

08

Плазмохимический синтез и основные свойства магнитных наночастиц CoFe_2O_4

© А.В. Ушаков,^{1,3} И.В. Карпов,^{1,3} А.А. Лепешев,^{1,2} Л.Ю. Федоров,¹ А.А. Шайхадинов¹

¹ Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

² Красноярский научный центр Сибирского отделения СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
660037 Красноярск, Россия
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступило в Редакцию 30 сентября 2014 г. В окончательной редакции 10 июня 2015 г.)

Кобальт ферритовые (CoFe_2O_4) наночастицы (КФНЧ) были получены прямым плазмохимическим синтезом в плазме дугового разряда низкого давления. Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей микроскопии установлено образование КФНЧ со средним размером 9 нм и узким гранулометрическим составом. Исследовано поведение КФНЧ при высокотемпературном отжиге. Функциональные группы КФНЧ были определены с помощью ИК-Фурье спектра. Результаты энергетической дисперсии рентгеновского излучения подтвердили соответствие соотношения количества атомов каждого материала номинальной стехиометрии. С помощью VSM-магнитометрии исследованы основные магнитные свойства полученных и отожженных образцов при комнатной температуре.

Введение

В последние годы возрастает интерес к получению и применению ферритовых наночастиц (ФНЧ) благодаря их уникальным магнитным и электрическим свойствам. Ферритовые наночастицы нашли применение при создании магнитно-жидкостных уплотнений в химической промышленности, в качестве магнитных смазок в процессах обогащения немагнитных материалов, при повышении плотности записи в магнитных устройствах и т.д. Одним из актуальных применений ФНЧ является их использование в биологии и медицине. Так, ФНЧ могут выступать в качестве „курьеров“, обеспечивающих доставку лекарства или диагностического агента [1] в заданную область. Успешно опробован метод инкорпорирования магнитных жидкостей в опухолевые ткани, где последующее воздействие высокочастотным магнитным полем приводит к локальному разогреву и уничтожению раковых клеток (так называемая гипертермия) [2,3]. Широкое применение ФНЧ нашли в качестве катализаторов для разложения CO_2 [4].

Магнитные свойства ФНЧ в значительной мере определяются наличием суперпарамагнитной релаксации, проявляющейся в наноструктурированных системах с размером частиц менее 10 нм. Вместе с тем ряд особенностей свойств ФНЧ связан с наличием в них системы агрегатов определенного типа, появление которых, как правило, связывается с проявлением магнитодипольного взаимодействия между однодоменными наноразмерными частицами и воздействием магнитных полей. Среди ферритов-шпинелей CoFe_2O_4 имеет кубическую структуру. Физические и химические свойства КФНЧ сильно зависят от метода их синтеза. Химический метод синтеза

КФНЧ является наиболее широко используемым, благодаря своей высокой производительности и простоте. На сегодняшний день существует два различных метода химического синтеза CoFe_2O_4 нанокристаллов. Первый метод предполагает использование окисляющего агента, такого как H_2O_2 [5] и KNO_3 [6]. Более совершенным является метод без использования окисляющего агента [7]. Химические методы довольно сложны в реализации, малопродуктивны, а получаемые наночастицы загрязнены продуктами химических реакций. Наиболее совершенными являются плазмохимические методы получения магнитных наночастиц [8–12]. Наличие в плазме сверхнасыщенных паров исходных соединений и высокие скорости их закалки при определенных условиях приводят к образованию наночастиц. Изменение энергии частиц в процессе конденсации позволяет получать различные структуры конкретного материала от аморфных до кристаллических, при этом размеры и форма кристаллов меняются в зависимости от энергии. При смешивании ряда активных плазм открываются возможности проведения плазмохимических реакций прямого синтеза сложных веществ, более того, реакции проходят без выхода побочных продуктов. Настоящая работа направлена на выяснение особенностей структурно-фазового состояния и магнитных свойств наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 , полученных в плазме дугового разряда низкого давления.

