

04,05,10

Магнитные свойства бикомпонентных наночастиц $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$, полученных методом дугового испарения

© М.П. Волков¹, М.А. Яговкина¹, В.П. Седов², Н.А. Лисевич², Д.С. Здешнев^{1,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.volkov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2024 г.

В окончательной редакции 16 июля 2024 г.

Принята к публикации 17 июля 2024 г.

Методом дугового испарения получены бикомпонентные наночастицы $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ с содержанием CuFe_2O_4 порядка 20%. Рентгеновское исследование показало, что в образцах содержатся только наночастицы CuO размером 54 нм и CuFe_2O_4 размером 32 нм. Температурные зависимости намагниченности наночастиц $M(T)$ имеют вид, характерный для суперпарамагнитного состояния с температурой блокировки выше 400 К при $H = 100$ Ое. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ показывают высокие значения намагниченности насыщения при всех исследованных температурах. В малых полях зависимости $M(H)$ имеют гистерезисный характер, и при низкой температуре петля имеет особенности, связанные с разными вкладами в намагниченность от центральной части бикомпонентной частицы (CuFe_2O_4) и от периферийной части, примыкающей к CuO . Используемый метод синтеза с использованием дугового разряда позволяет эффективно получать бикомпонентные частицы, близкие по размеру и с высокими значениями намагниченности вплоть до температуры 400 К.

Ключевые слова: наночастицы, намагниченность, суперпарамагнетизм, тенорит CuO , купрошинель CuFe_2O_4 , дуговой разряд.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58778.190

1. Введение

Бикомпонентные наночастицы, то есть наночастицы, каждая из которых состоит из двух фаз одновременно, являются в настоящее время объектом повышенного внимания исследователей. Главной причиной интереса к бикомпонентным наночастицам является то обстоятельство, что их физические и химические свойства могут существенным образом отличаться от свойств исходных компонентов, и определяются не только малым размером частиц, но и одновременным проявлением свойств обеих фаз и наличием интерфейса между фазами. Образование бикомпонентных частиц наблюдается только для некоторых соединений; в частности, такие бикомпонентные частицы образуются в системе $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$. Внимание исследователей к наночастицам этой системы связано с возможным использованием их в медицине и технике. В медицине использование наночастиц $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ для создания антибактериальных агентов основано на том, что в такой бикомпонентной частице CuO обладает антибактериальными свойствами, а CuFe_2O_4 обладает сильными магнитными свойствами и может служить магнитным носителем. Бикомпонентные частицы $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ проявляют фотокаталитическую активность, которая связана с нали-

чием интерфейса между фазами, в связи с чем уменьшается рекомбинация фотоиндуцированных электронно-дырочных пар. Так, в работе [1] исследовалась деградация метиленового синего красителя на поверхности наночастиц при солнечном освещении, и обнаружено, что эффективность разложения красителя в три раза выше при использовании бикомпонентных наночастиц $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$, чем для наночастиц CuFe_2O_4 . Бикомпонентные частицы $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ рассматриваются также как перспективные материалы для создания чрезвычайно чувствительных газовых датчиков, в частности датчиков H_2S [2] и CO_2 [3]. В связи с этим исследование свойств бикомпонентных наночастиц $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$, в частности, магнитных свойств в широком интервале магнитных полей и температур, является важной задачей на пути к использованию таких частиц в медицине и технике.

Соединение CuO представляет собой низкоразмерный антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N = 230$ К. Для наночастиц CuO было обнаружено суперпарамагнитное поведение со слабым ферромагнетизмом при низких температурах [4]. При этом в более поздних работах было показано, что магнитные свойства наночастиц CuO могут существенно зависеть от размера частиц. Наночастицы с размерами порядка 10 нм по-

Методы получения, размеры и магнитные свойства бикомпонентных наночастиц CuO–CuFe₂O₄ по опубликованным данным

