

УДК

PACS: 61.46.+w; 81.07.Ws

Структурный параметр ультрамалых нанокристаллов системы ферритов $Zn_xFe_{3-x}O_4$

Л.П.Ольховик, Н.М.Борисова, А.В.Ищенко, З.И.Сизова

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

e-mail: borisova-40@mail.ru

Получены с использованием метода химической конденсации однофазные нанодисперсные ферритовые порошки серии $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) с размером частиц в диапазоне (5.6- 9.2) нм. Методом рентгеноструктурного анализа определены параметры кристаллической решетки. Обнаружен размерный эффект, состоящий в уменьшении параметра для всех исследованных составов в сравнении с макроаналогом на (0.25-0.20) % при нелинейном характере зависимости параметра от содержания ионов цинка.

Ключевые слова: нанокристалл, шпинель, ионное замещение, параметр кристаллической решетки.

Отримані з використанням методу хімічної конденсації однофазні нанодисперсні феритові порошки серії $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) з розміром частинок в діапазоні (5.6-9.2) нм. Методом рентгеноструктурного аналізу визначено параметри кристалічної решітки. Виявлено розмірний ефект, який полягає в зменшенні параметра для всіх досліджених складів у порівнянні з макроаналогом на (0.25-0.20)% при нелінійному характері залежності параметра від вмісту іонів цинку.

Ключові слова: нанокристал, шпінель, іонне заміщення, параметр кристалічної решітки.

With using the method of chemical condensation single phase nanoparticle ferrite powders of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ series ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) with a particle size in the range of (5.6- 9.2) nm are prepared. With X-ray diffraction analysis the values of the lattice parameter are determined. The dimensional effect of decreasing the parameter for all the compositions in comparison with macroanalogue on (0.25-0.20)% for the non-linear character of the parameter dependence from zinc ions content is found.

Keywords: nanocrystal, spinel, ion substitution, the lattice parameter.

Введение

Современное развитие фундаментальной науки невозможно представить без объектов в виде наночастиц во всём их многообразии. Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки за счет развитой поверхности наночастиц, которая является источником структурных нарушений.

В принципе, открытая поверхность частицы может привести как к уменьшению, так и к увеличению параметров кристаллической решетки нанокристаллов и даже к изменению их сингонии при размере частиц у нижнего предела нанометрового диапазона (2-4 нм.). Экспериментальные данные по этому вопросу достаточно противоречивы: В монографии [1] сообщается об относительном изменении параметра решетки наночастиц ряда металлов, таких как Al, Ag, Au, Pt, и некоторых окислов (CeO_2). Учёт уширения дифракционных линий рентгеновского спектра показал, что в частицах Ag ($d \approx 3.1$ нм) по сравнению

с макроаналогом параметр решетки уменьшается на 0.7%, а в частицах Pt ($d = 3.8$ нм) – на 0.5%, что составляет 7 параметров решетки для серебра и 10 – для платины. Имеющиеся данные об увеличении параметра решетки наночастиц и объяснение этого явления неоднозначны. Так, уменьшение размера частиц Si от 10 до 3 нм сопровождается ростом параметра решетки на 1,1%. Для оксида церия (CeO_2) при уменьшении размера частиц от 25 до 5 нм также наблюдается увеличение параметра решетки.

Наиболее вероятной причиной уменьшения параметра решетки является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы, и, как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы. Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньшее число соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных

расстояний, сдвиговым деформациям, сглаживанию вершин и ребер.

Структурные нарушения распространяются вглубь кристалла на определенную глубину, формируя тем самым структурно искаженный приповерхностный слой определенной толщины.

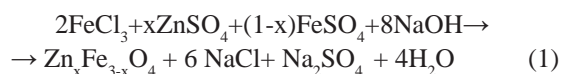
Как было показано с помощью метода селективной по глубине конверсионной мессбаэровской спектроскопии [2], толщина структурно-нарушенного приповерхностного слоя в базисной плоскости монокристалла бариевого феррита при комнатной температуре составляет 3-5 нм.