Методика эксперимента

Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в [13,14]. Стабилизация дугового разряда на поверхности

катода осуществлялась при помощи электростатического экрана. В качестве распыляемого материала был использован составной катод железа с кобальтовой вкладкой. Для протекания плазмохимических реакций в камеру после предварительной откачки до остаточного давления 1 мПа напускалась смесь газов 30% O₂ + 70% Ar. Плазмохимический синтез производился при давлении газовой смеси 70 Па. Перед испарением катод нагревался до 500 К. Порошки КФНЧ при указанных давлениях нарабатывались в течение 10 min. Для конденсации и сбора полученных порошков использовалась охлаждаемая подложка из нержавеющей стали. Температура подложки поддерживалась постоянной 300 К.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в CuK_α-монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 30–120° по 2θ с шагом 0.04°.

Микроструктура полученных наночастиц исследована методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 keV. Образец для электронно-микроскопических исследований был приготовлен следующим образом — порошок поместили в изопропиловый спирт, 2 min диспергировали в ультразвуковой ванне, затем каплю раствора нанесли на углеродную пленку—подложку, находящуюся на электронно-микроскопической поддерживающей сеточке. Толщина углеродной пленки—подложки составляет 10–15 nm.

Анализ ИК-спектров были проведены в ИК-фурье-спектрометре „Nicolet 6700“ с разрешением до 0.09 см⁻¹ в спектральном диапазоне 25 000–20 см⁻¹. Образцы в виде гранул были получены с использованием 100 mg сухого КВг и 2 mg нанопорошка (НП) CoFe₂O₄.

Анализ элементного состава проводился при помощи рентгеновского энергодисперсионного спектрометра ARL Quant’X.

Исследования магнитных свойств нанопорошка CoFe₂O₄ методом вибрационной магнитометрии выполняли на универсальной высокополевой измерительной системе фирмы Cryogenic при комнатной температуре в магнитных полях 0 ± 20 000 Ое. Диапазон стабилизации поля составлял 1 Ое. Значения намагниченности насыщения M_s определялись путем экстраполяции функции $M(H^{-1})$ при $1/H \rightarrow 0$, как это описано в [15].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена типичная микрофотография образца. Порошок представляет собой ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 8 до 11 nm. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный нанопорошок имеет логарифмически нормальный характер распределения и

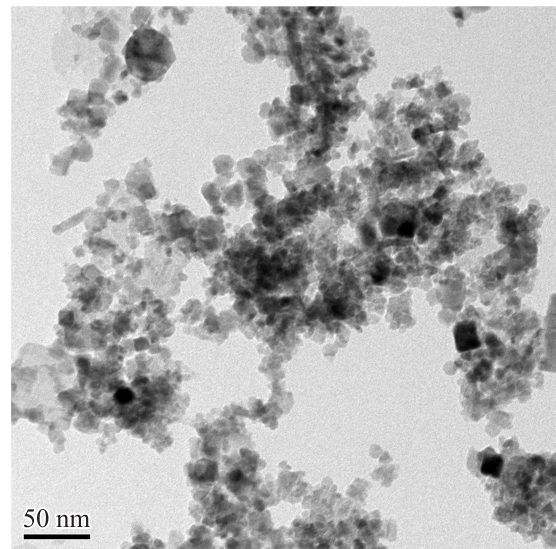


Рис. 1. Типичная микрофотография нанопорошка CoFe₂O₄.

