

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.В. Абрамов

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОДОМЕННИХ НАНОЧАСТИНОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ (Fe_{1-x}Ni_x)Fe₂O₄

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: abramovnv@rambler.ru

Синтезовано однодомні наночастинки (НЧ) твердих розчинів (Fe_{1-x}Ni_x)Fe₂O₄. Досліджено їхню кристалічну структуру, морфологію поверхні і магнітні характеристики методами рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії та вібраційної магнітометрії. Визначено залежності намагніченості насичення та коерцитивної сили ансамблів НЧ від концентрації нікелю. Одержаний матеріал може бути використаний в мікро- та оптоелектроніці, електротехніці, біомедицині та інших областях.

Ключові слова: синтез, структура, магнітні характеристики, наночастинки, морфологія, електротехніка, біомедицина

ВСТУП

Феримагнітні властивості при наявності в структурі парамагнітних іонів групи заліза та інших перехідних елементів мають шпінелі, магнетоплюмбіти (гексагональні ферити), гранати і перовскіти (ортоферити). Ферити-шпінелі переважно кристалізуються в кубічній сингонії і належать до просторової групи $O_h^7 - Fd3m$. В елементарній комірниці розміром $\sim 8.5 \text{ \AA}$ 8 іонів металу займають позиції 8(a) в центрі тетрадрів, 16 іонів металу розташовуються в позиціях 16(d) в октаедрах і 32 іони кисню знаходяться в позиціях 32(e). Сукупність тетрадричних позицій 8(a) називають підграткою А, октаедричних – підграткою В. У загальному випадку розподіл іонів в фериті-шпінелі представляють у вигляді $(Me^{2+}_\delta Fe^{3+}_{1-\delta})_A [Me^{2+}_{1-\delta} Fe^{3+}_{1+\delta}]_B O_4$, де Me – двовалентний металічний іон з радіусом 0.6–0.9 Å або комбінація іонів, середня валентність яких дорівнює двом, наприклад Li⁺ і Fe³⁺ в літєвому фериті Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, δ – ступінь оберненості шпінелі. При δ = 1 реалізується пряма шпінель, при δ = 0 – обернена, при δ = 1/3 – спостерігається статистичний розподіл катіонів по 8(a) і 16(d) позиціях кубічної структури. Ферити зі структурою прямої шпінелі, наприклад Zn²⁺[Fe²⁺₂]O₄ і Cd²⁺[Fe²⁺₂]O₄, є парамагнетиками. Ферити Li, Mn, Fe, Co, Ni, Cu зі структурою оберненої шпінелі є

феримагнітними, їхня намагніченість визначається іонами Me²⁺ у позиціях 16(d). Масивний монокристал нікелевого фериту характеризується питомою намагніченістю насичення $M_s^{bulk} \sim 50.3 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ при 300 К (для порівняння M_s^{bulk} (300 К) Fe₃O₄ $\sim 92.0 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$) [1], високими значеннями початкової магнітної сприйнятливості (~ 80) і питомого електроопору $\rho_0 \sim 2 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (для магнетиту при 300 К $\rho_0 \sim 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [2]).

В роботі [3] NiFe₂O₄ наночастинки (НЧ) діаметром $D \sim 30 \text{ нм}$ з питомою площею поверхні $S_{sp} \sim 55.2 \text{ м}^2/\text{г}$ були отримані зольгель методом з використанням поліакрилової кислоти як хелатного агента. Автори [4] одержували НЧ фериту нікелю, використовуючи радіочастотний термічний плазмовий розігрів. В роботі [5] шляхом примусового гідролізу солей заліза і нікеля в діетиленгліколі при 473 К одержували кристаліти NiFe₂O₄ з діаметром середнього об'єму $D_{XRD} = 4.4 \text{ нм}$ (оцінка по уширенню (311) піку) і середнім діаметром $\langle D_{TEM} \rangle = 2.8 \text{ нм}$. Перше значення відповідає середньому об'єму частинок, друге – середньому діаметру частинок ансамбля. Діаметр середнього об'єму частинок ансамблю, незалежно від їх розподілу за діаметрами, завжди буде більшим за середній діаметр частинок ансамблю (згідно з властивістю мажорантності степеневих

середніх числових рядів). Температура блокування одержаних НЧ в полі 100 Е складає ~ 50 К, за цієї температури спостерігається максимум магнітної сприйнятливості.

Магнітні характеристики НЧ феритів-шпінелей залежать від її діаметра d . Вважається [6], що зменшення M_s^{NP} НЧ відбувається внаслідок наявності поверхневого шару завтовшки $\varepsilon \sim (d/2) \cdot [1 - (M_s^{NP}/M_s^{bulk})^{1/3}]$, спіни якого не вносять вклад у магнітний момент частинки. В той же час її ядро діаметром $(d - 2\varepsilon)$ має намагніченість масивного матеріалу.

