

12,05

Зависимости свойств наночастиц феррита-шпинели $Mn-CuFe_2O_4$ от технологии синтеза

© А.С. Камзин¹, Е. Ranjith Kumar², Р. Ramadevi³, С. Selvakumar²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Department of Physics, Dr. NGP Institute of Technology, Coimbatore, Tamil Nadu, India

³ Department of Electrical and Communication Engineering, Dr. N.G.P. Institute of Technology, Coimbatore, Tamil Nadu, India

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2017 г.)

Исследованы структурные, морфологические, магнитные, диэлектрические и газоанализаторные свойства наночастиц Mn-замещенного феррита-шпинели $CuFe_2O_4(Mn-CuFe_2O_4)$, синтезированных с помощью технологий испарения и автоматического сгорания. Установлено, что полученные наночастицы имеют сферическую форму. Наименьший размер частиц $Mn-CuFe_2O_4$ (~ 9 nm) получен при использовании метода автоматического сгорания. Рентгеновская дифракция и мессбауэровская спектроскопия показали, что постоянная кристаллической решетки и размеры наночастиц $Mn-CuFe_2O_4$ увеличиваются при повышении температуры отжига от 600 до 900 °С. Изучены диэлектрические проницаемости и диэлектрические потери наночастиц $Mn-CuFe_2O_4$ в зависимости от технологии синтеза и температуры отжига. Протестированы различные аспекты газочувствительности синтезированных наночастиц $Mn-CuFe_2O_4$. Максимальный отклик на присутствие сжиженного нефтяного газа составляет 0.28 при оптимальной рабочей температуре 300 °С для наночастиц $Mn-CuFe_2O_4$, синтезированных методом автоматического сгорания, и 0.23 при 250 °С в случае наночастиц, полученных методом осаждения.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44857.069

1. Введение

Магнитные нанокристаллические частицы (НЧ) ферритов-шпинелей обладают уникальными свойствами, зависящими от размеров НЧ [1]. Сочетание свойств НЧ с преимуществами наноразмерности (например, малые размеры, большая величина отношения площади поверхности НЧ к объему, перестраиваемость свойств в зависимости от размера) приводит к тому, что ферритовые наноструктуры по своей природе обладают множеством новых свойств по сравнению с объемными магнитными материалами. Такие преимущества НЧ ферритов-шпинелей позволяют применять их в разнообразных областях, например в качестве магнитных жидкостей, носителей информации, катализаторов, газоанализаторов, датчиков, в электронной промышленности, а также в биомедицине для повышения контрастности снимков магнитно-резонансной томографии, для целевой доставки лекарств.

Универсальность и разнообразие свойств НЧ ферритов-шпинелей зависят от их состава, размера частиц и микроструктуры, а также от типа ионов, занимающих кристаллографические положения в решетке шпинели. Структура феррита-шпинели MFe_2O_4 кубическая, в ней атомы кислорода размещаются в кубически плотной упаковке с атомами металла, занимающими тетра- и октаэдрические позиции, обозначаемые как подрешетки (А) и [В] соответственно [2]. Известно, что изменение засе-

ленностей подрешеток (А) и [В] приводит к изменениям структуры шпинели, что влияет на характер и масштабы сверхобменных взаимодействий [3] типа А-А, В-В, и А-В, при этом взаимодействия А-В, как правило, весьма значительны. Синтез шпинелей с контролируемым распределением катионов M^{2+} и Fe^{3+} по подрешеткам позволит создавать материалы с требуемыми свойствами. Следовательно, выбирая либо соответствующий ион M^{2+} , либо комбинацию ионов M^{2+} , можно создавать материалы с разнообразными магнитными параметрами. Поэтому усилия исследователей направлены на создание ферритовых наноматериалов для актуальных реальных приложений или путем модификации существующих методов синтеза, или путем создания новых, потому что только при точном контроле размеров, состава, степени кристаллизации и морфологии НЧ можно управлять взаимосвязями структура-свойства в НЧ. Такая стратегия предполагает создание методов синтеза, позволяющих надежно регулировать технологические процессы и получать НЧ с заданными свойствами. Это вызвало резкое увеличение количества работ, направленных на изучение и разработку технологий синтеза НЧ ферритов-шпинелей MFe_2O_4 , например, методом автоматического сгорания [4-9], испарения [10,11], микроволновым индуцированным способом сжигания [12], соосаждением [13], золь-гель методом [14] и реакцией обратной мицеллы [15]. Тем не менее используемые способы синтеза НЧ ферритов-шпинелей имеют существенные

недостатки (см. работу [8] и ссылки в ней), например низкая степень кристаллизации и широкое распределение частиц по размерам (методы соосаждения), малое количество получаемого материала (методы микроэмульсии, агрегирование частиц), или включают сложную процедуру, связанную с кипением растворителей при высоких температурах (термическое разложение). Интересным применением НЧ ферритов является их использование в качестве датчиков для газоанализаторов (см. работы [16–18] и ссылки в них).

Для всестороннего изучения свойств НЧ ферритов используются разнообразные методики, среди которых важным инструментом является мессбауэровская спектроскопия, поскольку она позволяет извлечь информацию о взаимосвязи структуры и магнитных свойств материалов, а также предоставляет данные об изменениях свойств магнетиков вследствие эффектов замещения различными ионами [1]. Если замещающие ионы не входят в структуру кристалла, то мессбауэровские данные о фазовых состояниях можно сравнить с результатами рентгеноструктурного анализа. Когда замещающие элементы располагаются в узлах кристаллической решетки, из мессбауэровских спектров (МС) можно извлечь информацию о распределении ионов железа по неэквивалентным положениям решетки, о концентрации ионов в неэквивалентных положениях, валентном состоянии ионов железа и энергии обменных взаимодействий. Эта информация очень полезна, поскольку позволяет понять вариации магнитных свойств ферритов в зависимости от степени и типа замещающих ионов.

В настоящей работе представлены результаты исследований структурных, морфологических и диэлектрических свойств НЧ ферритов-шпинелей $CuFe_2O_4$ с замещением ионами Mn ($Mn-CuFe_2O_4$) в зависимости от используемых технологий получения и последующего отжига. НЧ $Mn-CuFe_2O_4$ для исследований были синтезированы двумя методами. Первый способ — испарение с применением новой методики: добавление яичного белка в качестве связующего материала [10,11]. Второй — метод автоматического сгорания с использованием мочевины в качестве топлива [4,6,8]. В результате обнаружены существенные различия свойств НЧ, синтезированных указанными методами, а также установлены зависимости магнитных параметров от температуры постростового отжига.

2. Экспериментальные методики

2.1. Технологии синтеза нанопорошков $Mn-CuFe_2O_4$. С целью сравнительного анализа влияния технологий синтеза на свойства НЧ, как отмечалось выше, были применены два способа получения нанопорошков $Mn-CuFe_2O_4$. Первый — доработанный метод испарения с использованием яичного белка, обеспечивающего альтернативный способ простого и экономичного синтеза НЧ. Для получения стехио-

метрических по составу НЧ феррита $Mn-CoFe_2O_4$ с соотношением $Mn:Co:Fe = 1:5:1.5$ были использованы нитрат марганца [$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$], нитрат кобальта [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], нитрат трехвалентного железа [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] и свежееизвлеченный яичный белок. Нитрат марганца в количестве 0,4, 0,6 mol нитрата кобальта и 2 mol нитрата трехвалентного железа были по отдельности растворены в 50 ml деионизированной дистиллированной воды. Затем с целью получения гомогенного раствора исходные растворы нитратов медленно при интенсивном перемешивании добавлялись к раствору яичного белка при температуре $80^\circ C$. На протяжении всего процесса корректировки кислотности (pH) не проводилось. Полученный гомогенный раствор выпаривался при температуре $100^\circ C$ до получения высушенного прекурсора. Затем синтезированное вещество измельчалось. Полученный порошок отжигался на воздухе при температурах 600 и $900^\circ C$ в течение 5 h.

