соединения со структурой перовскита находят широкое применение при изготовлении твердооксидных топливных элементов, магнитных материалов, химических сенсоров, электродов и др. [1–3]. Общеизвестна высокая каталитическая активность ферритов со структурой перовскита, в частности $YFeO_3$, что делает перспективным его использование в качестве хемостимулятора термического оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$, действующего по каталитическому механизму [4].

Синтез оксидов редкоземельных металлов в кристаллической форме осложняется их тугоплавкостью, требует дорогостоящего оборудования, позволяющего достичь высоких температур вплоть до 1500°C и выше. Основными недостатками классической керамической технологии синтеза ферритов являются высокая энергоёмкость и длительность процесса [5]. Кроме того, при твердофазном синтезе в керамиках ABO_3 часто присутствуют примеси, что связано с дефицитом А-позиций, возникающим при кристаллографическом сдвиге, – плоскостном дефекте, характерном для кислородно-октаэдрических соединений типа ReO_3 [6, 7], содержащих элементы с переменной валентностью в В-позиции.

Цель работы – синтез нанопорошков $YFeO_3$ и $YCo_xFe_{1-x}O_3$ под воздействием микроволнового излучения и установление влияния допирования кобальтом феррита иттрия на магнитные свойства образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Была проведена микроволновая активация синтеза феррита иттрия с целью значительного увеличения скорости процесса и обеспечения высокой химической гомогенности продукта [8, 9].

Для синтеза $YFeO_3$ в качестве прекурсоров были выбраны кристаллогидраты $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, интенсивно поглощающие микроволновое излучение вследствие значительного дипольного момента молекул воды, жестко не закрепленных в кристаллической структуре и способных к переориентации и вращению при микроволновом воздействии. Реакцию осаждения феррита иттрия проводили из раствора исходных нитратов под воздействием микроволнового излучения источника с $P_{max} = 800$ Вт (рабочая частота 2450 МГц) [10]. Рассчитанные количества $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ХЧ ТУ 6-09-02-553-96) и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА CAS 13494-98-9) растворяли в 50 мл воды, к полученному раствору приливали

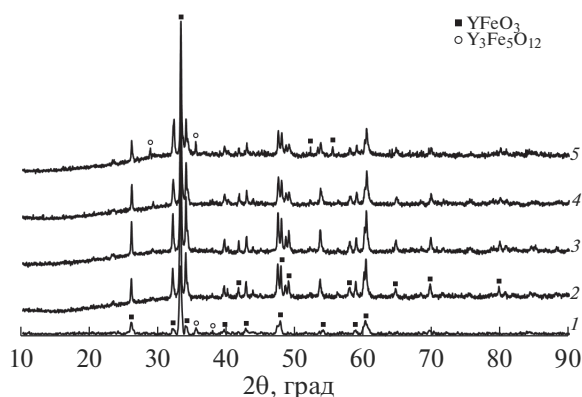


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава: 1 – YFeO_3 , 2 – $\text{YCo}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$, 3 – $\text{YCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$, 4 – $\text{YCo}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_3$, 5 – $\text{YCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$.

20%-ный NaOH (ЧДА ГОСТ 432877). Объем водного раствора гидроксида натрия определяли из расчета количества, необходимого для полного осаждения ионов Y^{3+} , Fe^{3+} и достижения pH 9. На раствор воздействовали микроволновым излучением мощностью 700 Вт в течение 10 мин. После охлаждения до комнатной температуры осадок феррита иттрия отделяли от раствора центрифугированием, затем сушили на воздухе, отжигали в муфельной печи 2 ч при 700°C . При синтезе ортоферрита иттрия, допированного кобальтом, концентрации ионов кобальта и железа вычисляли по стехиометрическому соотношению: $\text{Y}^{3+} : \text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : x : (1 - x)$, где $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ – номинальная степень допирования.

Фазовый состав порошков устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре EMPOWER. Размер и морфологию частиц синтезированных порошков определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по данным РФА рассчитывали по формуле Шеррера [11]:

$$D_{hkl} = \frac{kx\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}, \quad (1)$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å; k – поправочный коэффициент (для кубической и орторомбической структуры $k = 0.9$); λ – длина волны

рентгеновской трубки (для медной трубки, используемой в данной съемке, $\lambda = 0.15405$ нм), θ – положение максимума пика, град; β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад.

