

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА НЕОДИМА СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

© А. Т. Нгуен^{1,2}, М. В. Бережная^{3*}, Л. Т. Фам⁴, В. О. Миттова⁵,
К. М. Во⁶, Т. Ч. Л. Нгуен⁴, Ч. Х. До⁷, И. Я. Миттова³, Е. Л. Вирютина³

¹ Department for Management of Science and Technology Development, Ton Duc Thang University,
19 Nguyen Huu Tho, Tan Phong Ward, District 7, Ho Chi Minh City, Vietnam

² Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, 19 Nguyen Huu Tho, Tan Phong Ward,
District 7, Ho Chi Minh City, Vietnam

³ Воронежский государственный университет

⁴ Ho Chi Minh City University of Education, 280 ADV, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁵ Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко

⁶ Sai Gon University, 273 ADV, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁷ Thai Nguyen University of Education, Thai Nguyen University, Vietnam

E-mail: nguyenanhtien@tdtu.edu.vn, cnurova2010@yandex.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2018 г.

После доработки 21 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

Синтезированы нанопорошки феррита неодима со структурой перовскита методом совместного осаждения через гидролиз катионов железа(III) и неодима(III) в кипящей воде с добавлением 5%-ного водного раствора аммиака. Нанопорошки NdFeO₃, образованные после отжига осадков при температуре от 600 до 950°C в течение 1 ч, имеют размер частиц от 20 до 70 нм соответственно (ПЭМ). Повышение температуры отжига от 600 до 950°C приводит к увеличению среднего размера кристаллов от 18 до 27 нм (РФА). Синтезированные образцы являются магнитножесткими материалами.

Ключевые слова: нанопорошки; наночастицы; феррит неодима; совместное осаждение; магнитные материалы

DOI: 10.1134/S0044461819040054

Синтезу и исследованию характеристик нанокристаллов в настоящее время уделяется большое внимание. Это связано, в частности, с тем, что наноразмерные частицы имеют комплекс новых свойств по сравнению со своими макроразмерными аналогами [1, 2]. Большой интерес представляет получение наноматериалов на основе ортоферритов редкоземельных элементов LnFeO₃ (Ln = PЗЭ) со структурой перовскита, обладающих широким набором свойств [3–12], важных для применения, особенно электрических и магнитных свойств с высокой чувствительностью к уменьшению размера частиц до нанометровых значений [13–17]. В работе [18] золь-гель методом с использованием крахмала (отжиг при 1600 К) получен феррит неодима с размером частиц 200–1100 нм

(СЭМ), коэрцитивной силой $H_c = 900 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ и намагниченностью $M_s = 1.5 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Эти свойства феррита неодима можно применять для изготовления устройств, работающих в высоком магнитном поле. Однако для достижения намагниченности насыщения при высоком приложенном поле большая часть частиц феррита неодима должна находиться в суперпарамагнитном состоянии (в нанометровом состоянии), что является интересной задачей в настоящее время.

Для синтеза нанокристаллических ортоферритов разработано большое разнообразие методик, например, механохимический, гидротермальный синтез, золь-гель технологии и др. [18–26]. Особое место занимает золь-гель метод, позволяющий получать нанопорошки с узким распределением частиц по разме-

рам при относительно низких температурах. Однако процесс синтеза ортоферритов требует соблюдения целого ряда факторов, влияющих на формирование однофазных продуктов, например, температура образования геля, температура и время отжига, значение pH среды, мольное соотношение гелеобразующего вещества и катионов [4, 6, 12, 18]. В работе [19] были получены нанопорошки NdFeO_3 методом совместного осаждения с добавлением октановой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ). Наночастицы феррита неодима, сформированные после отжига при 800°C в течение 4 ч, имеют средний размер частиц 58 нм (СЭМ), средний размер кристаллитов 67 нм (РФА).