Второй использованный метод синтеза НЧ феррита $Mn-CuFe_2O_4$ — автоматическое сгорание, в котором в качестве топлива применялась мочевины [4,6,8]. Для синтеза были взяты химические вещества, аналогичные применяемым в предыдущем методе. Отличием было то, что вместо яичного белка в деионизированной воде растворялась мочевины [$CO(NH_2)_2$]. Полученный раствор с помощью магнитного перемешивания смешивался с растворами исходных нитратов до образования гомогенной смеси, нагревался до $160^\circ C$ и обезвоживался до самовоспламенения. При воспламенении на воздухе комнатной температуры происходит автоматическое сгорание высушенного геля с образованием большого количества газов и сухого сыпучего порошка феррита. Во время процесса корректировка кислотности (pH) также не проводилась. Полученный ферритовый порошок обжигался в муфельной печи в атмосфере воздуха при температурах 600 и $900^\circ C$ в течение 5 h.

2.2. Методика экспериментальных исследований. Для изучения структуры полученных ферритовых нанопорошков $Mn-CuFe_2O_4$ использовался рентгеновский дифрактометр Rigaku с дифракционной решеткой модели Ultima III. Используемый трансмиссионный электронный микроскоп высокого разрешения модели Technai G20-twin с ускоряющим напряжением 200 kV позволял также выбирать участки для исследований дифракцией электронов. Диэлектрические свойства образцов изучались с помощью цифрового измерителя (HIOKI 3532-50 LCR) в диапазоне частот от 100 kHz до 5 MHz. Магнитные характеристики образцов измерялись с помощью магнитометра (Lakeshore VSM7410) с вибрирующим образцом. Чувствительность НЧ $Mn-CuFe_2O_4$ к газам изучалась с использованием установки, схема которой показана на рис. 1.

Информативным методом изучения свойств магнитных материалов является мессбауэровская спектроскопия. Измерения эффекта Мессбауэра при исследованиях магнитной структуры и фазового состояния синтезированных НЧ $Mn-CuFe_2O_4$ проводились на изотопе ^{57}Fe

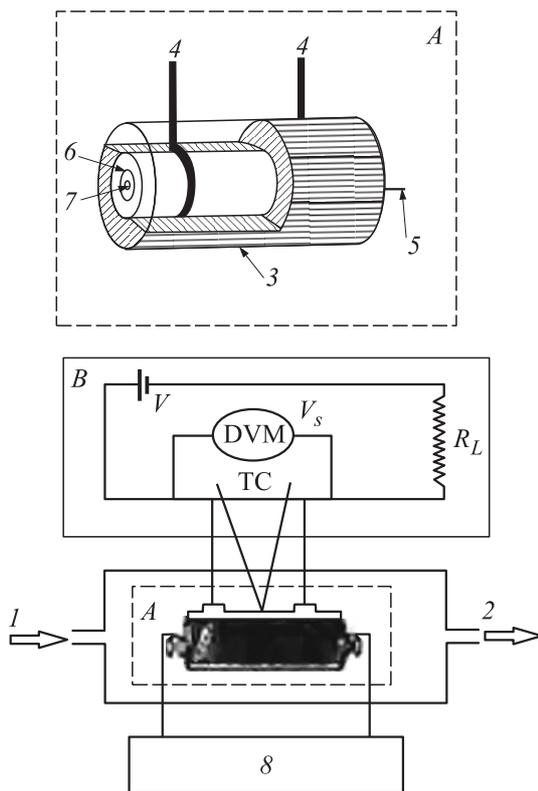


Рис. 1. Схема устройства для измерений газочувствительности. А — газочувствительный датчик, В — электронный блок измерителя. 1 — подача газа, 2 — выход газа, 3 — образец, 4 — электроды, 5 — провод нагревателя, 6 — алюминиевая трубка, 7 — подложка, 8 — регулятор температуры.

с регистрацией γ -излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Мессбауэровским источником γ -излучения служил ^{75}Co активностью 20 мСi в матрице родия. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги α -железа толщиной 10 нм при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. Толщина исследуемых образцов регулировалась таким образом, чтобы содержание ^{57}Fe составляло $\sim 10 \text{ mg/cm}^2$. ИС исследуемых НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$ были получены при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных ИС проводилась с использованием программы [19] с учетом вкладов для феррита-шпинели (два секстиплета, соответствующие ионам Fe^{3+} в двух узлах кристаллической структуры шпинели, октаэдрической и тетраэдрической) и при необходимости вкладов Fe-содержащих вторичных фаз. Параметры сверхтонких взаимодействий обозначены следующим образом: IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольный сдвиг, H_{eff} — эффективное магнитное поле на ядрах иона железа. Расхождение теоретических значений параметров сверх-

тонких взаимодействий определяется исходя из статистических отклонений [19].

2.3. Исследования газочувствительности НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$. Для изготовления чувствительного элемента (датчика) из $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$ исходные компоненты измельчались в агатовой ступке и смешивались с деионизированной водой до образования пасты. Полученная паста наносилась на алюминиевую трубку длиной 10 мм с наружным диаметром 5 мм и внутренним 3 мм, затем просушивалась и прокаливалась в течение 2 h при температуре 400°C . На трубке устанавливаются два электрода из серебра или платины на расстоянии 6 мм друг от друга. Для нагревания датчика в трубку монтировался нагреватель в виде катушки из Ni-Cr-провода. Рабочая температура датчика измерялась с помощью термопары хромель-алюмель, помещенной на нагревателе.

Работоспособность и чувствительность созданного датчика испытывались при измерениях электрического сопротивления (рис. 1). Испытания проводились как в присутствии в воздухе паров сжиженного нефтяного газа, так и при его отсутствии. Для определения порога максимального отклика датчика варьировались как рабочая температура, так и концентрация сжиженного газа.

Как видно из схемы, приведенной на рис. 1, нагрузочный резистор R_L соединен последовательно с чувствительным элементом А. Реакция датчика S , определяемая как отношение $S = (R_a - R_g)/R_a$, где R_a и R_g — сопротивление датчика на воздухе и в исследуемом газе соответственно. Время отклика определяется как время, необходимое для достижения 90% проводимости от равновесного значения после того, как подается тестовый газ. Время восстановления — это время, необходимое для установления в датчике исходной (первоначальной) проводимости на воздухе.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Исследования структуры НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$. На рис. 2, а и 3, а представлены рентгенограммы НЧ феррита $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, полученные непосредственно после синтеза с помощью используемых технологий: испарения и автоматического сгорания, а также после отжига. Линии отражения соответствуют характерным расстояниям между плоскостями (220), (311), (222), (400), (422), (511) и (440) феррита-шпинели кубической симметрии. Согласно данным JCPDS структура исследуемых НЧ соответствует шпинели. Отжиг при температуре 600°C приводит к появлению на рентгенограммах дополнительных дифракционных линий, указывающих на образование фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как было установлено в [20,21]. При температуре отжига 900°C эти линии вторичной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ исчезают. Такие параметры, как размер кристаллитов t и постоянная решетки a , рассчитанные по формулам, представленным в работе [6], приведены

Таблица 1. Кристаллографические параметры наночастиц феррита-шпинели Mn–CuFe₂O₄.

