

УДК 538.915: 544.171.6:544.178

ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

Подсухина С.С., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Сташенко В.В., Сарычев А.Д.

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,
Ростов-на-Дону, e-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com*

Настоящая статья посвящена исследованию методами рентгеновской спектроскопии поглощения, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции электронного и атомного строения композитов на основе наночастиц феррита никеля (NiFe_2O_4) с концентрациями 10, 20 и 30 мас. % в полиэтиленовой матрице. Из данных рентгеновской дифракции установлено образование фазы NiFe_2O_4 (Fd-3m, $a = 8,338 \text{ \AA}$) в этих образцах. Установлено наноразмерное состояние феррита никеля и зависимость размеров наночастиц от их концентрации в полиэтиленовой матрице. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения установлено, что наночастицы NiFe_2O_4 имеют локальное атомное строение, близкое к таковому в кристаллическом NiFe_2O_4 . Расстояния Fe...O в наночастицах в тетраэдрическом окружении $\approx 1,88 \text{ \AA}$, в октаэдрическом $\approx 2,03 \text{ \AA}$. Мессбауэровские исследования показали, что с увеличением концентрации наночастиц NiFe_2O_4 в полиэтилене происходит магнитное упорядочение ионов железа, обусловленное увеличением размеров наночастиц.

Ключевые слова: феррит никеля, наночастицы, рентгеновские спектры, электронное строение, локальное атомное строение

ELECTRONIC AND ATOMIC STRUCTURE COMPOSITES BASED NICKEL FERRITE NANOPARTICLES IN THE POLYETHYLENE MATRIX

Podsukhina S.S., Kozinkin A.V., Vlasenko V.G., Stashenko V.V., Sarychev A.D.

*Southern Federal University, Physics Research Institute,
Rostov-on-Don, e-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com*

This article is devoted to the study of local atomic and electronic structures of nanocomposites based on nickel ferrite nanoparticles (NiFe_2O_4) with concentrations of 10, 20 and 30 wt. % in a polyethylene matrix by X-ray absorption spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction methods. The formation of NiFe_2O_4 phase (Fd-3m, $a = 8,338 \text{ \AA}$) in these samples has been proved using X-ray diffraction technique. It has been established that ferrite is in nanosize state and the dependence of size of particles and their concentration in polyethylene matrix. X-ray absorption spectroscopy indicated that NiFe_2O_4 nanoparticles have local atomic structure close to that of the crystalline nickel ferrite. Distances Fe...O in the nanoparticles in a tetrahedral environment $\approx 1,88 \text{ \AA}$, in an octahedral $\approx 2,03 \text{ \AA}$. Mossbauer studies have shown that in $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{polyethylene}$ occurs magnetic ordering iron ions as a result of increasing concentrations of nanoparticles, due to an increase nanoparticle size.

Keywords: nickel ferrite, nanoparticles, X-ray spectra, electronic structure, local atomic structure

Известно, что магнитные характеристики объемного никелевого феррита NiFe_2O_4 существенно отличаются от наноразмерного [10]. Наночастицы NiFe_2O_4 дают низкие величины намагниченности и большие величины коэрцитивной силы по сравнению с объемным материалом, а в зависимости от их размеров демонстрируют различные возможности проявления ферромагнетизма, суперпарамагнетизма или парамагнетизма. [4]. Наночастицы NiFe_2O_4 могут использоваться для создания эффективных источников питания [3, 1], и результаты [13] показали, что емкостные характеристики литиевых батарей с электродами из наноструктурного NiFe_2O_4 примерно в три раза выше емкостных характеристик аналогичных батарей с углеродными электродами.

Исследование структуры и свойств композитных материалов на основе наночастиц

NiFe_2O_4 в различных матрицах проводилось различными методами, наиболее активно – методом мессбауэровской спектроскопии [12, 7, 8, 11]. Например, в [8] показано, что в мессбауэровских спектрах образцов со средним размером наночастиц около 8 нм при комнатной температуре проявлялись только дублеты, а магнитное упорядочивание проявляется в виде секстета для образцов, с наночастицами размером более 12 нм. Спектр микрокристаллов размером 120 нм NiFe_2O_4 в [11] был получен при 300 К и аппроксимирован суперпозицией двух магнитных секстетов с параметрами сверхтонкой структуры: $\delta = 0,37 \text{ мм/с}$, $H_{\text{eff}} = 523 \text{ кЭ}$ и $\delta = 0,25 \text{ мм/с}$, $H_{\text{eff}} = 489 \text{ кЭ}$ для ядер ^{57}Fe в октаэдрических и в тетраэдрических позициях соответственно.

