

УДК 548:537.611.46

МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ ϵ - Fe_2O_3 В МАТРИЦЕ КРЕМНИЕВОГО КСЕРОГЕЛЯ

© 2019 г. Ю. В. Князев¹, *, С. С. Якушкин², Д. А. Балаев¹, А. А. Дубровский¹, С. В. Семенов¹, О. А. Баюков¹, В. Л. Кириллов², О. Н. Мартьянов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, Новосибирск, Россия

*E-mail: yuk@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

Получен новый метаматериал на основе наночастиц ϵ - Fe_2O_3 , иммобилизованных в матрице ксерогеля. Образцы были синтезированы путем пропитки гидрогеля SiO_2 солями железа(II) с последующей сушкой и прокаливанием. Исследованы структура и магнитные свойства полученных композитов с использованием просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и статических магнитных измерений.

DOI: 10.1134/S0367676519070214

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ϵ - Fe_2O_3 является уникальной формой оксида железа из-за его высокой коэрцитивности [1–3] и высокочастотного поглощения в миллиметровом диапазоне волн [1, 4–6]. Эта фаза существует только в форме наночастиц в присутствии SiO_2 [7, 8]. Сложность получения наночастиц ϵ - Fe_2O_3 без примеси других форм оксида железа заключается в необходимости контролировать размеры частиц и предотвращать процесс агломерации. Кристаллическая структура этого полиморфа содержит четыре неэквивалентные позиции железа: три из них имеют октаэдрическое окружение, а одна — тетраэдрическое. Температура магнитного упорядочения ϵ - Fe_2O_3 по разным данным составляет от 500 до 850 К [1, 9]. При этом в диапазоне температур 80–150 К происходит еще один магнитный переход, связанный с переориентацией магнитных моментов преимущественно тетраэдрических позиций железа. Этот переход был обнаружен по данным магнитных, нейтронографических измерений и по данным мессбауэровской спектроскопии [1, 4] для наночастиц размером 10–40 нм.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе наночастицы ϵ - Fe_2O_3 в ксерогеле (содержание ϵ - Fe_2O_3 20 мас. %) были синте-

зированы введением в гидрогель SiO_2 соли железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ методом диффузионного обмена в водном растворе H_2SO_4 (pH 2). На следующем этапе гель высушивали на воздухе в течение нескольких дней. Полученный ксерогель с внедренными наночастицами дополнительно сушился потоком воздуха при 110°C в течение 4 ч и затем отжигался при 900°C с охлаждением до комнатной температуры. В результате были получены образцы, представляющие собой наночастицы ϵ - Fe_2O_3 , заключенные в матрицу ксерогеля (SiO_2).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были выполнены с использованием микроскопа JEOL JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1.4 Å. Исследование рентгеновской дифракции проводилось с использованием порошкового дифрактометра XTRA (Швейцария) и D8 Advance Bruker (Германия) в излучении $\text{Cu K}\alpha$ при длине волны $\lambda = 1.5418$ Å. Мессбауэровские исследования были выполнены в диапазоне температур 4–300 К с использованием мессбауэровского спектрометра MC-1104Em с источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ и гелиевым криорефрижератором (ООО “Криотрейд”). Магнитные свойства были исследованы с помощью вибрационного магнитометра (чувствительность 10^{-5} emu). Полученные данные были нормированы на массу ϵ - Fe_2O_3 в образце.

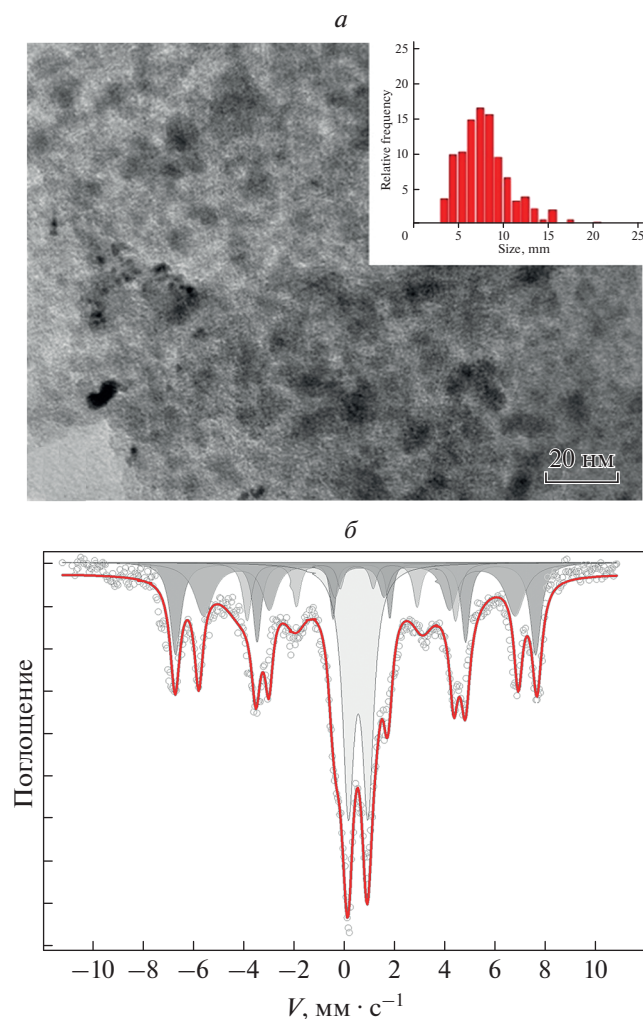


Рис. 1. Результаты электронной микроскопии (а) и мессбауэровский спектр при 300 К (б). Суперпарамагнитная часть спектра представлена дублетом (светлая заливка).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Снимок ПЭМ наночастиц в матрице ксерогеля показан на рис. 1а. Согласно данным ПЭМ и рентгеновской дифракции, межплоскостные расстояния соответствуют параметрам $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Средний размер частиц в образце составляет 8 нм. В нашей предыдущей работе было показано, что пространственная стабилизация наночастиц при прокаливании является ключевым фактором для получения фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без примесей других модификаций оксида железа [10].