Параметр	Метод испарения			Метод автоматического сгорания		
	После синтеза	Отжиг при 600°С	Отжиг при 900°С	После синтеза	Отжиг при 600°С	Отжиг при 900°С
Размер частиц <i>t</i> , nm	17	28	55	9	16	47
Постоянная решетки <i>a</i> , Å	8.37	8.39	8.41	8.41	8.42	8.42

в табл. 1. Из таблицы видно, что параметр решетки и размер кристаллитов увеличиваются с повышением температуры отжига. Размеры частиц и микроструктура отожженных при 900°С НЧ Mn–CuFe₂O₄, полученных

как методом испарения, так и методом автоматического сгорания, были визуализированы с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ). Полученные снимки показаны на рис. 2, *b* и 3, *b* соответственно.

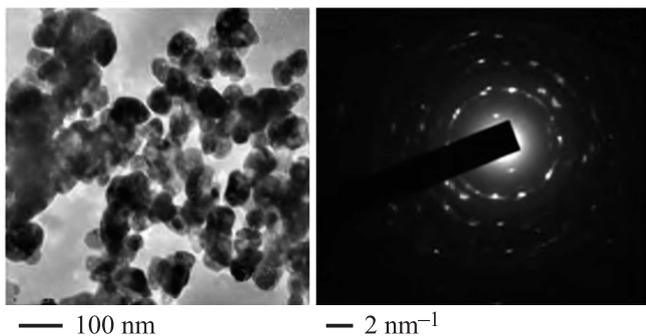
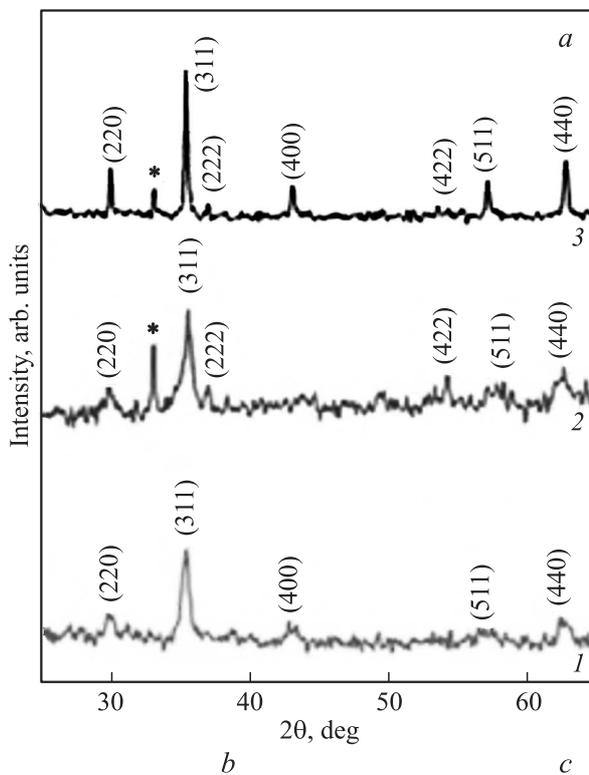


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц Mn–CuFe₂O₄, синтезированных методом испарения (*a*) (1 — полученная непосредственно после синтеза, 2 — после отжига при 600°С, 3 — после отжига при 900°С, звездочкой обозначены линии, относящиеся к α-Fe₂O₃), ТЭМ-снимок (*b*) и электронно-дифракционный снимок (*c*) выбранного участка наночастиц Mn–CuFe₂O₄.

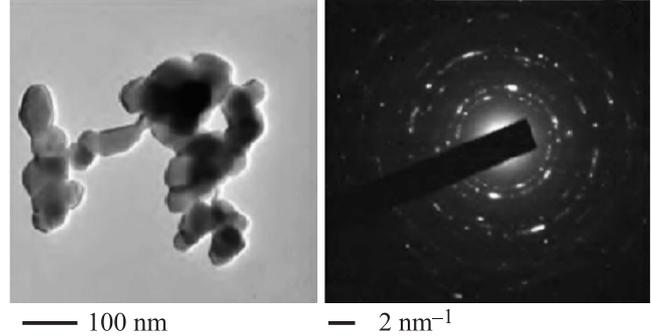
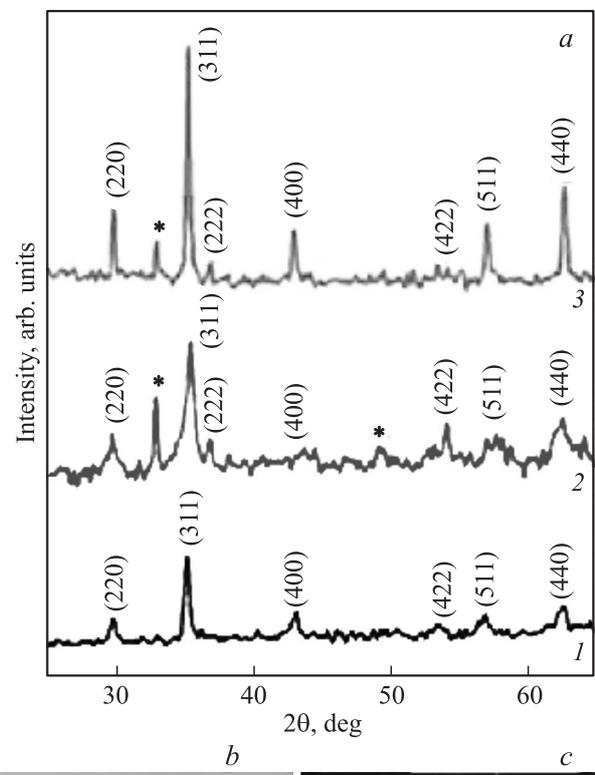


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц Mn–CuFe₂O₄, синтезированных методом автоматического сгорания (*a*) (1 — полученная непосредственно после синтеза, 2 — после отжига при 600°С, 3 — после отжига при 900°С, звездочкой обозначены линии, относящиеся к α-Fe₂O₃), ТЭМ-снимок (*b*) и электронно-дифракционный снимок (*c*) выбранного участка наночастиц Mn–CuFe₂O₄.