Значний інтерес являють матеріали, фізичні властивості яких мають проміжні значення, що дозволяє поступово змінювати в широких межах характеристики створених на їхній основі приладів і пристроїв, розширює коло використаних в цій області сполук. Такі можливості надає застосування твердих розчинів на основі відомих оксидних сполук.

Значний інтерес являють тверді розчини на основі відомих фаз. В області однорідності, як правило, фізичні властивості плавно змінюються залежно від складу, що забезпечує одержання фаз із необхідними й відтворюваними характеристиками. Через те, що радіуси іонів, які зустрічаються у феритів, і параметри ґраток, як правило, близькі, прості ферит-шпінелі можуть утворювати безперервні тверді розчини одне з одним.

Для кожного феро- і феримагнетика існує критичний розмір, нижче якого його частинки є однодомними. При кімнатній температурі критичний розмір, визначений експериментально для частинок заліза, нікелю, кобальту, складає відповідно 14–18 нм, ~ 78 і ~ 20 нм, а для частинок Fe_3O_4 – ~ 50 нм. В однодомному стані переважаючим механізмом перемагнічування є процес когерентного обертання магнітних моментів, якому перешкоджає кристаліграфічна анізотропія, анізотропія форми і анізотропія механічних напруг частинки. Ці причини визначають величину максимальної коерцитивної сили матеріалу.

Метою роботи є розробка методики синтезу та дослідження процесу формування однодомних НЧ оксидних феримагнетиків – твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0 \div 1$, $\Delta x = 0.2$, дослідження їхнього фазового

складу, структури і основних магнітних характеристик.

ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез феритів-шпінелей за реакцією Ельмора (хімічного співосадження гідроксидів металів солей заліза) є, ймовірно, технологічно найбільш простим, економічним і ефективним (за виходом матеріалу) в порівнянні з іншими відомими методами [7]. Крім того, НЧ, синтезовані з використанням звичайних хімічних методів, зазвичай схильні до агломерації. Для вирішення цієї проблеми в даній роботі використовується метод синтезу високодисперсних наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, що включає введення в реакційну зону (у суміш продуктів-попередників) інертної розчинної солі NaCl , яка разом з побічними продуктами реакції поліконденсації руйнує сітчасту структуру агломерованих нанокристалітів, що призводить до утворення НЧ із високим значенням питомої поверхні (S_{num}).

Для синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ була використана модифікована методика Ельмора. Як реагенти застосовували наявні у відкритому продажу кристалогідрати солей металів з високим ступенем чистоти: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) і NaOH ($\geq 96\%$), NaCl ($\geq 99.5\%$). Для приготування всіх розчинів і промивання феримагнітного осаду після синтезу використовувалася дистильована вода.

Вихідні речовини розчиняли у воді з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини змішувалися. Реакція легко починалася в процесі перемішування, вона супроводжувалася виділенням значної кількості теплоти, а суміш поступово перетворювалася на колоїдну. Після цього осад кілька разів промивався водою методом декантації доти, доки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до значень < 2 мкСм/см. Для прискорення процесу осаду та полегшення процесу відмивання використовували постійний магніт. Відмитий осад піддавали рекристалізації при 373 К протягом часу, необхідного для створення частинок певного

розміру. Потім осад промивався ще один раз в ацетоні і зберігався в етиловому спирті. На останній стадії продукти збирали на фільтр і висушували в сушильній шафі при 80 °С протягом 2 год, потім відпалювали при 400, 600 або 700 °С 2 год для одержання кінцевого порошку.

Синтезовані продукти вивчалися методом рентгенівської дифракції на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3М (НПО «Буревестник», СРСР) в режимі на відбиття (геометрія Бреґга-Брентано) з використанням випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154056$ нм) у діапазоні кутів 2θ від 20 до 70° з кроком 0.02° при експозиції в точці протягом 2 с для проведення фазового аналізу. Зйомку проводили у кварцових кюветах з використанням утримувача зразка для текстурних досліджень без усереднюючого обертання. Розмір кристалітів розраховували по розширенню лінії для піка (311) дифрактограми по формулі Шеррера, у якій постійна Шеррера (коефіцієнт форми частинки) приймалася рівною 0.9 Å. Для вивчення морфології і розподілу наночастинок по розмірах з отриманого осаду готували дисперсії в ацетоні, які використовували для визначення розміру та форми частинок на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) JEM100СХ-II за стандартною методикою.

