

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Fe^{3+} НА РАЗМЕР НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2011 Динь Ван Так¹, В. О. Миттова², И. В. Федчук³, И. Я. Миттова¹

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

² Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,
ул. Студенческая 10, 394036 Воронеж, Россия

³ Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 22.11.2010 г.

Аннотация. Методом химического осаждения синтезированы нанокристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что для всех значений x размер частиц увеличивается с ростом концентрации ионов Fe^{3+} . На основании полученных данных выбраны оптимальные условия синтеза нанокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$: $C_m(\text{Fe}^{3+}) = 0.008 \text{ M}$, режим отжига $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 мин.

Ключевые слова: метод химического осаждения, нанопорошки, ортоферрит иттрия, допированный лантаном.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы нанокристаллы YFeO_3 и твердые растворы на его основе с орторомбической структурой пространственной группы $Pnma(62)$ привлекли большое внимание в связи с их высокой магнитооптической добротностью в ближней инфракрасной области и высокой скоростью движения доменной границы [1, 2]. Они применяются в качестве элементов памяти в логических устройствах в вычислительной технике, в качестве сенсоров и магнитооптических материалов, датчиков магнитного поля [3—7] и т. д.

Наиболее распространенным способом синтеза ортоферритов является твердофазный. Однако для реализации этого метода требуются высокие температуры синтеза (1000—1500 °С) и долгое время спекания (10—60 ч), при этом получают частицы с большим размером (больше 200 нм) и ограниченной степенью однородности [8—11]. Таким образом, твердофазный синтез не подходит для получения нанопорошков.

Низкие температуры — главное преимущество золь — гель метода (в частности, метода химического осаждения), часто применяемого для получения наночастиц [12—15]. Значительную роль играет и возможность варьирования состава и раз-

мера частиц посредством изменения состава раствора и его концентрации. Ранее этим методом нами были синтезированы нанокристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) со структурой перовскита и установлена зависимость их размера от содержания лантана [16].

Цель настоящей работы — установление влияния концентрации ионов Fe^{3+} на размер нанокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), синтезированных методом химического осаждения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) при различных концентрациях ионов Fe^{3+} синтезировали методом химического соосаждения гидроксидов иттрия, лантана и железа (III) в воде, используя в качестве исходных веществ хлориды иттрия и лантана, нитрат железа (III) (все — «хч») и водный раствор аммиака.

Для исследования влияния концентрации ионов Fe^{3+} на размер полученных частиц были синтезированы образцы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) при последовательном изменении концентраций $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: 0.004 М, 0.008 М, $2 \times 0.008 \text{ M}$, $3 \times 0.008 \text{ M}$, $4 \times 0.008 \text{ M}$, $5 \times 0.008 \text{ M}$ с учетом $C_m(\text{YCl}_3) + C_m(\text{LaCl}_3) = C_m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ и $C_m(\text{YCl}_3)/C_m(\text{LaCl}_3) = (1 - x)/x$.

Соосаждение солей вели таким образом: раствор, содержащий YCl₃, LaCl₃ и Fe(NO₃)₃, кипятили в течение 5 мин. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, затем к нему медленно прибавляли разбавленный водный раствор аммиака 0.3М в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Y³⁺, La³⁺ и Fe³⁺. Введение аммиака производили по каплям с постоянным перемешиванием механической мешалкой со скоростью 3000 об/мин. После введения аммиака перемешивание продолжали еще 15 мин, затем осадки фильтровали, промывали до исчезновения реакции на Cl⁻ (проба с AgNO₃) и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Нанокристаллы Y_{1-x}La_xFeO₃ получали прокаливанием полученного осадка в муфельной печи при T = 700 °C и 800 °C в течение 90 мин.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4, CoK_α-излучение, λ = 0.17902 нм). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов Y_{1-x}La_xFeO₃ проводили по формуле Шеррера [12, 17–20]:

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta}, \quad (1)$$

где *k* — поправочный коэффициент (для орторомбической структуры *k* = 0.9), λ — длина волны рентгеновской трубки (для кобальтовой трубки, используемой в данной съемке, λ = 0.17902 нм), 2θ — положение максимума пика, град., β_{hkl} — истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад. Величину истинного физического уширения дифракционного максимума рассчитывали по формуле:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_n^2 - \beta_s^2}, \quad (2)$$

где β_n — полная ширина пика на его полувысоте для исследуемого образца, β_s — эта же величина для эталона. В качестве эталонных образцов использовали порошки YFeO₃, размер частиц которых больше 200 нм.

Размер нанокристаллов Y_{1-x}La_xFeO₃ определяли по пикам (111), (311) и (331). В качестве размера ОКР использовали среднее арифметическое D₁₁₁, D₃₁₁ и D₃₃₁. Относительная погрешность определения размера ОКР составила 5—10%.

Альтернативным методом определения размера частиц служил метод динамического рассеяния света (спектрометр Photocor Complex), позволяю-

щий находить размер частиц дисперсной фазы в жидкостях. Для этого исследуемый материал подвергали механическому диспергированию в глицерине.

Третьим методом контроля размера синтезированных нанокристаллических объектов являлась высоковольтная просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, ЭМВ-100 БР).

Эталонные образцы YFeO₃ с размером частиц более 200 нм были синтезированы следующим образом: к 200 мл водного раствора, содержащего 0.1М YCl₃ и 0.1М Fe(NO₃)₃, добавляли при ручном перемешивании водный раствор аммиака 3М, затем осадки фильтровали, промывали до исчезновения реакции на Cl⁻ и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Порошки YFeO₃ получали прокаливанием полученного осадка в муфельной печи при T = 1050°C в течение 15 ч. Размер полученных крупных частиц контролировали методом динамического рассеяния света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим влияние концентрации Fe³⁺ на размер полученных частиц YFeO₃ (x = 0). После отжига в режиме T = 700 °C в течение 90 мин образцов, синтезированных при концентрациях C_m(Fe³⁺), равных 0.004М, 0.008М, 2×0.008М, 3×0.008М, РФА установлена только одна фаза YFeO₃, а при C_m(Fe³⁺), равных 4×0.008М и 5×0.008М, получили смесь YFeO₃, Fe₂O₃ и Y₂O₃ (рис. 1).

Отжиг при 800 °C в течение 90 мин образцов, синтезированных при C_m(Fe³⁺), равных 0.004 М, 0.008 М, 2×0.008 М, 3×0.008 М, 4×0.008 М, 5×0.008 М, привел к тому, что осталась только фаза YFeO₃; фазы Fe₂O₃ и Y₂O₃ исчезли (рис. 2), и пики (020), (111), (200), (121), (210), (102), (112), (220), (022), (131), (221), (122), (202), (040), (230), (212), (301), (132), (311), (113), (321), (240), (123) и (331) соответствуют орторомбической структуре основной фазы (номер карты 039-1489) [21]. С увеличением концентрации C_m(Fe³⁺) до 6×0.008М после отжига образцов в вышеуказанном режиме появляются фазы Fe₂O₃ и Y₂O₃ (рис. 2, рентгенограмма 7). Исходя из этого, для исследования влияния концентрации ионов Fe³⁺ на размер полученных частиц Y_{1-x}La_xFeO₃ были выбраны концентрации ионов Fe³⁺, равные 0.004 М, 0.008 М, 2×0.008 М, 3×0.008 М, 4×0.008 М и 5×0.008 М, и режим отжига 800 °C, 90 мин.

Аналогично для Y_{1-x}La_xFeO₃ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) после отжига при 800 °C в течение 90 мин образцов, синтезированных при C_m(Fe³⁺) меньше

6×0.008 М, РФА установлены только однофазные продукты, имеющие орторомбическую структуру пространственной группы $Rnma(62)$, такой же, как у ортоферрита иттрия $YFeO_3$. На рис. 3 представлены типичные рентгенограммы образцов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) при $C_M(Fe^{3+}) = 0.008$ М после отжига при $800^\circ C$ в течение 90 мин.