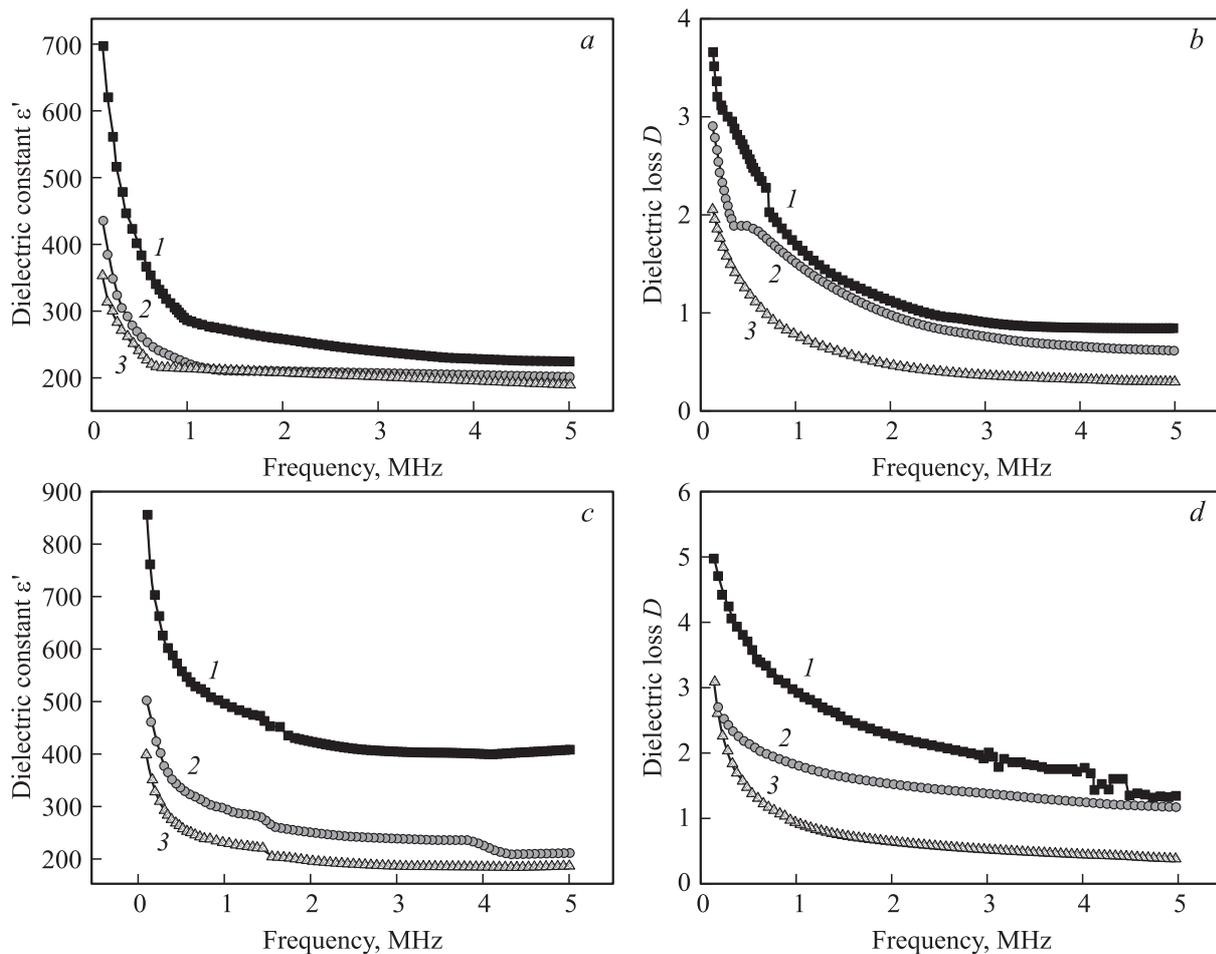


Рис. 4. Зависимости от частоты диэлектрических проницаемостей (*a, c*) и диэлектрических потерь (*b, d*) наночастиц феррита-шпинели $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, синтезированных методами испарения (*a, b*) и автоматического сгорания (*c, d*). Полученные непосредственно после синтеза (1) и после отжига при 600 (2) и при 900°C (3).

В случае отожженных образцов, как видно из рис. 2, *b* и 3, *b*, НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$ имеют почти сферическую форму. Размеры НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, отожженных при 900°C, определенные с помощью ТЭМ, практически совпадают со средними размерами кристаллитов t , рассчитанными по соответствующим рентгенограммам (табл. 1). Электронные дифракционные снимки образцов, полученных как методом испарения, так и автоматического сгорания, представлены на рис. 2, *c* и 3, *c*. Совмещение ярких пятен снимков указывает на поликристаллический характер образцов с одинаковыми упорядочениями решеток.

3.2. Диэлектрические свойства НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$. На рис. 4 показаны полученные с помощью анализатора импеданса зависимости диэлектрических характеристик НЧ феррита $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$ в диапазоне частот от 100 кГц до 5 МГц. При повышении частоты измерений диэлектрические характеристики медленно понижаются (рис. 4) и при достижении высоких частот практически не меняются. Эти результаты ясно указывают на то, что диэлектрические свойства образцов уменьшаются при повышении температуры отжига, что

может являться следствием увеличения размеров НЧ. Высокие значения диэлектрической проницаемости при меньших размерах частиц можно объяснить неоднородностью образцов НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$. Согласно [22] понижение диэлектрической проницаемости при повышении частоты можно объяснить содержанием в порошке хорошо проводящих зерен, разделенных плохо проводящими границами зерен. В связи с поляризацией электронов диэлектрическая проницаемость при более высоких частотах не меняется. Диэлектрические потери уменьшаются с повышением частоты. Аналогичным образом коэффициент диэлектрических потерь также понижается с увеличением размера частиц. Уменьшение диэлектрических потерь указывает на нормальное поведение ферритовых образцов. Это происходит только тогда, когда частота прыжков электрических носителей заряда не успевает следовать за изменением приложенного переменного электрического поля в пределах определенной критической частоты [23].

3.3. Газочувствительные свойства НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$. Параметры газочувствительности НЧ

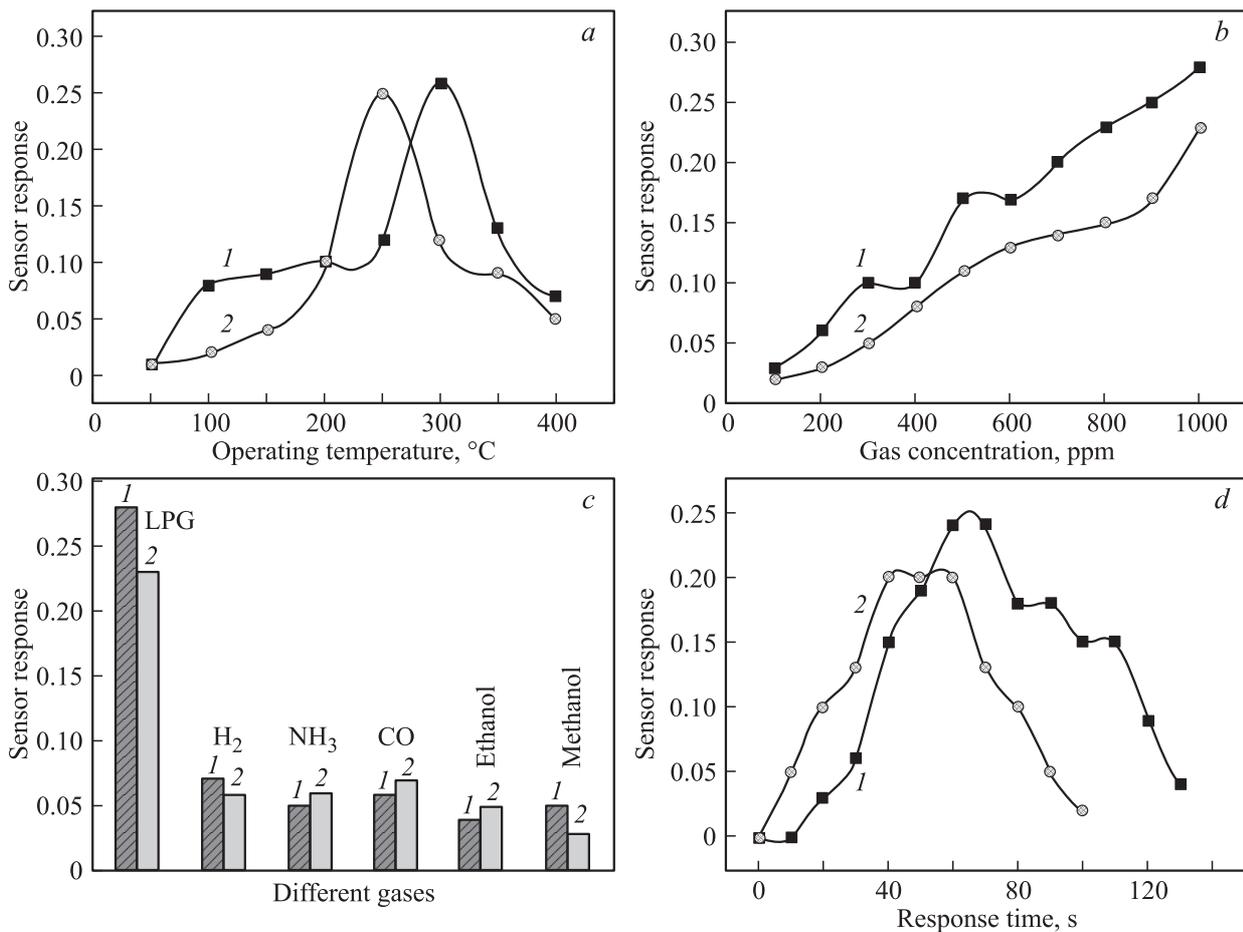


Рис. 5. Параметры газочувствительности наночастиц феррита-шпинели $Mn-CuFe_2O_4$, синтезированных методами автоматического сгорания (1) и испарения (2). LPG — сжиженный нефтяной газ.