Локальное атомное строение наночастиц NiFe_2O_4 исследовалось методом

рентгеновской спектроскопии поглощения в [5–6]. В этих работах установлены детали ближайшего атомного окружения ионов металлов в зависимости от их тетраэдрической либо октаэдрической позиций в решетке NiFe_2O_4 .

С целью определения изменений электронного, атомного строения и магнитных характеристик наночастиц NiFe_2O_4 , в зависимости от их концентрации в полиэтиленовой матрице, в настоящей работе проведены комплексные исследования методами рентгеновской дифракции порошка, рентгеновской спектроскопии поглощения и мессбауэровской спектроскопии.

Материалы и методы исследования

Исследуемые образцы были синтезированы разложением ацетата железа (III) и ацетата никеля в раствор-расплаве полиэтилена (ПЭ) в очищенном вакуумном масле в атмосфере аргона при 280–300°C. Полученные материалы представляли собой порошки темно-серого цвета с содержанием NiFe_2O_4 10, 20 и 30 массовых % ПЭ.

Рентгеновские дифрактограммы порошков образцов получены на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой Cu $\text{K}\alpha_{1,2}$ – излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале углов 2θ от 5 до 60° с шагом 0,02° и экспозицией в точке 4 с. Мессбауэровские спектры, как при комнатной температуре, так и при низкой температуре, получены на спектрометре МС1104Ем с использованием стандартного источника γ -излучения

^{57}Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги определялись относительно α -Fe. Спектры обрабатывались путем подгонки при помощи программного комплекса UNIVEM MS V9.10.

Рентгеновские Ni K- и Fe K-края поглощения образцов получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре в синхротронном центре Курчатовского института при энергиях электронного пучка 2 ГэВ и среднем токе 80 мА. После процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения μ_0 [2] проводилось Фурье-преобразование полученных EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 2,3 до 13 \AA^{-1} с весовой функцией k^3 . Значения параметров локального окружения атомов Ni и Fe определены путем аппроксимации рассчитанного EXAFS к экспериментальному при варьировании параметров соответствующих координационных сфер (КС) используя программу IFFEFIT [9]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывались с использованием программы FEFF7 [14].

Результаты исследования и их обсуждение

Дифрактограммы нанокomпозитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{ПЭ}$, приведенные на рис. 1, представляют собой набор интенсивных рефлексов, относящихся к ПЭ матрице, и малоинтенсивные широкие рефлексы, относящиеся к металлсодержащей составляющей, соответствующей кубической фазе (Fd-3m, $a = 8,338 \text{ \AA}$) со значением параметра элементарной ячейки близким для структуры шпинели NiFe_2O_4 (ICSD № 00-086-2267, $a = 8,337 \text{ \AA}$).