Экспериментальные исследования, проведенные в работе [3] на кристаллах гексагонального феррита бария $BaFe_{12}O_{19}$, показали, что специфика поверхности и приповерхностного слоя состоит также в явной нестехиометрии состава и наличии достаточно большого количества примесных атомов (N, C, S). Методом рентгеновской Оже-спектроскопии было установлено, что по мере стравливания поверхности кристалла ионами Ag содержание примесных ионов уменьшается, а также восстанавливается стехиометрическое соотношение ферритообразующих ионов (Fe^{3+}, O^{2-}, Ba^{2+}).

Целью данной работы было исследование параметра решетки наноразмерных частиц цинкзамещенного магнетита $Zn_xFe_{3-x}O_4$, имеющего структуру типа шпинели, с различной концентрацией ионов цинка.

Технология получения и аттестация экспериментальных образцов

Нанодисперсный порошок феррита состава $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ с концентрацией цинка $x = 0; 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ был получен методом химической конденсации из водных растворов солей ферритообразующих компонентов в растворе щелочи согласно реакции:



Экспериментально установлено, что для прохождения реакции и образования характерного для магнетита черного осадка полученную в результате реакции смесь достаточно выдержать порядка двух часов при $80^\circ C$ в водяной бане при постоянном перемешивании. Затем содержимое выдерживается