феррита $Mn-CuFe_2O_4$ к сжиженному нефтяному газу (СНГ), полученные в зависимости от рабочей температуры, показаны на рис. 5. Отклик датчика, изготовленного из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, на присутствие СНГ в количестве 1000 ppm в зависимости от рабочей температуры, показан на рис. 5, а. Полученный результат (рис. 5, а) свидетельствует о том, что реакция датчика существенно зависит от рабочей температуры чувствительного элемента, изготовленного из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$. Отклик датчика усиливается при повышении рабочей температуры и достигает максимального значения 0,28 при 300°C в случае чувствительного элемента из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, синтезированных методом автоматического сгорания, и 0,23 при 250°C при использовании НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, полученных методом испарения. Дальнейшее повышение рабочей температуры приводит к понижению величины отклика датчика. Оптимизация рабочей температуры является важным параметром управления чувствительностью датчика из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$ к анализируемому газу.

Отклик датчиков на присутствие СНГ различной концентрации при оптимальной температуре чувствительного элемента из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$ показан на рис. 5, б.

Отклик датчика из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, синтезированных методом автоматического сгорания, усиливается с повышением концентрации газа и достигает максимального значения 0,26 при концентрации газа 1000 ppm. Отклик датчика из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, полученных методом испарения, также достигает максимального значения при концентрации газа 1000 ppm, но величина отклика ниже, чем у НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, полученных методом автоматического сгорания. Это означает, что технология синтеза НЧ $Mn-CuFe_2O_4$ существенно влияет на их свойства.

На рис. 5, с показаны зависимости откликов датчиков при оптимальной температуре чувствительного элемента из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$ к различным газам, таким как СНГ, NH₃, H₂, CO, метанол и этанол, при концентрации 1000 ppm. Наибольшее значение отклика чувствительного элемента из НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, синтезированного методом автоматического сжигания, на присутствие СНГ составляет 0,28, а для НЧ $Mn-CuFe_2O_4$, полученных методом испарения, — 0,23. Значения отклика на H₂, NH₃, CO, метанол и этанол меньше.

Время отклика и время восстановления являются важными параметрами газовых датчиков, которые опре-

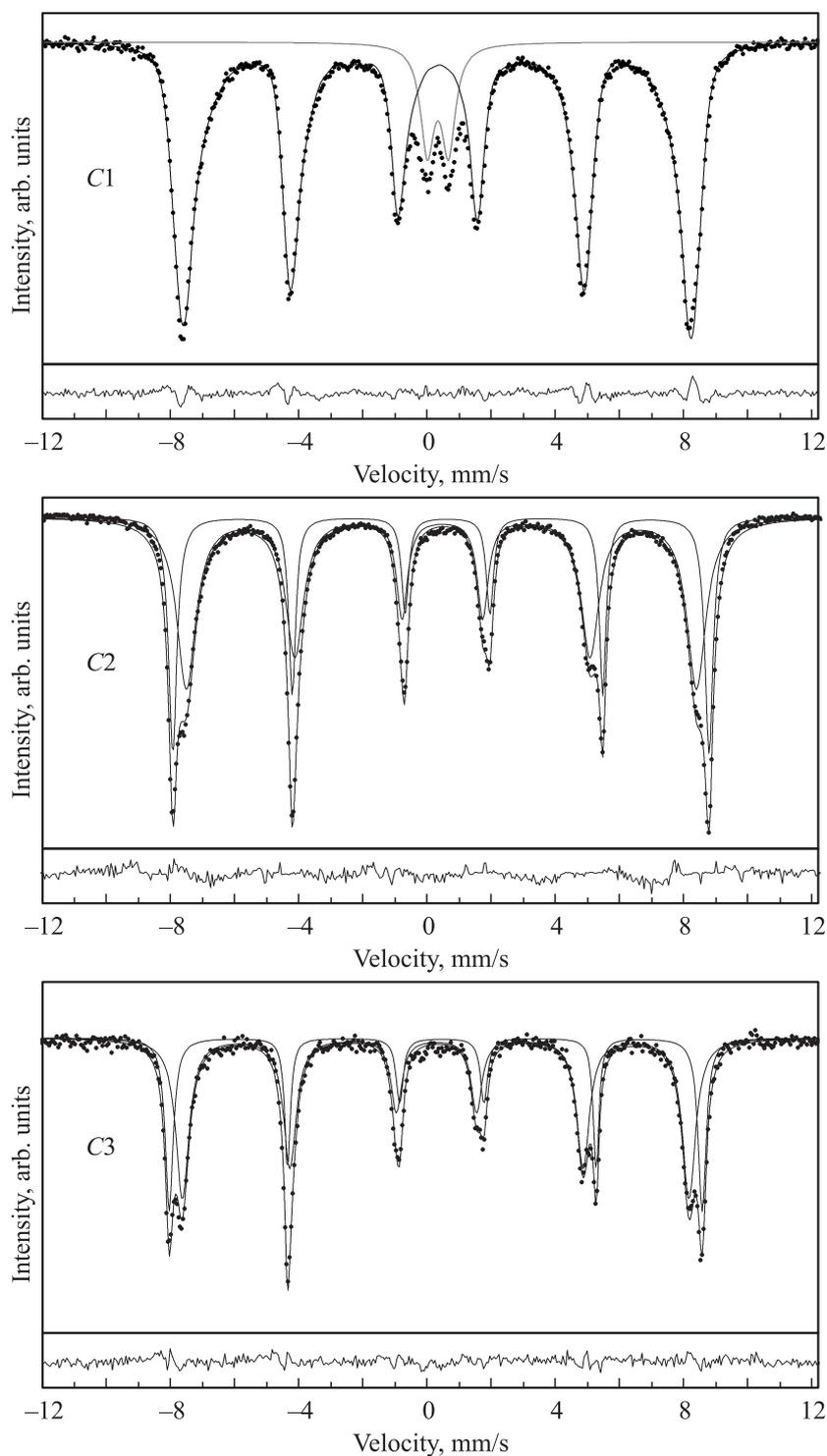


Рис. 6. Мессбауэровские спектры наночастиц феррита-шпинели $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, синтезированных методом автоматического сгорания: непосредственно после синтеза (C1), отожженных при температуре 600 (C2) и 900°C (C3). Разность между экспериментальным спектром и теоретической моделью показана под каждым спектром.