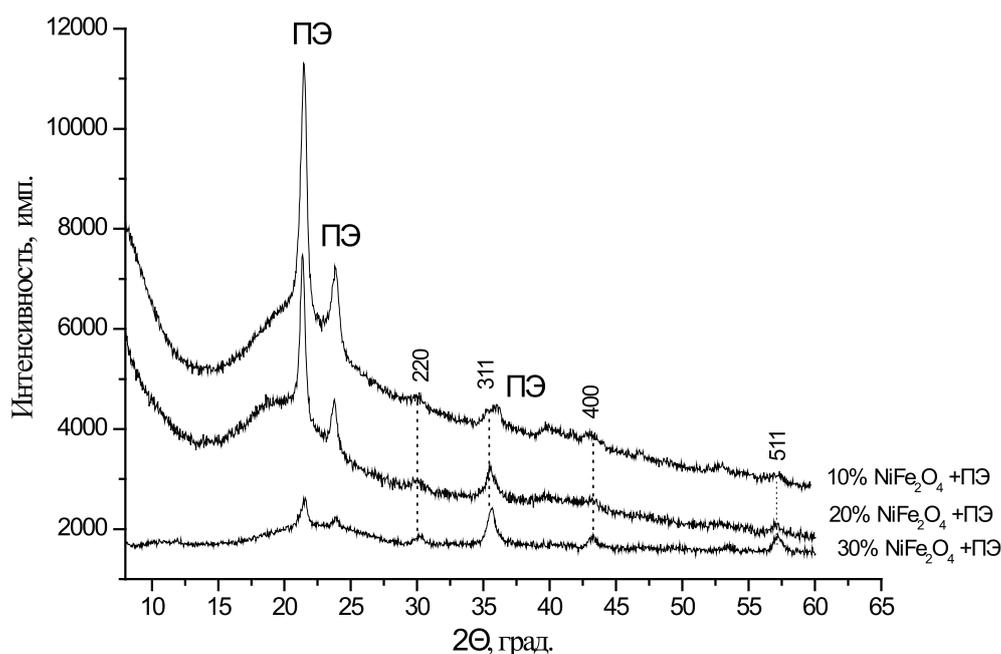


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошка нанокomпозитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10, 20, 30\% + \text{ПЭ}$

Исходя из уширения дифракционных пиков проведена оценка размеров наночастиц NiFe_2O_4 по формуле Селякова – Шеррера: $-D = n\lambda/\beta \cdot \cos\theta$, где D – размер области когерентного рассеяния в Å ; λ – длина волны излучения; θ – угол рассеяния; β – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ); n – коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1. Рассчитанные значения размеров наночастиц по параметрам рефлексов (220) и (311) прямо зависели от содержания феррита в образце и увеличивались от 7 нм до 10 и 13 нм (± 1 нм) для NiFe_2O_4 10, 20, 30% + ПЭ соответственно.

На рис. 2, а, б приведены модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS для

NiFe_2O_4 + ПЭ этих краев. Параметры локального атомного строения образцов NiFe_2O_4 + ПЭ определены из анализа EXAFS Fe K- и Ni K-краев поглощения и приведены в таблице. Нами была выбрана модель локального атомного строения ионов металлов в наночастицах исходя из кристаллической структуры феррита NiFe_2O_4 . В МФТ Fe K- и Ni K-краев первый пик при 1,54 и 1,66 Å соответственно, обусловлен проявлению первой КС. Поскольку ион Fe может находиться в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении, нами рассматривалась двухсферная модель для этого пика. В случае использования односферной модели функция невязки Q при аппроксимации EXAFS была хуже в 2,5 раза.