Из рис. 3 следует, что при этом режиме отжига получили также вышеописанные основные пики, соответствующие фазе $YFeO_3$. Нами было установлено, что замещение иттрия лантаном успешно произошло и максимальный уровень этого замещения составляет $x = 0.4$ [16].

Размер частиц нанопорошков $Y_{1-x}La_xFeO_3$ при различных концентрациях ионов Fe^{3+} сначала был

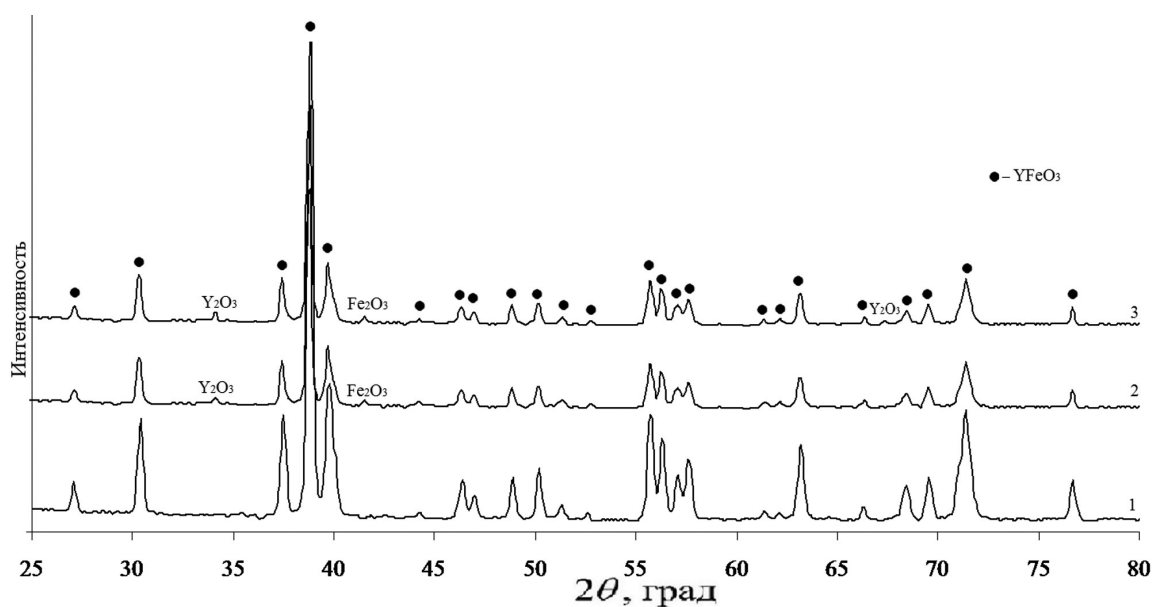


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $YFeO_3$, синтезированных методом химического осаждения, после отжига при $700^\circ C$ в течение 90 мин для различных $C_M(Fe^{3+})$: 1 — 3×0.008 М, 2 — 4×0.008 М, 3 — 5×0.008 М