деляются как время, необходимое для достижения 90% опорного сигнала. Датчики с чувствительным элементом из НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, полученных методом автоматического сгорания, обладают более короткими временами отклика и восстановления, составляющими при

300°C для концентрации СНГ 1000 ppm 10–20 с, а в случае чувствительного элемента из НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, синтезированных методом испарения, при 250°C для концентрации СНГ 1000 ppm — 10–15 с (рис. 5, d). Эти результаты указывают на то, что НЧ феррита-шпинели

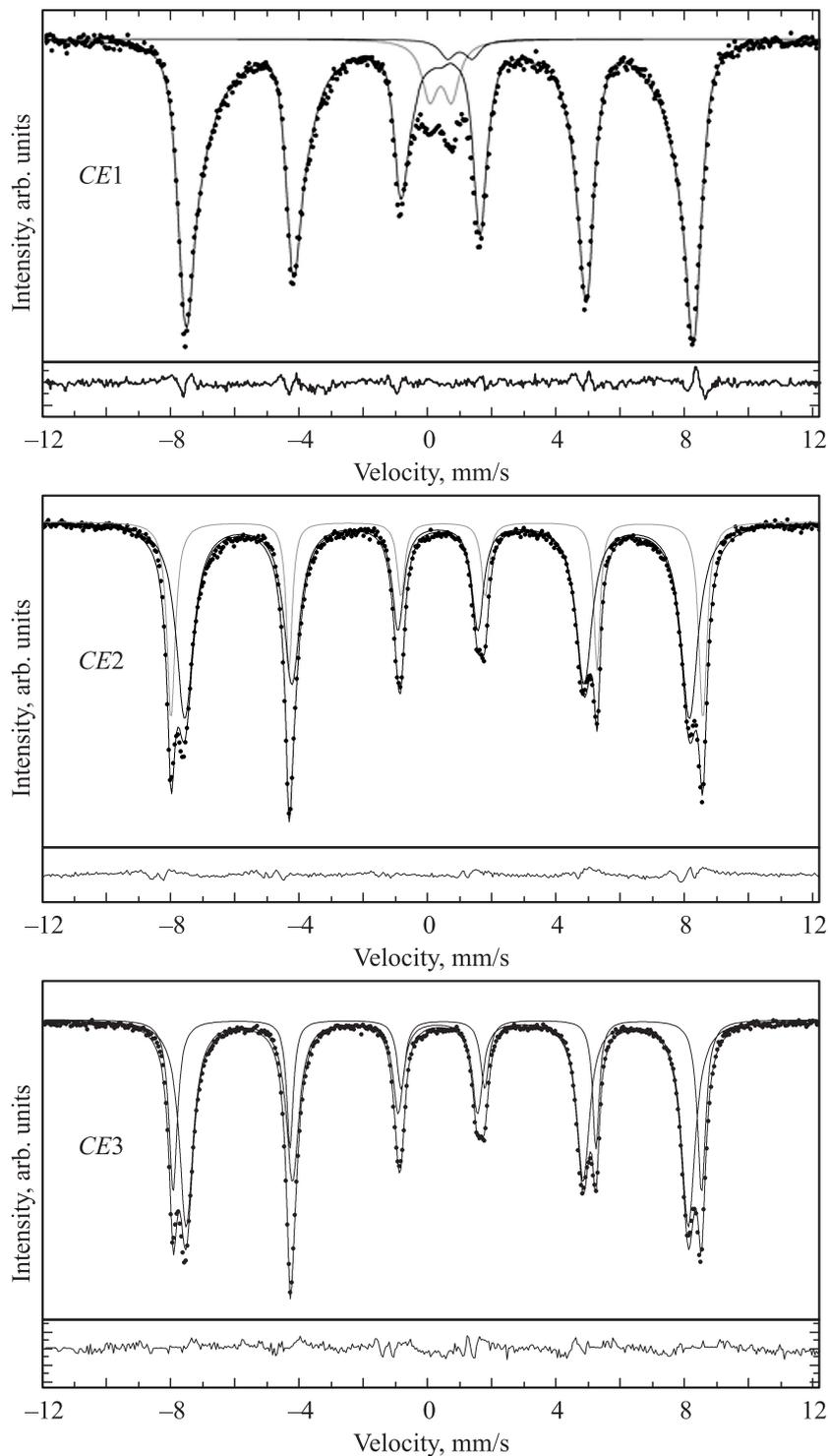


Рис. 7. Мессбауэровские спектры наночастиц феррита-шпинели $Mn-CuFe_2O_4$, синтезированных методом испарения (с использованием яичного белка): непосредственно после синтеза (*CE1*), отожженных при температуре 600 (*CE2*) и 900°C (*CE3*). Разность между экспериментальным спектром и теоретической моделью показана под каждым спектром.

$CuFe_2O_4$, допированные ионами Mn , перспективны для использования в качестве чувствительного элемента в газоанализаторах.

3.4. Мессбауэровские исследования НЧ $Mn-CuFe_2O_4$. Полученные при комнатной темпера-

туре мессбауэровские спектры НЧ феррита-шпинели $Mn-CuFe_2O_4$, синтезированных с помощью используемых методов и подвергнутых последующему отжигу, приведены на рис. 6 (образцы *C*) и рис. 7 (образцы *CE*). Как видно из рис. 6 и 7, мессбауэровские

Таблица 2. Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные из мессбауэровских спектров наночастиц $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре непосредственно после синтеза и отжига при температурах 600 и 900°С (Z — Зеемановское расщепление, D — дублет, A — A -положения, B — B -положения, $G1$ — ширины первой и шестой линий Мессбауэровского спектра, IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}}$ — эффективное магнитное поле, c — доля фазы Fe)

	$G_1, \text{mm/s}$	$IS, \text{mm/s}$	$QS, \text{mm/s}$	$H_{\text{эф}}, \text{kOe}$	$c, \%$
C1					
Z	0.45 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.01 ± 0.01	490.0 ± 1.0	90 ± 1
D	0.51 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.33 ± 0.01	—	10 ± 1
C2					
B	0.31 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.20 ± 0.01	513.3 ± 0.1	35 ± 1
A	0.72 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.03 ± 0.01	488.1 ± 0.1	64 ± 1
C3					
B	0.30 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.19 ± 0.01	515.6 ± 0.1	38 ± 1
A	0.50 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.03 ± 0.01	490.1 ± 0.1	62 ± 1
CE1					
Z	0.45 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.02 ± 0.01	493.5 ± 0.6	92 ± 1
$D1$	0.58 ± 0.03	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01	—	6 ± 1
$D2$	0.58 ± 0.03	0.94 ± 0.01	0.38 ± 0.01	—	2 ± 1
CE2					
B	0.30 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.19 ± 0.01	513.8 ± 0.1	30 ± 1
A	0.65 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.03 ± 0.01	487.5 ± 0.1	70 ± 1
CE3					
B	0.31 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.18 ± 0.01	513.9 ± 0.1	33 ± 1
A	0.52 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.02 ± 0.01	488.3 ± 0.1	67 ± 1

спектры НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, полученных непосредственно после синтеза ($C1$ и $CE1$), состоят из шести линий магнитного зеемановского расщепления, уширяющихся асимметрично к центру спектра, и линий в области „нуля“ скоростей. Из-за большой ширины и асимметричности линий МС они не описываются одним секстиплетом с большими ширинами линий. Анализ экспериментальных МС (рис. 6, $C1$; рис. 7, $CE1$) был проведен с помощью программы SpectrRelax [19], в которой используется модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [24]. Математическая обработка спектров НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, измеренных непосредственно после синтеза методом автоматического сгорания (рис. 6, $C1$), проводилась с использованием модели распределения эффективных магнитных полей и одного квадрупольного дублета $D1$, тогда как спектр НЧ $\text{Mn-CuFe}_2\text{O}_4$, полученных методом испарения (рис. 7, $CE1$), обрабатывался с использованием двух квадрупольных дублетов $D1$ и $D2$ и распределения эффективных магнитных полей. Полученные распределения эффективных полей представлены на рис. 8. Величины параметров сверхтонких взаимодействий приведены в табл. 2.