| Метод получения | D , nm | M_s (300 K), emu/g | M_r , emu/g | H_c , Oe | Исследованное свойство | Литература |
|--|--------------------|----------------------|---------------|------------|---|------------|
| Оксалатные прекурсоры и прокаливание осадков | 60 | 9.8 (при 20% Fe) | 2.2 | 79 | Опгич. спектры в УФ и видимом диапазоне | [7] |
| Микроэмульсии в этаноле, прокаливание осадков | 54 | 7.44 (при 20% Fe) | 3.8 | 1095 | Опгич. спектры в УФ и видимом диапазоне | [8] |
| Соосаждение нитратов в воде и прокаливание осадков | 59.6 (D_{CF0}) | 4 | 1.8 | 1000 | Зависимость параметров петли $M(H)$ от циклирования | [9] |
| Гидротермальный метод с использованием сурфактантов | 36 (D_{CF0}) | 2.5 | 0.4 | 54 | Фотокаталитические свойства при деградации красителей | [10] |
| Ультразвуковое облучение хлоридов железа и меди в растворе аммиака и этиленгликоля | 40–300 | 72.6 | ~ 5 | ~ 100 | Каталитические свойства при деградации красителей | [1] |

казывают намагниченность до 0.1 emu/g в поле 100 Oe при низких температурах [5]. Для наночастиц феррита меди CuFe₂O₄ также наблюдается суперпарамагнитное поведение со значительно большим значением намагниченности — при комнатной температуре намагниченность насыщения доходит до 50 emu/g для частиц размером 40 nm [6] и до 86 emu/g для частиц размером 195 nm [1].

Магнитные свойства бикомпонентных наночастиц CuO–CuFe₂O₄ исследовались в ряде работ [1,7–10]. Было обнаружено, что бикомпонентные наночастицы этой системы могут быть получены различными методами, при этом все наночастицы демонстрируют суперпарамагнитное поведение с температурой блокировки, увеличивающейся с увеличением размера частиц, а намагниченность насыщения растет с увеличением содержания железа.

В таблице указаны методы получения наночастиц, размеры полученных частиц D и их магнитные свойства — намагниченность насыщения M_s , остаточная намагниченность M_r и поле коэрцитивности H_c при комнатной температуре, а также основные физические и магнитные свойства полученных бикомпонентных наночастиц, которые исследовались в этих работах.

Из таблицы следует, что магнитные свойства полученных композитных частиц существенно зависят от способа получения. Прослеживается тенденция уменьшения величин намагниченности насыщения и остаточной намагниченности с уменьшением размера наночастиц. Максимальная намагниченность насыщения $M_s = 72.6$ emu/g достигалась для наиболее крупных частиц размером до 300 nm [1], что лишь немногим меньше, чем $M_s = 86$ emu/g для отдельных наночастиц CuFe₂O₄.

В настоящей работе проведено исследование магнитных свойств бикомпонентных частиц CuO–CuFe₂O₄, полученных методом дугового испарения.

2. Методика получения и исследования свойств бикомпонентных наночастиц

Для получения наночастиц CuO–CuFe₂O₄ медьсодержащий графитовый электрод (графитовая трубка, полость которой заполнена смесью соединения меди с порошком графита) испарялся в электрической дуге постоянного тока (ток 100–200 А, напряжение 25–36 В) в атмосфере гелия. Получающийся углеродный конденсат в виде тонкодисперсной медьсодержащей сажи подвергали термическому окислению на воздухе. При использовании железосодержащих инструментов и контейнеров в конденсате (саже) содержатся и наночастицы с большой намагниченностью, которые могут быть выделены магнитной сепарацией из немагнитной углеродной сажи.

Фазовый состав полученных образцов исследовался методом рентгенодифракционного фазового анализа (РДФА) на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия) (медная трубка, длина волны $\lambda = 1.5406$ Å, ускоряющие ток и напряжение — 10 mA и 30 kV), оборудованном PSD-детектором. Расшифровка фазового состава выполнялась с помощью программного пакета Eva (Bruker), опираясь на базу данных ICDD (PDF 2, release 2014).

Для проведения магнитных измерений полученные порошки помещались в немагнитную капсулу, которая устанавливалась на вставку вибрационного магнитометра, входящего в состав установки PPMS-14.

Элементный анализ на содержание железа был произведен с помощью растрового электронного микроскопа „TESCAN VEGA 3 SBH“ (Чехия), методом энергодисперсионной спектроскопии. Обработку данных проводили с помощью компьютерной программы „Aztec“ от „Oxford Instruments“.

