

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $Y_3Fe_5O_{12}$ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Динь Ван Так<sup>1</sup>, И. Я. Миттова<sup>1</sup>, В. О. Миттова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,

<sup>2</sup> Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко

Поступила в редакцию 01.04.10 г.

**Аннотация.** Дегидратацией совместно осажденных гидроксидов иттрия и железа (III) с последующим термическим отжигом на воздухе получены нанокристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Показано, что после отжига образцов при 1000 °С образуются нанокристаллы феррита иттрия со структурой граната размером порядка 40 нм. Установлено, что уменьшение размера частиц образовавшихся нанопорошков  $Y_3Fe_5O_{12}$  приводит к уменьшению их намагниченности насыщения.

**Ключевые слова.** Метод химического осаждения, магнитные свойства, нанокристаллы, иттриево-железистый гранат —  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

**Abstract.** Nanocrystals of  $Y_3Fe_5O_{12}$  were produced by dehydration of the co-precipitated hydroxides of yttrium and iron (III) with subsequent thermal annealing in the air. It was shown that after annealing at 1000 °С nanocrystals of yttrium iron garnet with size of 40 nm were formed. It was that reducing the size of Particles of the resulting nanopowders  $Y_3Fe_5O_{12}$  leads to a decrease in their saturation magnetization.

**Keywords:** chemical deposition method, nanocrystals, ferrites, yttrium iron garnet —  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время одним из ведущих направлений в современном материаловедении стал синтез нанокристаллов с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе.

Иттриево-железистый гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$  является наиболее известным представителем феррит-гранатов. Этот ферритмагнетик широко используется как магнитный материал в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике и т.д. [1—4].

Наиболее распространенным способом синтеза  $Y_3Fe_5O_{12}$  является твердофазный. Однако для реализации этого метода требуются высокие температуры синтеза, при этом получаются частицы с большими размерами и ограниченной степенью однородности [1]. Так, авторы [5] получили порошки  $Y_3Fe_5O_{12}$  после отжига при 1300 °С в течение 8 ч с размерами частиц 2—10 мкм.

В последние годы метод химического осаждения при синтезе нанокристаллов привлек к себе внимание благодаря низкой температуре и высокой однородности частиц по размерам. Этот метод довольно прост и не требует никакой сложной дорогостоящей аппаратуры [6]. Согласно литературным данным метод химического осаждения не

использовался для получения нанокристаллов этого соединения.

Цель настоящей работы — синтез нанокристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$  методом химического осаждения, определение параметров кристаллической решетки, плотности и размера кристаллов и исследование их магнитных свойств.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$  синтезировали методом совместного осаждения гидроксидов иттрия и железа (III) в кипящей воде, используя в качестве исходных веществ водные растворы солей хлорида иттрия «хс» и нитрата железа (III) «хс», взятые в необходимых соотношениях, и водный раствор аммиака. Растворы солей смешивали непосредственно перед осаждением.

К кипящей воде добавляли при перемешивании водный раствор, содержащий 0,3М  $YCl_3$  и 0,5 М  $Fe(NO_3)_3$ . После введения солей кипячение продолжали еще 3—5 минут. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, затем к нему медленно прибавляли водный раствор аммиака в количестве, необходимом для полного осаждения катионов  $Y^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Введение аммиака производили по каплям с постоянным перемешиванием мешалкой со скоростью 3000 об/мин. После введения аммиака перемешивание продолжали еще 15 минут, затем осадки фильтровали, промывали и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Нанокристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$  получали прокаливанием полученного осадка в муфельной печи при температуре  $1000^\circ C$  в течение 4 ч.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4,  $CoK_\alpha$ -излучение) с точностью 1 % от межплоскостных расстояний.

Структурные характеристики кристаллов определяли из данных рентгеновской дифракции [7—12].