Наличие в МС при комнатной температуре двух компонент, а именно зеемановских секстиплетов и цен-

трального дублета, указывает на то, что НЧ распределяются по размерам, обладающим температурой блокирования как выше, так и ниже комнатной температуры. Такой тип уширения линии и наличие центрального пика указывают на суперпарамагнитное состояние НЧ. Время релаксации этих частиц больше или меньше по сравнению с временным масштабом мессбауэровской спектроскопии (порядка 10^{-10} с [1]) соответственно. Если пренебречь эффектами конечной толщины образца и предположить, что безотдаточная доля в НЧ одинакова в заблокированном и разблокированном состояниях, относительная площадь компонента секстета представляет собой объемную долю частиц, находящихся в заблокированном состоянии. Из табл. 2 видно, что для образца, синтезированного методом автоматического сгорания (рис. 6, $C1$), интенсивность линий дублета составляет 10%; следовательно, количество ионов железа в таком состоянии составляет 10%, тогда как для образца, синтезированного методом испарения, — 8%. Анализ МС показал, что дублеты являются следствием наличия немагнитных фаз Fe_2O_3 или Fe_3O_4 в суперпарамагнитном состоянии. Это согласуется с описанными выше рентгеновскими дифракционными данными, из которых видно, что на дифрактограммах образцов, полученных после синтеза, наблюдаются линии, соответствующие

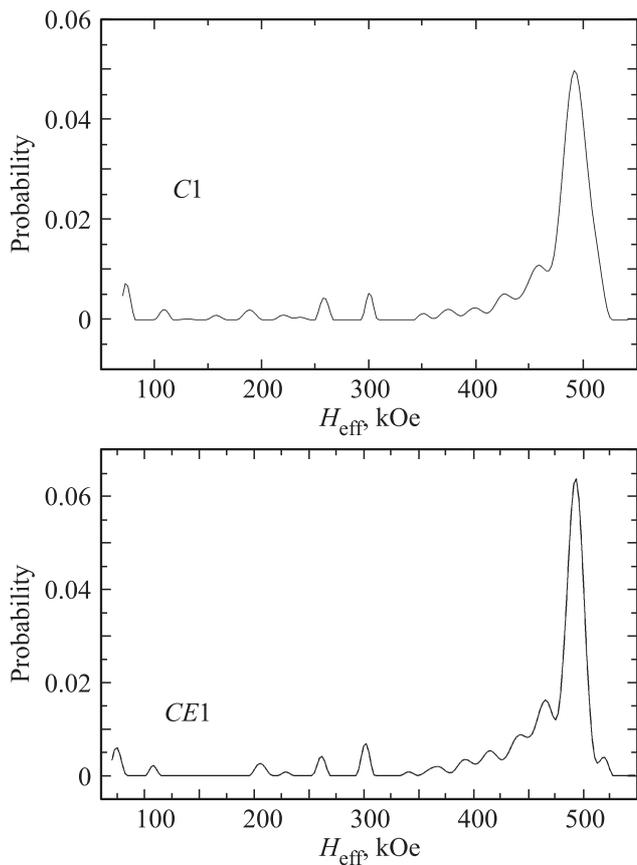


Рис. 8. Рассчитанные из экспериментальных мессбауэровских спектров распределения эффективных магнитных полей в наночастицах феррита-шпинели Mn–CuFe₂O₄, полученных непосредственно после синтеза методом автоматического сгорания (C1) и методом испарения (с использованием яичного белка) (CE1).

соединениям Fe₂O₃ (рис. 2, *a* и *b*). В работе [25] было показано (не мессбауэровскими исследованиями), что НЧ Fe₃O₄ размером 27 nm проявляют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре. Следует отметить, что парамагнитные дублеты наблюдаются только на мессбауэровских спектрах, полученных после синтеза образцов.

Функции распределения эффективных сверхтонких полей $P(H_{\text{eff}})$, полученные из спектров, приведенных на рис. 6 (C) и рис. 7 (CE), представлены на рис. 8. Непрерывное распределение магнитного поля происходит из-за плавного изменения размеров наночастиц. Острый максимум в распределении полей $P(H_{\text{eff}})$ для образцов, полученных методом автоматического сгорания (рис. 8, C), наблюдается при 490.0 ± 1.0 kOe, а для образцов, полученных методом испарения (рис. 8 CE), — 493.5 ± 0.6 kOe, полуширины этих линий составляют ~ 2.5 kOe. Положение пиков максимальной интенсивности H_{eff} в области 490 kOe указывает на сильное $3d-3d$ -обменное взаимодействие в исследуемых неотожженных образцах.

Полученные после отжига нанопорошков при 600 и 900°C МС представляют собой слабо разрешенные линии зеемановских секстиплетов, указывающие на статический магнитный порядок. Как правило, МС ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ различимы, поэтому эффект Мессбауэра позволяет напрямую определить присутствие в исследуемом образце ионов Fe²⁺. Анализ МС показал, что в НЧ Mn–CuFe₂O₄ отсутствуют ионы Fe²⁺. Наблюдение на МС отожженных НЧ Mn–CuFe₂O₄ зеемановских секстиплетов указывает на наличие двух подрешеток, в которых присутствуют ионы Fe³⁺, а ионы Mn²⁺ и Cu²⁺ также распределены между тетра- и октапозициями. Спектры были математически обработаны с использованием модели в виде суперпозиции двух зеемановских секстиплетов, принадлежащих ионам Fe³⁺ в тетраэдрических Fe(A)- и октаэдрических Fe [B]-положениях. При анализе МС феррита-шпинели важным является идентификация секстиплетов, соответствующих окта- и тетраэдрическим ионам железа в кристаллической структуре. В объемном кристалле феррита-шпинели ионы Cu²⁺ занимают преимущественно B-положения, но в случае НЧ могут занимать как [B]-, так и (A)-позиции.

Распределение ионов Mn²⁺ по обеим подрешеткам в НЧ MnFe₂O₄ уже обсуждалось в [26–31]. Формирование более одной [B]-подрешетки может быть отнесено к случайным распределениям катионов по (A)-подрешетке. В ферритах-шпинелях каждый ион Fe³⁺ в (A)-положении окружен двенадцатью ионами в октаэдрических [B]-позициях. Известно, что замещение одного иона Fe³⁺ ионом Cu²⁺ в [B]-положении не приводит к большим изменениям обменного взаимодействия, способным вызвать значительную разницу в сверхтонком поле. С другой стороны, каждый из ионов Fe окружен шестью ближайшими соседями (A)-позиций. Если один ион Fe³⁺ замещается ионом Cu²⁺, то суперобменное взаимодействие меняется на заметную величину, и это приводит к существенному уширению линии поглощения ионами Fe³⁺, занимающими [B]-узлы. Наличие трех различных катионов, а именно железа, меди и марганца, в исследуемых образцах значительно увеличивает шансы случайного распределения этих катионов.

Замещение ионов Cu ионами Mn создает общий эффект повышения сверхтонких полей как в [B]-, так и в (A)-положениях. Полученные для НЧ Mn–CuFe₂O₄ величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа в (A)-подрешетке составляет ~ 515 kOe, а в [B]-подрешетке — ~ 490 kOe, что больше величин полей для объемных образцов CuFe₂O₄ равных 482 и 477 kOe соответственно [30]. Магнитные свойства тесно связаны со степенью инверсии, так как суперобменное взаимодействие Fe–O–Fe гораздо сильнее, чем взаимодействие Mn–O–Fe [32].

Исходя из изложенного выше соотношение секстиплетов и (A)- или [B]-подрешеток было проведено на основе эффективных магнитных полей и ширин зеемановских линий поглощения. В наблюдаемых МС отожженных

порошков (рис. 6 и 7) ширины линий внутренних секстиплетов приблизительно в 2 раза больше, чем ширины линий внешних секстиплетов. На основании полученных параметров сверхтонких взаимодействий (табл. 2), можно утверждать, что внешний секстиплет с меньшими значениями ширин линий и большими величинами сверхтонкого поля соответствует ионам Fe^{3+} в октаэдрических [B]-положениях, в то время как секстиплет с большими ширинами линий и меньшими величинами сверхтонкого поля связывается с ионами Fe^{3+} в тетраэдрических (A)-положениях. Аналогичный вывод был сделан в работах [27–31]. Как видно из табл. 2, значения изомерного сдвига (IS) ионов Fe^{3+} в B-подрешетке лежат в диапазоне 0.34–0.38 mm/s, а IS ионов Fe^{3+} в (A)-подрешетке — в диапазоне 0.27–0.30 mm/s, что хорошо согласуется с литературными данными [27–33]. Величины изомерных сдвигов секстиплетов в диапазоне 0.27–0.39 mm/s типичны для ионов железа, находящихся в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} [33–35].