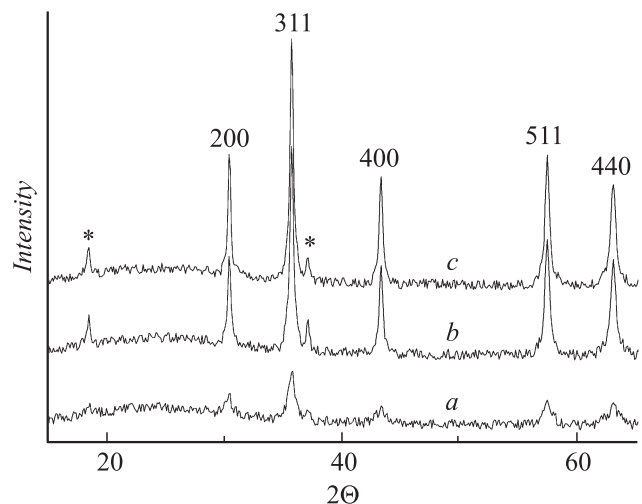


Рис. 2. Дифрактограммы полученного нанопорошка CoFe₂O₄: *a* — свежесозданного, *b* — отожженного до 300°C, *c* — отожженного до 400°C.

средний размер частиц 9 nm. Отклонение от среднего размера составляет не более 30%.

Дифракционные рентгенограммы свежесозданных и отожженных CoFe₂O₄ наночастиц представлены на рис. 2.

На всех рисунках присутствуют только рефлексы, соответствующие кристаллической решетке шпинели кубической сингонии (пространственная группа *Fd3m*) CoFe₂O₄, которые хорошо соответствуют стандартным значениям базы данных порошковых дифрактограмм (JCPDS № 22–1086) с параметром решетки $a = 0.8203$ nm. Параметр решетки порошка CoFe₂O₄ несколько меньше стандартного значения, что связано, скорее всего, с особенностями конденсации при пониженном давлении. Деформация в частицах может быть

результатом воздействия капиллярных сил, причем наибольший вклад в среднеквадратичное смещение вносят статические смещения, обусловленные неоднородным характером деформации в малых частицах. Недостаточная завершенность процесса формирования кристаллической решетки и соответственно повышенная концентрация неравновесных вакансий являются следствием скачкообразного характера кристаллизации воздействием дополнительного поверхностного давления, а также большого вклада поверхностной энергии в полную свободную энергию малых частиц. При этом структурные деформации могут быть неоднородными по объему частицы. Микроструктурные характеристики и параметры элементарной ячейки определялись по методу Ритвельда [16,17]. При моделировании профиля рентгенограммы использовалась функция TCH-pseudo-Voigt [18], которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Особенности формы пиков рентгенограммы указывали на присутствие в образце двух фракций, различающихся по размеру кристаллитов. Данный вывод был сделан на основании того, что при большой интегральной ширине дифракционные максимумы имели аномально острые вершины. Такая сложная форма могла быть объяснена лишь суперпозицией двух пиков, существенно различающихся по ширине. Поэтому при полнопрофильном уточнении в модель были введены две фракции с различным размером кристаллитов и процентным содержанием. Полнопрофильное уточнение микроструктурных параметров позволило установить, что основная масса образца ($\sim 98\%$) представляет фракцию со средним размером кристаллитов 9 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными из микроскопических исследований. Остальные 2% материала составляет крупнокристаллическая фракция с размером кристаллитов > 40 нм. Сильное уширение линий позволяет утверждать, что помимо кристаллической присутствует и аморфная фаза. Для уточнения фазового состава полученных наночастиц было проведено исследование удельной поверхности свежесажженных наночастиц методом БЭТ по удельным удерживаемым объемам, определенным из газовых хроматограмм тепловой десорбции. Согласно формуле для определения среднего значения диаметра наночастиц D_m через плотность образца ρ и величину удельной поверхности $S_{sp} - D_m = 6/\rho \cdot S_{sp}$, получено значение 2 нм. Таким образом, полученные наночастицы CoFe_2O_4 имеют весьма развитую поверхность, что характерно в условиях конденсации из пересыщенных пароплазменных потоков.

ИК-фурье-спектры CoFe_2O_4 свежеприготовленных и отожженных образцов представлены на рис. 3.