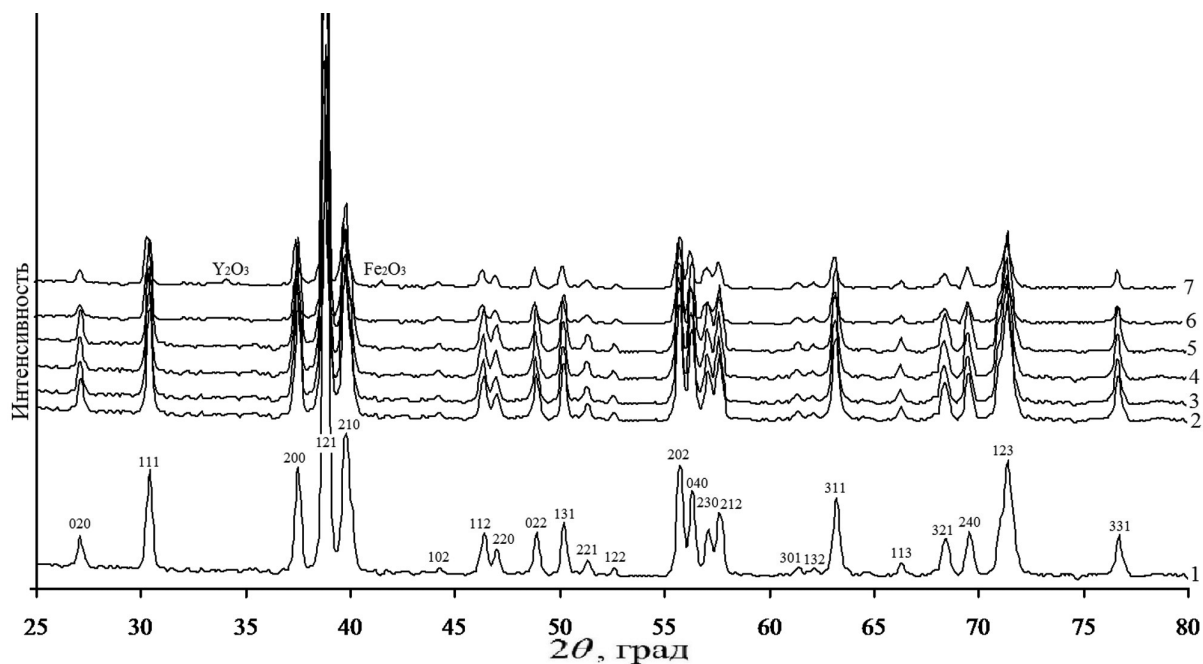


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $YFeO_3$, синтезированных методом химического осаждения, после отжига при $800^\circ C$ в течение 90 мин для различных $C_M(Fe^{3+})$: 1 — 0.004 М, 2 — 0.008 М, 3 — 2×0.008 М, 4 — 3×0.008 М, 5 — 4×0.008 М, 6 — 5×0.008 М, 7 — 6×0.008 М

