

УДК 544.778.4:546.65'72

СИНТЕЗ, СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО КАДМИЕМ

© 2021 г. Е. И. Копейченко¹, *, И. Я. Митгова¹, Н. С. Перов², А. Т. Нгуен³,
В. О. Митгова⁴, Ю. А. Алехина², В. Фам⁵

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ГСП-1,
Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

³Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, 700000 Vietnam

⁴Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
ул. Студенческая, 10, Воронеж, 394036 Россия

⁵Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000 Vietnam

*e-mail: kopejchenko00@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 27.11.2020 г.

Методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом при 950°C в течение 1 ч синтезированы нанокристаллические порошки $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), характеризующиеся узкой областью гомогенности $x_{\text{max}} = 0.09$ (ЛРСМА, РФА). Введение катионов Cd^{2+} приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов от 10–70 нм для $x = 0$ до 5–60 нм для $x = 0.1$ (ПЭМ). Синтезированные нанокристаллы проявляют свойства ферримагнетиков.

Ключевые слова: нанокристаллы, феррит лантана, кадмий, допирование, совместное осаждение

DOI: 10.31857/S0002337X21040072

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой перовскита типа ABO_3 (где А – редкоземельные элементы, такие как La, Y; В – переходные металлы, а также Ga, In) привлекают особое внимание благодаря многообразию свойств материалов на их основе, что позволяет использовать их в роли катализаторов, сенсоров, для изготовления устройств магнитной записи информации и создания современных устройств спинтроники [1–6].

LaFeO_3 является антиферромагнитным изолятором G-типа [7, 8], уменьшение размера его частиц до 16 нм способствует переходу материала в суперпарамагнитное состояние [9]. Допирование некоторыми двухзарядными катионами совместным осаждением описано в работах [10–12], где показано, что допирование катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} , ионный радиус которых незначительно превышает ионный радиус La^{3+} , приводит к уменьшению размера частиц, удельной намагниченности и коэрцитивной силы.

В [13] установлено увеличение удельной намагниченности образцов в магнитном поле при замещении катионов лантана ионами Ca^{2+} , а для нанокристаллов LaFeO_3 , допированных стронци-

ем, показано увеличение намагниченности материала при введении допанта. Аналог стронция – кадмий – как по своим физико-химическим характеристикам, так и в соответствии с ионным радиусом по правилу Гольдшмидта может встраиваться на место лантана (0.095 нм для Cd^{2+} и 0.104 нм для La^{3+}) [14].

Для синтеза наноразмерных частиц используют различные методы, среди которых особое место занимает золь–гель-метод, отличающийся возможностью получения гомогенных по составу продуктов с узким распределением частиц по размеру, высокой технологичностью и низкой энергоемкостью процесса [15–17].

Целью работы стали синтез нанокристаллических порошков на основе LaFeO_3 золь–гель-методом, определение влияния степени допирования Cd^{2+} на размер частиц, состав и магнитные свойства образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ “ч.”;

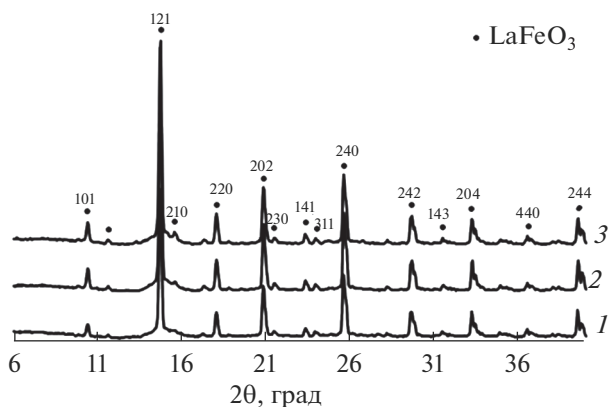


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$, полученных золь–гель-методом, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин: $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3).

