

Г.Л. Пашков*, С.В. Сайкова**, М.В. Пантелеева*, Е.В. Линок*, Р.Д. Иванцов***, А.М. Жижяев*

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ФЕРРИТ-ГРАНАТА И ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ

(*Институт химии и химической технологии СО РАН,

**Сибирский федеральный университет,

***Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН)

e-mail: pashkov@icct.ru, ssai@mail.ru, vp414@mail.ru, vitaelen@gmail.com, ird@iph.krasn.ru

Предложен способ получения нанопорошка железо-иттриевого граната методом поэтапного осаждения гидроксидов иттрия и железа (III) из хлоридных растворов сильноосновным анионитом АВ-17-8 в ОН-форме с последующим прокаливанием прекурсора при 700 °С. Продукты исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, электронной микроскопии, а также изучили магнитооптическое поведение нанокompозита на основе этого порошка.

Ключевые слова: железо-иттриевый гранат, анионит, синтез

Благодаря удачному сочетанию магнитных, электрических и оптических свойств железо-иттриевый гранат (ЖИГ) $Y_3Fe_5O_{12}$ является важным материалом для различных областей микроволновой техники и магнитооптики [1-4], находит широкое применение в качестве активных элементов твердотельных лазеров, циркуляторов, резонаторов, в устройствах магнитной памяти [5-6]. Структура ЖИГ представляет собой трехмерный каркас из чередующихся тетраэдров FeO_4 и октаэдров FeO_6 , соединенных общими вершинами, а крупные ионы Y^{3+} расположены в додекаэдрических пустотах кислородной решетки [7].

В последние годы резко возрос интерес к синтезу и исследованию наночастиц граната как номинально чистого [3], так и содержащего различные добавки [4]. Гибридные материалы, содержащие наночастицы гранатов, диспергированные в пластичных матрицах таких, как, например, эпоксидные смолы, чрезвычайно удобны для магнитооптических приложений [8-11]. Основными методами получения наночастиц $Y_3Fe_5O_{12}$ являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь – гель процесс и химическое соосаждение. Так, например, авторы [2] сообщают, что получили чистую фазу ЖИГ после обжига при 1300°C предварительно смешанных в планетарной мельнице в течение 5 часов исходных порошков Y_2O_3 и Fe_2O_3 . В работе [12], чтобы получить чистую фазу ЖИГ, соответствующие оксиды также подвергались смешиванию в среде этилового спирта и обжигу при 1300°C, причем в две ступени. Общее время обработки в планетарной мельнице составило 2 ч, а обжига – 8 ч. Из приведенных примеров видно, что для реализации твердо-

фазного синтеза требуются высокие температуры обжига и длительное смешивание исходных порошков.

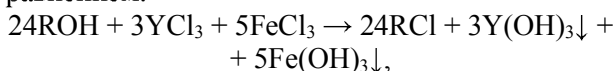
К главным недостаткам золь – гель метода следует отнести длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Так, в работах [13, 14] гель, полученный смешиванием нитратов иттрия и железа (III) с лимонной кислотой, интенсивно перемешивали в течение месяца, высушивали, измельчали, а затем спекали при 800°C на протяжении 3 ч. В результате чего была получена чистая фаза $Y_3Fe_5O_{12}$.

Метод химического осаждения в последние годы привлекает к себе всё большее внимание. Он дает возможность получения однородных смесей, не нуждающихся в тщательном помоле и перемешивании. Этот метод довольно прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также позволяет снизить температуру термообработки, однако, полученные осадки при этом, как правило, загрязнены ионами осадителя. Например, в работе [2] совместным осаждением нитратов иттрия и железа раствором аммиака при pH 10.4 с последующим прокаливанием при температуре 1200 °С в течение 2 часов был получен $Y_3Fe_5O_{12}$ с незначительными примесями $YFeO_3$. А в работе [15] в результате соосаждения раствором аммиака после обжига при 750°C получена чистая фаза ЖИГ.

Как известно, многие магнитные параметры ферритов являются структурно-чувствительными. Кроме того, для получения материала с хорошо воспроизводимыми свойствами необходимо достижение однородности химического, фазового

состава, а также морфологического строения синтезированных продуктов. С этой точки зрения остается актуальной проблема разработки нового подхода, который позволил бы избежать вышечисленных недостатков известных на сегодняшний день методов.

В данной работе мы предлагаем метод синтеза $Y_3Fe_5O_{12}$, заключающийся в осаждении иттрия и железа(III) из хлоридных растворов с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8(OH) и последующем прокаливании полученных продуктов (прекурсоров). Как показали наши исследования [16-19], анионит служит не только источником ионов-осадителя (OH^-), но и выполняет важную роль фактора, позволяющего проводить синтез в контролируемых условиях, в частности, при постоянном значении pH среды. В этом случае удается получить продукт, не содержащий примесей исходных реагентов, и, следовательно, избежать многократных операций промывки и очистки осадка. Процесс анионообменного осаждения иттрия и железа можно описать следующим уравнением:



где RON, RCl – анионит АВ-17-8 в OH- и Cl-формах соответственно.

Целью данной работы является синтез нанопорошка $Y_3Fe_5O_{12}$ с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в OH-форме, изучение состава, строения, морфологии и магнитных свойств продукта, а также изготовление нанокompозита на основе этого порошка и изучение его магнитооптических свойств. В качестве изучаемого магнитооптического эффекта выбран магнитный круговой дихроизм (МКД), который заключается в различии оптического поглощения электромагнитных волн, поляризованных по правому и левому кругу по отношению к направлению намагниченности образца. Этот эффект наиболее удобен для извлечения информации о координации магнитных ионов, структуре возбужденных уровней и магнитооптической активности вещества в различных областях спектра. Он характеризуется значительно большей чувствительностью и разрешающей способностью по сравнению с обычной оптической спектроскопией.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

К 18.75 мл 0.24 М раствора YCl_3 добавляли полуторный молярный избыток анионита при комнатной температуре в течение часа при постоянном перемешивании на шейкере, затем в систему добавляли 31.25 мл 0.24 М раствора $FeCl_3$ и

перемешивали смесь в течение 15 мин. Молярное соотношение $Y:Fe=3:5$. Затем анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0.25 мм. Для отделения осадка проводили фильтрование на воронке Бюхнера под вакуумом. Полученный осадок (прекурсор) высушивали при $100^\circ C$ в сушильном шкафу.

С целью идентификации продуктов синтеза использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α – излучение), а также ИК-Фурье спектроскопию (ИК-Фурье спектрометр Vector 22 фирмы Bruker). Образцы для последней прессовались в виде дисков со спектрально чистым KBr. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 100 сканирований в интервале $450-4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Микрофотографии получали на растровом электронном микроскопе Hitachi S-5500 при ускоряющем напряжении 30 кВ. Для измерения МКД проводился дополнительный размол и рассев порошка (фракция 0,08 мм). Нанопорошок вмешивался в прозрачный жидкий полидиметилсилоксан в невысокой концентрации (~0.5-1.5 масс.%). Смесь помещалась между двумя кварцевыми пластинками и затвердевала на воздухе. Таким образом были получены плоскопараллельные образцы, прозрачные в видимой области спектра.

При измерении МКД была использована модуляция состояния поляризации световой волны: от правой круговой до левой круговой поляризации, подробно описанная в [20]. Измерения МКД были проведены в спектральном интервале 350-600 нм в магнитном поле 0.35 Т при температурах 293 и 93 К. Точность измерения МКД составляла 10^{-4} , магнитного поля - ± 10 Э, температуры - ± 1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и структура продукта анионообменного синтеза. Для получения ферритграната с воспроизводимыми свойствами необходимо обеспечить в продукте осаждения стехиометрическое соотношение катионов $Y:Fe=3:5$, то есть добиться их полного осаждения. Для достижения желаемого результата требуется жесткий контроль реакционных условий. Дополнительные трудности, прежде всего, связаны с различными значениями растворимости гидроксидов иттрия и железа (III). Рассчитанное нами значение pH, соответствующее началу осаждения иттрия при использованной для синтеза концентрации 0.24 М, равно 6.9, а в ходе синтеза достигается pH 7.5; в то же время для железа – около 2, т.е. железо осаждается легче и полнее иттрия. Ранее [21] нами

было установлено, что время, необходимое для полного осаждения ионов иттрия при использовании анионита АВ-17-8(ОН), составляет 60 мин, тогда как для железа – 15 мин. Таким образом, в данной работе проводилось поэтапное осаждение гидроксидов этих металлов: сначала в течение часа в контакт с анионитом приводится раствор соли иттрия до практически полного его осаждения, а затем в систему добавляется раствор соли железа (III) и процесс ведут еще 15 мин.

На рис. 1а (кр. 2) представлен ИК спектр исходного прекурсора, полученного анионообменным синтезом, в котором не наблюдается никаких полос. После его обжига при 700°C появляются полосы поглощения (п.п.), характерные для структуры граната (рис. 1а, кр. 1): п.п. 564 см⁻¹ соответствует колебаниям ν₃(Fe-O) тетраэдрически координированного железа; п.п. 597 см⁻¹ – колебаниям ν₂(Fe-O) октаэдрически координированного железа; п.п. 657 см⁻¹ – колебаниям ν₁(Y-O) додекаэдрически координированного иттрия [22].

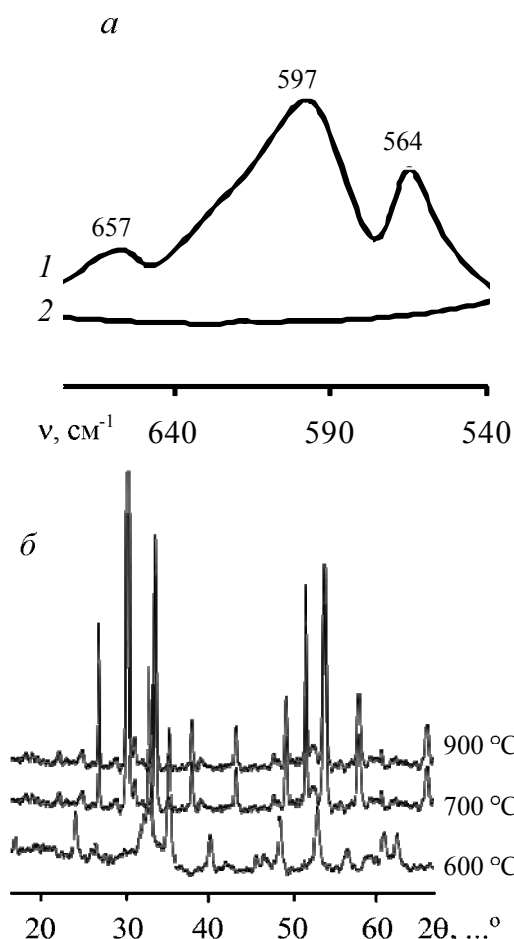


Рис. 1. а – ИК спектры прекурсора (1) и продукта его обжига при 700 °С (2); б - рентгеновские спектры материалов, полученных при различных температурах прокаливания
Fig. 1. а - IR spectra of precursor (1) and product of its calcination at 700 °С (2); б - X-ray patterns of calcined products

По данным РФА продуктов обжига прекурсора, полученного анионообменным синтезом (рис. 1б), образование фазы ЖИГ начинается уже при 600°C, однако при этой температуре в продукте еще присутствуют Fe₂O₃, FeYO₃ и Y₂O₃. После прокаливания при 700°C на рентгенограммах остаются только дифракционные максимумы кубической фазы граната [23], причем дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменениям в рентгенограммах образцов. Этот результат согласуется с появлением в ИК спектре пиков, соответствующих структуре граната, и подтверждает, что температура 700°C является оптимальной для синтеза чистого ЖИГ в данной работе.

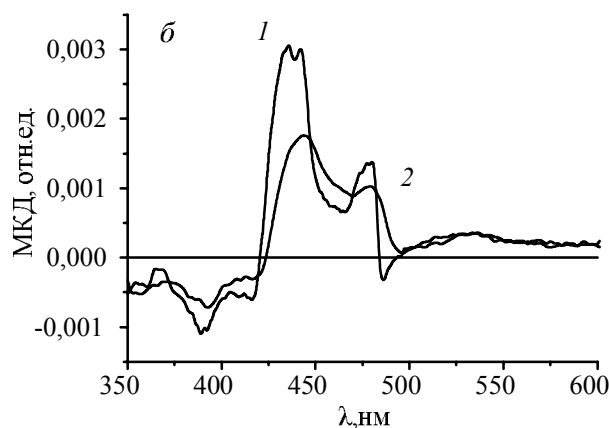
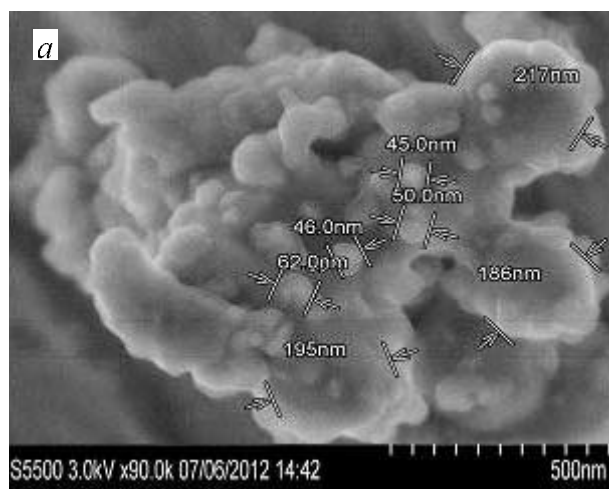


Рис. 2. а - Микрофотография частиц полученного граната; б - спектральные зависимости МКД при температурах 93 К (1) и 295 К (2) для композитного образца, содержащего порошок Y₃Fe₅O₁₂, прокаленный при 700 °С
Fig. 2. а - Electron micrograph of obtained gamet ; б - magnetic circular dichroism spectra at temperatures of 93 K (1) and 295 K (2) for composite sample containing Y₃Fe₅O₁₂ powder annealed under 700 °С

Известно, что температура прокаливания является одним из основных факторов, влияющих на образование фазы граната, и стоит отметить, что в нашем случае она ниже, чем в схожих рабо-

тах по синтезу ЖИГ химическим осаждением [2, 12]. Это должно быть связано с тем, что формирование ЖИГ из гидроксидов протекает гораздо легче и при более низкой температуре вследствие их большей химической активности, чем при использовании в качестве прекурсоров оксидных систем. Кроме того, полнота взаимодействия сильно зависит от степени смешения исходных фаз, поэтому химическое осаждение катионов намного предпочтительнее механического перемешивания гидроксидов.

Результаты растровой электронной микроскопии образца граната, полученного при 700°C (рис. 2а), свидетельствуют об агломерации его частиц. Видны крупные, порядка 200 нм, глобулы, состоящие из более мелких (около 50 нм) частиц сферической формы.

Спектральные зависимости МКД. На рис. 2б приведены спектры МКД образца, содержащего нанопорошок, полученный при 700°C. В приведенном спектральном интервале наиболее характерными особенностями спектров являются два положительных максимума в области 440 нм и 480 нм и отрицательный в области 430 нм. Указанные положения и знаки максимумов в целом хорошо согласуются с особенностями МКД для $Y_3Fe_5O_{12}$, представленными в классической работе [24]. При понижении температуры МКД возрастает по абсолютной величине, максимумы смещаются в коротковолновую область спектра, более детально проявляется их структура, в частности, наблюдается расщепление максимума в области 440 нм (рис. 2б, кр. 1). Природа магнитооптических эффектов в ферритах-гранатах до сих пор остается предметом дискуссий. Большинство авторов придерживаются подхода, предложенного в [24]. Авторы этой работы наблюдали несимметричный максимум МКД при 440 нм, который они связали с двумя близко лежащими d-d переходами в ионе Fe (III) (электронная конфигурация $3d^5$), занимающих октаэдрические позиции: ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g$, ${}^4A_{1g}({}^4G)$ и ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4D)$. Более слабый максимум МКД при 480 нм они связали с переходом ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$ в ионе Fe (III) в тетраэдрических позициях. Интенсивность и поляризационные свойства таких переходов чрезвычайно чувствительны даже к небольшим искажениям кристаллической структуры и отклонению состава от стехиометрии, так как d-d переходы в $3d^5$ ионах запрещены и по четности и по спину, и любые искажения могут частично снимать эти запреты и приводить к возрастанию интенсивности отдельных полос. Кроме того, нарушение симметрии кристаллического поля может приводить к сдвигу длины волны электронного перехо-

да в части ионов, что проявится, в частности, в расщеплении соответствующих полос МКД и изменении соотношения амплитуд максимумов. Учитывая вышеизложенные обстоятельства, можно предположить, что расщепление полосы МКД в области 440 нм, наблюдаемое при понижении температуры, связано с увеличением расщепления полос ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g$, ${}^4A_{1g}({}^4G)$ и ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4D)$ вследствие искажения локальной симметрии позиций Fe (III).

Таким образом, магнитооптические характеристики синтезированных нанопорошков соответствуют характеристикам массивного феррита-граната. Возможные искажения локальной симметрии в наночастицах не влияют существенно на величину и спектральное распределение эффекта МКД. Оценка величины МКД в максимумах с учетом концентрации наночастиц в образце дает порядок величины, совпадающий с данными для массивного монокристалла $Y_3Fe_5O_{12}$ [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе получили $Y_3Fe_5O_{12}$ методом поэтапного осаждения гидроксидов иттрия и железа (III) из хлоридных растворов сильноосновным анионитом АВ-17-8 в ОН- форме с последующим прокаливанием прекурсора при 700°C. По данным РЭМ, субмикронные (порядка 200 нм) глобулы продукта состоят из более мелких (около 50 нм) частиц сферической формы. Анализ результатов измерений МКД демонстрирует их соответствие литературным данным для массивных монокристаллов этого феррита.

Простота, быстрота и отсутствие затрат на сложное реакционное оборудование делают предложенный метод синтеза нанопорошка $Y_3Fe_5O_{12}$ удобным и легко воспроизводимым в обычных лабораторных условиях. Кроме того, использование анионообменного способа позволяет получить чистый продукт с воспроизводимыми физико-химическими свойствами. Синтезированные порошки могут рассматриваться как технологически удобные и недорогие исходные компоненты для разработки миниатюрных магнитооптических устройств.

Работа поддержана РФФИ, грант 11-02-00972, авторы благодарны И.С. Эдельман за полезные дискуссии. В работе использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ганьшина Е.А., Лошкарева Н.Н., Телегин А.В., Лобачевская Н.И., Гавико В.С., Пиллогин В.П // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. N 9. С. 1729-1734;

- Gizhevskiy B.A., Sukhorukov Yu.P., Ganshina E.A., Loshkareva N.N., Telegin A.V., Lobachevskaya N.I., Gaviko V.S., Pilyugin V.P. // *Physics of the Solid State*. 2009. V. 51. N 9. P. 1729-1734. (in Russian).
2. Ristic M., Nowik I., Popovic S., Felner I., Music S. // *Materials letters*. 2003. N 57. P. 2584-2590.
 3. Ortega D., Garcia R., Marin R., Barrera-Solano C., Blanco E., Dominguez M., Ramirez-Del-Solar M. // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. N 47. P. 475706.
 4. Lee J.W., Oha J.H., Lee J.C., Choi S.C. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. V. 272-276. P. 2230-2232.
 5. Yu H., Zeng L., Lu C., Zhang W., Xu G. // *Materials Characterization*. 2011. N 62. P. 378-381.
 6. Guo X.Z., Ravi B.G. // *Ceramics International*. 2006. N 32. P. 61-66.
 7. Смоленский Г.А., Леманов В.В. Ферриты и их техническое применение. Л.: Наука. 1975. 219 с.; Smolenskiy G.A., Lemanov V.V. Ferrites and its technical application. L.: Nauka. 1975. 219 p. (in Russian).
 8. Hirano T., Yoshida K., Yamazaki Y., Namikawa T., Kishi M. // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1997. V. 33. N 5. P. 3277-3279.
 9. Kim T.Y., Hirano T., Kitamoto Y., Hasegawa T., Koinuma H., Yamazaki Y. // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2002. V. 38. N 5. P. 3240-3242.
 10. Lee J.W., Oh J.H., Lee J.C., Choi S.C. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. V. 272-276. P. 2230-2232.
 11. Jeon Y.H., Oh J.H., Ko T.G. // *Solid State Phenomena*. 2007. V. 124 - 126. P. 883-886.
 12. Булатова А.Н., Смирнов В.В. // *Физика и химия обработки материалов*. 2008. № 5. С. 61-64; Bulatova A.N., Smirnov V.V. // *Physika i khimiya obrabotki materialov*. 2008. N 5. P. 61-64. (in Russian).
 13. Yahya N., Masound R., Koziol K., Dunin Borkowski R. // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2011. V. 11. N 3. P. 2652-2656.
 14. Vaqueiro P., Crosnier-Lopez M.P., Lopez-Quintela M.A. // *Journal of Solid State Chemistry*. 1996. V. 126. N 2. P. 161-168.
 15. Wei Z., Cuijing C., Rongjin J. // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. N 125. P. 646-651.
 16. Пашков Г.Л., Николаева Р.Б., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9. N 1. С. 57-60; Pashkov G.L., Nikolaeva R.B., Saiykova S.V., Panteleeva M.V. // *Khimiya v interesakh ustoyichivogo razvitiya*. 2001. V. 9. N 1. P. 57-60. (in Russian).
 17. Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пашков Г.Л., Николаева Р.Б. // *ЖПХ*. 2002. Т. 75. N 11. С. 1823-1826; Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Pashkov G.L., Nikolaeva R.B. // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2002. V. 75. N 11. P. 1823-1826 (in Russian).
 18. Фабинский П.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., Пашков Г.Л. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 73-77; Fabinskiy P.V., Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Nikolaeva R.B., Pashkov G.L. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2005. V. 48. N 8. P. 73-77 (in Russian).
 19. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. // *Журнал СФУ. Серия: Химия*. 2009. Т. 2. № 2. С. 150-155; Saiykova S.V., Pashkov G.L., Panteleyeva M.V. // *Zhurnal SFU. Ser. Khimiya*. 2009. V. 2. N 2. P. 150-155 (in Russian).
 20. Эдельман И.С., Петров Д.А., Иванцов Р.Д., Жарков С.М., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Степанов А.Л. // *ЖЭТФ*. 2011. Т. 140. Вып. 6 (12). С. 1191-1202; Edelman I.S., Petrov D.A., Ivantsov P.D., Zharkov S.M., Khaybullin R.I., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Stepanov A.L. // *ZhETF* 2011. V. 140. N 6 (12). С. 1191-1202 (in Russian).
 21. Линок Е.В., Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Бондаренко Г.Н., Евсевская Н.П. // *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. VI Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием. / Под ред. А.И. Лямкина, В.Е. Редькина Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2012. С. 78-79; Linok E.V., Pashkov G.L., Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Bondarenko G.N., Evseevskaya N.P. // *Proceedings of Conference Ultra dispersive powders, nano strutures, materials: synthesis, properties, application. Krasnoyarsk: SFU*. 2012. P. 78-79. (in Russian).*
 22. Modi K.B., Vora R.P., Chhantbar M.C., Joshi H.H. // *Journal of materials science*. 2004. N 39. P. 2187-2189.
 23. Powder Diffraction File. JCPDS 71 - 2150.
 24. Scott G.B., Lacklison D.E., Ralph H.I., Page J.L. // *Phys. Rev. B (Solid State)*. 1975. V. 12. N 7. P. 2562-2571.

Кафедра физической и неорганической химии