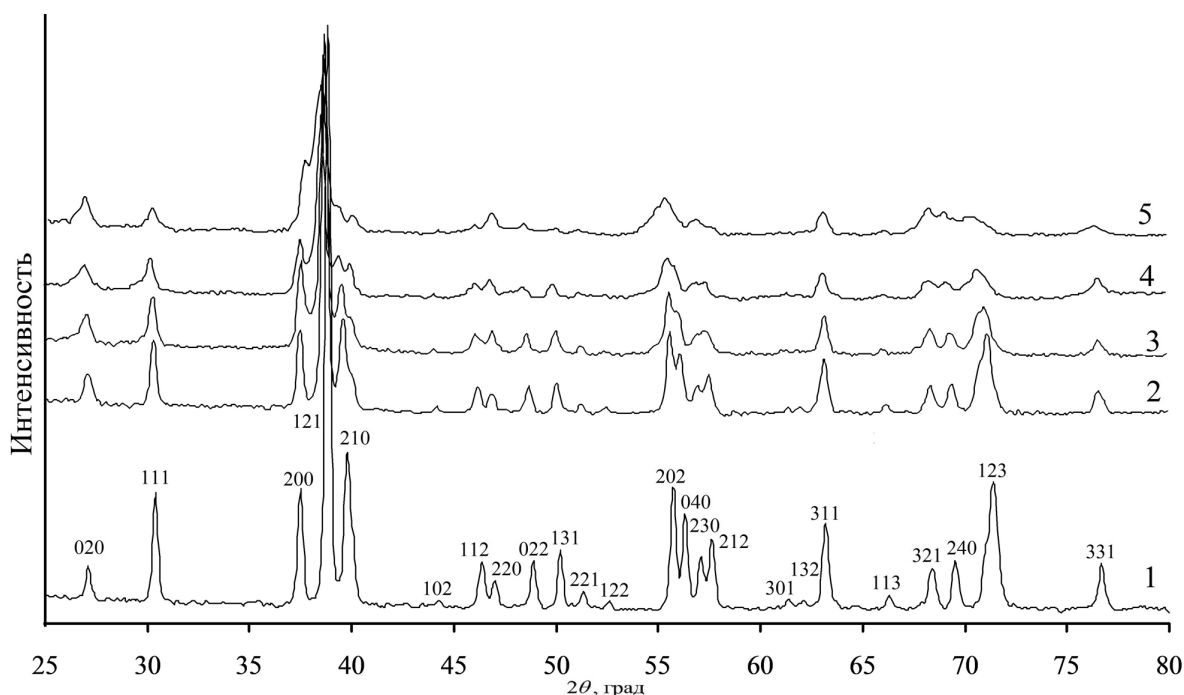


Рис. 3. Рентгенограммы образцов $Y_{1-x}La_xFeO_3$, полученных методом химического осаждения, после отжига при 800 °С в течение 90 мин: $YFeO_3$ (1), $Y_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ (2), $Y_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ (3), $Y_{0.7}La_{0.3}FeO_3$ (4), $Y_{0.6}La_{0.4}FeO_3$ (5)

определен РФА по формуле Шеррера (1). Полученные данные сведены в таблице 1.

На основе табл. 1 построен график зависимости размера нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ с различным содержанием лантана, полученных по вышеописанной методике, от концентрации ионов Fe³⁺.

Из рис. 4 следует, что, вне зависимости от содержания лантана, увеличение концентрации ионов Fe³⁺ приводит к росту размера полученных частиц $Y_{1-x}La_xFeO_3$. Такая закономерность, по нашему мнению, связана с тем, что с ростом концентрации

растворов возрастает склонность частиц гидроксидов иттрия, лантана и железа к коалесценции.

Контроль размера частиц $YFeO_3$ ($x = 0$) методом динамического рассеяния света показал увеличение их диаметра от 39.2 нм до 52.5 нм с ростом концентрации ионов Fe³⁺ от 0.004М до 0.04М, что качественно подтверждает результаты РФА (рис. 5, ср. кривые 2 и 1).

При уменьшении концентрации ионов Fe³⁺ от 0.008 М до 0.004 М выход продукта ($Y_{1-x}La_xFeO_3$) снижается в 2 раза, но размер полученных частиц

Таблица 1. Размер частиц (данные РФА) нанопорошков $Y_{1-x}La_xFeO_3$, полученных при различных концентрациях ионов Fe³⁺ и одном и том же режиме отжига (800 °С, 90 мин)

| Концентрации ионов Fe ³⁺ : $C_m(Fe(NO_3)_3)$, моль/л | Средний диаметр нанокристаллов, D_{cp} , нм | | | | |
|---|---|------------|------------|------------|------------|
| | $x = 0$ | $x = 0.1$ | $x = 0.2$ | $x = 0.3$ | $x = 0.4$ |
| 0.004 | 36.2 ± 0.7 | 25.1 ± 0.8 | 22.5 ± 1.1 | 20.4 ± 1.0 | 16.6 ± 0.9 |
| 0.008 | 36.6 ± 2.6 | 25.5 ± 1.7 | 22.8 ± 1.4 | 20.7 ± 0.8 | 16.9 ± 1.1 |
| 2×0.008 | 39.2 ± 1.5 | 27.8 ± 1.1 | 24.5 ± 1.5 | 22.8 ± 1.2 | 19.3 ± 1.6 |
| 3×0.008 | 41.4 ± 1.7 | 30.1 ± 1.4 | 27.2 ± 1.9 | 24.9 ± 1.3 | 21.6 ± 1.3 |
| 4×0.008 | 43.1 ± 1.3 | 32.4 ± 1.8 | 30.0 ± 1.6 | 27.4 ± 1.5 | 24.5 ± 1.5 |
| 5×0.008 | 45.7 ± 2.1 | 35.8 ± 1.6 | 32.5 ± 1.5 | 30.6 ± 1.9 | 27.8 ± 2.2 |