Магнитные свойства образцов исследовали на вибрационном магнетометре при комнатной температуре. Образцы для исследования готовили следующим образом: взвешенный на аналитических весах порошок феррита фиксировался между двумя полосками клейкой полимерной ленты таким образом, что размеры получившегося плоского образца составляли  $20 \times 3 \times 0,2$  мм. При измерении плоскость образцов располагалась параллельно магнитному полю для минимизации размагничивающего фактора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рентгенофазового анализа полученных порошков (рис. 1) следует, что кристаллизация завершается при температуре  $1000^\circ C$  в течение 4 ч. На дифрактограмме порошков, отожженных при  $1000^\circ C$ , установлена только одна фаза, соответствующая  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Основные пики (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422), (431), (521), (440), (532), (444), (640), (552), (642) и (800) для кубической структуры граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  (номер карты 43-0507) [13].

Среди косвенных методов определения параметра кристаллической решетки, плотности и раз-

мера кристаллов основное место принадлежит дифракционному методу [7].

Для уменьшения погрешностей, связанных с инструментальным уширением дифракционных максимумов, расчет следует проводить (по возможности) по линиям при  $2\theta > 50$  [8,9].

Параметр кристаллической решетки  $a$  элементарной ячейки фазы  $Y_3Fe_5O_{12}$  с кубической структурой определяется по уравнению Вульфа-Брэгга [10, 11]:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \cdot \sin^2\left(\frac{2\theta}{2}\right)}}$$

где  $\lambda = 0,17902$  нм;  $h, k, l$  — индексы отражающих плоскостей, соответствующих пикам;  $2\theta$  — положение максимума пика, град.

Плотность кристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$  рассчитывается по формуле [11]:

$$d = \frac{8 \cdot M}{N \cdot a^3}$$

где  $M$  — молярная масса  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $M = 738,7$  г/моль;  $N$  — число Авогадро,  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Средний диаметр нанокристаллитов  $Y_3Fe_5O_{12}$  оценивали из дифракционных линий на рентгенограмме по формуле Шеррера (определяют размеры областей когерентного рассеяния) [12].

$$D_{\text{но}} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

где  $k$  — поправочный коэффициент (в данном случае равен 0,9);  $\lambda$  — длина волны рентгеновской трубки (для кобальтовой трубки, используемой в

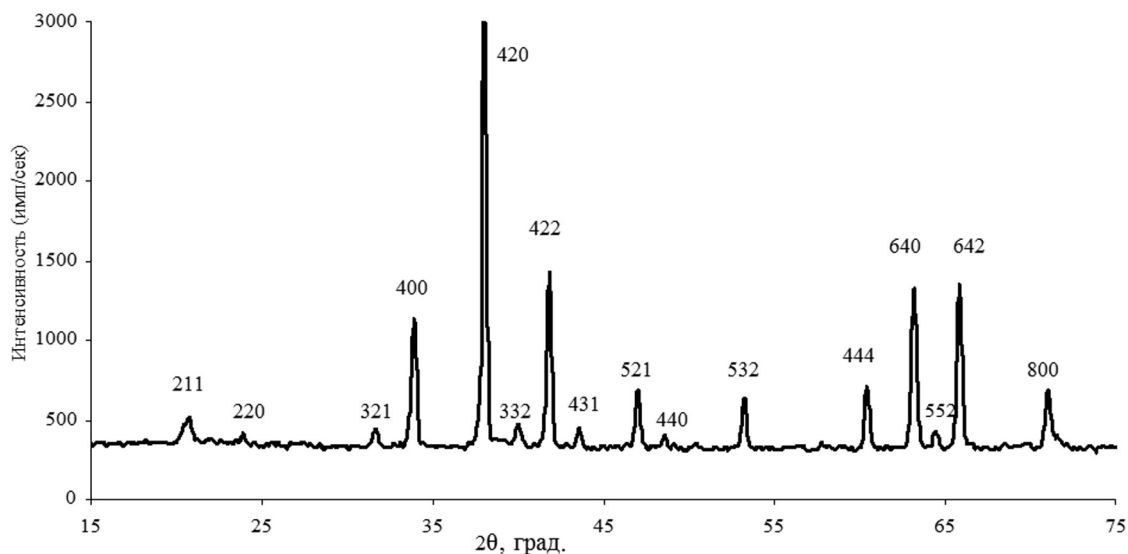


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошков  $Y_3Fe_5O_{12}$ , полученных методом химического осаждения, отожжённых при  $1000^\circ C$  в течение 4 ч

Структурные характеристики нанокристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$ , определенные дифракционным методом