В ряде работ [27–31] описаны особенности формирования нанопорошков ортоферритов LnFeO_3 (Ln — La, Y) и допированных катионами металлов (например, Ca, Ba, Co) простым методом совместного осаждения через гидролиз катионов в кипящей воде с последующим добавлением соответствующих осадителей без добавления ПАВ. По данным литературных источников, NdFeO_3 в виде нанопорошков аналогичным способом не получали. Кроме того, в ряде работ [4, 6, 12, 15, 18, 19] были показаны условия синтеза, исследование кристаллической структуры, намагнитченности насыщения при температуре ниже 0°C (1.9, 50, 125 K) и магнитный переход при T_N , а определение магнитных характеристик (избыточной намагнитченности, намагнитченности при максимальном поле, коэрцитивной силы и полевой зависимости намагнитченности) нанопорошков NdFeO_3 при комнатной температуре не проводили.

Цель данной работы — синтез и исследование структурных и магнитных характеристик нанопорошков ортоферрита неодима, сформированных методом соосаждения.

Экспериментальная часть

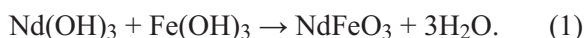
Методика синтеза нанопорошков феррита неодима основана на способе, разработанном авторами [30]. К 500 мл кипящей воды при перемешивании магнитной мешалкой прибавляли 50 мл эквимольной смеси растворов $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0.01 М и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.01 М. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, при этом он приобретал красно-коричневый цвет, сохраняющийся при охлаждении. К нему при перемешивании магнитной мешалкой (со скоростью $4000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) по каплям добавляли 5%-ный водный раствор аммиака в качестве осадителя в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Nd^{3+} и Fe^{3+} .

Полученный осадок перемешивали в течение 30 мин магнитной мешалкой. После отделения на вакуум-фильтре его промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы, а затем измельчали и подвергали комплексному термическому анализу (Labsys Evo TG-DSC 1600°C) со скоростью нагревания $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере азота до 1000°C с целью установления оптимального режима отжига, обеспечивающего формирование однофазного NdFeO_3 .

Для комплексного исследования фазового состава, кристаллической структуры, размера частиц и магнитных свойств синтезированных нанопорошков применяли следующие методы: фазовый состав — метод рентгеновской дифракции (РФА; дифрактометр D8-ADVANCE) с излучением CuK_α ; количественный элементный состав — локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА; растровый электронный микроскоп FESEM S-4800); размер частиц — просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ; JEOL-1400), средний размер кристаллов (по формуле Шеррера); параметры a , b , c и объем кристаллической ячейки определяли по данным дифрактометрии с помощью метода Ритвельда, реализованного в программном комплексе X'pert High Score Plus 2.2b; намагнитченность при максимальном поле, избыточная намагнитченность и коэрцитивная сила — магнитометр VSM MICROSENE EV11.

Обсуждение результатов

Комплексный термический анализ образца NdFeO_3 , полученного соосаждением гидроксидов неодима(III) и железа(III), показал, что потеря массы составила 16.44%, что соответствует результату расчета (17.875%) по уравнению реакции



Наиболее значительная потеря массы (около 13%) наблюдается в интервале $100\div 600\text{--}700^\circ\text{C}$. Процессы, протекающие при нагревании образца, сопровождаются двумя эндотермическими тепловыми эффектами в интервале температур $150\text{--}400^\circ\text{C}$ (рис. 1, пики a , b), что характерно для реакций разложения гидроксидов железа(III) и неодима(III). Разложение гидроксидов железа(III) и неодима(III) с потерей массы продолжается вплоть до температуры около 800°C . Отсутствие на термограмме эндотермических эффектов в этой области связано с тем, что наблюдаемый процесс по температурному диапазону совпадает с более значительным по величине экзотермическим