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Зразками для досліджень слугували розмагнічені наночастилки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, які, для запобігання міжчасткової взаємодії, були розподілені в матриці з парафіну з об'ємною часткою ~ 0.05 . Для порівняння використовували матеріали з відомим значенням питомої намагніченості насичення (M_s): тестований зразок нікелю і наночастилки Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми «Nanostructured & Amorphous Materials Inc.», USA. Похибка вимірювання M_s по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2.5 %. Питому площу поверхні і крива ізотерми адсорбції порошоків вимірювалися за допомогою аналізатора з використанням методу багатоточкової

адсорбції БЕТ. Розмір частинок оцінювали за формулою $D_{\text{BET}} = 6/(\rho S_{\text{BET}})$, де ρ – густина матеріалу наночастинок, питомої площі поверхні за даними ТЕМ – $S_{\text{sp}}^{\text{TEM}} = (6/\rho) \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i^3$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенівські дифрактограми зразків, відпалених при різних температурах, представлені на рис. 1. Наночастилки $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ зі структурою типу шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий порошок відпалювали 2 год при температурі понад 400 °С.

Було встановлено, що:

– Розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, склав приблизно 18, 30 і 36 нм для частинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ відпалених при 400, 600 і 700 °С відповідно;

– Зменшення параметра елементарної комірки в зразках зі збільшенням в складі системи кількості Ni пов'язано зі зменшенням іонного радіуса Ni^{2+} (0.069 нм) в порівнянні з Fe^{2+} (0.074 нм) [1]. Наявність лінійної залежності, при постійній температурі, параметра елементарної комірки від концентрації одного з компонентів системи свідчить про виконання закону Вегарда і, отже, про утворення твердих розчинів заміщення в даній системі.

Аналіз РЕМ зображень сполуки $(\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпаленої при 700 °С (рис. 2), свідчить, що НЧ характеризуються розподілом за розмірами, близьким до логнормального:

$$f(D) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}\sigma_{\ln D}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln D - M(\ln D)}{\sigma_{\ln D}}\right)^2} \quad (1)$$

в діапазоні від ~ 7 до 50 нм, середнім розміром, близьким до 30 нм. Це значення узгоджується з величиною середнього розміру наночастинок, розрахованою по ширині дифракційних піків і по кривих ВЕТ. Питому площу поверхні зразків за вимірюваннями методом БЕТ склала $28.3 \div 74.0$ м²/г.

На рис. 2 показано РЕМ-зображення НЧ складу $(\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при 700 °С (а), гістограми експериментального розподілу за діаметрами (exp) і густини логнормального (3.145, 0.4435) розподілу (teor.) (б).

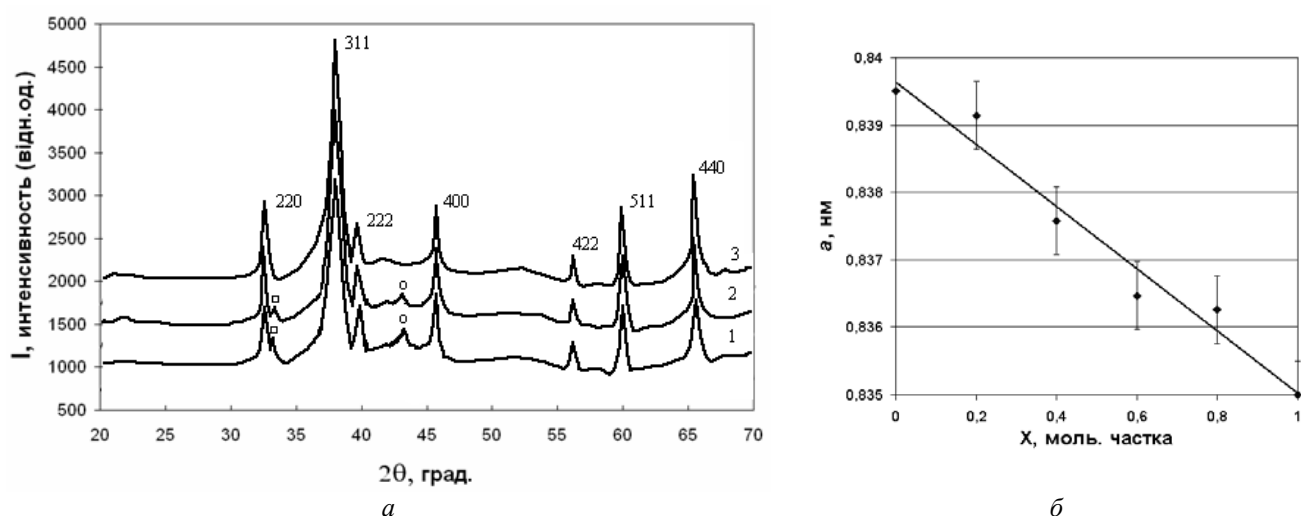


Рис. 1. *a* – рентгенівські дифрактограми зразків НЧ твердих розчинів феритів складу $(\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при температурах: 1 – 400, 2 – 600, 3 – 700 °С; *б* – залежність параметра елементарної комірки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ від мольної частки нікелю