Исследование магнитных характеристик образцов проводили с использованием вибрационного магнетометра при температуре 300 К. Частота колебаний измеряемого образца равнялась 83 Гц. Скорость изменения магнитного поля в интервале 0–100 Э – составляла 50 Э/мин, в интервале 100–1500 Э – 250 Э/мин, в более высоких полях – 500 Э/мин. Калибровка вибрационного магнетометра производилась по никелевому образцу с известными намагниченностью насыщения и массой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроволновое излучение стимулирует разложение солевых прекурсоров, дегидратацию и синтез YFeO_3 за счет однородности и высокой скорости микроволнового нагрева и ускорения процессов “зародышеобразования” под влиянием “нетермических” эффектов [12].

Синтезированный образец YFeO_3 (рис. 1) является практически однофазным, поскольку идентифицированы только два пика очень малой интенсивности, отвечающие ферриту со структурой граната ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), который при высоких температурах термодинамически более устойчив, чем орторомбическая модификация YFeO_3 . Размер частиц YFeO_3 , рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 168 ± 4 нм (табл. 1).

На дифрактограмме образца $\text{YCo}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$ (рис. 1) не идентифицированы рефлексы, соответствующие железо-иттриевому гранату, и отсутствуют пики, отвечающие кобальтсодержащим фазам, что может указывать на встраивание ионов кобальта в кристаллическую решетку феррита. Расчет ОКР по формуле Шеррера показал, что размер частиц $\text{YCo}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$ находится в диапазоне 119 ± 4 нм.

На основании анализа результатов РФА можно сделать вывод, что максимальная номинальная степень допирования феррита иттрия кобальтом составляет $x = 0.15$, так как увеличение содержания кобальта до $x = 0.2$ приводит к появлению рефлексов железо-иттриевого граната (рис. 1).

Таблица 1. ОКР (данные РФА) и средний диаметр кристаллитов (данные ПЭМ) $\text{YCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ с номинальным содержанием кобальта x от 0 до 0.20 после отжига при 700°C в течение 120 мин

x	0	0.05	0.1	0.15	0.2
ОКР, нм	168 ± 4	119 ± 4	121 ± 4	117 ± 4	134 ± 4
$D_{\text{ср}}$, нм	30 ± 5	27 ± 5	29 ± 5	30 ± 5	33 ± 5

Размер ОКР для образцов $YCo_xFe_{1-x}O_3$, согласно расчетам по формуле Шеррера, уменьшается в сравнении с образцом $YFeO_3$ (табл.1).

При рассмотрении вопроса о зарядовом состоянии допанта в силу легкости перехода кобальта из степени окисления $2+$ в $3+$ [13] необходимо учитывать возможность осуществления при микроволновом нагреве исходной реакционной смеси окислительного термолиза нитрата кобальта, приводящего к образованию Co_3O_4 , что подтверждается и данными [14]. Поэтому можно считать, что кобальт в условиях синтеза образцов допированного $YFeO_3$ находится как в виде Co^{2+} , так и в виде Co^{3+} . В силу близости атомных характеристик и кристаллохимических параметров кобальт должен встраиваться в решетку феррита в положение железа. Это, по всей видимости, и осуществляется в случае Co^{3+} , чему способствуют одинаковые, по данным [13], радиусы ионов (0.055 нм) либо очень близкие по данным [15] — 0.061 нм для Co^{3+} и 0.064 нм для Fe^{3+} . Катионы же Co^{2+} имеют радиус 0.074 нм, что выше ионного радиуса Fe^{3+} , и теоретически могут занимать положение Y^{3+} , на что косвенно указывает сдвиг самого интенсивного пика $YFeO_3$ на дифрактограммах в сторону большего значения угла 2θ при увеличении степени допирования кобальтом (от 33.075° для чистого $YFeO_3$ до 33.1838° для $YCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$) и на что обращали внимание авторы [16]. Таким образом, однозначно говорить о встраивании допанта в положение железа либо иттрия на данном этапе не представляется возможным.

На ПЭМ-изображении порошка $YFeO_3$ (рис. 2) видно несколько агломератов размером до 400 нм, состоящих из практически сферических частиц с диаметром в диапазоне от 20 до 60 нм. Средний диаметр кристаллитов составляет 30 ± 5 нм. На рис. 3 представлено ПЭМ-изображение порошка $YCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. Распределение частиц по размерам находится в интервале $20-60$ нм. Средний диаметр кристаллитов составляет 33 ± 5 нм. Из результатов ПЭМ видно, что синтезированный образец имеет форму частиц, близкую к сферической, агломерация выражена в меньшей степени по сравнению с образцом $YFeO_3$. Более высокие значения $D_{ср}$ синтезированных образцов, рассчитанных по данным РФА, по сравнению с результатами ПЭМ объясняются особенностями используемых методов.