Образец	$2\theta$	$h, k, l$	$\beta$	$a$ , нм	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$D_{cp}$ , нм
$Y_3Fe_5O_{12}$	53,2	532	0,238	1,2323	5,25	43,4
	60,4	444	0,252	1,2328	5,24	42,4
	63,2	640	0,255	1,2318	5,25	42,5
	64,5	552	0,288	1,2327	5,24	37,9
	65,8	642	0,254	1,2332	5,23	43,3
	71,0	800	0,285	1,2331	5,23	39,8
Средние значения				1,2327±0,0009	5,24±0,01	41,6±3,7

данном съёмке,  $\lambda = 0.17902$  нм);  $\beta$  — уширение дифракционного отражения, рад.;  $2\theta$  — положение максимума пика, град.

Были получены значения  $a = 1,2327$  нм,  $d = 5,24$  г·см<sup>-3</sup> (табл. 1), которые находятся в хорошем соответствии с данными, известными из литературы:  $a = 1,2380$  нм;  $d = 5,17$  г·см<sup>-3</sup> [13]. Незначительное уменьшение параметра кристаллической решетки и увеличение плотности кристаллов объясняется уменьшением размера частиц, которое приводит к образованию вакансий и увеличению их концентрации [7].

Средний диаметр нанокристаллитов  $Y_3Fe_5O_{12}$  составляет 41,6 нм. Относительная погрешность определения размера областей когерентного рассеяния составила 8—10% [14].

Известно, что в том случае, когда магнетик находится в наноструктурном состоянии, его магнитные характеристики (доменная структура, темпе-

ратура Кюри, коэрцитивная сила и т.д.) могут значительно меняться по сравнению с характеристиками объемных материалов, а также принципиально меняться в зависимости от размеров структурных составляющих (частицы или отдельного зерна) [15]. В этой связи целесообразным было исследование магнитных свойств феррита иттрия со структурой граната, полученного методом химического осаждения.

На рис. 2 представлена кривая намагничивания образца порошков  $Y_3Fe_5O_{12}$ , полученных предложенным нами методом химического осаждения. Анализ этой кривой показывает, что значение намагниченности насыщения достигается в поле примерно 3 кЭ (на рисунке это значение отмечено стрелками).

Установлено, что удельная намагниченность насыщения полученных нанокристаллов составляет 26,1 Гс·см<sup>3</sup>/г, что немного ниже, чем у порошков  $Y_3Fe_5O_{12}$  с размером 2—10 мкм, полученных твер-

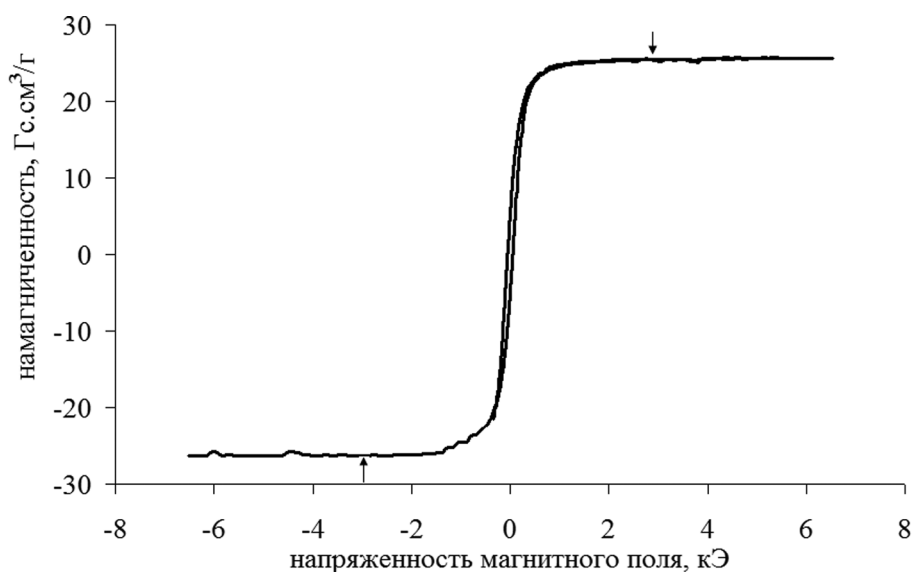


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности образца нанокристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$ , полученных методом химического осаждения, после отжига при 1000°С в течение 4 ч

дофазным способом ( $26,52 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ ) [5]. Снижение удельной намагниченности насыщения порошков, полученных методом химического осаждения, также связано с уменьшением их размера.

