

05:06

## Исследование высококоэрцитивного материала на основе наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в матрице силикагеля

© Д.А. Балаев<sup>1,2</sup>, С.С. Якушкин<sup>3,4</sup>, А.А. Дубровский<sup>1,5</sup>,  
Г.А. Бухтиярова<sup>3</sup>, К.А. Шайхутдинов<sup>1</sup>, О.Н. Мартьянов<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>5</sup> Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких

температур, Вроцлав, Польша

E-mail: stas-yk@catalysis.ru

Поступило в Редакцию 30 октября 2015 г.

Сообщается о результатах исследования магнитных наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , получаемых методом пропитки влагоемкости силикагеля. Обнаружено, что получаемые в результате нескольких пропиток образцы с содержанием железа 12–16 mass %, содержащие на поверхности силикагеля частицы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со средними размерами порядка 10 nm, характеризуются коэрцитивной силой  $H_C$  порядка 10 kOe при комнатной температуре. Этот факт, учитывая простоту методики приготовления образцов, делает их перспективными для практических применений в качестве магнитожесткого материала.

Полиморфная модификация трехвалентного оксида железа  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , впервые охарактеризованная в работе [1], интересна, в первую очередь, благодаря своим уникальным магнитным свойствам [2] — наличием магнитного перехода в диапазоне 80–150 K и гигантской коэрцитивной силой  $H_C$  при комнатной температуре, до  $\sim 20$  kOe. Последнее открывает перспективы для использования этого оксида в различных практических приложениях в качестве магнитожесткого материала.

Модификация  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  существует только в наноразмерном виде (благодаря низкой поверхностной энергии структуры этой модификации [2–4]) — частицы с максимальными размерами порядка 25–40 nm [2,3], находящиеся, как правило, в матрице  $\text{SiO}_2$ . При увеличении размеров частиц происходит переход к более термоди-

намически выгодной модификации оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4], что препятствует получению  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  без примесей других полиморфов.

Известно несколько различных подходов к синтезу систем наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Эти методы основаны главным образом на прокалке исходных наночастиц оксидов железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [1,5],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [6] и даже  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [7] или на температурной обработке мезопористой матрицы носителя, содержащей ионные соединения – предшественники [8,9].

Сравнительно простым способом получения наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в матрице силикагеля является метод пропитки влагоемкости растворами солей сульфата Fe(II) с последующей термообработкой [10,11]. Кроме простоты данный метод позволяет получать монофазные частицы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со средними размерами несколько нанометров, что существенно меньше указанных величин (25–40 nm). Кроме изменения магнитных свойств при переходе в наноразмерную область, что представляет отдельный интерес, малые (2–6 nm) частицы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проявляют суперпарамагнитное поведение [12–15], соответственно кривая намагничивания при комнатной температуре безгистерезисна ( $H_C = 0$ ). В работах [12–15] исследовали образцы, содержащие до  $\approx 7 \text{ mass \% Fe}$  в виде нанесенных на силикагель частиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При этом средний размер частиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  составлял  $\approx 10 \text{ nm}$ ; в образце также присутствовали частицы размером до  $\sim 20 \text{ nm}$ . Чтобы увеличить коэрцитивную силу при комнатной температуре, необходимо преодолеть суперпарамагнитный (SP) предел, т.е. увеличить SP-температуру блокировки  $T_B$  ( $T_B \sim V$ , где  $V$  — объем частицы). В рамках описанного выше подхода к синтезу частиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  это можно осуществить, увеличив средний размер частиц, что достигается использованием метода многократных пропиток. В данной работе приводятся результаты исследования магнитных свойств частиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , с массовым содержанием железа до  $\sim 16\%$ .