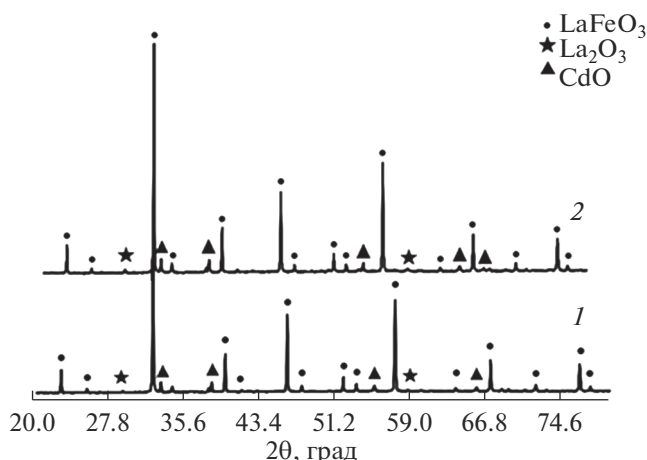


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$, полученных золь–гель-методом, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин: $x = 0.15$ (1), 0.2 (2).

КОН “х. ч.”. К 350 мл кипящей воды при перемешивании по каплям через делительную воронку добавляли 50 мл 0.05 М раствора исходных солей: нитрата лантана, железа и кадмия. После введения солей кипячение продолжали еще 4–5 мин, при этом раствор приобретал коричнево-красный цвет. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры. Затем так же по каплям добавляли осадитель – мольный раствор гидроксида калия (КОН), аналогично [18].

Образовавшийся осадок фильтровали на вакуум-фильтре и высушивали при комнатной температуре, после чего отжигали в муфельной печи при температуре 950°C в течение 60 мин. Такой режим отжига был выбран на основе результатов работы [19].

Фазовый состав синтезированных образцов устанавливали методом рентгенофазового анали-

за (РФА) (дифрактометры ДРОН-3 (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$, $2\theta = 6^\circ\text{--}40^\circ$), Thermo ARL X’tra (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54018 \text{ \AA}$, $2\theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$)). Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (CarlZeiss LIBRA 120). Реальный количественный элементный состав устанавливали локальным рентгеноспектральным микроанализом (ЛРСМА) (JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250).

Магнитные свойства образцов измеряли на вибрационном магнитометре LakeShore (модель 7407). Образцы для исследования готовили следующим образом: взвешивали на аналитических весах пробы порошков массой 15–30 мг, запаковывали в микропакет из полиэтиленфталата таким образом, что размеры получившегося образца не превышали $4 \times 6 \times 0.5$ мм. Соответствующий пакет закрепляли на держателе магнитометра с помощью клея БФ-6. Низкотемпературные измерения проводили в продувном азотном криостате марки 7401ВА. Внешнее поле прикладывали в плоскости образца для минимизации влияния размагничивающего фактора. Калибровку магнитометра вели по никелевому эталону с магнитным моментом 5.92 мА м^2 в поле 398 кА/м . Отдельно измерялся сигнал от пустого микропакета со штоком, который затем вычитался из сигнала с образцом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1) образцы феррита лантана номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$), отожженные при 950°C в течение 60 мин, являются однофазными продуктами, все пики соответствуют эталонной дифрактограмме LaFeO_3 с орторомбической структурой (номер карты 15-0148) [20].

В образцах $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.15, 0.2$) (рис. 2) присутствуют: основная фаза – LaFeO_3 (15-0148) [20] и примесные – CdO (05-0640) и La_2O_3 (05-0602) [20].

Для определения параметров кристаллической решетки использовали программу UnitCellWin. Расчет проводили по известным индексам d_{hkl} . Зависимость параметров элементарной ячейки от номинального содержания кадмия в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ представлена в табл. 1. Видно, что при увеличении степени допирования объем элементарной ячейки убывает, что обусловлено введением допанта с меньшим значением ионного радиуса ($r(\text{Cd}^{2+}) = 0.095 \text{ нм}$) по сравнению с катионом La^{3+} ($r(\text{La}^{3+}) = 0.104 \text{ нм}$).

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения порошков $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$), синтезированных методом соосаждения. На микрофо-