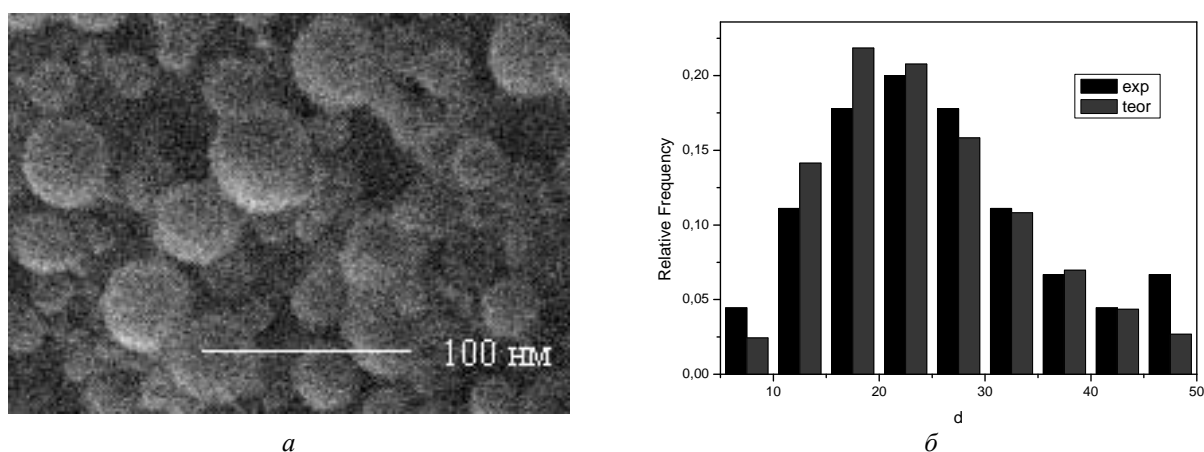


Рис. 2. РЕМ зображення НЧ складу $(\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при 700 °С (*a*), гістограми експериментального розподілу за діаметрами (exp.) і густини логнормального розподілу (teor.) (*б*)

Таблиця 1. Статистичні параметри ансамблю наночастинок

N	D_0 , нм	s_D , нм	$(\ln D)_0$	$s_{\ln D}$	S_{sp}^{TEM}	
54	25.76	11.019	3.145	0.4435	33.28638	43.49442

Примітка. N - кількість частинок в ансамблі; D_0 та $(\ln D)_0$ – середня арифметична діаметра і логарифма діаметра, відповідно; s_D , та $s_{\ln D}$ – стандартне відхилення діаметра і логарифма діаметра, відповідно.

$$M(d) = \exp[M(\ln d)] + (\sigma_{\ln d})^2 / 2$$

Масивний монокристал нікелевого фериту характеризується високим значенням питомого електроопору $\rho_0 \sim 2 \cdot 10^6$ Ом·см (для

магнетиту при 300 К $\rho_0 \sim 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см [2]). При температурі $T_v \approx 119$ К в магнетиті відбувається перехід Вервея [8] –

структурний фазовий перехід першого роду, що супроводжується збільшенням на два порядки електроопору, аномалією питомої теплоємності і зміною поблизу точки переходу (≈ 130 К) знака константи магнітної кристалографічної анізотропії. При $T > T_v$ низький електроопір магнетиту $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ забезпечується статистичним розподілом катіонів Fe^{2+} , Fe^{3+} в октаедричних позиціях і «перескоками» між ними електронів: $\text{Fe}^{3+}(3d^5) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(2d^6)$. При $T < T_v$ валентності іонів упорядковуються, симетрія ґратки знижується від кубічної до триклинної [9] і перескоковий механізм втрачає ефективність. В твердих розчинах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ концентрація катіонів Fe^{2+} зменшується за рахунок введення катіонів Ni^{2+} , які виявляють сильну тенденцію щодо розташування в октаедричних положеннях [10].