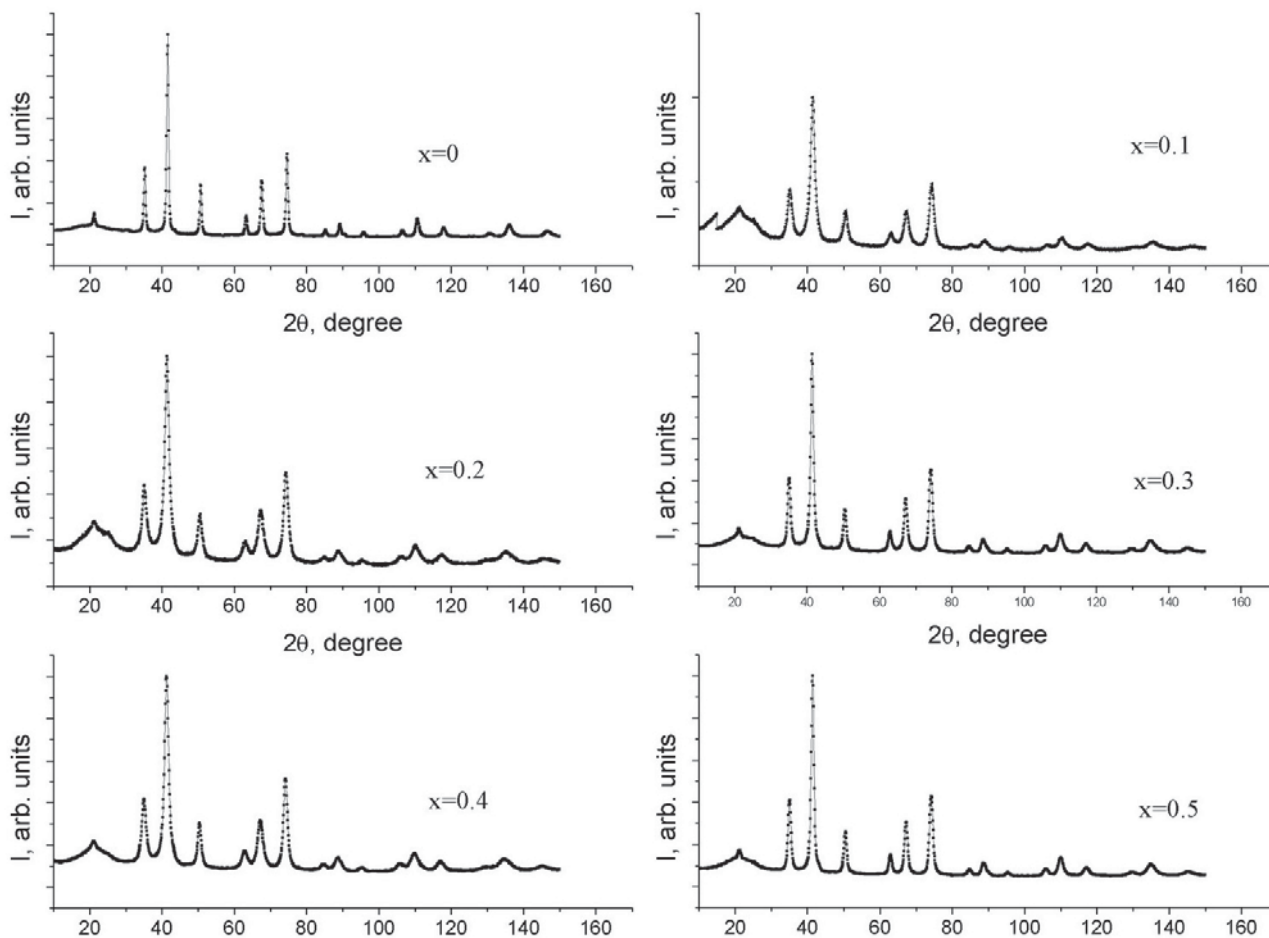


Рис.1. Дифрактограммы порошковых образцов состава $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$