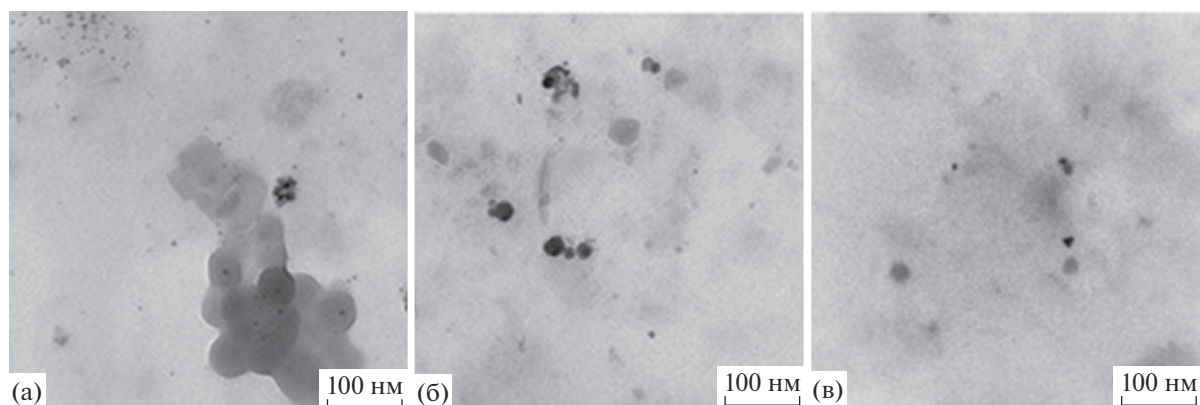


Рис. 3. ПЭМ-изображения порошков LaFeO_3 (а), $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (б) и $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$ (в) после отжига при 950°C в течение 60 мин.

тографиях видно, что частицы феррита лантана имеют сферическую или овальную форму. Диаметр нанокристаллитов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ лежит в пределах 10–70 нм. Большой разброс значений $D_{\text{ср}}$ связан со склонностью к агломерации частиц в процессе золь–гель-синтеза. Образование агломератов может быть вызвано и недостаточным диспергированием в процессе пробоподготовки.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (Å) нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 950°C в течение 60 мин

x	0	0.05	0.1
a	5.5585	5.5580	5.5571
b	7.8571	7.8558	7.8551
c	5.5567	5.5546	5.5542
Объем, Å ³	242.68	242.51	242.48

Небольшая выборка наночастиц на имеющихся фотографиях не позволяет построить гистограмму распределения по размерам. В исследуемых нанопорошках могут быть и существенно большие частицы, которые не попадают в поле наблюдений из-за особенностей подготовки образцов для ПЭМ-анализа, на что, например, обращалось внимание в работе [21].

Результаты элементного анализа однофазных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ представлены в табл. 2. Анализ табл. 2 показывает увеличение реального содержания катионов Cd^{2+} при увеличении номинальной степени допирования, количество кадмия немного меньше теоретически возможного, максимальное реальное содержание допанта $x_{\text{реал}} = 0.09$ (ЛРСМА, РФА).

Из результатов измерения магнитных свойств (табл. 3, рис. 4, 5) синтезированных образцов феррита лантана, допированного Cd^{2+} , следует,

Таблица 2. Результаты ЛРСМА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$), синтезированных золь–гель-методом, после отжига при 950°C в течение 60 мин

Номинальный состав образцов	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов
	La	Cd	Fe	O	
LaFeO_3	18.66	0	21.34	60	$\text{La}_{0.96}\text{FeO}_{2.8}$
$\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$	18.68	0.76	20.72	59.85	$\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.04}\text{FeO}_{2.89}$
$\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$	18.01	1.83	20.49	59.66	$\text{La}_{0.88}\text{Cd}_{0.09}\text{FeO}_{2.91}$

Таблица 3. Магнитные характеристики порошков номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ (отжиг при температуре 950°C , 60 мин), измеренные при 300 и 100 К

x	J (100 К), А м ² /кг	H_c (100 К), кА/м	J (300 К), А м ² /кг	H_c (300 К), кА/м
0	0.095	3.48	0.104	1.07
0.05	0.240	3.0	0.159	2.11
0.1	0.270	2.95	0.183	3.50
0.15	0.373	3.42	0.185	3.34
0.2	0.544	4.56	0.235	2.27

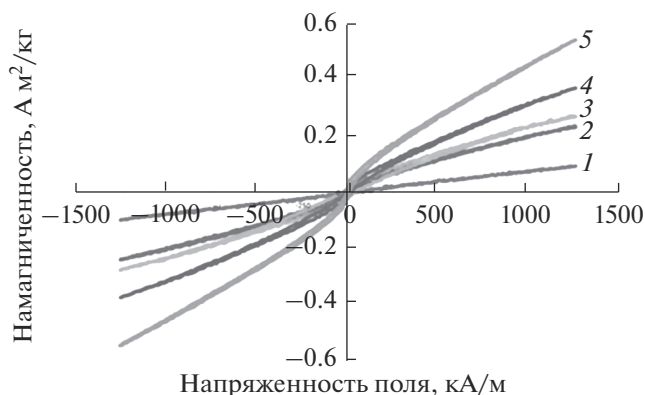


Рис. 4. Петли гистерезиса порошков номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ (отжиг при температуре 950°C , 60 мин) при 100 К: $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.15 (4), 0.2 (5).