В дальней области спектра ($\sim 800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) наблюдаются две широкие полосы поглощения вблизи 572 и 472 cm^{-1} , ассоциируемые с решеточными колебаниями Fe–O-связей в тетраэдральных и октаэдральных позициях CoFe_2O_4 соответственно. Такое отнесение полос находится в согласии с [19], где две полосы при 580

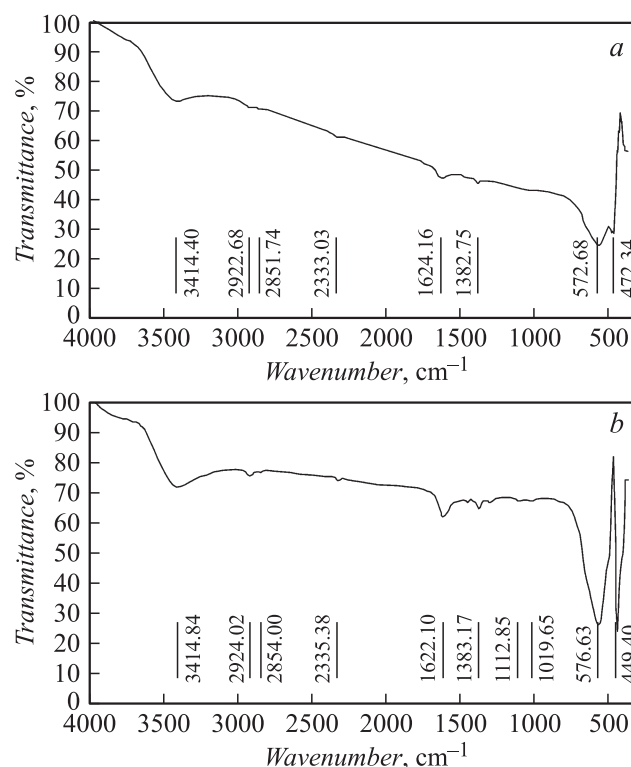


Рис. 3. ИК-спектры свежесажженного нанопорошка CoFe_2O_4 (a) и отожженного (b) до 400°C .

и 480 cm^{-1} приписываются колебательным модам Fe–O в катионных подрешетках магнетита. В ближней области спектра наблюдается широкая полоса поглощения вблизи 3414 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связанных OH-групп. Присутствие подобных групп является косвенным свидетельством высокой активности полученных наночастиц, проявляющейся в них при больших значениях удельной поверхности. В этом случае на поверхности частиц образуется большое количество свободных связей и обнаженные атомы, такие как Co, Fe и O в наночастицах, с большой вероятностью могли адсорбировать из своего окружения ионы OH^- и H^+ , в результате чего и образовалась поверхность, обогащенная активными OH-группами. Наряду с валентными колебаниями связанных OH-групп в спектре наночастиц CoFe_2O_4 проявляется полоса поглощения при $1622\text{--}1383\text{ cm}^{-1}$, относящаяся к деформационным ножничным колебаниям остатков воды $\delta(\text{HON})$.

Результаты рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии подтвердили соответствие соотношения количества атомов переходного металла в каждом образце номинальной стехиометрии. Атомное отношение Fe:Co как свежесажженного, так и отожженного образца (рис. 4) составило $\sim 2 : 1$. Эти результаты показали устойчивую структуру шпинели кристалла CoFe_2O_4 при температуре обжига.