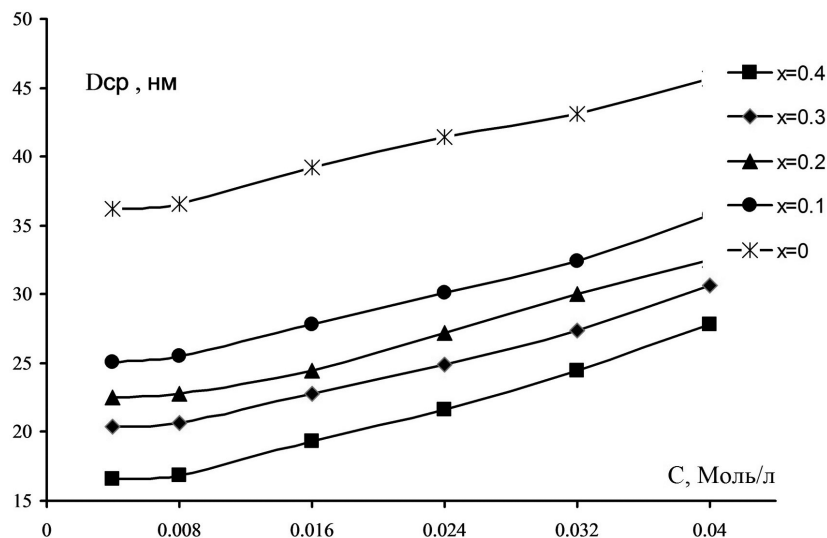


Рис. 4. Зависимость размера нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ с различным содержанием лантана, синтезированных предложенным методом, от концентрации ионов Fe^{3+}

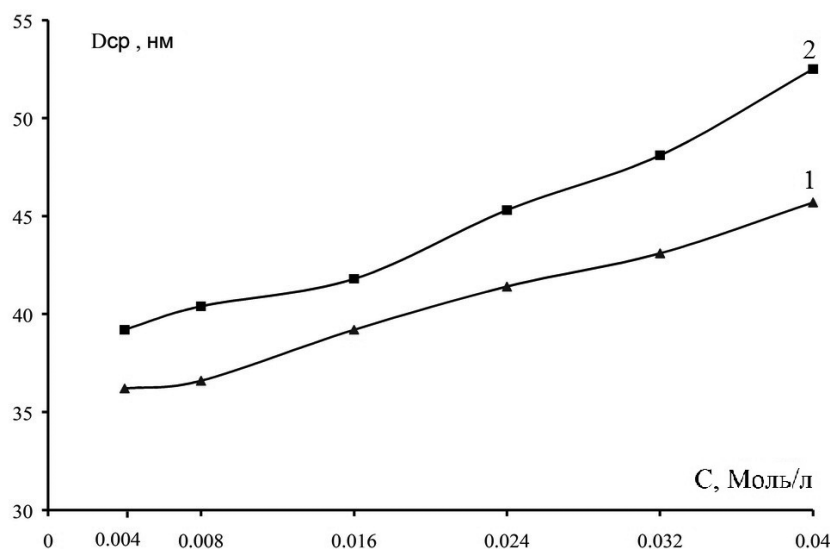


Рис. 5. Зависимость размера нанокристаллов $YFeO_3$ ($x=0$), полученных методом химического осаждения, от концентрации ионов Fe^{3+} согласно данным методов: 1 — РФА, 2 — динамического рассеяния света

почти не изменяется (см. табл. 1). Поэтому $C_M(Fe^{3+}) = 0.008$ М можно считать оптимальной концентрацией ионов Fe^{3+} при условии отжига в режиме $800\text{ }^\circ\text{C}$, 90 мин для синтеза нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ предложенным методом.