Измерения петли гистерезиса для синтезированных образцов (рис. 4 и 5) проводились в интервале магнитных полей от -10 до 10 А/м. Намагниченность образца $YCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ примерно в два раза выше намагниченности образца $YFeO_3$ при всех значениях магнитного поля. Полевые зависимости намагниченности имеют хорошо выраженные изгибы при напряженности магнитного

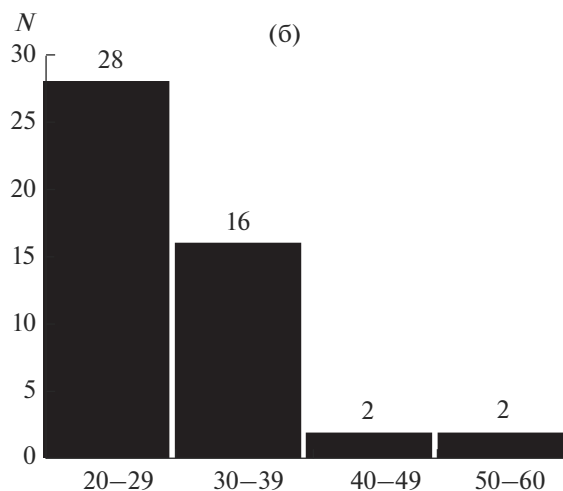
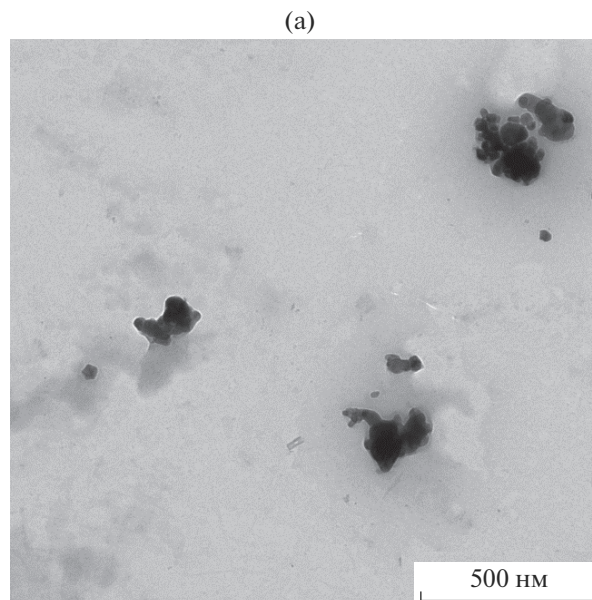


Рис. 2. ПЭМ-изображение порошка $YFeO_3$ в желатиновом слое (а), гистограмма распределения частиц по размерам (б).

поля -10 А/м. При больших напряженностях приложенного поля намагниченность продолжает рост, но не выходит на насыщение. В использованном интервале измерений петля гистерезиса практически отсутствует для $YFeO_3$ и имеет малую ширину для $YCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$, тогда как петля монокристаллического феррита иттрия имеет выраженную прямоугольную форму, поле насыщения при $300^\circ C$ равно 88 кА/м, коэрцитивная сила -80 кА/м, намагниченность насыщения -10^3 А/м [17]. Малая величина намагниченности соответствует малым скасам спинов в антиферромагнитной фазе кристалла, так что на одну молекулу приходится магнитный момент $0.04 \mu_B$ [18]. Размеры отдельных частиц синтезированных образцов, лежащие в