Известная зависимость намагниченности насыщения от диаметра частиц [12]:

$$M_s(D) = M_s(V) \left[ 1 - \frac{\beta}{D} \right],$$

где  $M_s(D)$  — намагниченность насыщения образца со средним диаметром  $D$ ;  $M_s(V)$  — объемная намагниченность насыщения;  $\beta$  — постоянная, характеризующая изменение намагниченности на единицу длины, показывает, что с уменьшением размера частиц намагниченность насыщения действительно должна соответственно уменьшаться.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом химического осаждения получены нанокристаллы  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . После отжига синтезированных методом химического осаждения синтеза образцов при  $1000^\circ\text{C}$  образуются кристаллы  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  со средним размером частиц порядка  $40 \text{ нм}$ , параметром кристаллической решетки  $a = 1,2327 \pm 0,0009 \text{ нм}$ , плотностью  $5,24 \pm 0,01 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Установлено, что уменьшение размера частиц образовавшихся нанопорошков  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки и их намагниченности насыщения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wohlfarth E. P. Ferromagnetic materials: A handbook of the properties of magnetically ordered substances / E. P. Wohlfarth, K. H. J. Buschow. — North-Holland: Amsterdam, 1980. — 589 p.
2. Рабкин Л. И. Ферриты. Строение, свойства и технология производства / Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн. Л.: Ленингр. Отд-ние изд-ва «Энергия», 1986. — 384 с.

3. Смит Я. Ферриты: Пер. с англ. / Я. Смит, Х. Вейн. — М.: Изд-во иностр. лит. 1862. — 504 с.
4. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. — 367 с.
5. Булатова А. Н. Влияние состава и условий синтеза на магнитные свойства и структуру замещенных феррит-гранатов / А. Н. Булатова, В. В. Смирнов // Физика и химия обработки материалов. 2008. №5. С. 61—64.
6. Методы получения наноразмерных материалов. — Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2007. — 77 с.
7. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 416 с.
8. Ковба Л. М. Рентгенография в неорганической химии / Л. М. Ковба. — М.: МГУ, 1991. — 255 с.
9. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. — Л.: Недра, 1975. — 399 с.
10. Fu, Y-P. Electrical conductivity and magnetic properties of  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ferrite / Fu, Y-P // Journal of Materials Chemistry and Physics. — 2009. — V. 115, № 1. — P. 334—338.
11. Abbas. Garnet Ferrite ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) Nanoparticles Prepared via Modified Conventional Mixing Oxides (MCMO) Method / Zulkiffly Abbas, Kaida Khalid // European Journal of Scientific Research. — 2009. — V. 36, № 2. — P. 154—160.
12. Haitao Xu. Magnetic properties of YIG doped with cerium and gadolinium ions / Haitao Xu, Hua Yang // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2008. — V. 19, № 7. — P. 589—593.
13. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS): Associateship at the National Bureau of Standards. 1976. Powder diffraction data: data book. Swarthmore, Pa. Card No: 043—0507.
14. Ванецев А. С. Эволюция микроструктуры индивидуальных оксидов металлов при микроволновом воздействии / А. С. Ванецев, В. А. Кецо Ю. Д. Третьяков. // Конденсированные среды и межфазные границы, том 11, № 4, с. 280—289.
15. Белов К. П. Физика и химия ферритов / К. П. Белова, Ю. Д. Третьяков. — М.: МГУ. — 1973. — 303 с.

---

Динь Ван Так — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: dinhvantac@yandex.ru

Миттова Ирина Яковлевна — профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; email: inorg@chem.vsu.ru

Миттова Валентина Олеговна — ассистент кафедры биохимии Воронежской государственной медицинской академии им. Н. Н. Бурденко; e-mail: vmittova@mail.ru

---

Dinh Van Tac — Ph.D. student of Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University

Mittova I. Ya. — Professor, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Mittova V. O. — Biochemistry Department, Voronezh Medical Academy; e-mail: vmittova@mail.ru