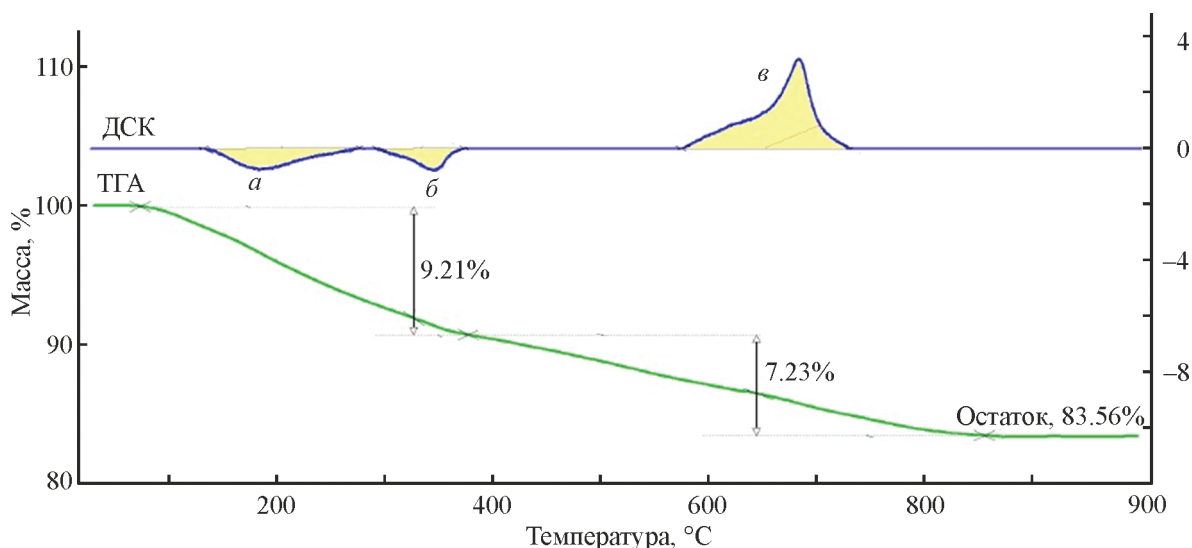


Рис. 1. Комплексный термический анализ образца NdFeO_3 .

процессом кристаллизации наночастиц феррита неодима (NdFeO_3) до 570°C . Это предположение подтверждает дифрактограмма образца после отжига при 600°C , представляющего собой однофазный продукт со структурой ортоферрита неодима. В интервале $570\text{--}730^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический тепловой эффект (рис. 1, пик в), соответствующий формированию перовскита NdFeO_3 .

На основании результатов термического анализа отжиг нанопорошков NdFeO_3 осуществляли при температурах 600 , 750 , 850 и 950°C в течение 1 ч со скоростью нагревания $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что все синтезированные образцы представляют собой однофазный продукт со структурой ортоферрита неодима NdFeO_3 (номер карты 01-0741473*) (рис. 2). Степень кристалличности нанопорошков увеличивается по мере повышения температуры отжига, так как уровень шума и площадь пиков понижаются.

Определение средних размеров кристаллитов (области когерентного рассеяния) нанопорошков NdFeO_3 по формуле Шеррера показало увеличение $D_{\text{ср}}$ от 18 до 27 нм при повышении температуры отжига от 600 до 950°C (табл. 1). Как показано в работах [19, 30], достоверная оценка размеров кристаллитов по уширению дифракционных пиков возможна лишь в сочетании с дополнительными структурными данными, например, с результатами электронной микроскопии.

* JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF-2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.

На рис. 3 представлены электронные микрофотографии нанопорошков NdFeO_3 после термообработки при 600 , 750 и 950°C .

Из рис. 3 видно, что наночастицы NdFeO_3 после отжига при 600 и 750°C изометричны, а их размер составляет $20\text{--}30$ и $30\text{--}50$ нм соответственно. Для образца NdFeO_3 после отжига при 950°C наблюдаются частицы с сильной агломерированностью, размер которых ~ 100 нм. Различия в значениях среднего диаметра по формуле Шеррера и по данным просвечивающей электронной микроскопии обусловлены особенностями самих методов: первый позволяет определить средний размер кристаллов во всем образце, а электронная микроскопия — локальный визуальный метод, отражающий лишь часть частиц, представляющих собой совокупность отдельных кристаллов.

Расчет параметров элементарной ячейки по данным дифрактометрии показал, что повышение температуры отжига приводит к незначительному увеличению объема ячейки (табл. 1), как наблюдалось в работе [30].

Согласно результатам локального рентгеноспектрального микроанализа, в состав образца NdFeO_3 входят только три элемента — Nd, Fe и O (табл. 2). Из данных табл. 2 следует, что реальное содержание каждого элемента в полученном образце довольно близко к номинальному составу. Выход продукта ($m_{\text{эксп}}/m_{\text{расч}}$) составляет от 95 до 97%.