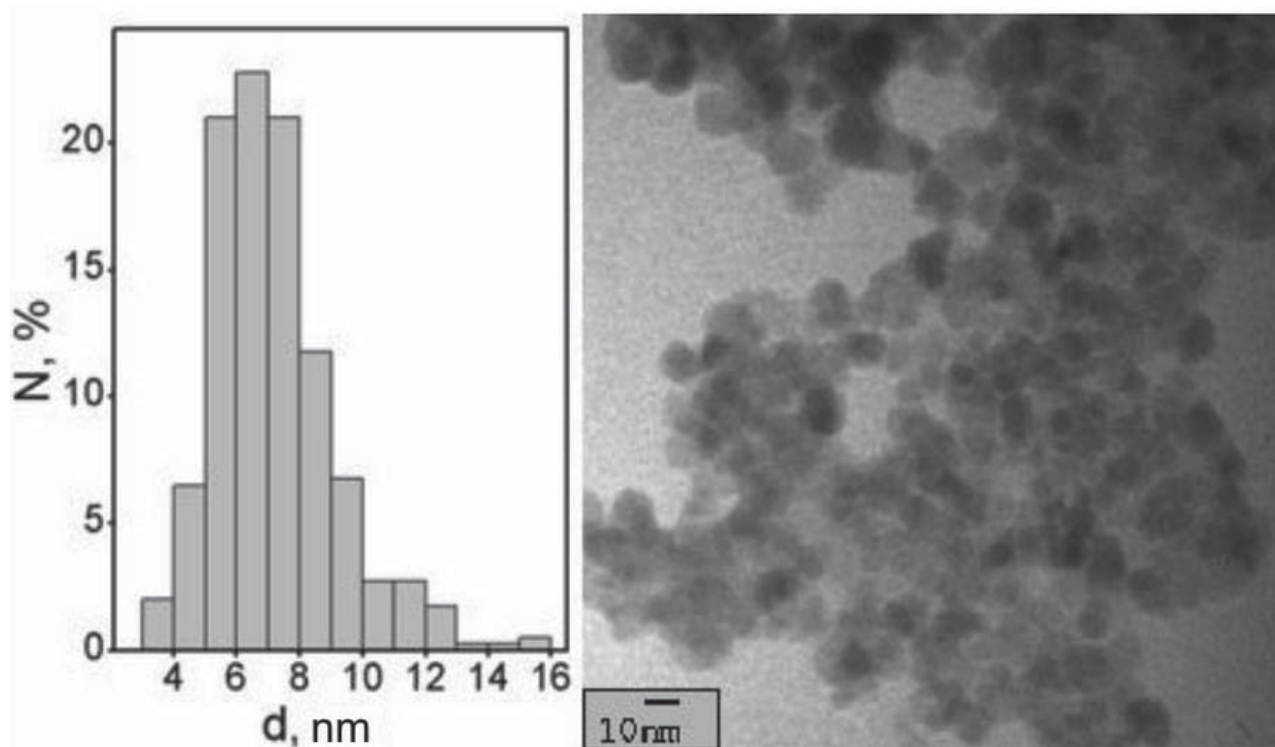


Рис.2. Электронно-микроскопический снимок частиц цинкзамещенного магнетита и их распределение по размерам.

до двух суток для окончательного «созревания» осадка, после чего он многократно промывается дистиллированной водой до $pH = 7,5 - 8,0$. Для предотвращения возможной агрегации ферритовых частиц полученная водная суспензия помещается на (2–3) мин. в ультразвуковой диспергатор.

Использованный в данной работе метод характеризуется относительной простотой и дешевизной технологического процесса, большим (~90%) выходом готового продукта, наномасштабным диапазоном размеров частиц.

Проводились рентгеновские исследования образцов на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с источником монохроматизированного Co -излучения. Спектры обрабатывались модифицированным методом Ритвельда с использованием прикладных программ [4]. На рис. 1 приведены дифрактограммы полученных порошковых образцов. Характер дифрактограмм свидетельствует об однофазности порошков и указывает на то, что синтезированные кристаллы имеют кубическую структуру феррита типа шпинели, относящуюся к пространственной группе $Fd3m(227)$.

Из дифрактограмм с использованием формулы Селякова

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta, [5] \quad (2)$$

где D - размер частиц,

K - постоянная, для кубических кристаллов ~ равна единице,

λ - длина волны используемого излучения,

β - ширина дифракционной линии на половине высоты,

θ - угол отражения (угол Брэгга),

были определены средние размеры частиц для всех исследованных составов. Полученные значения лежат в интервале 5.8–9.2 нм.

Размеры частиц были определены также с помощью метода электронной микроскопии, что позволило получить их распределение по размерам со статистикой ~400 частиц (рис.2). Распределение близко к симметричному, диапазон значений $D=3-13$ нм, среднее значение $\langle D \rangle \sim 6,5$ нм. При этом около 80 % частиц имеют размер 5.0-9.0 нм, что согласуется с результатом, полученным рентгено-структурным методом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из дифрактограмм по методике, описанной в [4], с погрешностью $(3-4) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ были рассчитаны значения параметров решетки. На рис.3. представлена полученная зависимость параметра решетки a от концентрации ионов Zn^{2+} в сравнении с зависимостью для макроаналогов.

Увеличение постоянной решетки при замещении ионов Fe^{2+} ионами Zn^{2+} можно объяснить следующим образом. В отличие от ионов Fe^{2+} , локализующихся в октаэдрических междуузлиях, ионы Zn^{2+} имеют предпочтение к тетраэдрическому окружению [6], то