Магнітні властивості системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Умова абсолютної однодомності. Щодо можливості існування однодомного стану вперше було зазначено в роботі Френкеля і Дорфмана [11]: «Таким чином, ми змушені припустити, що середніх розмірів монокристал феромагнітного тіла складається з безлічі «елементарних магнітів», результуючий магнітний момент яких дорівнює нулю». Кітель у своїй теорії доменної структури феромагнітних тіл [12] уточнив завищені Френкелем і Дорфманом майже на два порядки величини товщини доменних стінок, а отже, і розміри доменів. Він прийшов до висновку, що «при досить малих розмірах оптимальна структура складається з одного домена, намагніченого до насичення в одному напрямку. Цей результат передбачає незвичайні магнітні характеристики, такі, які насправді було повідомлено рядом експериментаторів. Критичні розміри для переходу від конфігурації з доменною структурою до насиченої конфігурації оцінюються $\sim 3 \times 10^{-5}$ см в плівках і $\sim 2 \times 10^{-6}$ см у вигляді частинок або зерен. Ці оцінки базуються на типових значеннях відповідних матеріальних констант і можуть бути збільшені або зменшені в десять разів для інших значень констант». Це питання розглядали також Ніель [13], Стонер і Вольфарт [14]. Строге вирішення проблеми було дано в роботах Кондорського [15], Брауна [16], а також Фрея та ін. [17].

Для кожного феро- і феримагнетика існує критичний діаметр (D_{cr}), нижче якого його частинки стають однодомними [18–20]. За слабкої кристалографічної анізотропії ($K \ll M_s^2$, де K – константа кристалографічної анізотропії, M_s – намагніченість насичення) умова однодомності намагнічення всередині частинки при всіх значеннях перемагнічуючого поля, або умова абсолютної однодомності, має вигляд [15]:

$$R < R_0 = \frac{0,95}{M_s} \left[\frac{10cA}{a_0 N_R} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

де R_0 – радіус абсолютно однодомних часток, N_R – розмагнічуючий фактор однодомного еліпсоїда уздовж малої осі (для сфери $N_R = 4\pi/3$, для сильно витягнутого еліпсоїда $N_R = 2\pi$), a_0 – параметр кристалічної ґратки, $c = 1/2, 1, 2$ – для простої кубічної, ОЦК і ГЦК ґраток відповідно, A – параметр обмінної енергії. Підстановка чисельних значень в (1) для сферичної частинки заліза при $T = 300$ К ($K_1 = 2 \cdot 10^5$ ерг/см³, $M_s = 1700$ Гс, $c = 1$, $a_0 = 0.279$ нм, $A = k_B \theta_f / 5$ [21], де k_B – постійна Больцмана, θ_f – феромагнітна точка Кюрі, $\theta_f = 1047$ К) визначає діаметр абсолютної однодомних $D_0 = 17.5$ нм, що задовільно збігається з експериментальними даними. Оцінка D_0 частинки магнетиту при 300 К ($K_1 = -1/35 \cdot 10^5$ ерг/см³, $M_s = \rho \sigma_s = 435$ Гс, де [22] $\sigma_s = a - b \{1 + \exp[(d-c)/f]\}^{-1}$, $a = 430$ Гс, $b = 488$ Гс, $c = 6.5$ нм, $f = 3.0$ нм – питома намагніченість насичення частинки магнетиту діаметром ~ 50 нм, $\rho = 5.24$ г/см³ – густина магнетиту, $|K_1| < M_s^2$, $c = 2$, $a_0 = 8.39$ Å, $A = k_B \theta_f / 5$, $\theta_f = 847$ К) – ~ 50 нм. Частинки діаметром $D = D_0$ характеризуються максимальною коерцитивною силою H_c . В роботі [23] наведено залежності H_c монодисперсних ансамблів частинок магнетиту при 300 К від діаметра їх частинок. Максимальна $H_c \sim 480$ Е спостерігається для частинок магнетиту середнього розміру 50–53 нм, визначеного по зображеннях ПЕМ. Основні причини розбіжності теоретичної оцінки $D_0 \sim 50$ нм і експериментального значення $D_0 = 50$ –53 нм, ймовірно, полягають в неточності визначення параметра A , а також відхиленні досліджених ансамблів від

монодисперсності, несферичній формі частинок магнетиту і взаємодії між ними. Частинки в дослідженому ансамблі розмірами 2–26 нм є абсолютно однодомними.

Питома намагніченість насичення (σ_s) зразків, які отримано з термообробленого при 700 °С матеріалу, із зменшенням у ньому частки нікелю (x) немонотонно зростає з 0.7 до 60.0 Гс·см³/Г з максимумом при 63.0 Гс·см³/Г ($x = 0.25$). Вона менша, ніж

відповідна характеристика масивних кристалів $FeFe_2O_4$ і $NiFe_2O_4$ (відповідно 92 і 80 Гс·см³/Г при 300 К) і знаходиться у діапазоні значень, що притаманні нанорозмірним матеріалам [2].

Петлі гістерезису ансамблів НЧ твердих розчинів феритів складу $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$ і залежність їх питомої намагніченості насичення від мольної долі нікелю за нашими даними та даними авторів [14] представлені на рис. 3.