Исследование образцов на вибрационном магнитометре при комнатной температуре в максимальном поле $15000 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$ показало, что все определенные магнитные характеристики (в частности, избыточная

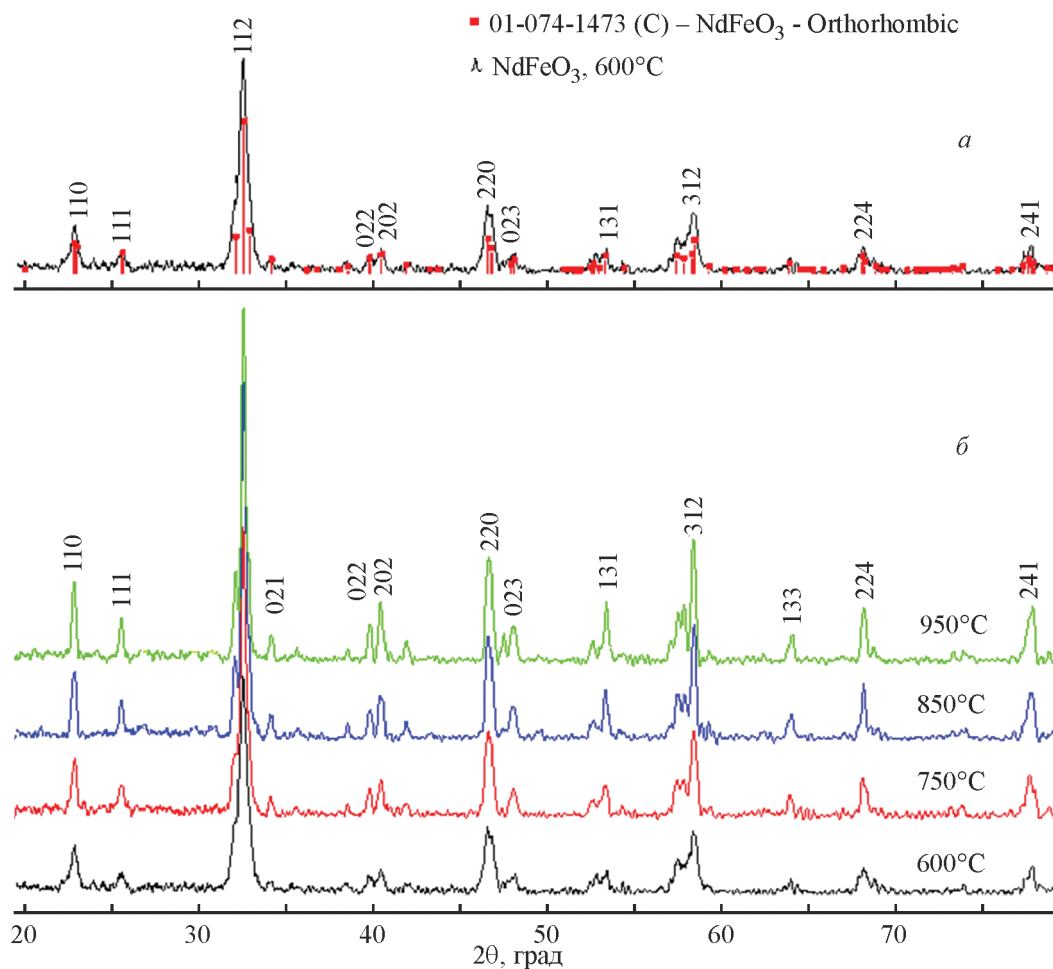


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков NdFeO_3 после отжига при разных температурах в течение 60 мин (а — красным отмечены пики эталона NdFeO_3).

намагниченность M_r , намагниченность при максимальном поле M и коэрцитивная сила H_c) монотонно снижаются с ростом температуры отжига (рис. 4, табл. 1). Это связано с тем, что увеличение $T_{\text{отж}}$ приводит к формированию более крупных частиц

NdFeO_3 . Подобные закономерности наблюдались в работах [2, 26].