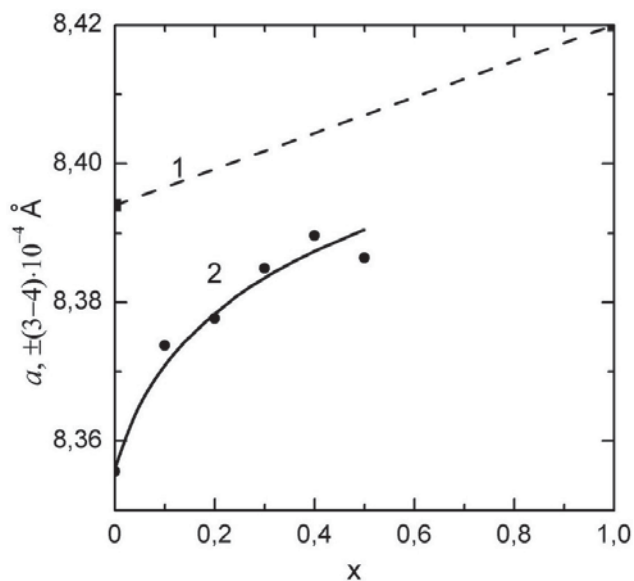


Рис.3. Зависимость параметра кристаллической решетки цинкзамещенного магнетита $Zn_xFe_{3-x}O_4$ от концентрации ионов цинка: 1 - макроаналог; 2 - нанодисперсные порошковые образцы.

есть при замещении следует ожидать закономерного уменьшения степени обращенности структуры феррита. Ионные радиусы Zn^{2+} (0,82Å) и Fe^{2+} (0,83Å) примерно одинаковы. Однако тетраэдрическое междуузлие как для Fe_3O_4 (0,55Å), так и для $ZnFe_2O_4$ (0,65Å) имеет меньший размер, чем октаэдрическое (0,75Å и 0,70Å, соответственно). В связи с этим локализация ионов Zn^{2+} в тетраэдрических междуузлиях должна приводить к увеличению параметра решетки.

Наблюдаемый нелинейный характер зависимости $a(x)$ обусловлен тем, что ионы Zn^{2+} могут тем не менее частично занимать октаэдрические позиции, как указывалось в работе [7].

Неоспоримым является тот факт, что для всех исследуемых составов значения параметра решетки меньше, чем для соответствующих макроаналогов. Наблюдаемое отличие на порядок превышает ошибку метода и изменяется от 0,25% до 0,20% при увеличении концентрации цинка в интервале $x = 0,1-0,5$, то есть имеет место структурный размерный эффект.

Полученные нами результаты отличаются от приведенных в работе [8], где для цинкзамещенного магнетита наблюдалась линейная зависимость параметра решетки от содержания ионов цинка и отсутствовал эффект изменения величины параметра. Но при этом следует отметить, что размер частиц в указанной работе изменяется от 80 до 30 нм в зависимости от концентрации Zn^{2+} , то есть почти на порядок превышает размер частиц исследованных нами образцов.

Тем не менее, возможно, размер частиц является не единственным фактором, которым определяется

наличие или отсутствие изменения параметров кристаллической решетки. Такое предположение можно сделать на основании результатов единственной работы, в которой досконально исследованы кристаллографические свойства нанокристаллов феррита бария [9]. В ней получено электронно-микроскопическое изображение кристаллической решетки (рис.4) - вдоль гексагональной оси c (рис.4 а) и в базисной плоскости (рис.4 б).

Дифракционная картина (рис.4) показала регулярную упаковку кислородных слоев. Расстояния между слоями в указанных проекциях, определенные непосредственно из электронно-микроскопических снимков, составляют 1,16 нм и 0,51 нм, соответственно. Если учесть, что элементарная ячейка состоит из двух молекулярных единиц, то параметр решетки c , оцененный в данной работе, будет равен 2,32 нм. Это значение совпадает со значением для макроаналога ($c=23,194\text{Å}$) [10]. Таким образом, для частиц гексагонального феррита, имеющих размер вдоль оси c , равный 5-7 параметрам решетки (6-8 нм) изменение параметра не наблюдалось. Чтобы понять расхождение с полученными нами результатами (уменьшение параметра решетки в сравнении с макроаналогом), размер частиц исследованных порошков также был пронормирован по параметру решетки. В качестве нормировочного использовался параметр решетки макроаналога магнетита $a_0=8,394\text{Å}=0,8394$ нм. Как указывалось, средний размер частиц $\langle d \rangle = 6,5$ нм, что соответствует пронормированному размеру ребра октаэдра $\langle d \rangle / \sqrt{2} \cdot a_0 = 5,5$. Это значение сопоставимо с