Таблиця 2. Магнітні характеристики шпінелей складу $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$, відпалених при 700 °С

№ зразка	X, моль. доля Ni	n_B	M_s (Гс·см ³ /Г)	H_c (Ое)	$M_{3,75 \text{ кОе}}$ (Гс·см ³ /Г)	M_r (Гс·см ³ /Г)	M_r/M_s
1	0	4.09	76	45.(1)	69.7	7.8(8)	0.13
2	0.2	4.61	69.3	35.(1)	63.6	7.8(9)	0.12
3	0.4	4.60	64.7	37.(8)	59.4	5.4(1)	0.13
4	0.6	3.01	54.2	65.(2)	49.7	3.5(7)	0.13
5	0.8	1.99	50.7	236.(3)	46.5	1.9(6)	0.12
6	1.0	0.07	41.3	606.(8)	37.9	0.2(2)	0.21

H_c – коерцитивна сила, $M_{10 \text{ кОе}}$ – питома намагніченість при $H = 3.75$ кЕ, M_s – питома намагніченість насичення, M_r – залишкова питома намагніченість, M_r/M_s – відносна залишкова питома намагніченість, n_B – магнітні моменти (у розрахунку на молекулу) при 0 К у матеріалів системи $Ni_xFe_{3-x}O_4$

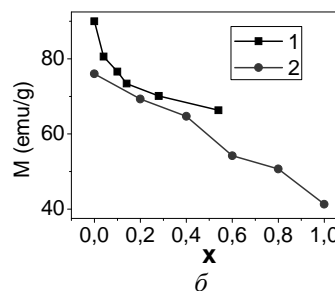
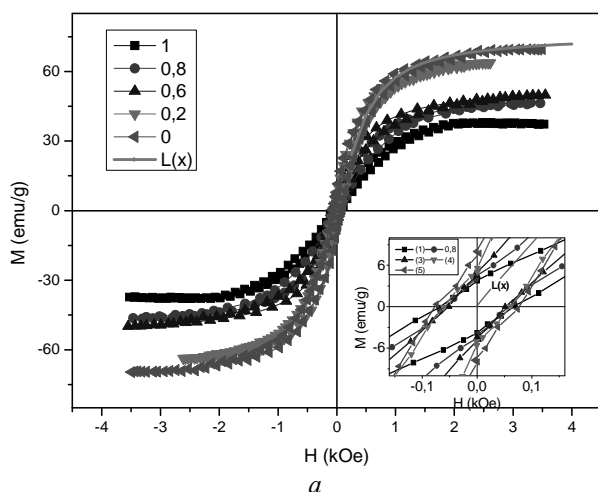


Рис. 3. *a* – петлі гістерезису зразків складу $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$. На вставці – початкова область. *б* – 1 – залежність питомої намагніченості насичення ансамблів НЧ твердих розчинів феритів $Ni_xFe_{3-x}O_4$ від мольної долі нікелю, 2 – дані авторів [14]

Аналіз кривих намагнічування зразків, що містять суперпарамагнітні наночастинки, проводили методом магнітної гранулометрії [6], який базується на порівнянні експериментальних і ланжевенівських кривих намагнічування при заданих законах

розподілу частинок за розмірами і їх магнітних параметрах, зокрема, намагніченості насичення і товщини «розмагніченого шару». Метод МГ використали автори [26] для оцінки часу поперечної релаксації T_2 полідисперсних

структур типу ядро-оболонка з середнім зваженим об'ємом ядер магнетиту діаметром ≥ 14 і ≥ 9 нм комерційних препаратів Resovist і SH U555, відповідно і автори [27], які застосували просту, низької вартості методику синтезу НЧ магнетиту модифікованого шаром олеату натрію для

потреб медичної гіпертермії. Намагніченість ансамблю у зовнішньому полі 1.2 Т складала 64 етм/г і не виходила на насичення, що підтверджувало факт наявності у логнормально розподіленому ансамблі (2,08, 0.24) значного процентного вмісту малих (діаметром 6–8 нм) НЧ магнетиту.

Синтез, структура и магнитные характеристики однодоменных наночастиц твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

П.П. Горбик, И.В. Дубровин, М.В. Абрамов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, abramovnv@rambler.ru*

Синтезированы однодоменные наночастицы (НЧ) твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Исследованы их кристаллическая структура, морфология поверхности и магнитные характеристики методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии. Определены зависимости намагниченностей насыщения и коэрцитивной силы ансамблей НЧ от концентрации никеля. Полученный материал может быть использован в микро- и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине и других областях.

Ключевые слова: синтез, структура, магнитные характеристики, наночастицы, морфология, электротехника, биомедицина

Synthesis, structure and magnetic properties of nanoparticles of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions

P.P. Gorbyk, I.V. Dubrovin, M.V. Abramov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, abramovnv@rambler.ru*

A method of synthesis of single-domain nanoparticles of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions of oxide ferrimagnetics (where $x = 0 \div 1$) has been developed. To suppress coagulation of particles during their synthesis, we used sodium chloride as an indifferent dispersant. After washing, the precipitate was recrystallized at 373 K for the time required for forming particles of a certain size. Then the precipitate was washed in acetone once more and kept in ethyl alcohol.

The synthesized products are characterized by X-ray diffraction. Magnetic moment hysteresis loops were measured with use of a laboratory vibrating magnetometer at the room temperature. Demagnetized nanoparticles of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions were used as specimens. To suppress interparticle interactions, the nanoparticles were distributed in paraffin matrices. Materials with the known value of saturation magnetization (M_s) were used as the reference specimen: the tested specimen of nickel and the Fe_3O_4 (98 %) nanoparticles fabricated by "Nanostructured & Amorphous Materials Inc.", USA. The dependences of saturation magnetization and coercive force on nickel content have been studied. The synthesized material may be applied in micro- and optoelectronics, electrical engineering, biomedicine and other fields.

Keywords: synthesis, structure, magnetic characteristics, nanoparticles, morphology, electrical engineering, biomedicine

ЛІТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – Москва: Иностран. Лит-ра, 1962. – 504 с.
2. Таблицы физических величин. Справочник под ред. Кикоина И.К. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
3. Chen D.-H., He X.-R. Synthesis of Nickel Ferrite Nanoparticles by Sol-Gel Method // *Mater. Res. Bull.* – 2001. – V. 36, N 7–8. – P. 1369–1377.
4. Son S., Taheri M., Carpenter E., Harris V.G., McHenry M.E. Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91, N 10. – P. 7589–7591.
5. Chkoundali S., Ammar S., Jouini N. et al. Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2004. – V. 16, N 24. – P. 4357–4372.
6. Шлюмис М.И. Магнитные жидкости // УФН. – 1974. – Т. 112, Вып. 3. – С. 427–458.
7. Mathew D.S., Juang R.-Sh. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions // *Chem. Eng. J.* – 2007. – V. 129, N 1–3. – P. 51–65.
8. Vervey E.J.W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures // *Nature.* – 1939. – V. 144, N 3642. – P. 327–328.
9. Schlenker M.C., Baruchel M., Espeso J. Domains in the low-temperature phase of magnetite from synchrotron-radiation x-ray topographs // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 2. – P. 1185–1195.
10. Сумидзе Ю., Сато Х. Ферриты. Перевод с яп. Л.М. Голдина и В.М. Багирова. – Москва: Мир, 1964. – 408 с.
11. Frenkel J., Doefman J. Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies // *Nature.* – 1930. – V. 126. – P. 274–275.
12. Kittel Ch. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles // *Phys. Rev.* – 1946. – V. 70, N 11–12. – P. 965.
13. Neel L. *Compt. Rend.* – 1947. – V. 224. – P. 1488.
14. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogenous Alloys // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1948. – V. 240, N 826. – P. 599–642.
15. Кондорский Е.И. Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры // Изв. АН СССР. Серия физическая. – 1952. – Т. XVI, № 4. – С. 398–411.
16. Brown W.F., Jr. Criterion for Uniform Micromagnetization // *Phys. Rev.* – 1957. – V. 105. – P. 1479.
17. Вонсовский С.В. Магнетизм. – Москва: Наука, 1971. – 1031 с.
18. Петров А.Е., Костыгов А.Н., Петин В.И. Магнитные свойства малых сферических частиц железа в области 4,2–300К // ФТТ. – 1973. – Т. 15, № 10. – С. 2927–2931.
19. Абрамов М.В. Магнитные жидкости на основе доксорубина для применений в онкотерапии // Сб. «Поверхность». – 2014. – Вып. 6(21). – С. 241–258.
20. Горбик П.П., Мищенко В.Н., Абрамов Н.В., Троценков Ю.Н., Усов Д.Г. Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 полученных методом химической конденсации и твердофазным синтезом // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2010. – Вып. 16. – С. 165–176.
21. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наукова думка, 1989. – 246 с.
22. Gubin S.P., Koksharov Yu. A., Chomutov G.B., Jurkov G.Y. Magnetic nanoparticles: preparation methods, structure and properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2005. – V. 74. – P. 539. [in Russian].
23. Chen D.-X., Sun N., Gu H.-C. Size analysis of carboxydextran coated superparamagnetic iron oxide particles used as contrast agents of magnetic resonance imaging // *J. App. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 063906.
24. Araújo-Neto R.P., Silva-Freitas E.L., Carvalho J.F. et al. Monodisperse sodium oleate coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 364. – P. 72–79.
25. Folen V.J. Crystalline Electric Fields in Spinel-Type Crystals // *J. Appl. Phys.* – 1962. – V. 33, N 3. – P. 1084–1085.
26. Frei E.H., Shtrikman S., Treves D. Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles // *Phys. Rev.* – 1957. – V. 106. – P. 446.
27. Dillon J.F., Geschwind S., Jaccarino V. Ferromagnetic Resonance in Single Crystals of Manganese Ferrite // *J. Appl. Phys.* – 1955. – V. 26. – P. 750.

REFERENCES

1. Smit J., Wijn H.P. *Ferrites*. (Moscow: IL, 1962). [in Russian].
2. Kikoin I.K. *Tables of physical quantities*. Handbook edited. (Moscow: Atomisdat, 1976). [in Russian].
3. Chen D.-H., He X.-R. Synthesis of Nickel Ferrite Nanoparticles by Sol-Gel Method. *Mater. Res. Bull.* 2001. **36**(7–8):1369.
4. Son S., Taheri M., Carpenter E., Harris V.G., McHenry M.E. Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch. *J. Appl. Phys.* **91**(10):7589.

5. Chkoundali, S. Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Molinié P., Danot M., Villain F., J.- Grenèche M. Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. **16**(24): 4357.
6. Shliomis M.I. Magnetic fluids. *Advances in Physical Sciences*. 1974. **112**(3): 427.
7. Mathew D.S., Juang R.-Sh. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem. Eng. J.* 2007. **129**(1–3): 51.
8. Verveij E.J.W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature*. 1939. **144**(3642): 327.
9. Medrano C., Schlenker M., Baruchel J., Espeso J., Miyamoto Y.C. Domains in the low-temperature phase of magnetite from synchrotron-radiation x-ray topographs. *Phys. Rev. B*. 1999. **59**(2): 1185.
10. Sitidze Yu., Sato Kh. Ferrity [Ferrites]. (Moscow: Mir. 1964).
11. Frenkel J., Doefman J. Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies. *Nature*. 1930. **126**: 274.
12. Kittel Ch. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. *Phys. Rev.* 1946. **70**(11–12): 965.
13. Neel L. Compt. Rend. 1947. **224**: 1488.
14. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogenous Alloys. *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1948. **240**(826): 599.
15. Kondorskii E.I. The nature of the high coercivity of ferromagnetic fine and the theory of a single-domain structure. *Math. USSR Academy of Sciences. Physics*. 1952. **XVI**(4):398. [in Russian].
16. Brown W.F., Jr. Criterion for Uniform Micromagnetization. *Phys. Rev.* 1957. **105**: 1479.
17. Vonsovskii S.V. *Magnetizm*. (Moscow: Nauka, 1971). [in Russian].
18. Petrov A.E., Kostygov A.N. Petinov V.I. Magnetic properties of small spherical iron particles in 4,2-300K. *Solid State Physics*. 1973. **15**(10): 2927. [in Russian].
19. Abramov M.V. Magnetic fluid based on doxorubicin for cancer therapy applications. *Surface*. 2014. **6**(21): 241. [in Russian].
20. Gorbik P.P., Mishchenko V.N., Abramov N.V., Troshchenko Y.N., Usov D.G. The magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles obtained by chemical condensation and solid phase synthesis. *Collection Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2010. **16**: 165. [in Russian].
21. Nepiyko S.A. *Physical properties of small metallic particles*. (Kiev: Naukova Dumka, 1975). [in Russian].
22. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Chomutov G.B., Jurkov G.Y. Magnetic nanoparticles: preparation methods, structure and properties. *Russ. Chem. Rev.* 2005. **74**(4):539. [in Russian].
23. Chen D.-X., Sun N., Gu H.-C. Size analysis of carboxydextran coated superparamagnetic iron oxide particles used as contrast agents of magnetic resonance imaging. *J. App. Phys.* 2009. **106**: 63906.
24. Araújo-Neto R.P., Silva-Freitas E.L., Carvalho J.F., Pontes T.R.F., Silva K.L., Damasceno I.H.M., Egito E.S.T., Dantas A.L., Morales M.A., Carriço A.S. Monodisperse sodium oleate coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. **364**: 72.
25. Folen V.J. Crystalline Electric Fields in Spinel-Type Crystals. *J. Appl. Phys.* 1962. **33**(3): 1084.
26. Frei E.H., Shtrikman S., Treves D. Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles. *Phys. Rev.* 1957. **106**: 446.
27. Dillon J.F., Geschwind S., Jaccarino V. Ferromagnetic Resonance in Single Crystals of Manganese Ferrite. *J. Appl. Phys.* 1955. **26**: 750.

Надійшла 11.07.2016, прийнята 18.04.2017