Синтезированные кристаллиты NdFeO_3 характеризуются более высокими значениями магнитных характеристик (M_r , M и H_c) по сравнению с нано-

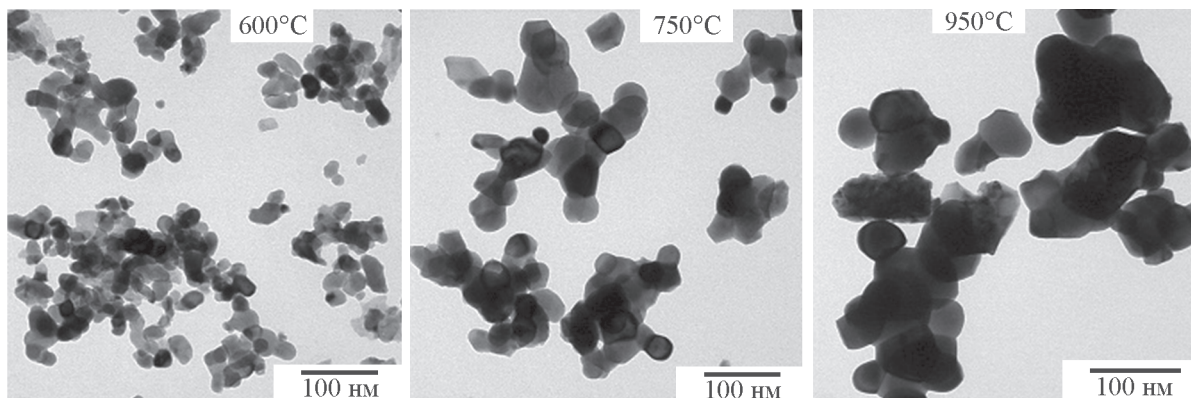


Рис. 3. ПЭМ-изображения порошков NdFeO_3 после отжига при 600, 750 и 950°C в течение 1 ч.

Таблица 1

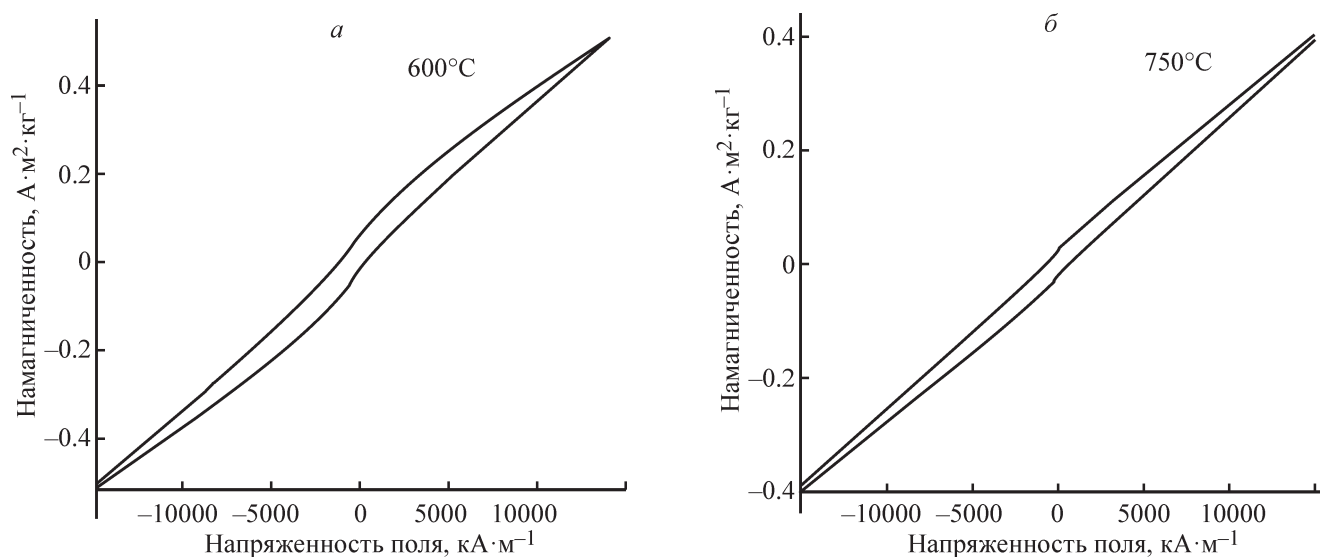
Характеристики образцов NdFeO₃ после отжига при разных температурах в течение 60 мин