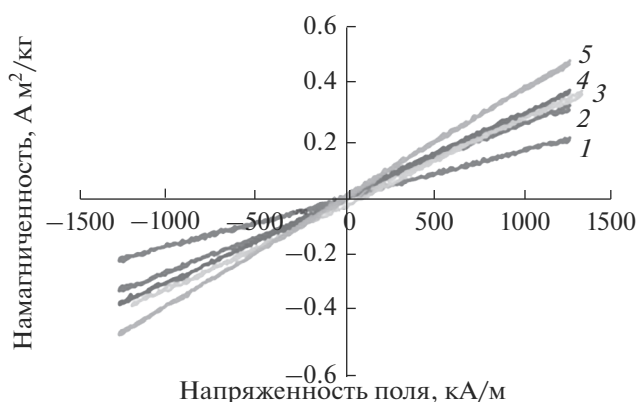


Рис. 5. Петли гистерезиса порошков номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ (отжиг при температуре 950°C , 60 мин) при 300 К: $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.15 (4), 0.2 (5).

что с увеличением содержания кадмия их удельная намагниченность в поле 1270 кА/м (при $T = 300$ К) возрастает от 0.104 А м²/кг для $x = 0$ до 0.235 А м²/кг для $x = 0.2$ (рис. 5). Охлаждение исследуемых проб до 100 К приводит к уменьшению J (намагниченность в максимальном поле) для недопированного образца (такое поведение характерно для скомпенсированных антиферромагнетиков) до 0.095 А м²/кг (рис. 4).

Введение Cd^{2+} в LaFeO_3 увеличивает не только намагниченность в поле, но и начальную магнитную восприимчивость образцов (рис. 5). Увеличение намагниченности нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием, скорее всего, обусловлено изменением валентного состояния железа (образование иона Fe^{4+} при замещении La^{3+} на двухзарядный катион для компенсации заряда), а также искажением кристаллической решетки из-за разницы ионных радиусов La^{3+} и допанта.

Полевые зависимости намагниченности в этом случае носят гистерезисный характер, характерный для нескомпенсированных антиферромагнетиков (ферритмагнетиков), в то время как недопированный LaFeO_3 , синтезированный тем же способом, проявляет свойства скомпенсированного антиферромагнетика. Магнитного насыщения в поле до 1270 кА/м образцы не достигают.

Таким образом, допирование феррита лантана двухвалентными катионами кадмия приводит к образованию материалов, проявляющих различные магнитные свойства, что позволяет рассматривать возможность их применения для изготовления различных устройств, в том числе хранения информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы нанопорошки $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) с использованием в качестве осадителя водного раствора гидроксида кальция с последующим отжигом при 950°C в течение 60 мин. По данным элементного анализа (ЛРСМА) установлен максимальный реальный предел допирования феррита лантана кадмием $x_{\text{реал}} = 0.09$, что соответствует $x_{\text{ном}} = 0.1$. При $x > 0.1$ нарушается область гомогенности и формируются неоднородные образцы, содержащие CdO и La_2O_3 (РФА). Установлено, что введение ионов кадмия в решетку феррита лантана приводит к уменьшению диаметра кристаллитов от 10–70 нм для $x = 0$ до 5–60 нм для $x = 0.1$ (ПЭМ). Введение Cd^{2+} в решетку LaFeO_3 приводит к формированию ферритмагнитных нанокристаллов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90048 Аспиранты.

Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКПНО ВГУ и кафедры магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова за счет средств Программы развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hays E., Capon F., Barrat S., Boulet P., Andre E., Carteret C., Bruyere S. Properties of Rare-Earth Orthoferrites Perovskite Driven by Steric Hindrance // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 631–638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.135>
2. Markova-Velichkova M., Lazarova T., Tumbalev V., Ivanov G., Kovacheva D., Stefanov P., Naydenov A. Complete Oxidation of Hydrocarbons on YFeO_3 and LaFeO_3 Catalysts // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 231. P. 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.029>
3. Yuan X., Sun Y., Xu M. Effect of Gd Substitution on the Structure and Magnetic Properties of YFeO_3 Ceramics //

- J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 362–366.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.042>
4. Zhang Y., Yang J., Xu J., Gao Q., Hong Z. Controllable Synthesis of Hexagonal and Orthorhombic YFeO₃ and Their Visible-Light Photocatalytic Activities // Mater. Lett. 2012. V. 81. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.080>
 5. Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д., Васильев М.Г. Физико-химические основы синтеза магнитогранулированных структур полупроводник-ферромагнетик на примере A^{II}GeAs₂, где A^{II} – Zn, Cd // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920–926.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090061>
 6. Новоторцев В.М., Палкина К.К., Михайлов С.Г., Молчанов А.В., Очертянова Л.И., Маренкин С.Ф. Синтез и структура монокристаллов CdGeAs₂, легированных Mn // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 519–522.
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0149-2>
 7. Lee W.-Y., Yun H.J., Yoon J.-W. Characterization and Magnetic Properties of LaFeO₃ Nanofibers Synthesized by Electrospinning // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 320–324.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.191>
 8. Sendil K.A., Manivel R.M., Bhatnagar A.K. Surface Driven Effects on Magnetic Properties of Antiferromagnetic LaFeO₃ Nanocrystalline Ferrite // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. № 11. P. 113912–1–113912–7.
<https://doi.org/10.1063/1.4896191>
 9. Phokha S., Pinitsoontorn S., Maensiri S., Rujirawat S. Structure, Optical and Magnetic Properties of LaFeO₃ Nanoparticles Prepared by Polymerized Complex Method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2014. V. 71. № 2. P. 333–341.
<https://doi.org/10.1007/s10971-014-3383-8>
 10. Kundu S.K., Rana D.K., Banerjee A., Das D., Basu S. Influence of Manganese on Multiferroic and Electrical Properties of Lanthanum Ferrite Nanoparticles // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 8. P. 085032–1–085032–17.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1db6>
 11. Nguyen A.T., Knurova M.V., Nguyen T.M., Mittova V.O., Mittova I.Ya. Synthesis and the Study of Magnetic Characteristics of Nano La_{1-x}Sr_xFeO₃ by Co-Precipitation Method // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. № 5. P. 692–702.
 12. Lin Q., Xu J., Yang F., Yang X., He Y. The Influence of Ca Substitution on LaFeO₃ Nanoparticles in Terms of Structural and Magnetic Properties // J. Appl. Biomater. Funct. Mater. 2018. V. 16 (1S). P. 17–25.
<https://doi.org/10.1177/2280800017753948>
 13. Нгуен А.Т., Миттова В.О., Миттова И.Я., Динь В.Т. Синтез нанопорошков La_{1-x}Sr(Ca)_xFeO₃ (x = 0; 0.1; 0.2; 0.3) золь–гель методом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 56–60.
 14. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Т. 3. М.: Академкнига, 2007. 352 с.
 15. Sutka A., Mezinskis G. Sol–Gel Auto-Combustion Synthesis of Spinel-Type Ferrite Nanomaterials // Front. Mater. Sci. 2012. V. 6. № 2. P. 128–141.
<https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>
 16. Zhang W., Fang C., Yin W., Zeng Y. One-Step Synthesis of Yttrium Orthoferrite Nanocrystals via Sol–Gel Auto-Combustion and Their Structural and Magnetic Characteristics // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 137. № 3. P. 877–883.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.10.029>
 17. Shen H., Xu J., Wu A. Preparation and Characterization of Perovskite ReFeO₃ Nanocrystalline Powders // J. Rare Earths. 2010. V. 28. № 3. P. 416–419.
[https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(09\)60124-1](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(09)60124-1)
 18. Динь В.Т., Миттова В.О., Альяшьева О.В., Миттова И.Я. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического Y_{1-x}Cd_xFeO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.2) // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1251–1256.
<https://doi.org/10.1134/s0020168511100037>
 19. Нгуен А.Т., Миттова И.Я., Альяшьева О.В., Кириллова С.А., Гусаров В.В. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 6. P. 992–998.
<https://doi.org/10.1134/s1087659608060138>
 20. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. – 1997.
 21. Almjashveva O.V. Heat-Stimulated Transformation of Zirconium Dioxide Nanocrystals Produced under Hydrothermal Conditions // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2015. V. 6. № 5. P. 697–703.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-5-697-703>