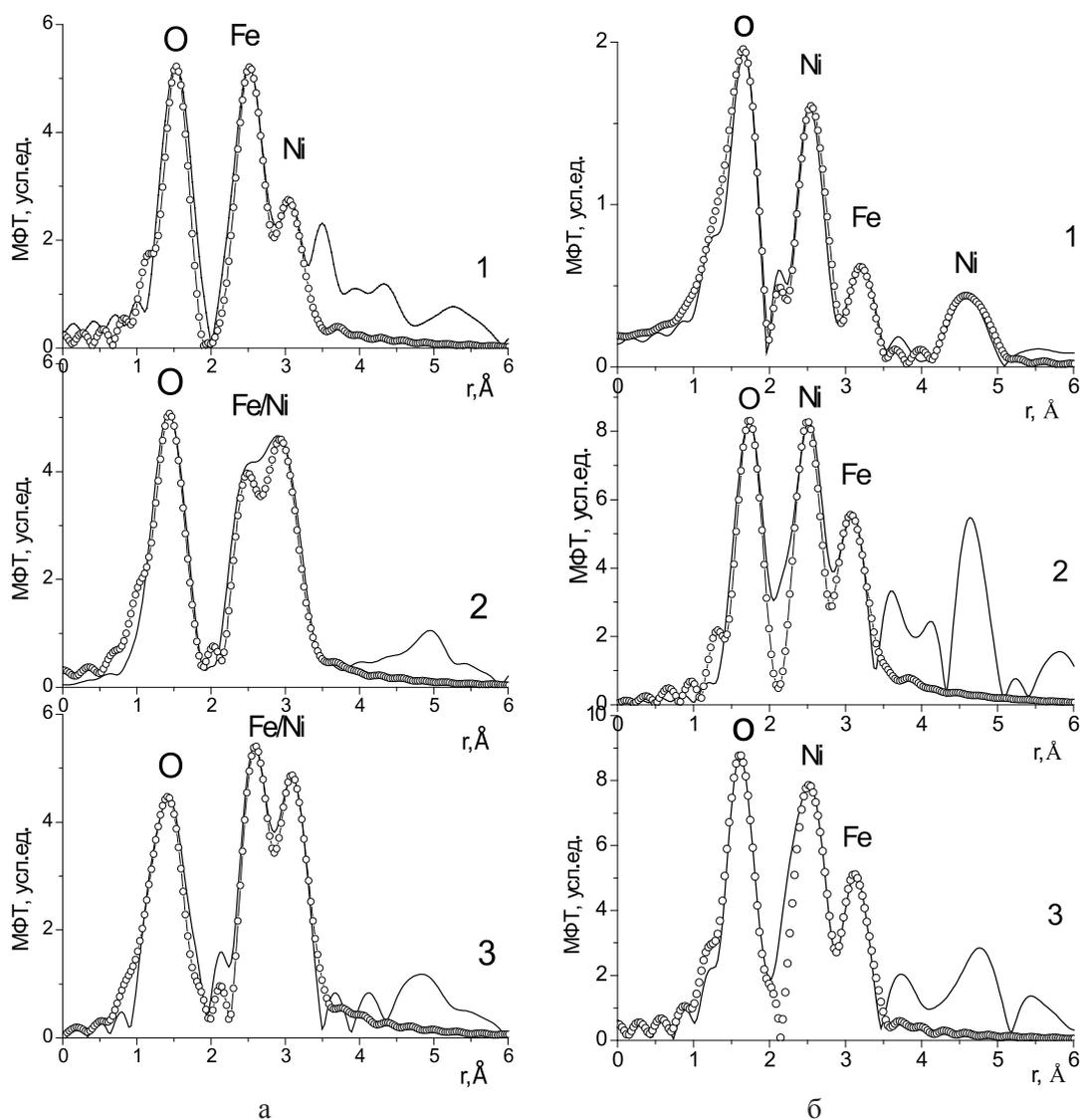


Рис. 2. а – МФТ EXAFS Fe K-краев;
б – МФТ EXAFS Ni K-краев (сплошная линия – эксперимент, пустые кружки – расчет) для NiFe_2O_4 10% + ПЭ (1), NiFe_2O_4 20% + ПЭ (2), NiFe_2O_4 30% + ПЭ (3)

Как видно из данных таблицы, имеются два расстояния Fe...O в наночастицах – короткое около 1,85–1,91 Å в тетраэдрическом и длинное около 2,00–2,05 Å в октаэдрическом окружениях. Более длинные средние расстояния Ni...O 2,04–2,13 Å хорошо соответствуют значениям для октаэдрического окружения ионов никеля. Как для ионов никеля, так и для ионов железа получены пониженные значения координационных чисел (КЧ), что обусловлено размерными эффектами наночастиц. Для более дальних КС Fe...Ni и Ni...Fe получены сопоставимые радиусы (таблица), с ошибкой, характерной для определения параметров таких КС около 0,04 Å. Значения локального атомного окружения ионов Fe и Ni в NiFe₂O₄ + ПЭ близки к ранее полученным параметрам локального строения в наночастицах NiFe₂O₄ в других матрицах [5–6]. Проявление дальних координационных сфер до 3–4 Å указывает на высокую степень атомной упорядоченности в на-

ночастицах NiFe₂O₄ и может служить подтверждением кристалличности наночастиц.

Мессбауэровские спектры нанокомпозигов NiFe₂O₄ + ПЭ при комнатной температуре приведены на рис. 3. Из рис. 3, а видно, что в спектре образца NiFe₂O₄ 10% присутствуют только дублеты, обусловленные квадрупольным взаимодействием. Это свидетельствует о том, что данный образец не обладает магнитным упорядочением, т.к. наночастицы этого образца имеют самый маленький размер ≈ 7 нм.

В спектрах образцов, NiFe₂O₄ 20% и NiFe₂O₄ 30% (размер наночастиц ≈ 10–14 нм) основными становятся два секстета (рис. 3 б, в), с параметрами сверхтонкой структуры: $\delta \approx 0,33$ мм/с, $H_{eff} \approx 484$ кЭ и $\delta \approx 0,41$ мм/с, $H_{eff} \approx 441$ кЭ для ядер ⁵⁷Fe в октаэдрических и в тетраэдрических позициях соответственно. Таким образом, с увеличением концентрации увеличивается размер наночастиц и появляется магнитное упорядочение.