Показатель	NdFeO ₃			
	600°C	750°C	850°C	950°C
a , Å	5.4341	5.4573	5.5406	—
b , Å	5.6109	5.6017	5.6016	—
c , Å	7.7789	7.7624	7.7740	—
Объем, Å ³	237.1801	237.2978	241.2756	—
Размер кристаллитов по Шерреру, нм	18	21	26	27
Избыточная намагниченность M_r , А·м ² ·кг ⁻¹	0.036	0.019	—	—
Намагниченность при максимальном поле M , А·м ² ·кг ⁻¹	0.51	0.40	—	—
Коэрцитивная сила H_c , кА·м ⁻¹	697.13	588.49	—	—

Таблица 2

Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа образца NdFeO₃, синтезированного методом соосаждения, после отжига при 750°C в течение 60 мин

Элементный состав, мас%					
Nd		Fe		O	
номинальный	реальный	номинальный	реальный	номинальный	реальный
58.14	55.37	22.51	21.85	19.35	22.78

Рис. 4. Полевая зависимость намагниченности нанопорошков NdFeO₃, синтезированных методом соосаждения с последующим отжигом при температурах 600 (а) и 750°C (б).

частицами ферритов других редкоземельных элементов, таких как LaFeO_3 и YFeO_3 , полученных при аналогичных условиях [26, 27]. Ни один из исследованных образцов NdFeO_3 не достигает магнитного насыщения в магнитном поле $15000 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$ (рис. 4), что свидетельствует о способности таких материалов работать в высоком магнитном поле.

Выводы

Методом соосаждения катионов Nd^{3+} и Fe^{3+} водным раствором аммиака с последующим отжигом при $600\text{--}950^\circ\text{C}$ сформированы нанокристаллы NdFeO_3 . С ростом температуры отжига от 600 до 750°C размер частиц увеличивается от 20 до 50 нм (по данным ПЭМ), а магнитные характеристики снижаются: M от 0.51 до $0.40 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, H_c от 697.13 до $588.49 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$. Синтезированные нанопорошки NdFeO_3 характеризуются большой петлей гистерезиса, высокими значениями коэрцитивной силы и избыточной намагниченностью по сравнению с наночастицами LaFeO_3 и YFeO_3 , что делает их перспективными для применения в качестве магнито жестких материалов при изготовлении постоянных магнитов, устройств магнитной записи информации. Полученные нанокристаллы NdFeO_3 по сравнению с микрочастицами NdFeO_3 [19] обладают меньшим размером частиц (при $T_{\text{отж}} = 950^\circ\text{C}$ $D_{\text{ср}}$ не превышает 100 нм по данным ПЭМ) и достигают магнитного насыщения при более высоком значении напряженности приложенного поля ($>15\,000 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Нгуен Ань Тьен, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4396-0349>

Бережная Мария Викторовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3511-8645>

Фам Лэ Тхань, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0632-4420>

Миттова Валентина Олеговна, к.б.н., ассистент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9844-8684>

Во Куанг Май, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4203-2014>

Нгуен Тху Чук Линь, к.т.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8579-9963>

До Ча Хьонг, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4389-5436>

Миттова Ирина Яковлевна, д.х.н., проф., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6919-1683>

Вирютина Елена Леонидовна, аспирант, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0216-7528>