Альтернативно содержание железа в исследуемом образце определяли с помощью химической методики

спектрофотометрического анализа по поглощению комплекса иона Fe³⁺ с роданидом аммония в медьсодержащем растворе.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структура и состав

Рентгенофазовый анализ показал (рис. 1), что порошок состоит только из двух фаз: CuO и CuFe₂O₄. Фаза CuO (тенорит) обладает моноклинной структурой с параметрами решетки $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$, $\beta = 99.48^\circ$, а фаза CuFe₂O₄ (купрошпинель) — кубической структурой с параметром $a = 8.36 \text{ \AA}$. Процентное содержание фаз в наночастицах составляет 80% CuO и 20% CuFe₂O₄. Содержание железа в массе образца, определенное элементным анализом, составило 6.6 wt%, а с помощью химической методики — 6.5 wt%.

По уширению дифракционных пиков можно определить средний размер области когерентного рассеяния. Для наночастиц эта область совпадает с размером отдельной фазы бикристаллических наночастиц. Размер наночастиц D для обеих фаз был вычислен по формуле Шеррера:

$$D = \frac{K_\beta \lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D — средний размер кристаллита, λ — длина волны рентгеновского излучения, K_β — константа Шеррера (можно принять равной единице); θ — угол дифракции, β — ширина рефлекса на полувысоте, средний размер частиц CuO равен 54 nm и частиц CuFe₂O₄ — 31 nm. Отношение средних объемов частиц двух фаз (то есть отношение кубов средних размеров) примерно 1:5, что

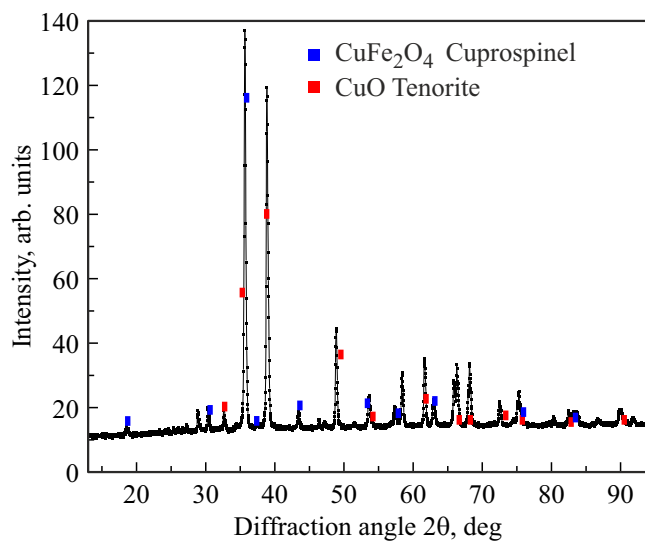


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции для образца CuO–CuFe₂O₄; отмечены синим дифракционные пики для CuFe₂O₄, красным — для CuO.

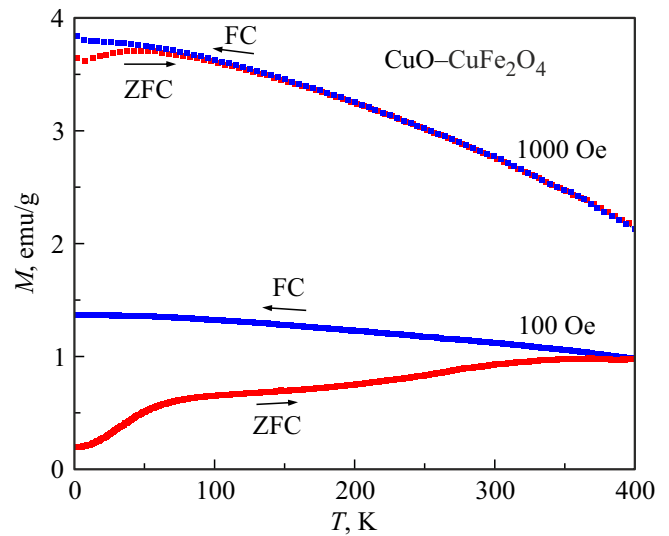


Рис. 2. Зависимости $M(T)$ для $H = 100$ и 1000 Oe в режимах ZFC и FC.

близко к отношению $20:80 = 1:4$, полученному по соотношению относительной высоты пиков рентгеновской дифракции.

3.2. Магнитные свойства

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного магнитного момента наночастиц, измеренные в режимах FC (Field Cooling — охлаждение при наличии поля) и ZFC (Zero-Field Cooling — охлаждение в отсутствие поля и нагрев при наличии поля) при двух значениях приложенного магнитного поля: $H = 100$ и 1000 Oe .