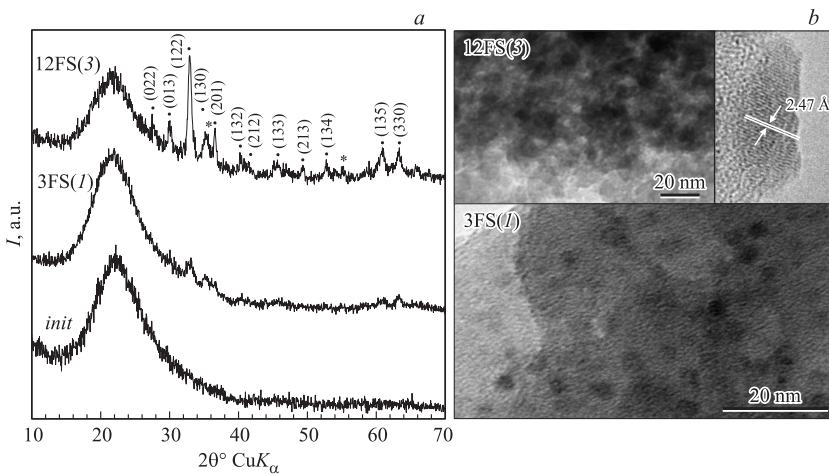
Метод получения наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  включает в себя следующие этапы: 1) пропитку силикагеля (силикагель KSKG производства ChemAnalyt с удельной поверхностью  $287 \text{ m}^2/\text{g}$ , средним диаметром пор  $\sim 140 \text{ \AA}$ , объемом пор  $\sim 0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$  и размером гранул 0.25–0.5 mm) водным раствором Fe(II) сульфата гептагидрата (ACS, 99+%, CAS 7782-63-0); 2) сушку при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4 h; 3) отжиг при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 h в воздушной атмосфере. Для увеличения массового содержания железа этапы 1,2 проводили несколько раз. Массовое содержание Fe в исследованных образцах, их маркировка, а также средние размеры частиц приведены в таблице.

Маркировка образцов (в скобках указано количество проведенных пропиток), содержание в них железа, значения коэрцитивной силы и средний размер (по данным HRTEM)

Sample	Fe, mass %	$H_c(4.2\text{ K})$ , kOe	$H_c(290\text{ K})$ , kOe	$\langle d \rangle$ , nm
05FS(1)	0.74	0.5	0	3.4
3FS(1)	3.4	1.5	1.7	3.8
6FS(1)	5.6	3.9	7.4	~ 10
12FS(3)	12.5	5.3	8.5	> 10
16FS(5)	16.1	7.6	9.4	> 10

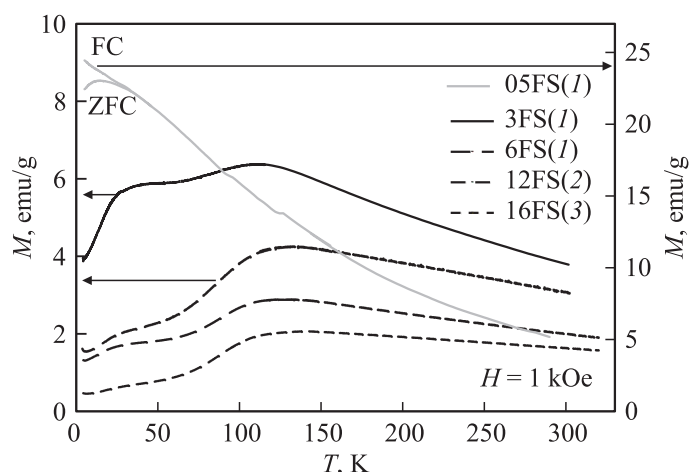
Изображения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) были получены с использованием микроскопа JEOL JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 kV и разрешении 1.4 Å. Исследования методом рентгеновской дифракции были проведены на порошковом дифрактометре XTRA с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения (длина волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), шаг сканирования 0.050 по  $2\theta$ , время накопления в точке 3 с. Измерения магнитных свойств проводились на вибрационном магнетометре. Данные по магнитному моменту нормировались на массу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в образце.

На рис. 1, *a* приведены дифрактограммы образцов 3FS(1), 12FS(3) (принцип маркировки образцов ясен из таблицы), а также использованного носителя — силикагеля (обозначено — init). Для носителя наблюдается характерное для аморфного состояния гало, а для образцов 3FS(1) и 12FS(3) видны рефлексы, относящиеся к фазе  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (указаны соответствующие индексы  $hkl$ ). Согласно анализу данных HRTEM, образец 3FS(1) содержит в основном частицы меньше 10 nm (средний размер  $\sim 3.8 \text{ nm}$ , см. таблицу и рис. 1, *b*), что обуславливает сильное уширение дифракционных пиков (рис. 1, *a*) [11,12]. Образцы, прошедшие две пропитки и более, содержат в основном частицы с размерами более 10 nm (рис. 1, *b*). Однако на дифрактограмме образца 12FS(3) видны пики, соответствующие гематиту. Образование частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как фазы, сопутствующей  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в процессе синтеза встречается достаточно часто [2,3]. По нашим оценкам, количество гематита в образце 12FS(3) около 5%. Подробные исследования стадий формирования системы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и появления „посторонней“ фазы гематита будет проведено в отдельной работе.