Структурные данные локального атомного окружения ионов Fe и Ni в NiFe₂O₄ + ПЭ (N – координационные числа, R – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая – Вальера)

Соединение	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	КС	Q, %
NiFe ₂ O ₄ 10% + ПЭ Fe К-край	1,5	1,91	0,0035	О (тетра)	4.0*
	1,5	2,05	0,0035	О (октаэдр)	
	1,6	2,92	0,0045	Fe	
	1,3	3,39	0,0045	Ni	
NiFe ₂ O ₄ 10% + ПЭ Ni К-край	5,4	2,08	0,0040	О (октаэдр)	6.4**
	4,2	2,97	0,0050	Ni	
	3,2	3,41	0,0050	Fe	
NiFe ₂ O ₄ 20% + ПЭ Fe К-край	1,6	1,89	0,0035	О (тетра)	7.8*
	1,5	2,01	0,0035	О (октаэдр)	
	1,6	2,98	0,0045	Fe	
	3,3	3,34	0,0045	Ni	
NiFe ₂ O ₄ 20% + ПЭ Ni К-край	3,4	2,13	0,0035	О (октаэдр)	3.5**
	2,9	2,91	0,0050	Ni	
	4,1	3,42	0,0050	Fe	
NiFe ₂ O ₄ 30% + ПЭ Fe К-край	1,6	1,85	0,0035	О (тетра)	8.6*
	1,5	2,01	0,0035	О (октаэдр)	
	2,1	3,02	0,0045	Fe	
	3,3	3,43	0,0045	Ni	
NiFe ₂ O ₄ 30% + ПЭ Ni К-край	4,0	2,04	0,0035	О (октаэдр)	9.9**
	2,9	2,92	0,0050	Ni	
	3,0	3,46	0,0050	Fe	

Примечание. * $\Delta r = 1,0\text{--}3,3$ Å, ** $\Delta r = 1,0\text{--}5,0$ Å – интервал подгонки, Q – функция невязки.