Мессбауэровский спектр при комнатной температуре образца представлен на рис. 1б. Обработка спектров выполнялась в линейном приближении по методу наименьших квадратов. В спектре разрешаются все четыре неэквивалентные кристаллографические позиции железа, прису-

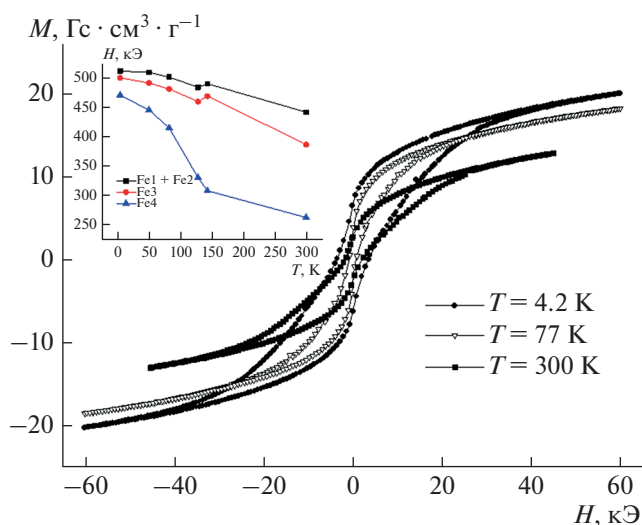


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в матрице ксерогеля. На вставке показана температурная зависимость сверхтонкого поля по данным мессбауэровской спектроскопии.

щие $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Катионы железа находятся в высокоспиновом трехвалентном состоянии. В спектре при 300 К наблюдается суперпозиция магнитных и парамагнитных компонентов, представленными зеемановскими секстетам и квадрупольным дублетом соответственно. Парамагнитная составляющая спектров обусловлена наличием наночастиц в разблокированном (суперпарамагнитном) состоянии. При понижении температуры доля заблокированных наночастиц увеличивается, что отражается в увеличении площади под магнитной частью спектра.

В работе [11] по данным магнитных измерений было показано, что температура блокировки составляет 30 К. При комнатной температуре коэрцитивная сила составляет 3.7 кЭ (рис. 2). Понижение температуры приводит к изменению ширины петель гистерезиса, которое носит немонотонный характер. Наблюдаемая перетяжка петель в области магнитного перехода (80–150 К) связана с парамагнитным вкладом от малых частиц, для которых температура блокировки составляет 30 К [11]. Ввиду относительно малой массовой концентрации наночастиц в матрице ксерогеля взаимодействиями между частицами можно пренебречь, и температура блокировки в данном случае определяется свойствами каждой отдельной наночастицы (энергией ее магнитной анизотропии), а это приводит к тому, что температура блокировки зависит только от размера конкретной наночастицы, а немагнитная матрица никакого влияния, на наш взгляд, на этот параметр не оказывает.

Мессбауэровские измерения в отсутствие внешнего магнитного поля в диапазоне темпера-

тур 4–300 К показали изменение величины сверхтонкого поля на катионах железа в области магнитного перехода. На вставке рис. 2 приведена зависимость сверхтонких полей от температуры для каждой неэквивалентной позиции ϵ -Fe₂O₃. Увеличение сверхтонкого поля на ядрах железа с тетраэдрическим окружением (Fe4) составляет порядка 30%, что однозначно указывает на существование магнитного перехода и согласуется с данными для более крупных частиц [1]. Отметим, что о природе этого перехода до сих пор идут дискуссии [1, 4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен оригинальный метод синтеза наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в матрице ксерогеля. Структурные исследования с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции подтвердили отсутствие примеси каких-либо других полиморфных оксидов железа. Мессбауэровская спектроскопия показала существование четырех позиций катионов железа, локализованных в октаэдрических и тетраэдрических позициях, характерных для фазы ϵ -Fe₂O₃. Магнитные свойства образцов были исследованы с помощью статических магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии при низких температурах. Обнаруженное изменение

сверхтонкого магнитного поля в исследованном образце со средним размером частиц 8 нм методом мессбауэровской спектроскопии демонстрирует, что магнитный переход в интервале 80–150 К происходит независимо от размера частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gich M., Frontera C., Roig A. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 3889.
2. *Dubrovskiy A.A., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. Art. № 213901.
3. *Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 48.
4. *Tuček J., Zbořil R., Namai A. et al.* // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 6483.
5. *Tronc E., Chanéac C., Jolivet J.P.* // J. Sol. St. Chem. 1998. V. 139. P. 93.
6. *Ohkoshi S., Kuroki S., Sakurai S. et al.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2007. V. 46. P. 8392.
7. *Ohkoshi S., Sakurai S., Jin J. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. Art. № 10K312.
8. *Sakurai S., Namai A., Hashimoto K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. Art. № 18299.
9. *García-Muñoz J.L., Romaguera A., Fauth F. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 22. P. 9705.
10. *Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N.* // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. P. 876.
11. *Yakushkin S.S., Balaev D.A., Dubrovskiy A.A. et al.* // Ceramics Int. 2018. V. 44. № 15. Art. № 17852.