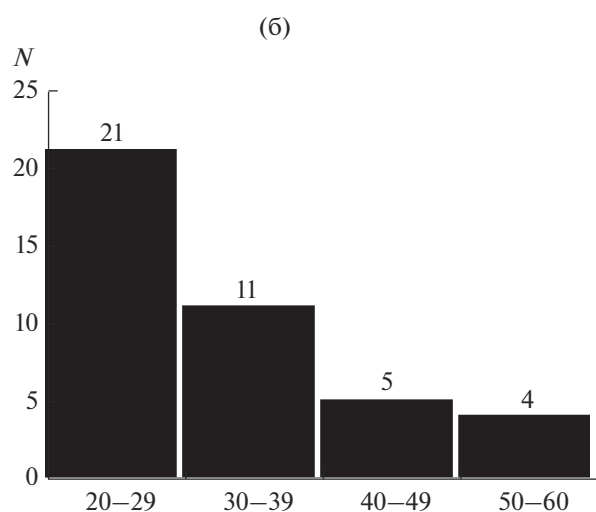
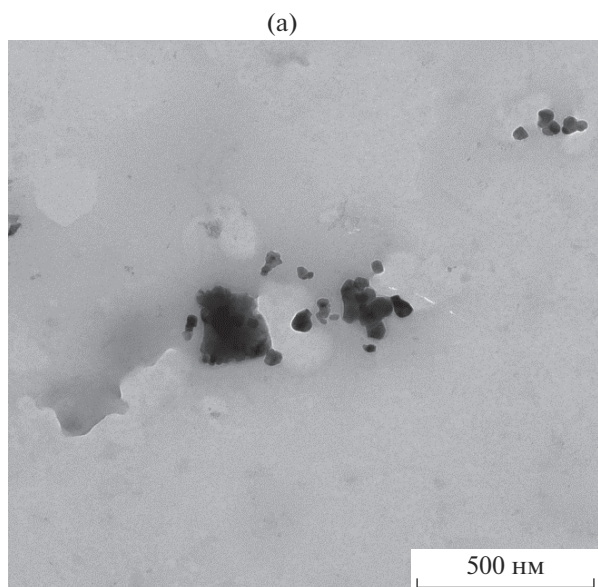


Рис. 3. ПЭМ-изображение порошка $\text{YCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ в желатиновом слое (а), гистограмма распределения частиц по размерам (б).

интервале 20–60 нм, соответствуют области монодоменных частиц. Поскольку интервал измерительных полей гораздо меньше поля насыщения, следует полагать, что исследование магнитных характеристик проводилось в области начальной стадии формирования петли гистерезиса. Характерная энергия U магнитного взаимодействия между соседними частицами

$$U \cong \frac{0.05\mu_B}{a^3} N, \quad (2)$$

где N – число ячеек в частице ($N \sim 10^6$ – 10^8), a – параметр ячейки, приводит к величине 10^{-14} – 10^{-13} эрг, что совпадает с энергией теплового движения при температуре 300°C , равной 5×10^{-14} эрг.

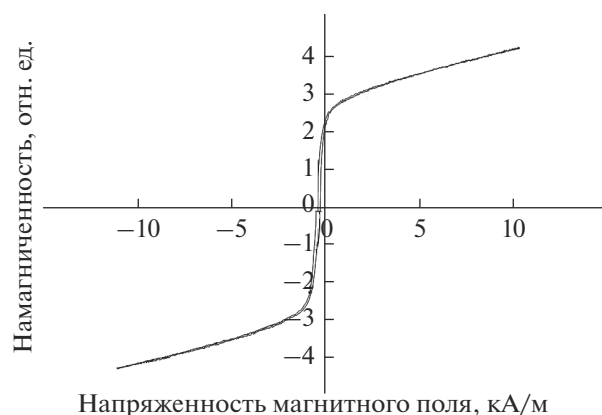


Рис. 4. Полевая зависимость намагниченности образца YFeO_3 .



Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности образца $\text{YCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$.

Поэтому совокупность частиц распадается на две подсистемы, одна из которых приобретает намагниченность в соответствии с закономерностью ориентации двухпозиционного магнитного момента, быстро подстраиваясь под внешнее поле, а вторая образует связанную ферромагнитную структуру, не переключающуюся в относительно малом измерительном поле и в целом остающуюся в исходном парамагнитном состоянии.

Допирование YFeO_3 кобальтом сопровождается увеличением намагниченности образца во внешнем поле. Для объяснения этого эффекта необходимо отметить, что феррит иттрия является слабым ферромагнетиком, имеющим антиферромагнитную структуру со слабым отклонением спинов от их антипараллельных ориентаций в направлении пространственной диагонали кубической ячейки перовскита. В основе механизма формирования антиспиновой структуры лежит суперобменное взаимодействие Fe-O-Fe , а механизма отклонения спинов от строгой взаимной антипараллельной ориентации – спин-ор-

битальное взаимодействие [19]. Частичное заполнение кислородных октаэдров ионами кобальта приводит к ослаблению обменного взаимодействия Fe-O-Fe и к возникновению конфигураций Fe-Co-Fe и Fe-O-Co-Fe , имеющих тенденцию к ферромагнитному упорядочению [20].