Для $H = 100 \text{ Oe}$ магнитный момент в режиме ZFC с ростом температуры быстро растет в интервале температур $0\text{--}50 \text{ K}$, затем темп роста магнитного момента уменьшается. При записи в режиме FC наблюдается монотонное изменение магнитного момента. Следует отметить, что 400 K не является температурой блокировки (400 K — максимальная температура установки): слияние кривых будет происходить при более высоких температурах. Для $H = 1000 \text{ Oe}$ наблюдаются схожие особенности $M(T)$ в области $0\text{--}50 \text{ K}$ в режиме ZFC. Кривые ZFC и FC пересекаются уже при 60 K . Зависимость $M(T)$ в режиме FC также демонстрирует монотонное увеличение магнитного момента при уменьшении температуры.

Вид зависимостей $M(T)$ в режимах ZFC и FC типичен для наночастиц в суперпарамагнитном состоянии: кривые сильно расходятся в этих режимах, при увеличении приложенного поля температура блокировки уменьшается. Относительно большая величина удельного магнитного момента связана с магнитными свойствами CuFe₂O₄ (почти 4 emu/g при низкой температуре и $H = 1 \text{ kOe}$). В работе [9] близкие значения удельного

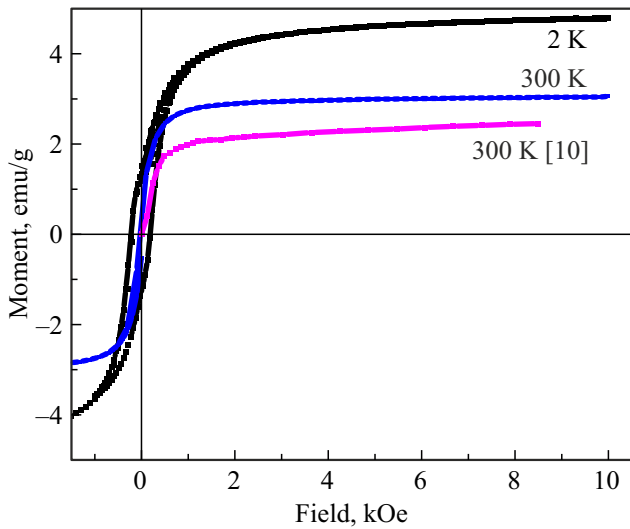


Рис. 3. Зависимость $M(H)$ для бикомпонентных наночастиц $\text{CuO-CuFe}_2\text{O}_4$ с размерами $D_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} = 31 \text{ nm}$ при $T = 2$ и 300 K данной работы и $M(H)$ при $T = 300 \text{ K}$ для наночастиц $\text{CuO-CuFe}_2\text{O}_4$ с размерами $D_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} = 36 \text{ nm}$ из работы [10]

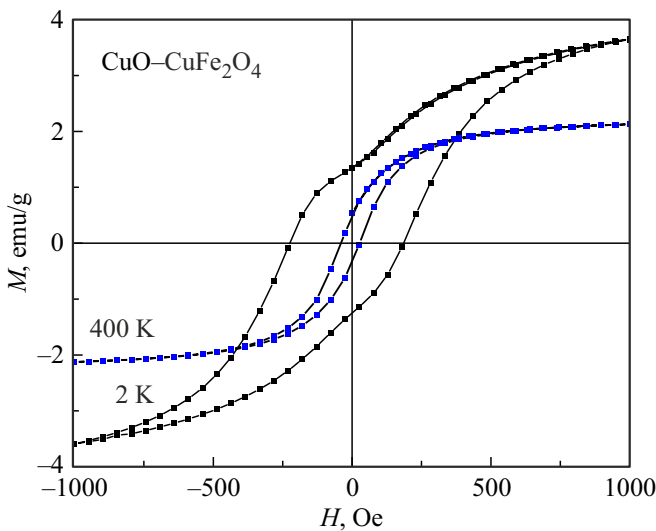


Рис. 4. Зависимость $M(H)$ для бикомпонентных наночастиц $\text{CuO-CuFe}_2\text{O}_4$ при $T = 2$ и 400 K в магнитном поле до 1000 Oe .

магнитного момента (2 emu/g) наблюдались при тех же условиях (низкие температуры и $H = 1 \text{ kOe}$) для наночастиц $\text{CuO-CuFe}_2\text{O}_4$ с таким же размером наночастиц CuFe_2O_4 (31 nm).

Измерения зависимостей $M(H)$ проведено при температурах 2 и 300 K до $H = 1 \text{ T}$ и при температурах $2, 10, 100, 200, 300$ и 400 K — до полей 0.1 T .