**Рис. 1.** *a* — дифрактограммы образцов 3FS(*I*) и 12FS(3) и исходного силикагеля (*init*). Обозначены кристаллические рефлексы, соответствующие фазе  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (\*). *b* — снимки HRTEM образцов 3FS(*I*) и 12FS(3). На вставке приведено изображение атомных слоев в частице  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образце 12FS(3).

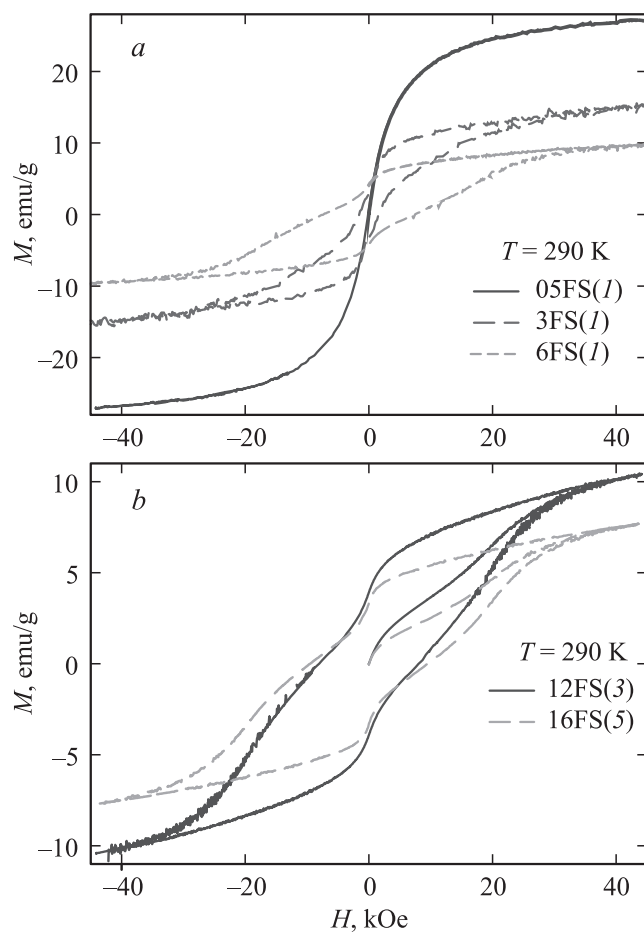
На рис. 2 приведены зависимости магнитного момента от температуры  $M(T)$  исследованных образцов. Зависимость  $M(T)$  образца 05FS(*I*) характеризуется максимумом при температуре  $\approx 15$  K, а в области температур ниже  $\approx 35$  K имеет место расхождение зависимостей  $M(T)$ , измеренных в режимах охлаждения в нулевом внешнем поле (ZFC) и во внешнем поле (FC для значения  $H = 1$  kOe). При увеличении внешнего поля описанные характерные особенности наблюдаются при меньших значениях температуры. Такое поведение характерно для SP-частиц. В то же время остальные образцы демонстрируют максимум зависимости  $M(T)$  в окрестности 130 K как для режима ZFC, так и для режима FC (не показано). Кроме того, положение максимума  $M(T)$  для этих образцов практически не изменяется при варьировании внешнего поля до 10 kOe, что свидетельствует о том, что характерная температура  $\approx 130$  K не является SP-температурой блокировки. Большинство частиц в образцах с содержанием железа более 3% находится в заблокированном состоянии, вплоть до комнатной температуры. Обсуждаемое



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  исследованных образцов во внешнем поле  $H = 1$  kOe, полученные в режиме охлаждения в нулевом внешнем поле (ZFC). Для образца 05FS(I) (ось  $M$  — правая шкала) приведены также данные для условий охлаждения во внешнем поле (FC).

немонотонное поведение зависимостей  $M(T)$  связано с магнитным переходом в  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходящим в интервале 80–150 К [2,3,16,17]. Переход в заблокированное состояние малых частиц в области низких температур (ниже  $\sim 80$  К, как для образца 05FS(I)) проявляется на зависимостях  $M(T)$  в виде „плато“, видимого из данных на рис. 2.