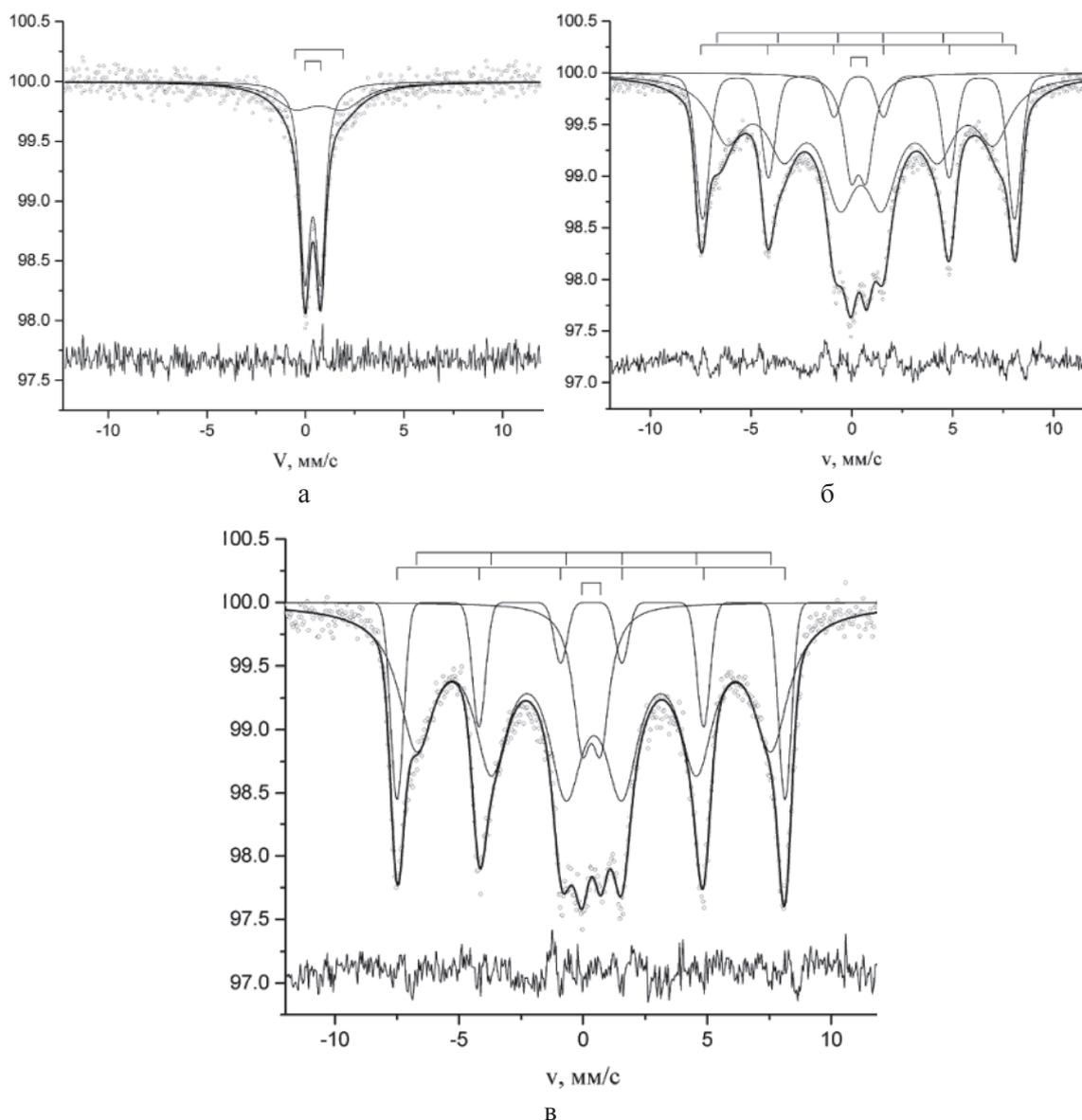


Рис. 3. Мессбауэровские спектры нанокмпозитов – NiFe_2O_4 + ПЭ:
а – 10%; б – 20%; в – 30%

Заключение

Методом рентгеновской спектроскопии проведено исследование нанокмпозитов NiFe_2O_4 с 10, 20 и 30 мас % и установлено, что наночастицы NiFe_2O_4 имеют локальное атомное строение, близкое к кристаллическим параметрам. Из данных рентгеновской дифракции порошка установлено образование фазы NiFe_2O_4 (Fd-3m, $a = 8,338 \text{ \AA}$) в этих образцах. Мессбауэровские исследования показали, что с увеличением концентрации NiFe_2O_4 в ПЭ происходит магнитное упорядочение ионов железа, обусловленное увеличением размеров наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ № 213.01.-07.2014/11ПЧВГ.

Список литературы

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539–574.
2. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд., 1988. – С. 306.
3. Boon M.S., Serena Saw W.P., Mariatti M. Magnetic, electric and thermal stability of Ni-Zn ferrite-epoxy composite thin films for electronic applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 324. – P.755–760.