На рис. 3 представлена зависимость $M(H)$ для бикомпонентных наночастиц $\text{CuO-CuFe}_2\text{O}_4$ при $T = 2$ и 300 K в полях до 10 kOe . Видно, что в малых полях наблюдается гистерезисное поведение ферромагнитного вида, а при полях выше 2 kOe наблюдается выход на

насыщение при значении намагниченности 3 emu/g при 300 K и 5 emu/g при 2 K . Уменьшение намагниченности с повышением температуры соответствует поведению CuFe_2O_4 , у которого температура магнитного упорядочения $\sim 500 \text{ K}$. На рис. 3 также представлена зависимость $M(H)$ при $T = 300 \text{ K}$ для наночастиц $\text{CuO-CuFe}_2\text{O}_4$ с близкими размерами $D_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} = 36 \text{ nm}$ из работы [10].

На рис. 4 зависимости $M(H)$ при $T = 2$ и 400 K представлены в области магнитных полей до 1000 Oe , где наблюдается гистерезисное поведение. Видно наличие гистерезиса ферромагнитного вида даже при высокой температуре 400 K , существенное расширение гистерезиса при низкой температуре 2 K и появление особенностей на зависимости $M(H)$ при низкой температуре. При $T = 2 \text{ K}$ наблюдаются перегибы зависимости $M(H)$ в области малых полей и небольшая

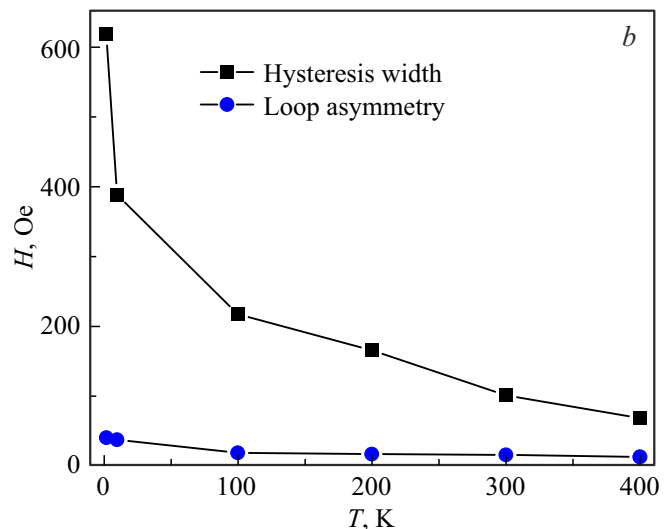
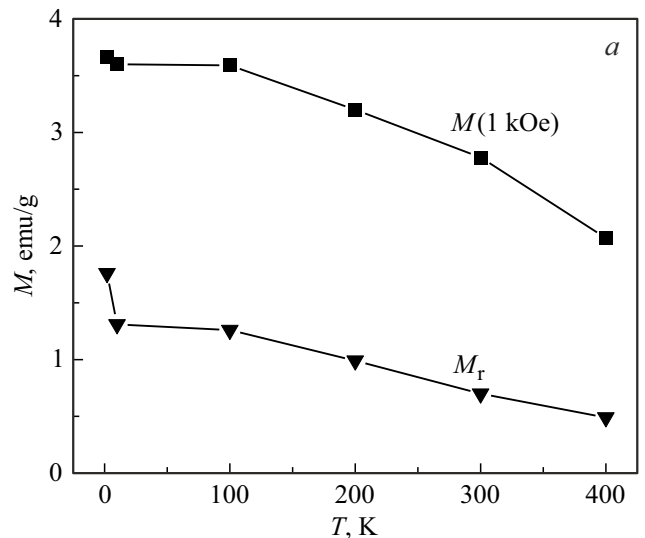


Рис. 5. Температурные зависимости a — величины намагниченности насыщения $M(1 \text{ kOe})$ и остаточной намагниченности M_r и b — ширины петли гистерезиса и величины асимметрии петли для образца $\text{CuO-CuFe}_2\text{O}_4$.