Список литературы

- [1] Ремпель А. А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500 [Rempel A. A. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. N 5. P. 435–461].
- [2] Soumen D., Soumen B. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009. V. 9. P. 5622–5626.
- [3] Bashir A., Ikram M., Kumar R., Lisboa-Filho P. N. // J. Alloys Compd. 2012. V. 251. P. 183–188.
- [4] Luu M. D., Dao N. Nh., Nguyen D. V., Pham N. C., Vu Th. N., Doan Tr. D. // Advances Natural Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 7. N 2. P. 15–25.
- [5] Feng C., Ruan Sh., Li J., Zou B., Luo J., Chen W., Dong W., Wu F. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 155. N 1. P. 232–238.
- [6] Tugova E., Yastrebov S., Karpov O., Smith R. // J. Crystal Growth. 2017. V. 467. P. 88–92.
- [7] Downie L. J., Goff R. J., Kockelmann W., Forder S. D., Parker J. E., Morrison F. D., Lightfoot P. // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. N 3. P. 52–60.
- [8] Shang M., Zhang Ch., Zhang T., Yuan L., Ge L., Yuan H., Feng Sh. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 062903.1–4.
- [9] Acharya S., Mondal J., Ghosh S., Roy S. K., Chakrabarti P. K. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 415–418.
- [10] Tugova E. A., Zvereva I. A. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2013. V. 4. N 6. P. 851–856.
- [11] Akbashev A. R., Semisalova A. S., Perov N. S., Kaul A. R. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 122502.1–3.
- [12] Vavra M., Zentková M., Mihalik M., Mihalik Jr M., Lazúrová J., Girman V., Perovic M., Kusigerski V., Roupčova P., Jaglicic Z. // Acta Phys. Polonica A. 2017. V. 131. N 4. P. 869–871.
- [13] Федоров В. Б., Малюкова Л. В., Калашиников Е. Г. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 7. С. 1598–1603.
- [14] Суздальев И. П., Буравцев В. Н., Максимов Ю. В., Имшенник В. К., Новичихин С. В., Матвеев В. В., Плачинда А. С. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 66–70.
- [15] Shanker J., Suresh M. B., Babu D. S. // Int. J. Sci. Eng. Res. (IJSER). 2014. V. 3. N 7. P. 194–197.
- [16] Popkov V. I., Almjasheva O. V., Semenova A. S., Kellerman D. G., Nevedomskiy V. N., Gusarov V. V. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. N 10. P. 7163–7170.
- [17] Khetrea S. M., Jadhav H. V., Jagadale P. N., Kullal S. R., Bhamane S. R. // Advances Appl. Sci. Res. 2011. V. 2. N 4. P. 503–511.

- [18] Babu R. P., Babu R. // *Int. J. Chem. Tech. Res.* 2016. V. 9. N 4. P. 364–369.
- [19] Khorasani-Motlagh M., Noroozifar M., Yousefi M., Jahani Sh. // *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 9. N 1. P. 7–14.
- [20] Попков В. И., Альмяшева О. В. // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 2. С. 185–189 [Popkov V. I., Almjasheva O. V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 2. P. 167–171].
- [21] Köferstein R., Jäger L., Ebbinghaus S. G. // *Solid State Ionics.* 2013. V. 249–250. P. 1–5.
- [22] Zhang Q., Saito F. // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. N 9. P. 2287–2290.
- [23] Нгуен А. Т., Миттова И. Я., Альмяшева О. В. // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. № 11. С. 1766–1769 [Nguyen A. T., Mittova I. Ya., Almjasheva O. V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 11. P. 1915–1918].
- [24] Kolb E. D. // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. N 2. P. 1362–1364.
- [25] Bachina A., Ivanov V. A., Popkov V. I. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2017. V. 8. N 5. P. 647–653.
- [26] Nguyen A. T., Phan Ph. H. Nh., Mittova I. Ya., Knurova M. V., Mittova O. V. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2016. V. 7. N 3. P. 459–463.
- [27] Нгуен А. Т., Альмяшева О. В., Миттова И. Я., Стогней О. В., Солдатенко С. А. // *Неорганические материалы.* 2009. Т. 45. № 11. С. 1392–1397 [Nguyen A. T., Almjasheva O. V., Mittova I. Ya., Stognei O. V., Soldatenko S. A. // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. N 11. P. 1304–1308].
- [28] Нгуен А. Т., Миттова И. Я., Солодухин Д. О., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Демидова С. Ю. // *ЖНХ.* 2014. Т. 59. № 2. С. 166–171 [Nguyen A. T., Mittova I. Ya., Solodukhin D. O., Almjasheva O. V., Mittova V. O., Demidova S. Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. N 2. P. 40–45].
- [29] Бережная М. В., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 4. С. 539–544 [Berezhnaya M. V., Almjasheva O. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Mittova I. Ya. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 4. P. 626–631].
- [30] Nguyen A. T., Chau H. D., Nguyen T. Tr. L., Mittova V. O., Do Tr. H., Mittova I. Ya. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2018. V. 9. N 3. P. 424–429.
- [31] Das I., Chanda S., Dutta A., Banerjee S., Sinha T. P. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 571. P. 56–62.
-