Возможным механизмом увеличения намагниченности является повышенное значение спин-орбитального взаимодействия для атомов кобальта [21], что приводит к увеличению скоса спинов электронов в антиферромагнетике. С этим предположением согласуется уширение гистерезисной петли за счет перемагничивания, обусловленное термоактивированными “перескоками” через потенциальные барьеры, порожденные спин-орбитальным взаимодействием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активация синтеза феррита иттрия микроволновым излучением значительно увеличивает скорость процесса, снижает температуру отжига и обеспечивает высокую химическую гомогенность образцов при размере частиц в диапазоне 20–60 нм. Допирование кобальтом ортоферрита иттрия приводит к повышению магнитной проницаемости и уширению петли гистерезиса синтезированных образцов. Предложено объяснение этих эффектов на основе увеличения энергии спин-орбитального взаимодействия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-03-00354а).

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry F.J., Ren X., Gancedo J.R., Marco J.F.* ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy Study of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ and 0.5) Formed by Mechanical Milling // *Hyperfine Interactions*. 2004. V. 156–157. № 1–4. P. 335–340.
2. *Базуев Г.В., Зайцева П.А., Красильников В.П., Келлерман Д.Г.* Синтез и магнитные свойства низкоразмерных сложных оксидов $\text{Sr}_4\text{AMn}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Zn}, \text{Mg}$) // *Журн. неорган. химии*. 2003. Т. 48. № 2. С. 219–223.
3. *Petrova E., Kotsikau D., Pankov V.* Structural Characterization and Magnetic Properties of Sol–Gel Derived $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 378. P. 429–435. doi 10.1016/j.jmmm.2014.11.076
4. *Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Хорохордина А.О.* Твердофазные процессы при термическом окислении GaAs с поверхностью, модифицированной ванадием // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 5. С. 519–523.
5. *Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В.* Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
6. *Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Gagarina E.S. et al.* Crystallographic Shear in Niobium Oxides of Different Compositions // *Crystallogr. Rep.* 2004. V. 49. № 5. P. 820–827. doi 10.1134/1.1803313
7. *Кравченко О.Ю., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М. и др.* Фазовый состав, микроструктура и свойства керамики $\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_{3-y/2}$ // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. № 6. С. 758–764.
8. *Томина Е.В., Сладковцев Б.В., Кнурова М.В. и др.* Микроволновый синтез и люминесцентные свойства $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 5. С. 542–545. doi 10.7868/S0002337X16050171
9. *Кузнецова В.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование CoFe_2O_4 в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. С. 266.
10. *Томина Е.В., Миттова И.Я., Бурцева Н.А., Сладковцев Б.В.* Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия: Патент на изобретение № 2548089. Заявл. 12.11.2013; Опубл. 20.05.2015.
11. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
12. *Третьяков Ю.Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии*. 2004. Т. 74. № 9. С. 899–916.
13. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии // М.: Мир, 2002. 540 с.
14. *Dumestre F., Chaudret B., Amiens C. et al.* Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods Through Organometallic Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. № 22. P. 4286–4289. doi 10.1002/anie.201304166
15. *Третьяков Ю.Д. и др.* Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Изд-во МГУ, 2007.
16. *Bhat I., Husain S., Khan W., Patil S.I.* Effect of Zn Doping on Structural, Magnetic and Dielectric Properties of LaFeO_3 Synthesized Through Sol–Gel Auto-Combustion Process // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. P. 4506–4512. doi 10.1016/j.materresbull.2013.07.028
17. *Shen H., Xu J., Wu A., Zhao J., Shi M.* Magnetic and Thermal Properties of Perovskite YFeO_3 Single Crystals // *Mater. Sci. Eng.: B*. 2009. V. 157. P. 77–80. doi 10.1016/j.mseb.2008.12.020
18. *Treves D.* Studies on Orthoferrites at the Weizmann Institute of Science // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 1033–1038. doi 10.1063/1.1714088
19. *Moriya T.* New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction // *Phys. Rev. Lett.* 1960. V. 4. № 5. P. 228–230.
20. *Wei Y., Gui H., Zhao Z., Li J., Liu Y., Xin S., Li X., Xie W.* Structure and Magnetic Properties of the Perovskite $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ // *AIP Advances* 2004. V. 4. № 12. P. 127134-1–127134-9. doi 10.1063/1.4904811
21. *Вонсовский В.С.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 805 с.