Абсолютные значения квадрупольных сдвигов (QS) отражают вариации градиента электрического поля на ядрах ионов Fe^{3+} (A)- и [B]-подрешеток. Величины QS для (A)-подрешетки находятся в области 0.03 mm/s, а для [B]-подрешетки — в области 0.19 mm/s. Значения QS, IS и эффективных полей для [B]-положений ионов Fe больше величин соответствующих параметров для (A)-позиций, что согласуется с опубликованными данными [27–31]. Величины эффективного магнитного поля на ядрах ионов железа в (A)- и [B]-подрешетках составляют ~ 515 и ~ 490 kOe соответственно, что больше, чем величины для объемных образцов: 482 и 477 kOe [29,30]. Трансформация МС при отжиге образцов свидетельствует об увеличении размера нанокристаллитов в исследуемых образцах. Возрастающий процесс агломерации НЧ приводит к усилению магнитного взаимодействия между НЧ [27,36].

4. Выводы

Методами испарения и автоматического сгорания синтезированы НЧ Mn-замещенного феррита-шпинели $CuFe_2O_4$ (Mn– $CuFe_2O_4$). Состав и размеры кристаллитов проанализированы с помощью рентгеновской дифракции, трансмиссионной электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что размеры частиц порошка увеличиваются с повышением температуры отжига. С помощью трансмиссионной электронной микроскопии, дифракции электронов и мессбауэровской спектроскопии показано, что НЧ Mn– $CuFe_2O_4$, отожженные при 900°C, обладают высокой степенью кристаллизации.

Исследованы возможности применения НЧ Mn– $CuFe_2O_4$ в качестве датчиков газоанализаторов. Установлено, что чувствительность НЧ Mn– $CuFe_2O_4$ к газам зависит от технологии получения наноматериала. Датчики на основе НЧ Mn– $CuFe_2O_4$ обладают высокой

чувствительностью к газам при различных температурах окружающей среды.

Список литературы

- [1] И.П. Суздальев. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. 2-е изд. КомКнига, (2009). М. 592.
- [2] J. Smith, H.P.J. Wijn. Ferrites. Philips Technical Library, The Netherlands (1959). 369 p.
- [3] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, Jr., S.J. Foner. Appl. Phys. **81**, 5552 (1997).
- [4] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, J. Chandrasekaran. Superlatt. Microstruct. **64**, 343 (2013).
- [5] A.V. Raut, R.S. Barkule, D.R. Shengule, K.M. Jadhav. J. Magn. Mater. **358**, 87 (2014).
- [6] E. Ranjith Kumar, T. Arunkumar, T. Prakash. Superlatt. Microstruct. **85**, 530 (2015).
- [7] N. Velinov, T. Petrova, T. Tsoncheva, I. Genova, K. Koleva, D. Kovacheva, I. Mitov. Hyperfine Interact. **237**, 24 (2016).
- [8] E. Ranjith Kumar, A.S. Kamzin, K. Janani. J. Magn. Mater. **417**, 122 (2016).
- [9] V.A. Zhuravlev, R.V. Minin, V.I. Itin, I.Yu. Lilenko. J. Alloys Compd. **692**, 705 (2017).
- [10] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, G. Sarala Devi, P. Siva Prasada Redy. Sensors Actuators B **191**, 186 (2014).
- [11] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, Sanjay Kumar. J. Magn. Mater. **351**, 70 (2014).
- [12] A.M. Elshahawy, M.H. Mahmoud, S.A. Makhlof, H.H. Hamdeh. Ceram. Int. **41**, 11264 (2015).
- [13] S. Pavithradevi, N. Suriyanarayanan, T. Boobalan. J. Magn. Mater. **426**, 137 (2017).
- [14] Ashok Kumar, Nisha Yadav, Dinesh S. Rana, Parmod Kumar, Manju Arora, R.P. Pant. J. Magn. Mater. **394**, 379 (2015).
- [15] M. Penchal Reddy, W. Madhuri, N. Ramamanoher Reddy, K.V. Siva Kumar, V.R.K. Murthy, R. Ramakrishna Reddy. Mater. Sci. Eng. C **30**, 1094 (2010).
- [16] D. Matatagui, O.V. Kolokoltsev, N. Qureshi, E.V. Mejía-Urriarte, C.L. Ordoñez-Romero, A. Vázquez-Olmos, J.M. Saniger. Sensors Actuators B **240**, 497 (2017).
- [17] M. Balaji, R.A. Jeyaram, P. Matheswaran. J. Alloys Compd. **696**, 435 (2017).
- [18] M.A. Haija, A.F.S. Abu-Hani, N. Hamdan, S. Stephen, A.I. Ayesh. J. Alloys Compd. **690**, 461 (2017).
- [19] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
- [20] P. Hu, H.-B. Yang, D.-A. Pan, H. Wang, J.-J. Tian, S.-G. Zhang, X.-F. Wang, A.A. Volinsky. J. Magn. Mater. **322**, 173 (2010).
- [21] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, M.S. Seehra, T. Prakash, Sanjay Kumar. J. Phys. Chem. Solids **74**, 943 (2013).
- [22] C.G. Koops. Phys. Rev. **83**, 121 (1951).
- [23] H.V. Keer. Principles solid state. New Age International Publ. (2000). P. 302.
- [24] D.H. Jones, K.K.P. Srivastava. Phys. Rev. B **34**, 7542 (1986).
- [25] Y.H. Zheng, Y. Cheng, P. Bao, Y.S. Wang. Mater. Res. Bull. **41**, 525 (2006).
- [26] M.H. Mahmoud, H.H. Hamdeh, J.C. Ho, M.J. Yshea, J.C. Walker. J. Magn. Mater. **220**, 139 (2000).

- [27] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- [28] N.S. Gajbhiye, G. Balaji, Sayan Bhattacharyya, M. Ghafari. *Hyperfine Interact.* **156/157**, 57 (2004).
- [29] A. Rai, M. Banerjee. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 4172 (2008).
- [30] M. Siddique, N.M. Butt. *Physica B* **405**, 4211 (2010).
- [31] A.L. Tiano, G.C. Papaefthymiou, C.S. Lewis, J. Han, C. Zhang, Q. Li, C. Shi, A.M.M. Abeykoon, S.J.L. Billinge, E. Stach, J. Thomas, K. Guerrero, P. Munayco, J. Munayco, R.B. Scorzelli, P. Burnham, A.J. Viescas, S.S. Wong. *Chem. Mater.* **27**, 3572 (2015).
- [32] X. Zuo, B. Berbiellini, C. Vittoria. *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 306 (2004).
- [33] A.G. Roca, J.F. Marco, M. del P. Morales, C.J. Serna. *J. Phys. Chem. C* **111**, 18577 (2007).
- [34] G.M. Da Costa, E. De Grave, L.H. Bowen, R.E. Vandenberghe, P.M.A. De Bakker. *Clays Clay Miner.* **42**, 628 (1994).
- [35] K. Závěta, A. Lančok, M. Maryško, E. Pollert, D. Horák. *Czech. J. Phys.* **56**, E83 (2006).
- [36] M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, L.M. Proniewicz. *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1761 (2005).