Для нанопорошков $Y_{0.6}La_{0.4}FeO_3$, полученных из растворов этой оптимальной концентрации после отжига в выбранном оптимальном режиме, на рис. 6 представлены типичное ПЭМ-изображение (рис. 6а) и гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 6б).

Из рис. 6 видно, что частицы имеют разные формы: приблизительно круглую, круглую со сла-

бо выраженной огранкой и квадратную. Размер частиц варьируется от 20 до 45 нм. Средний размер частиц составляет 31 нм, что находится в хорошем соответствии с результатами РФА. Наблюдается большая однородность частиц кристаллов по размерам: около 75% в размерном интервале 25—35 нм, примерно по 10% частиц с размерами 20—25 и 35—40 нм, 5% частиц имеют размер 40—50 нм.

Между результатами рассмотренных выше трех методов определения размера частиц имеется некоторое расхождение, объясняющееся тем, что РФА дает размер частиц в ОКР, усредненный по иссле-

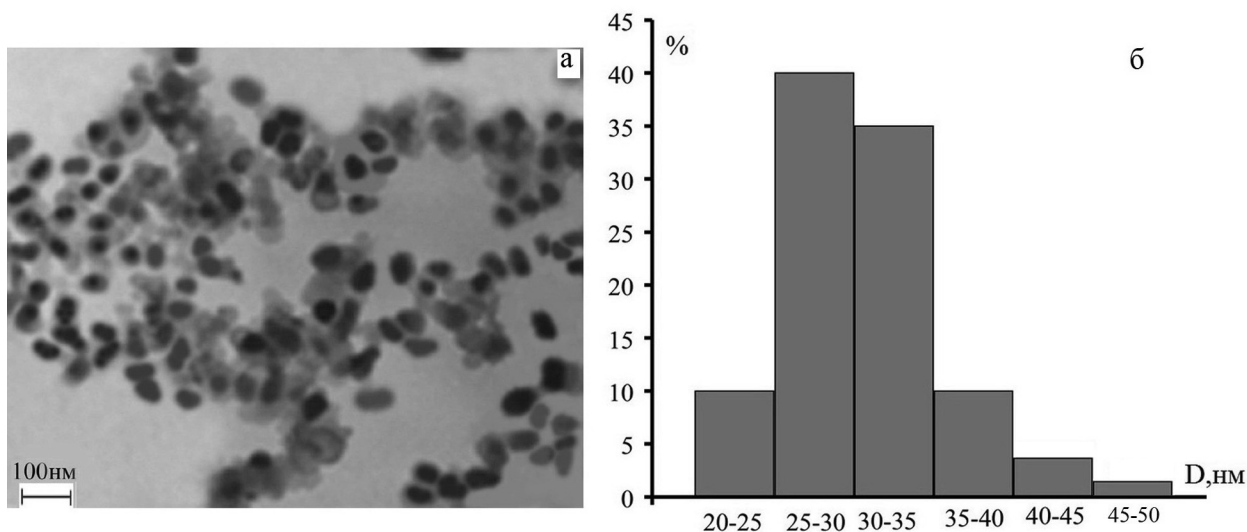


Рис. 6. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошков $Y_{0.6}La_{0.4}FeO_3$, синтезированных в условиях $C_M(Fe^{3+}) = 0.008M$, после отжига при $800\text{ }^\circ C$ в течение 90 мин