асимметрия петли гистерезиса, что может быть связано с двумя обстоятельствами: 1) при низкой температуре следует учитывать влияние магнитных свойств наночастиц CuO — так, в работе [10] было показано, что частицы CuO со средним размером 27 nm имеют при низких температурах гистерезисную намагниченность величиной до 0.1 emu/g; 2) на границе раздела фаз CuO и CuFe_2O_4 могут проявляться эффекты взаимодействия двух магнитных структур. Свидетельством такого взаимодействия является наличие асимметрии петли гистерезиса при низкой температуре — эффект обменного смещения. В исследованных бикомпонентных частицах $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ этот эффект связан с интерфейсом ферромагнитной фазы CuFe_2O_4 и антиферромагнитной фазы CuO и подробно исследовался в ряде работ [9,10]. На рис. 5 представлены температурные зависимости особенностей петли гистерезиса: величины намагниченности насыщения M (1 kOe) и остаточной намагниченности M_r (рис. 5, *a*), а также ширины петли гистерезиса и величины асимметрии петли (рис. 5, *b*). Все эти величины уменьшаются с повышением температуры, но даже при $T = 400$ K намагниченность насыщения и остаточная намагниченность остаются достаточно высокими — 2 и 0.5 emu/g соответственно.

4. Заключение

Методом дугового испарения получены и исследованы бикомпонентные наночастицы $\text{CuO}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ с содержанием CuFe_2O_4 порядка 20%. Рентгеновское исследование показало, что в образцах содержится только наночастицы CuO размером 54 nm и CuFe_2O_4 размером 32 nm.

Проведены измерения намагниченности наночастиц в широком температурном интервале от 2 до 400 K. Температурные зависимости $M(T)$, измеренные в режимах FC и ZFC, имеют вид, характерный для суперпарамагнитного состояния, и температура блокировки превышает 400 K при $H = 100$ Oe; в поле 1 kOe температура блокировки понижается до 50 K. Измерения полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ показали, что достаточно высокие значения намагниченности насыщения наблюдаются при всех исследованных температурах и соответствуют ранее опубликованным результатам для 20% содержания CuFe_2O_4 . В малых полях зависимости имеют гистерезисный характер, ширина петли растет при понижении температуры и при 2 K достигает величины 500 Oe. При самой низкой температуре петля имеет особенности (перегиб), которые связаны с разными вкладками в намагниченность от центральной части бикомпонентной частицы (CuFe_2O_4) и от периферийной части, примыкающей к CuO .

Высокие значения намагниченности указывают на эффективность использования таких наночастиц в случаях, когда требуется магнитное управление или магнитная сепарация, особенно при температурах, превышающих 400 K.

Использованный при получении наночастиц метод синтеза с использованием дугового разряда позволяет эффективно получать бикомпонентные частицы, близкие по размеру, с высокими значениями намагниченности вплоть до температуры 400 K.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Massoud-Sharifi, G.K. Kara, M. Rabbani. Proceed. 4th Int. Electronic Conf. on Water Sci. **48**, 1, 17 (2020).
- [2] X. Hu, Z. Zhu, Z. Li, L. Xie, Y. Wu, L. Zheng. Sensors. Actuators B: Chemica **1264**, 139 (2018).
- [3] T.P. Sumangala, Y. Thimont, V. Baco-Carles, L. Presmanes, C. Bonningue, I. Pasquet, P. Tailhades, A. Barnabé. J. Alloys Compd. **695**, 937 (2017).
- [4] G. Narsinga Rao; Y.D. Yao, J.W. Chen. IEEE Trans. Magnetics **41**, 10, 3409 (2005).
- [5] A.A. Lepeshev, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, D.A. Balaev, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, D.A. Velikanov, M.I. Petrov. J. Supercond. Nov. Magn. **30**, 4, 931 (2017).
- [6] N. Masunga, O.K. Mmesele, K.K. Kefeni, B.B. Mamba. J. Environ. Chem. Eng. **7**, 3, 103179 (2019).
- [7] M.M. Rashad, D.A. Rayan, A.A. Ramadan. J. Mater. Sci.: Mater. Electronics **24**, 8, 2742 (2013).
- [8] M.M. Rashad, S. Soltan, A.A. Ramadan, M.F. Bekheet, D.A. Rayan. Ceram. Int. **41**, 9 Part B, 12237 (2015).
- [9] Y.X. Gao, C.M. Zhu, S. Huang, Z.M. Tian, S.L. Yuan. J. Magn. Mater. **439**, 384 (2017).
- [10] I.V. Karpov, A.V. Ushakov, V.G. Demin, E.A. Goncharova, A.A. Shaihadinov. JOM **72**, 11, 3952 (2020).

Редактор Е.В. Толстякова