4. Brook R. J., Kingery W. D., Nickel Ferrite Thin Films: Microstructures and Magnetic Properties // *J Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 38. – P. 3589.
5. Chinnasamy C. N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay K., Shinoda K., Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K., Furubayashi T., Nakatani I. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄ // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63. – P. 184–108.
6. Daniela Carta, Danilo Loche, Gavin Mountjoy, I Gabriele Navarra, and Anna Corrias. NiFe₂O₄ Nanoparticles Dispersed in an Aerogel Silica Matrix: An X-ray Absorption Study // *Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112, № 40. – P. 15623–15630.
7. Ferreira R.V., Pereira I.L.S., Cavalcante L.C.D., Camarra L.F., Carneiro S.M., Amaro Jr.E., Fabris J.D., Domingues R.Z., Andrade A.L. Synthesis and characterization of silica-coated nanoparticles of magnetite // *Hyperfine Interaction.* – 2010. – Vol. 195. – P. 265–274.
8. Maa Y.G., M.Z. Jin a, M.L. Liua, G. Chena, Y. Suib, Y. Tianc, G.J. Zhangd, Dr. Y.Q. Jia. Effect of high pressure on Mössbauer spectra of NiFe₂O₄ ultrafine particles with different grain sizes // *Materials Chemistry and Physics.* – 2000. – Vol. 65. – P. 79–84.
9. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT // *J Synchrotron Rad.* – 2001. – № 8. – P. 96–100.
10. Pettigrew K.A., Long J.W., Carpenter E.E., Baker C.C., Lytle J.C., Chervin C.N., Logan M.S., Stroud R.M., Rolison D.R. Nickel ferrite aerogels with monodisperse nanoscale building blocks--the importance of processing temperature and atmosphere // *ACS Nano.* – 2008. Vol.2. – P. 784.
11. Ramalho M.A.F., Gama L., Antonio S.G., Paiva Santos C.O., Mola E.J., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. X-Ray diffraction and Mössbauer spectra of nickel ferrite prepared by combustion reaction // *Journal of Materials Science.* – 2007. – Vol. 42. – P. 3603–3606.
12. Santos J.G., Silveira L.B., Ferreira Q.S., Garg V.K., Oliveira A.C., Parise M.S., Morais P.C. The stability of magnetic colloid based from copaiba oil // *Journal of Physics: Conference Series* – 2010. – Vol. 214. – P. 012133-1–012133-5.
13. Zhao H., Zheng Z., Wong K.W., Wang S., Huang. B., Li D. Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries // *Electrochemistry Communications.* – 2007. – Vol. 9. – P. 2606–2610.
14. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra // *Phys. Rev.* – 1995. – B52. – P. 2995–3009.
2. Kochubey D.I., Babanov Yu.A., Zamarev K.I. i dr. Rentgenospektranny metod izucheniya struktury amorfnykh tel: EXAFS-spektroskopiya // Novosibirsk: Nauka. Sib.otd. 1988. pp. 306.
3. Boon M.S., Serena Saw W.P., Mariatti M. Magnetic, electric and thermal stability of Ni-Zn ferrite-epoxy composite thin films for electronic applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2012. Vol. 324. pp.755–760.
4. Brook R.J., Kingery W.D., Nickel Ferrite Thin Films: Microstructures and Magnetic Properties // *J Appl. Phys.* 1967. Vol. 38. pp. 3589.
5. Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay K., Shinoda K., Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K., Furubayashi T., Nakatani I. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄ // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. pp. 184108.
6. Daniela Carta, Danilo Loche, Gavin Mountjoy, I Gabriele Navarra, and Anna Corrias. NiFe₂O₄ Nanoparticles Dispersed in an Aerogel Silica Matrix: An X-ray Absorption Study // *Phys. Chem.* pp. 2008. Vol. 112, no. 40. pp. 15623–15630.
7. Ferreira R.V., Pereira I.L.S., Cavalcante L.C.D., Camarra L.F., Carneiro S.M., Amaro Jr.E., Fabris J.D., Domingues R.Z., Andrade A.L. Synthesis and characterization of silica-coated nanoparticles of magnetite // *Hyperfine Interaction.* 2010. Vol. 195. pp. 265–274.
8. Maa Y.G., M.Z. Jin a, M.L. Liua, G. Chena, Y. Suib, Y. Tianc, G.J. Zhangd, Dr. Y.Q. Jia. Effect of high pressure on Mössbauer spectra of NiFe₂O₄ ultrafine particles with different grain sizes // *Materials Chemistry and Physics.* 2000. Vol. 65. pp. 79–84.
9. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT // *J.Synchrotron Rad.* 2001. no. 8. pp. 96–100.
10. Pettigrew K.A., Long J.W., Carpenter E.E., Baker C.C., Lytle J.C., Chervin C.N., Logan M.S., R.M. Stroud, D.R. Rolison. Nickel ferrite aerogels with monodisperse nanoscale building blocks--the importance of processing temperature and atmosphere // *ACS Nano.* 2008. Vol. 2. pp. 784.
11. Ramalho M.A.F., Gama L., Antonio S.G., Paiva Santos C.O., Mola E.J., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. X-Ray diffraction and Mössbauer spectra of nickel ferrite prepared by combustion reaction. // *Journal of Materials Science.* 2007. Vol. 42. pp. 3603–3606.
12. Santos J.G., Silveira L.B., Ferreira Q.S., Garg V.K., Oliveira A.C., Parise M.S., Morais P.C. The stability of magnetic colloid based from copaiba oil // *Journal of Physics: Conference Series* 2010. Vol. 214. pp. 012133-1–012133-5.
13. Zhao H., Zheng Z., Wong K.W., Wang S., Huang. B., Li D. Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries. // *Electrochemistry Communications.* 2007. Vol. 9. pp. 2606–2610.
14. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra // *Phys. Rev.* 1995. B52. pp. 2995–3009.

References

1. Gubin S.P., Koksharov Yu. A., Khomutov G.B., Yurkov G. Yu. Magnitnye nanochastitsy: metody polucheniya, stroenie i svoystva // *Uspekhi khimii.* 2005. Vol. 74, no. 6. pp. 539–574.