дуюмому объему вещества. При этом полученный размер частиц обычно ниже такового, определенного с помощью ПЭМ, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы. Электронная микроскопия является локальным методом и определяет размер объектов только в ограниченном поле наблюдения [22]. Определение размера методом динамического рассеяния в большой степени зависит от процесса диспергирования полученных порошков в глицерине, производимого для отделения наночастиц друг от друга, однако некоторые агломераты не разрушаются при механическом перемешивании, поэтому обычно измеряемый размер частиц оказывается больше, чем сам кристаллит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом химического осаждения синтезированы нанокристаллы $Y_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) размером до 50 нм из растворов, отвечающих различным концентрациям ионов Fe^{3+} , после отжига в режиме $800\text{ }^\circ C$, 90 мин. Показано, что увеличение концентрации ионов Fe^{3+} приводит к увеличению размера частиц нанопорошков $Y_{1-x}La_xFeO_3$ для всех значений x . Концентрация $C_M(Fe^{3+}) = 0.008M$ является оптимальной для синтеза нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ предложенным методом.

Авторы благодарят Н. А. Румянцеву за исследование методом РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abe M., Gomi M., Nomura S. // Ferrites: Proc. Intern. Conf. 1980. P. 782.
2. Didosyan Y. S., Hauser H., Nicolics J. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 7079.
3. Didosyan Y. S., Hauser H., Fiala W. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 7000.
4. Didosyan Y. S., Hauser H. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 7339.
5. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539—569.
6. Вовеск А. Н. // Bell syetem Techn. J. 1967. V. 46. P. 1901.
7. Белов К. П., Третьяков Ю. Д. // Ферримагнетизм. М.: МГУ, 1975. 206 с.
8. Belessi V. C., Trikalitis P. N. // Appl. Catal. A. 1999. V. 177. P. 53.
9. Morsy M. Abou-Sekkina. // J. of radioanalytical and nuclear chemistry. 1999. V. 241. № 1. P. 15.
10. Hui Shen, Jiayue Xu, Anhua Wu. // Crystal Research and Technology. 2007. V. 42. № 10. P. 943.
11. ShouLi Bai, BingJie Shi, LiJing Ma. // Science in China Series B: Chemistry. 2009. V. 52. N 12. P. 2106.
12. Гусев. А. И. // Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
13. Методы получения наноразмерных материалов. Екатеринбург: УрГУ, 2007. 77 с.
14. Brinker C. J., Scherer G. W. // Academic Press. 1990. P. 908.
15. Шевченко В. Я. // Доклады Академии Наук. 1999. Т. 365. № 5. С. 649.
16. Динь Ван Так, Муттова В. О. // Тезисы докладов X юбилейной международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». Ставрополь, 2010. С. 287.

17. *Haitao Xu, Hua Yang.* // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2008. V. 19. № 7. P. 589.

18. *Ванецев А. С., Кецо В. А., Третьяков Ю. Д.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 280.

19. *Benedict Ita, Murugavel P., Ponnambalam V., et al.* // Journal of Chemical Sciences. 2003. V. 115. № 5. P. 519.

20. *Jianbo Wang, Qingfang Liu, Desheng Xue.* // Journal of Materials Science Letters. 2002. V. 21. № 13. P. 1059.

21. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). 1976. Powder diffraction data: data book. Swarthmore, Pa. Card No: 039-1489.

22. *Гусев А. И., Курлов А. С.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 23. N 5. С. 679.

Динь Ван Так — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (908) 1342610, e-mail: dinhvantac@yandex.ru

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

Федчук Иван Виторович — аспирант кафедры общей физики радиоэлектронного профиля Воронежского государственного технического университета; e-mail: rmileme@mail.ru

Миттова Ирина Яковлевна — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Dinh Van Tac — the post graduate student of Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (908) 1342610, e-mail: dinhvantac@yandex.ru

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

Fedchuk Ivan V. — PhD student of of Department of general physics of radio-electronic profile of the Voronezh State Technical University; e-mail: rmileme@mail.ru

Mittova Irina Ya. — grand PhD (chemistry), professor, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru