

Б.К. ОСТАФІЙЧУК,<sup>1</sup> В.С. БУШКОВА,<sup>1</sup> В.В. МОКЛЯК,<sup>2</sup> Р.В. ІЛЬНИЦЬКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”  
(Вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76025; e-mail: bushkovavira@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України  
(Бул'єв. Академіка Вернадського, 36, Київ 03680)

## СИНТЕЗ ТА МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА НАНОЧАСТИНОК МАГНІЄВИХ ФЕРИТІВ, ЗАМІЩЕНИХ ЦИНКОМ

УДК 537

Методом золь-гель за участі автогоріння синтезовано нанорозмірні магній-цинкові порошки. На основі рентгенівських досліджень встановлено фазовий склад немагнітно заміщених феритових систем. Виявлено, що отримані складні оксидні порошки агломеровані. Агломерати складаються з декількох наночастинок з середнім розміром 18–32 нм. За даними катіонного розподілу магній-цинкових феритів встановлено, що катіони  $Zn^{2+}$  займають позиції в тетрапід'їратці, витісняючи при цьому катіони  $Fe^{3+}$  в октапід'їратку. Мессбауерівський спектр для порошку магнієвого фериту, знятий за кімнатної температури, показав присутність двох характерних зееманівських секстетів. Для заміщених немагнітними катіонами феритів спектри Мессбауера є суперпозицією декількох секстетів, на які накладаються дублети. Дослідження також показали, що вигляд зееманівських спектральних ліній залежить від розміру частинок, що свідчить про їх суперпарамагнітні властивості. Обговорено залежність мессбауерівських параметрів таких, як ізомерний зсув, квадрупольне розщеплення, ефективне магнітне поле від концентрації катіонів  $Zn^{2+}$ . Висловлено припущення, що зміна ефективного магнітного поля зі збільшенням вмісту цинку в магній-цинкових феритах пов'язана з тим, що заміщення катіонів  $Fe^{3+}$  катіонами  $Zn^{2+}$  послаблює непряму обмінну взаємодію між А та В під'їратками феритів зі структурою шпінелі, яка, власне, призводить до їх магнітного впорядкування.

*Ключові слова:* ферит, наночастинки, катіонний розподіл, мессбауерівська спектроскопія, явище суперпарамагнетизму.

### 1. Вступ

Завдяки структурним, фізичним, хімічним, електричним та магнітним властивостям ферити зі структурою шпінелі є дуже важливими об'єктами, оскільки їх широко застосовують в різних областях техніки [1]. Останніми роками одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез різних речовин з частинками нанометрового розміру із заданими властивостями та створення функціональних матеріалів на їх основі. Для синтезу наноструктурованих систем розроблено достатню кількість методів, які дають змогу контролювати розміри та форму наночастинок, а отже, і їх фізико-хімічні властивості. Відомо, що структура та, відповідно, властивості матеріалів формую-

ться на стадії їх виготовлення. Очевидно, що вибір технології отримання наноматеріалів має важливе значення для забезпечення їх стабільних і оптимальних експлуатаційних характеристик. Застосування наноферитів в області зберігання інформації, в НВЧ-приладах та в комунікаційній технології поступово збільшується [2] у зв'язку з унікальними магнітними властивостями наночастинок у порівнянні з крупнокристалічними матеріалами того самого хімічного складу.

Магнітні властивості феритових матеріалів зі структурою шпінелі залежать від взаємодій між магнітними моментами катіонів, які розташовані в тетраедричних (А) та октаедричних (В) під'їратках [3]. Тому вивчення магнітних властивостей складних оксидних систем, що мають структуру шпінелі, є неможливим без вивчення їх магнітної мікроструктури [4]. Не піддається сумніву той факт, що заміщення немагнітними катіона-

© Б.К. ОСТАФІЙЧУК, В.С. БУШКОВА,  
В.В. МОКЛЯК, Р.В. ІЛЬНИЦЬКИЙ, 2015

ми в значній мірі впливає на властивості феритів. Більше того, завдяки їх здатності розподілятися за різними підґратками шпінелі, можливі широкі варіації цих властивостей. Крім цього, розподіл катіонів у феритах залежить від методу синтезу, температури й атмосфери спікання, стехіометрії, пористості і розміру заміщених катіонів.

Магній-цинкові ферити – це стабільні та недорогі магнітні напівпровідники, які широко поширені в електроніці та телекомунікаційній галузі [5]. На сьогодні вже досліджено крупнокристалічні частинки вказаних феритів та вивчено їх властивості. Наприклад, в роботі [6] автори дослідили еволюцію мікроструктури Mg–Zn феритів, отриманих за допомогою керамічної технології за температур від 900 °С до 1400 °С. В даній праці також досліджено вплив температури спікання на магнітні, електричні та механічні властивості феритів. Зміни намагніченості насичення залежно від ступеня заміщення  $Zn^{2+}$  описано в публікаціях [7, 8], де магній-цинкові ферити отримано керамічним та гідротермальним методами, відповідно. Автори роботи [9] вивчили структуру та магнітні властивості порошків Mg–Zn феритів, синтезованих методом співосадження.

Однак, на даний час, в літературних джерелах не повідомляється про вплив заміщення катіонами  $Zn^{2+}$  магнієвих феритів, синтезованих з використанням золь-гель технології за участі автогоріння (ЗГА), на їх магнітні властивості, які було б вивчено, зокрема, на основі експериментальних даних, отриманих за допомогою мессбауерівської спектроскопії. Тому метою даної роботи є золь-гель синтез та дослідження магнітної мікроструктури порошків магнієвих феритів з частковим заміщенням немагнітними катіонами цинку.

## 2. Методика експерименту

Ферити системи  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , де  $x = 0,0, 0,2, 0,44$  і  $0,5$  були синтезовані за допомогою ЗГА методу [10]. В процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: оксид магнію (MgO), оксид цинку (ZnO), нонагідрат нітрату заліза ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), лимонна кислота ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), азотна кислота ( $HNO_3$ ) і дистильована вода. Для забезпечення високої швидкості горіння було використано молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою 1:1. Відповідну кількість кожного з реагентів було розчи-

нено в 50 мл води. При постійному перемішуванні за допомогою 25%-ного розчину аміаку рівень pH розчину було доведено до 7. Тоді за температури 130 °С розчин висушували до його перетворення на ксерогель. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки феритів.

Ідентифікацію фазового складу порошків проведено з використанням дифракції рентгенівських променів. Рентгенограми були зняті за кімнатної температури за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням  $CuK_\alpha$  випромінювання ( $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$ ). Дифрактограми були зафіксовані в діапазоні сканування  $15^\circ\text{--}65^\circ$  з кроком  $0,02^\circ$ . Морфологію порошків, отриманих після автогоріння, досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL NeoScore JSM-5000. Для визначення площі питомої поверхні і вивчення пористої структури порошків феритів, отриманих золь-гель методом, найчастіше використовують [11] методи фізичної адсорбції, за допомогою яких можна в межах похибки дослідити такі параметри як питома площа поверхні, обсяг мезопор та розподіл пор за розмірами. Визначення питомої площі поверхні магній-цинкових порошків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Слід зазначити, що точність даного методу становить  $\pm 10\%$ .

Мессбауерівські спектри поглинання магній-цинкових зразків отримано за кімнатної температури за допомогою спектрометра MS-1104Em. В ролі джерела  $\gamma$ -квантів використано  $^{57}Co$  активністю 100 мКі у хромовій матриці. Для реєстрації  $\gamma$ -квантів було використано сцинтиляційний лічильник, в якому кристал NaI служив чутливим елементом. Розкладання експериментальних мессбауерівських спектрів на компоненти проведено за допомогою універсальної програми "UnivemMS"-7 шляхом апроксимації сумою аналітичних функцій, що описують окремі компоненти експериментального спектра. Калібрування ізомерних зсувів здійснювали відносно металічного  $\alpha$ -Fe.

## 3. Отримані результати та їх аналіз

### 3.1. Структурні дослідження

Експериментальні рентгенівські дифрактограми порошків, отриманих після автогоріння, системи

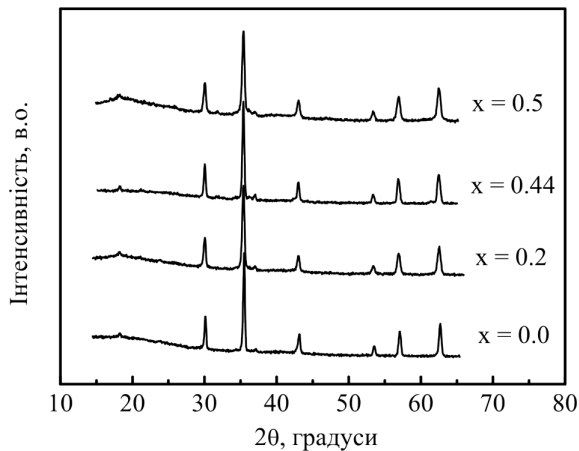


Рис. 1. Дифрактограми магній-цинкових феритів

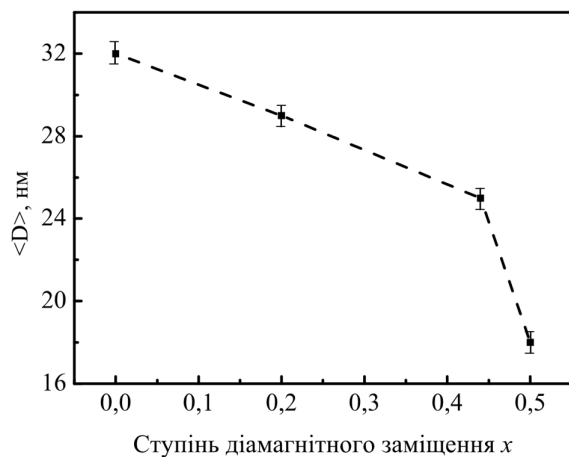


Рис. 2. Залежність середніх розмірів ОКР в магній-цинкових феритах від вмісту  $Zn^{2+}$

$Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  зображено на рис. 1. Згідно з проведеним аналізом рентгенівські дифрактограми порошоків, отриманих ЗГА методом, вказують на кубічну структуру шпінелі просторової групи  $F3dm$ .

Середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) порошоків магній-цинкових феритів встановлено за піком (311) з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

де  $\beta$  – ефективна півширина піка дифракції рентгенівських променів з довжиною хвилі  $\lambda$  на кути  $\theta$ . В роботі [12] при дослідженні нікель-цинкових

феритів було встановлено, що присутність цинку в складі зразків ускладнює процес росту кристалів. Залежність розміру ОКР отриманих порошоків від ступеня заміщення катіонами  $Zn^{2+}$  магнієвого фериту показано на рис. 2.

Однак, при дослідженні порошоків магній-цинкових феритів за допомогою скануючої електронної мікроскопії виявлено грудочки, які суттєво більші за розміри ОКР, визначені з рентгенаналізу. Отриманий результат свідчить про те, що частина синтезованих за допомогою ЗГА-методу феритових частинок утворює агломерати, середній розмір яких не перевищує 100 нм. Таким чином, обчислений розмір ОКР можна ототожнювати з розмірами наночастинок, що входять в агломерат. Агломерація частинок, швидше за все, пов'язана з наявністю магнітної взаємодії між ними [9].

Аналіз кривої залежності розмірів ОКР системи  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  від ступеня  $x$  показав, що зі збільшенням вмісту катіонів  $Zn^{2+}$  середній діаметр наночастинок зменшується. Варто зазначити, що, при цьому, також зменшуються середні розміри самих агломератів. Відомо, що ріст кристалів в процесі синтезу порошоків залежить від різних параметрів, найбільш важливим з яких є катіонний розподіл за підґратками шпінелі.

Магній-цинкові ферити належать до типу змішаних феритів. Така структура виражається формулою  $(Fe^{3+}_xMe^{2+}_{1-x})[Me^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{1+x}]$ . У змішаних феритах, крім катіонів  $Fe^{3+}$ , містяться ще два види катіонів, які мають тенденцію займати ті самі позиції кристалічної ґратки, які вони займають у відповідних моноферитах. Наприклад, в магній-цинкових феритах катіони  $Zn^{2+}$  мають тенденцію зайняти тетраедричні вузли, а катіони  $Mg^{2+}$  – октаедричні [13]. По мірі збільшення вмісту шпінелі з нормальною структурою, відповідно, зменшується кількість катіонів  $Fe^{3+}$  в тетрапозиціях. Останні витісняються катіонами  $Zn^{2+}$  в октаедричні вузли. Однак, залежно від способу та умов отримання, можливі певні відхилення від вказаних вище правил.

Розподіл катіонів за тетра- та октапідґратками структури магній-цинкових порошоків визначено за допомогою повнопрофільного методу Рітвельда. На інтенсивність рентгенівських променів впливає зміна концентрації катіонів  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  в тетра- і октапозиціях. У 3d-катіонів  $Zn^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  фактор розсіяння рентгенівських проме-

нів значно вищий, ніж у  $2p$ -катионів  $Mg^{2+}$ , тому величина структурного множника та інтенсивність лінії суттєво залежать від зміни концентрації катионів  $Mg^{2+}$  у відповідних кристалографічних позиціях. Похибка визначення розподілу катионів в структурі шпінелі становить  $\pm 0,01$ .

Отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошоків наведено в табл. 1. Потрібно зазначити, що катиони  $Zn^{2+}$ , як і очікувалось, займають виключно А позиції, витісняючи  $Fe^{3+}$  в В позиції, при цьому незначна частина катионів  $Mg^{2+}$  знаходиться в тетрапідгратці. Оскільки катиони  $Mg^{2+}$  мають таку електронну оболонку, як атоми інертних газів, то їхня поява в А підгратці очікувалася. З іншого боку, катіонний розподіл магнієвих феритів чутливий до температурно-часового режиму. В роботі [14], з точки зору розуміння кінетики процесів, що протікають при синтезі матеріалів ЗГА-методом, було виявлено, що після проходження процесу автогоріння швидкість охолодження частинок відповідає режиму гартування. Тому, ймовірно, частина катионів  $Mg^{2+}$  не встигає зайняти В позиції.

Мессбауерівські спектри  $Mg-Zn$  феритів, зняті за кімнатної температури, показано на рис. 3. Мессбауерівський спектр незаміщеного магнієвого фериту демонструє суперпозицію двох зееманівських секстетів, пов'язаних з наявністю катионів заліза як в тетраедричних, так і в октаедричних позиціях, що вказує на феримагнітний характер синтезованого порошку зі структурою шпінелі. Такий спектр є типовим для матеріалів, отриманих за допомогою керамічної технології, або за умови застосування відпалу при температурах, вищих за  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [15].

Мессбауерівські спектри всіх інших порошоків феритів є суперпозицією декількох зееманівських секстетів. При цьому мессбауерівські спектри заміщених катионами  $Zn^{2+}$  порошоків вже не володіють таким чітким розділенням за катіонним розподілом, що, ймовірно, пов'язано з виникненням у В підгратці додаткових магнітнорозділених положень катионів  $Fe^{3+}$  внаслідок різного оточення магнітними і немагнітними катионами А підгратки. Завдяки таким змінам у навколишньому оточенні магнітних катионів заліза зі збільшенням  $Zn^{2+}$  в складі магнієвих феритів можливе асиметричне розширення зееманівських ліній. Слід відзначити, що асиметричне розширення ліній в месс-

бауерівських спектрах наночастинок є характерним для змішаних шпінелей, які містять катиони цинку [16].

Ймовірність утворення магнітнорозділених положень  $Fe_A^{3+}$  визначається за допомогою біноміального розподілу [17]:

$$P(n) = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{z-n} (1-k)^n, \quad (2)$$

де  $z$  – координаційне число.

Даний вираз дозволяє розрахувати відносну кількість тетракоординованих катионів  $Fe^{3+}$ , які при відносному вмісті  $k$  немагнітних катионів у октапідгратці матимуть у четвірці своїх сусідів  $n$  магнітних катионів при  $0 \leq n \leq 4$ .

### 3.2. Мессбауерівські дослідження

Крім розширеної релаксаційної секстетної структури, експериментальні мессбауерівські спектри порошоків магній-цинкових феритів характеризуються наявністю дублету. Відповідно до моделі Джиллео [18], магнітний катіон, який має два чи менше магнітні обмінні зв'язки з катионами іншої підгратки, веде себе як парамагнітний і не вносить внеску у сумарну намагніченість. Таким чином, існує набір дискретних значень локальних полів на ядрах заліза, що займають кілька магнітнорозділених положень в октапозиціях, що впливає на розширення ліній мессбауерівського спектра. Розраховані значення ймовірностей  $P(n)$  дали можливість передбачити розподіл відносних інтенсивностей парціальних зееманівських секстетів мессбауерівських спектрів для всіх порошоків. Разом з цим знайдено ймовірності реалізації оточень з числом ближніх сусідів  $\leq 2$ . Якщо вважати, що отримані ймовірності відповідають відносному вмісту парамагнітної складової спектра, то, наприклад, для зразка при  $x = 0,5$  інтегральна інтенсивність дублетної компоненти для  $n = 1$  та  $n = 2$

Таблиця 1. Розподіл катионів в  $Mg-Zn$  феритах

Вміст цинку, $x$	Катіонний розподіл за підгратками
0,0	$(Mg_{0,22}Fe_{0,78})[Mg_{0,78}Fe_{1,22}]O_4$
0,2	$(Mg_{0,21}Zn_{0,20}Fe_{0,59})[Mg_{0,59}Fe_{1,41}]O_4$
0,44	$(Mg_{0,11}Zn_{0,44}Fe_{0,45})[Mg_{0,45}Fe_{1,55}]O_4$
0,5	$(Mg_{0,11}Zn_{0,50}Fe_{0,39})[Mg_{0,39}Fe_{1,61}]O_4$

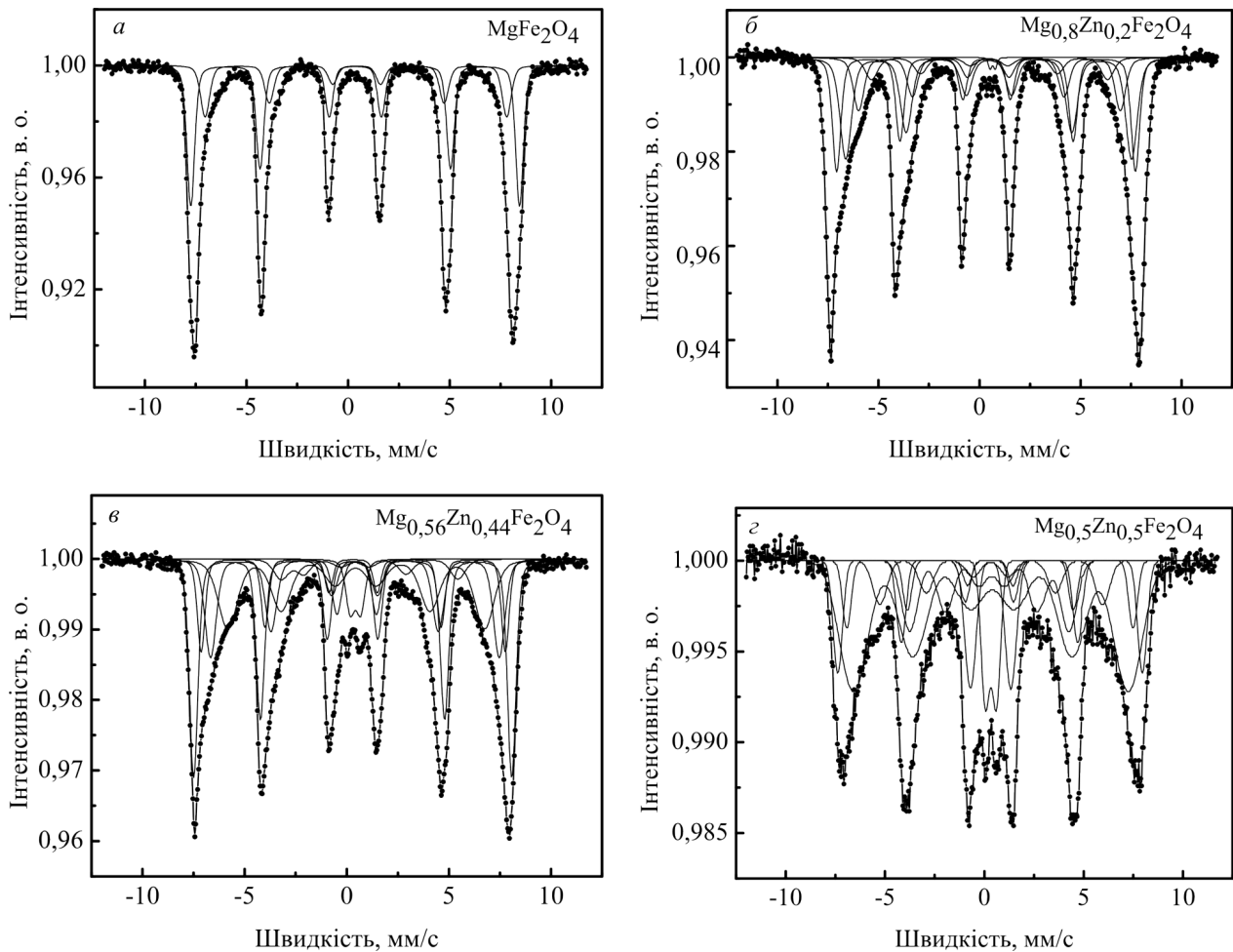


Рис. 3. Мессбауерівські спектри порошоків системи  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

повинна дорівнювати близько 0,4 та 2,9%, відповідно. Однак, порівнявши розрахункові значення інтегральної інтенсивності з експериментальними, які дорівнюють 7,0 та 8,3% (табл. 2), можна при-

Таблиця 2. Результати мессбауерівських досліджень парамагнітних компонент Mg-Zn феритів

Вміст цинку, $x$	Компонента	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$I$ , %
0,2	Дублет	0,47	0,85	2,3
0,44	Дублет 1	0,35	0,51	3,4
	Дублет 2	0,41	1,07	4,4
0,5	Дублет 1	0,28	0,56	7,0
	Дублет 2	0,32	1,24	8,3

пустити, що частина матеріалу знаходиться в суперпарамагнітному стані. При цьому зазначимо, що відносні інтегральні інтенсивності  $I$  визначено без врахування різних значень фракцій ' $f$ ' (втрат енергії на віддачу ядра), однак, це принципово не впливає на висновок. Альтернативною причиною появи дублетів – ознак парамагнітної фази – може бути перебування частини катіонів заліза у поверхневих шарах частинок, що досліджуються, адже структурний склад цих шарів може суттєво відрізнятися від середини частинок.

З іншого боку, для мессбауерівських спектрів порошоків магній-цинкових феритів з ростом ступеня заміщення катіонами  $Zn^{2+}$  спостерігається збільшення інтегральної інтенсивності складової спектра, що відповідає катіонам  $Fe^{3+}$  в парама-

гнітному стані. Отримані експериментальні дані узгоджуються з результатами роботи [19], автори якої досліджували магнітні властивості порошків магній-цинкових феритів з частинками різної величини, які отримувалися за допомогою методу сумісного осадження. Було встановлено, що для зразка  $\text{Mg}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$  з середнім розміром частинок 6 нм в спектрі присутній дублет, відносний вміст якого зменшується з ростом розмірів частинок до 22 нм. Зіставляючи цю інформацію з отриманими в нашій роботі експериментальними даними, можна зробити висновок, що ймовірною причиною присутності парамагнітної складової в спектрах синтезованих порошків є прояви явища суперпарамагнетизму.

Суперпарамагнітна релаксація є найважливішою особливістю мессбауерівських спектрів нанорозмірних порошків. Явище суперпарамагнетизму виникає в тому випадку, якщо розміри частинок настільки малі, що теплова енергія може подолати енергію анізотропії і змінити орієнтацію намагніченості частинки з однієї осі легкого намагнічування до іншої [20].

Для дуже маленьких частинок з одновісною анізотропією енергетичний бар'єр, який відділяє два напрямки легкого намагнічування, може бути меншим за теплову енергію навіть уже за кімнатної температури. Це призводить до спонтанних флуктуацій напрямку намагніченості з часом релаксації [11]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (3)$$

де  $\tau_0$  – параметр, який мало залежить від температури і знаходиться в межах діапазону  $10^{-9}$ – $10^{-12}$  с,  $k_B$  – стала Больцмана,  $V$  – об'єм частинки,  $T$  – температура і  $K$  – константа магнітної анізотропії. При зменшенні об'єму феримагнітної частинки нижче деякого критичного його значення розбиття на домени стане енергетично невигідним і тоді вона перебуватиме в стані однорідної намагніченості. Внаслідок цього сформується система однодомених частинок з однофазною намагніченістю, розподіл спінів в якій відповідатиме мінімуму сумарної магнітної енергії.

Монодомenna частинка буде фіксуватися методом мессбауерівської спектроскопії як парамагнітна за умови, що час релаксації магнітного моменту  $\tau$  буде меншим за час життя  $\tau_s$  збудженого ста-

ну мессбауерівського ядра  $^{57}\text{Fe}$ , який, за даними [21], дорівнює  $1,41 \cdot 10^{-7}$  с та виконує у цих експериментах роль “часу спостереження за системою”. Отже, вигляд мессбауерівських спектрів синтезованих порошків залежить від співвідношення між характерними часами  $\tau$  і  $\tau_s$ . Суперпарамагнітна релаксація монодомених частинки може бути визначена за допомогою такого параметра, як температура блокування  $T_B$ . Це температура, при якій для частинки з певними усередненими значеннями  $K$  та  $V$  величина  $\tau$  стає рівною  $\tau_s$ .  $T_B$  розглядається як певна межа, при якій відбувається перехід з суперпарамагнітного стану в магнітнорядкований стан. Вона описується формулою:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_s}{\tau_0}\right)}. \quad (4)$$

Вище зазначеної температури виконується умова  $\tau \ll \tau_s$ , що призводить до появи квадрупольного дублету в спектрах Мессбауера. Нижче температури блокування ( $\tau \gg \tau_s$ ) спостерігається зеєманівський секстет.

Для сукупності частинок з певним розподілом за розміром експериментальні мессбауерівські спектри, як правило, мають вигляд суперпозиції складових з різним часом релаксації  $\tau$ , оскільки  $\tau$  є параметром дуже чутливим до розміру (об'єму) частинок. Флуктуації середнього значення проекції магнітного моменту частинок на певний напрямок за “час спостереження за системою” викликають розширення ліній мессбауерівського спектра.

Оскільки в мессбауерівських спектрах порошків феритів з ростом ступеня заміщення катіонами  $\text{Zn}^{2+}$  збільшується інтегральна інтенсивність дублетів, накладених на розширений магнітний секстет, це може свідчити про те, що при цьому в нанопорошках збільшується загальний об'єм монодомених частинок, для яких індивідуальна величина  $T_B$  нижча за температуру вимірювань і які, завдяки цьому, перебувають у супермагнітному стані.

З метою підтвердження вказаних вище припущень було проведено додаткові мессбауерівські дослідження синтезованого порошку за температур 150 К і 88 К. Отримані мессбауерівські спектри Mg–Zn фериту з  $x = 0,5$ , зняті за температур 300 К і 150 К, показано на рис. 4. В результаті зниження температури, при якій відбувалася фі-

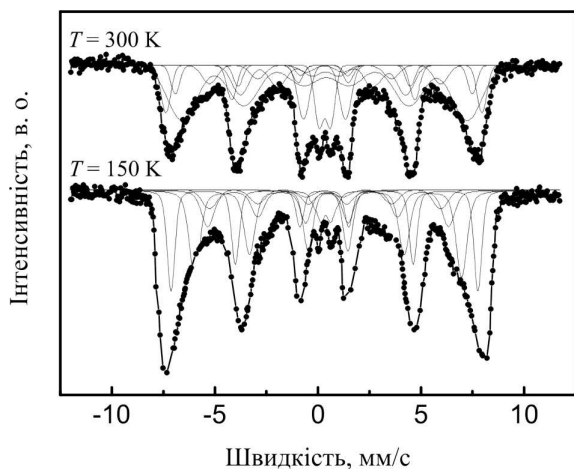


Рис. 4. Мессбауерівські спектри фериту  $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , зняті за різних температур

ксація спектрів, виявлено зменшення інтегральної інтенсивності дублетної компоненти, а саме: якщо за кімнатної температури її відносний вміст становив 15,3%, то за температури 150 К – 6,8%, а за температури 88 К інтегральна інтенсивність дублетної компоненти дорівнює 2,7%, проте, варто відзначити, що її величина знаходиться в межах похибки вимірювань.

Судячи з отриманих результатів низькотемпературного дослідження синтезованих порошків, за температури 150 К суттєво змінюється число частинок, для яких їх  $T_B$  нижча за температуру вимірювань. Таким чином, для досліджуваних порошків магній-цинкових феритів суперпарамагнетизм виникає для тієї частини наночастинок, для якої температура вимірювань вища за  $T_B$ . За деякими оцінками [21, 22] це вимагає розміру частинок близько 10 нм. При цьому, можна припустити, що відносний вміст цих частинок зменшується зі зменшенням концентрації катіонів цинку в складі порошків. Це узгоджується з результатами вимірювань питомої площі поверхні  $S$  синтезованих зразків, здійснених методом адсорбційної порометрії. Зі збільшенням катіонів цинку зафіксовано монотонне зростання величини  $S$  з 1,2 до 4,6  $m^2/g$ , що, очевидно, є наслідком зменшення лінійних розмірів частинок.

Суперпарамагнітна складова заміщених порошків методом мессбауерівської спектроскопії фіксувалася у вигляді двох дублетних компонент спектра зі значеннями ізомерного зсуву ( $\delta$ ) в ме-

жах 0,28–0,47 мм/с і квадрупольного розщеплення ( $\Delta$ ) 0,51–1,24 мм/с, яке визначається симетрією ближнього оточення ядра  $^{57}Fe$ . Параметри складових мессбауерівського спектра для суперпарамагнітної фази магній-цинкових зразків наведено в табл. 2. Відомо, що значення ізомерного зсуву зменшуються при зростанні величини  $4s$ -електронної густини на ядрах  $^{57}Fe$ . Разом з цим значення  $\delta$  свідчать про наявність в зразках тільки тривалентних катіонів заліза [23]. В свою чергу, значення квадрупольного розщеплення вказують на ступінь відхилення від кубічної симетрії структури шпінелі. Це, ймовірно, відбувається тому, що у зв'язку з малим розміром частинок кристалізація є незавершеною, а будь-яка асиметрія в найближчому оточенні катіонів  $Fe^{3+}$  веде до ненульових значень квадрупольних дублетів. Підтвердженням цього є робота [24], де значення квадрупольного розщеплення для крупнокристалічних Mg–Zn феритів, отриманих за температури 1100 °С, знаходяться в діапазоні 0,27–0,38 мм/с.

Що стосується магнітнорядкованої фази з розміром частинок  $>10$  нм, то слід відзначити, що збільшення вмісту  $Zn^{2+}$  в зразках призводить до зниження величини ефективних магнітних полів на ядрах  $^{57}Fe$  в межах значень 51–36 Тл. Очевидно, що зменшення магнітних полів викликає послаблення А–В взаємодії в структурі шпінелі.

Відповідно до теорії Нееля непряма надобмінна А–В взаємодія у феритах зі структурою шпінелі домінує над внутрішньопідґратковими А–А та В–В взаємодіями. Відомо, що непряма надобмінна взаємодія між магнітними катіонами в А та В підґратках феритів зі структурою шпінелі призводить до магнітного впорядкування. В магній-цинкових феритах катіони  $Zn^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  немагнітні, тому вони не беруть участі у взаємодії. Значить, магнітне впорядкування в магній-цинкових феритах існує завдяки надобмінній А–В взаємодії між катіонами  $Fe^{3+}$ .

Заміщення катіонів  $Fe^{3+}$  катіонами  $Zn^{2+}$  послаблює взаємодію, про що свідчить катіонний розподіл, і тому ефективне магнітне поле, як і очікувалось, зменшується зі збільшенням концентрації цинку. Підтвердженням цього є робота [25], в якій було виявлено, що ширина феромагнітної резонансної лінії зменшується зі зростанням концентрації катіонів  $Zn^{2+}$  в складі зразків внаслідок послаблення антиферомагнітної взаємодії між А

та В підґратками. Ефективне магнітне поле зменшується також зі зменшенням розміру частинок. Так, наприклад, для порошку фериту з  $x = 0,2$  ефективне магнітне поле для частинок з розміром близько 29 нм дорівнює 49 Тл, а для частинок  $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  з середнім розміром 18 нм,  $H_{ef}$  становить 36 Тл. До залежності ефективного поля від розміру частинок призводить коливання вектора намагніченості у напрямку, близькому до осі легкого намагнічування [26].

#### 4. Висновки

Отже, порошки магнієвих феритів з певним вмістом допуючого цинку, отримані з використанням ЗГА технології, мають кубічну структуру шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Середні розміри частинок вказаних феритів зменшуються з ростом концентрації катіонів  $Zn^{2+}$ . Встановлено, що частинки порошку агломеровані, при цьому розміри ОКР знаходяться в діапазоні 18–32 нм у той час, як середній розмір агломератів не перевищує 100 нм. Між розміром ОКР та питомою площею поверхні досліджуваних порошків існує чітка кореляція. Катіони  $Zn^{2+}$  займають виключно А підґратку, витісняючи катіони  $Fe^{3+}$  в В підґратку, що послаблює надобмінну А–В взаємодію. Зі збільшенням вмісту цинку в складі досліджуваних порошків феритів спостерігається розширення ліній зеєманівських секстетів, яке виникає завдяки хімічному безпорядку. В мессбауєрівських спектрах зразків з немагнітним заміщенням спостерігається наявність дублетів, які присутні у спектрах завдяки суперпарамагнітній релаксації, що виникає через наявність однодоменних наночастинок з настільки малими розмірами, що температура блокування для них нижча за кімнатну, при якій проводились виміри. Інтенсивність дублетів збільшується з ростом параметра  $x$ .

Таким чином, синтезовані за допомогою ЗГА методу порошки магній-цинкових феритів містять наночастинок, котрі за температури вимірювань перебувають у супермагнітному стані. Тому присутність таких частинок зумовлює такі магнітні властивості, як суперпарамагнетизм. Разом з цим, незалежно від ступеня заміщення, чітко спостерігається наявність магнітнвпорядкованої фази у блокованому стані.

1. S.E. Shirsath, B.G. Toksha, and K.M. Jadhav, *Mater. Chem. Phys.* **117**, 163 (2009).
2. M.H. Alimuddin, S. Kumar, S.E. Shirsath *et al.*, *Ceram. Int.* **39**, 1807 (2013).
3. J. Chand, S. Verma, and M. Singh, *J. Alloys Comp.* **552**, 264 (2013).
4. H. Lee, J.G. Lee, K.S. Baek *et al.*, *J. Magn.* **8**, 138 (2003).
5. A.V. Kopaev and V.S. Bushkova, *Acta Phys. Pol. A* **117**, 25 (2010).
6. Z. Pedzich, M.M. Bucko, M. Krolikowski *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1053 (2004).
7. M.M. Haque, M. Huq, and M.A. Hakim, *Physica B* **404**, 3915 (2009).
8. A. Xia, S. Liu, C. Jin *et al.*, *Mater. Lett.* **105**, 199 (2013).
9. S. Rahman, K. Nadeem, M. Anis-Ur-Rehman *et al.*, *Ceram. Int.* **39**, 5235 (2013).
10. A.V. Kopayev, B.K. Ostafiychuk, I.Y. Vylkaet *et al.*, *Mat.-Wiss. Werkstofftech.* **40**, 255 (2009).
11. S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* (Kluwer Academic Publishers, New York, 2004).
12. Ch. Upadhyay and H.C. Verma, *J. Appl. Phys.* **95**, 5746 (2004).
13. В.А. Боков, *Фізика магнетиків* (Невский Диалект, Санкт-Петербург, 2002).
14. Б.К. Остафійчук, В.С. Бушкова, О.В. Копаєв, І.П. Яремій, *Фізика і хімія твердого тіла* **14**, 508 (2013).
15. Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, О.В. Копаєв, *Фізика і хімія твердого тіла* **2**, 387 (2001).
16. Y. Ahn and E.J. Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **41**, 123 (2002).
17. Sh.Sh. Bashkirov, N.G. Ivojlav, E.S. Romanov *et al.*, *Fiz. Tverd. Tela* **24**, 2641 (1982).
18. M.A. Gilleo, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E.P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1980), Vol. 2, Chap. 1.
19. B.K. Nath, P.K. Chakrabarty, S. Das *et al.*, *J. Surf. Sci. Technol.* **21**, 169 (2005).
20. V. Sepelak, D. Baabe, F.J. Litterst, and K.D. Becker, *J. Appl. Phys.* **88**, 5884 (2000).
21. С.В. Вонсовский, *Магнетизм* (Наука, Москва, 1971).
22. B.K. Nath, P.K. Chakrabarty, S. Das *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **39**, 417 (2004).
23. G.M. Bancroft, *Mossbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists* (McGraw-Hill, London, 1973).
24. H.H. Joshi and R.G. Kulkarni, *J. Mater. Sci.* **21**, 2138 (1986).
25. В.С. Бушкова, *Вісник Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника. Серія Хімія* **7**, 4 (2013).
26. S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsoe, *Application of Mössbauer Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1989).

Одержано 14.05.15



Б.К. Остафійчук, В.С. Бушкова,  
В.В. Мокляк, Р.В. Ильницький

СИНТЕЗ И МАГНИТНАЯ  
МИКРОСТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ МАГНИЕВЫХ  
ФЕРРИТОВ, ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИНКОМ

Р е з ю м е

Методом золь-гель с участием автогорения синтезированы наноразмерные магний-цинковые порошки. На основе рентгеновских исследований установлен фазовый состав немагнитно замещенных ферритовых систем. Обнаружено, что полученные сложные оксидные порошки агломерированы. Агломераты состоят из нескольких наночастиц со средним размером 18–32 нм. По данным катионного распределения магний-цинковых ферритов установлено, что катионы  $Zn^{2+}$  занимают положение в тетраподрешетке, вытесняя при этом катионы  $Fe^{3+}$  в октаподрешетку. Мессбауэровские спектры для образца при  $x = 0,0$ , снятые при комнатной температуре, показали присутствие двух характерных зеемановских секстетов. Для замещенных немагнитными катионами ферритов спектры Мессбауэра являются суперпозицией нескольких секстетов, на которые накладываются дублеты. Исследования также показали, что вид зеемановских спектральных линий зависит от размера частиц, что свидетельствует об их суперпарамагнитных свойствах. Обсуждена зависимость таких мессбауэровских параметров, как изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле от концентрации катионов  $Zn^{2+}$ . Высказано предположение, что изменение эффективного магнитного поля с увеличением содержания цинка в магний-цинковых ферритах связано с тем, что замещение катионов  $Fe^{3+}$  катионами  $Zn^{2+}$  ослабляет косвенное обменное взаимодействие между А и В подрешетками

ферритов со структурой шпинели, которое, собственно, приводит к их магнитному упорядочению.

Б.К. Остафійчук, В.С. Бушкова, В.В. Мокляк, Р.В. Ильницький  
SYNTHESIS AND MAGNETIC  
MICROSTRUCTURE OF NANOPARTICLES  
OF ZINC-SUBSTITUTED MAGNESIUM FERRITES

S u m m a r y

Nano-sized magnesium-zinc powders are synthesized, by using the sol-gel autocombustion technology. On the basis of X-ray researches, the phase composition of non-magnetic substituted ferrite systems is determined. The resulting complex oxide powders are found to be agglomerated. The agglomerates consist of several nanoparticles with an average size of 18–32 nm. According to the cation distribution in magnesium-zinc ferrites,  $Zn^{2+}$  cations are found to occupy positions in the tetrahedral sublattice (A-sites) and displace  $Fe^{3+}$  cations into the octahedral sublattice (B-sites). The Mössbauer spectrum registered for the magnesium ferrite powder at room temperature shows two characteristic Zeeman sextets. For ferrites substituted with non-magnetic cations, the Mössbauer spectra are superpositions of several sextets and superposing doublets. The studies also show that the shape of Zeeman spectral lines depends on the particle size, which testifies to their superparamagnetic properties. The dependence of Mössbauer parameters such as the isomer shift, the quadrupole splitting, and the hyperfine magnetic field on the  $Zn^{2+}$  ion concentration is discussed. It is supposed that a change of the effective magnetic field with increasing the zinc content in magnesium-zinc ferrites is related to the fact that the substitution of  $Fe^{3+}$  cations by  $Zn^{2+}$  ones reduces the indirect exchange interaction between the A and B sublattices in ferrites with the spinel structure, which actually leads to their magnetic ordering.