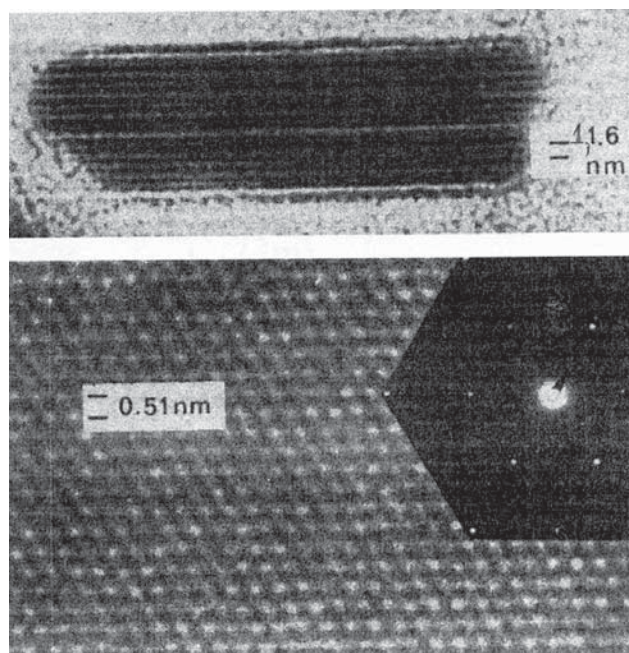


Рис.4. Изображение края решетки (0002)-плоскостей (а) и {1010} с соответствующей дифракционной картиной (б) для частиц гексагонального феррита.

приведенным в [9].

Отсюда следует, что эффект изменения параметра может быть обусловлен не только размером частицы, но и типом кристаллической решетки.

Заключение

На порошковых образцах системы ультрамалых нанокристаллов цинкзамещённого магнетита $Zn_xFe_{3-x}O_4$ со средним размером частиц 6,5 нм обнаружен структурный размерный эффект – уменьшение параметра кристаллической решётки в исследуемом интервале составов ($x = 0-0.5$), в сравнении с макроаналогом, на 0.25% - 0.20 %., что превосходит систематическую ошибку РСА.

Полученные результаты и имеющиеся в литературе немногочисленные данные позволяют сделать вывод о том, что наличие или отсутствие изменения параметра решетки зависит не только от размера малых ферритовых частиц, но и от типа структуры кристаллической решетки.

1. А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, (1998), 198 с.
2. А.Камзин, Б.Штал, Р.Геллерт, Г.Клингельхофер, Э.Канкелайт, Л.Ольховик, Д. Вчерашний. ФТТ, **42**, 873 (2000).
3. Л.П. Ольховик, Е.Д. Ковтун., Т.Г. Кузьмичева. Материалы конф. «Физические явления в твердых телах».- Харьков.-. 1995- с.116.
4. E.V.Shelekhov, T.A.Sviridova. Met.Sci. Heat Treatment **42(7)**.-309, 4. (2000).
5. Н.Н.Качанов Л.И.Миркин. Рентгеноструктурный анализ. Практическое руководство Машгиз. М.. (1960), 215с.
6. Я.Смит, Х.Вейн. Ферриты. Изд-во ИЛ, М.,(1962), 504 с.
7. Meilan Wen, Li.Qi , Li.Yongtao, J. of electron spectroscopy and related Phenomena. **153**, 65-70 (2006).
8. A.C.S.da Costa, I.G.de Souza Jr. et. all, Hyperfine Interact.**175**, 10310-111 (2007).
9. P. Görnert, E.Sinn, W.Schüppel, H.Pfeiffer, M.Rösler, Th.Schubert, M.Jurisch, R. Sellger . IEEE Trans. Magn., **V.26**, №1, 12-15 (1990).
10. X.Obradors, A.Collomb, M.Pernet, D.Samsras, J.Cubert J.Sol.Stat.Chem., V.56. 171-181 (1985).