На рис. 5 представлены измерения намагниченности исходных и отожженных нанопорошков CoFe_2O_4 . Как

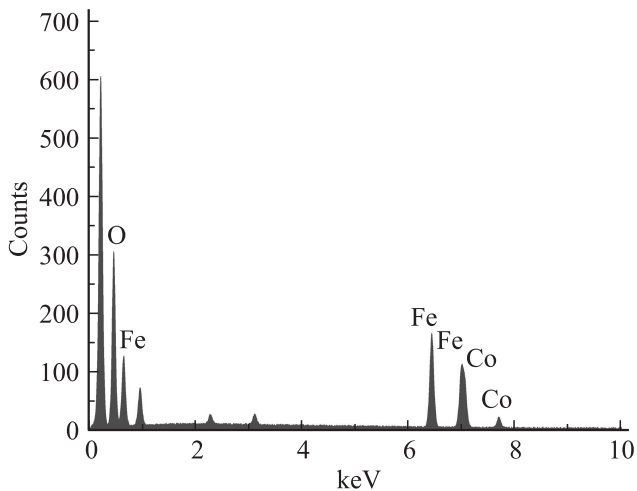


Рис. 4. Рентгенофлуоресцентная энергодисперсионная спектрометрия нанопорошка CoFe_2O_4 .

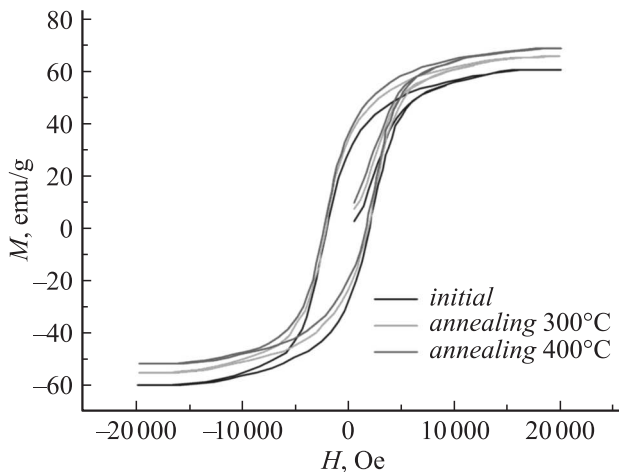


Рис. 5. Кривые намагниченности H_c нанопорошка CoFe_2O_4 при комнатной температуре свежеприготовленного и отожженного.

следует из рисунка, для всех образцов в магнитном поле характерны намагниченность насыщения и петля гистерезиса.

Намагниченность насыщения (M_s) образцов составила 58, 62 и 65 emu/g соответственно. Коэрцитивность (H_c) составила 253, 245 и 233 Oe соответственно, что выше, чем у полученных наночастиц CoFe_2O_4 в [20]. Как и ожидалось, с увеличением размера наночастиц в процессе отжига намагниченность насыщения (M_s) образцов растет, а коэрцитивность (H_c) падает. Механизм такого поведения наночастиц основан на эффекте спинового стекла, возникающего из-за флуктуационных неоднородностей спинов на поверхности наночастиц, замороженных при быстром охлаждении [21,22].

Однако CoFe_2O_4 наночастицы со сравнимыми размерами, но синтезированные другим методом показали гораздо большую M_s и существенно меньшую H_c [23]. Вклад в намагниченность исследуемых образцов дают

внутрикристаллическое (техническая намагниченность) и поверхностное распределения спинов. Оба вклада конкурируют между собой, особенно при развитой поверхности наночастиц. В сильных магнитных полях в результате спин-флипа разрушается антиферромагнетизм (парамагнитная намагниченность). Температура отжига оказывают большое влияние на магнитные свойства, которые связаны с изменением валентности ионов кобальта, размера и морфологии наночастиц.

Заключение

В результате распыления составного катода в кислородосодержащей плазме дугового разряда низкого давления получены CoFe_2O_4 -наночастицы. Установлено, что частицы имеют сферическую форму со средним размером 9 nm и развитую поверхность. Рентгеноструктурный анализ показал, что частицы имеют кристаллическую решетку шпинели кубической сингонии (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) CoFe_2O_4 . Результаты рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии подтвердили соотношение количества атомов переходного металла в каждом образце в соответствии с номинальной стехиометрией. ИК-фурье-спектры CoFe_2O_4 свежеприготовленных и отожженных образцов подтвердили высокую чистоту полученных наночастиц. Измерения магнитных свойств исходных и отожженных до 300 и 400°C нанопорошков CoFe_2O_4 показали, что намагниченность насыщения (M_s) образцов составила 58, 62 и 65 emu/g соответственно, коэрцитивность (H_c) составила 253, 245 и 233 Oe соответственно.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на 2014–2016 гг. (проект № 11.1287.2014/К).

Список литературы

- [1] Alexiou C., Jurgons R., Schmid R., Hilpert A., Bergemann C., Parak F., Iro H. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. Vol. 293. P. 389–393.
- [2] Skumiel I. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 307. P. 85–90.
- [3] Jordan A., Scholz R., Maier-Hauff K., Johannsen M., Wust P., Nadobny, J., Schirra H., Schmidt H., Deger S., Loening S., Lanksch W., Felix R. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. Vol. 255. P. 118–126.
- [4] Khedr M.H., Farghali A.A. // Appl. Catal. B. 2005. Vol. 9. P. 219–226.
- [5] Rajendran M., Pullar R.C., Bhattacharya A.K., Das D., Chintalapudi S.N., Majumdar C.K. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. Vol. 232. P. 71–83.
- [6] Chinnaamy C.N., Jeyadevan B., Shinoda K., Tohji K., Djayaprawira D.J., Takahashi M., Joseyphus R.J., Narayanasamy A. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 2862–2864.
- [7] Qu Y., Yang H., Yang N., Fan Y., Zhu H., Zou G. // Mater. Lett. 2006. Vol. 6. P. 3548–3552.

- [8] Omurzak E., Jasnakunov J., Mairykova N., Abdykerimova A., Maatkasymova A., Sulaimankulova S., Matsuda M., Nishida M., Ihara H., Mashimo T. // *J Nanosci. Nanotechnol.* 2007. Vol. 7. P. 3157–3159.
- [9] Bica I. // *Mater. Sci. Eng. B.* 1999. Vol. 68. P. 59.
- [10] McIlroy D. N., Huso J., Kranov Y., Marchinek J., Ebert C., Moore S., Marji E., Gandy R. // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 93. P. 5643.
- [11] Banerjee I., Kholam Y.B., Balasubramanian C., Pasricha R., Bakare P.P., Patil K.R., Das A.K., Bhoraskar S.V. // *Sci. Mater.* 2006. Vol. 54. P. 1235–1240.
- [12] Zajickova L., Synek P., Jasek O., Elias M., David B., Bursik J., Pizurova N., Hanzlikova R., Lazar L. // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255. P. 5421–5424.
- [13] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю. // Ремонт, восстановление, модернизация. 2012. Вып. 9. С. 41–44.
- [14] Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А. // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 93–97.
- [15] Ahmed S.R., Ogale S.B., Papaefthymiou G.C., Ramesh R., Kofinas P. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 1616–1618.
- [16] Rietveld H.M. // *J. Appl. Cryst.* 1969. Vol. 2. P. 65–71.
- [17] Wiles D.B., Young R.A. // *J. Appl. Cryst.* 1981. Vol. 14. P. 149–151.
- [18] Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. // *J. Appl. Cryst.* 1987. Vol. 20. P. 79–83.
- [19] Keiser J.T., Brown C.W., Heidersbach R.H. // *J. Electrochem. Soc.* 1982. Vol. 129. P. 2686–2689.
- [20] Sepelak V., Baabe D., Mienert D., Schultze D., Krumeich F., Litterst F.J., Becker K.D. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. Vol. 257. P. 377–380.
- [21] Kodama R.H., Berkowitz A.E., McNiff E.J., Foner Jr.S. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 394–398.
- [22] Tiwari S.D., Rajeev K.P. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 104 433–104 439.
- [23] Zhao L.J., Zhang V., Xing Y., Song S.Y., Yu S.Y., Shi W.D., Guo X.M., Yang J.H., Lei Cao F. // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 81. P. 245–247.