На рис. 3 приведены кривые намагничивания  $M(H)$  исследованных образцов при  $T = 290$  К. Поскольку при комнатной температуре в образце 05FS(I) все частицы находятся в SP-состоянии (рис. 2), то и зависимость  $M(H)$  полностью обратима. Остальные образцы демонстрируют гистерезисное поведение зависимостей  $M(H)$ . По мере увеличения концентрации железа в образцах увеличиваются значения коэрцитивной силы (см. рис. 3, а также таблицу). Это связано с увеличением размеров частиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для достаточно крупных частиц наблюдается гистерезисное поведение, в то время как частицы, находящиеся в разблокированном состоянии ( $T > T_B$ ), дают свой вклад (подобный зависимости  $M(H)$  образца 05FS(I)) в интегральную петлю гистерезиса всего образца. Это существенно видоизменяет зависимость  $M(H)$ ,



**Рис. 3.** Петли магнитного гистерезиса исследованных образцов  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

которая достаточно узка в окрестности начала координат (в наибольшей степени проявляется для образца 3FS(I)), и приводит к уменьшению значений  $H_C$  всего образца. Кроме того, при сохранении однодоменного состояния частиц (что выполняется для  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вплоть до размеров 25 nm [16]) коэрцитивная сила также растет с увеличением размера.

Вышесказанное объясняет наблюдаемое изменение значений  $H_C$  исследованных образцов при увеличении размеров частиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данные при  $T = 4.2$  К (см. таблицу) дополнительно подтверждают описанное поведение  $H_C$ .

Наибольшее значение  $H_C \approx 9.4$  кОе при комнатной температуре получено для образца 16FS(5), и, видимо, это значение близко максимальному для образцов, получаемых методом многократных пропиток. При больших концентрациях железа в образцах основная часть оксидной фазы приходится на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следовательно, можно говорить об оптимальном содержании железа в образцах, составляющем около 12–16 mass %, при котором частицы становятся крупнее, чем после одной пропитки, уменьшается доля малых (< 8 nm) частиц, количество посторонней фазы гематита мало, и значение коэрцитивной силы составляет около 9 кОе при комнатной температуре.

Таким образом, в исследованных образцах наблюдается образование наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с характерным размером > 10 nm и коэрцитивной силой  $\approx 9$  кОе, что является максимальным значением для частиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> такого размера. Ввиду относительной простоты и дешевизны предлагаемого метода пропиток силикагеля, получаемый материал является перспективным для практических применений в качестве магнитожесткого материала.

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования ФАНО (V.44.1.15.) и НОЦ ЭК НГУ при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-32-50919. Авторы выражают благодарность М.А. Казаковой за помощь в приготовлении образцов.

## Список литературы

- [1] Tronc E., Chaneac C., Jolivet J.P. // J. Sol. Stat. Chem. 1998. V. 139 (1). P. 93.
- [2] Machala L., Tucek J., Zboril R. // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 3255.
- [3] Tucek J., Zboril R., Namai A., Ohkoshi S. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 6483.
- [4] Ohkoshi S., Sakurai S., Jin J., Hashimoto K. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 10K312.
- [5] Zboril R., Mashlan M., Barcova K., Vujtek M. // Hyperfine Interact. 2002. V. 139/140. P. 597.
- [6] Ding Y., Morber J.R., Snyder R.L., Wang Z.L. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17 (7). P. 1172.
- [7] Tadic M., Spasojevic V., Kusigerski V., Markovic D., Remskar M. // Scripta Mater. 2008. V. 58 (8). P. 703.

- [8] *Popovici M., Gich M., Niansk D. et al.* // Chem. Mater. 2004. V. 16 (25). P. 5542.
- [9] *Sakurai S., Shimoyama J., Hashimoto K., Ohkoshi S.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 458. P. 333.
- [10] *Бухтиярова Г.А., Мартыанов О.Н., Якушкин С.С., Шуваева М.А., Байуков О.А.* // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 4. С. 771.
- [11] *Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S., Martyanov O.N.* // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13 (10). P. 5527–5534.
- [12] *Yakushkin S.S., Dubrovskiy A.A., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111 (4). P. 044312.
- [13] *Якушкин С.С., Бухтиярова Г.А., Мартыанов О.Н.* // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54 (5). С. 848.
- [14] *Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Shaykhutdinov K.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 163911.
- [15] *Balaev Д.А., Poperechny I.S., Krasikov A.A., Shaikhutdinov K.A., Dubrovskiy A.A., Popkov S.I., Balaev A.D., Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N., Raikher Yu.L.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 063908.
- [16] *Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martin D., Marero Y., Nogues J.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98 (4). P. 044307.
- [17] *Kurmoo M., Rehspringer J.-L., Hutlova A., D'Orlans C., Vilminot S., Estournes C., Niznansky D.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 1106.