

05.2;06.1

Концентрирование иммобилизованных наночастиц ϵ -оксида железа как основа получения высоконаполненных магнито жестких материалов

© Д.А. Балаев¹, В.Л. Кириллов², А.А. Дубровский¹, С.В. Семенов¹, Ю.В. Князев¹,
М.Н. Волочаев¹, О.Н. Мартянов²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2024 г.

В окончательной редакции 17 июля 2024 г.

Принято к публикации 17 июля 2024 г.

Приводятся результаты исследования магнитных свойств порошковой системы наночастиц оксида железа ϵ -Fe₂O₃ (средний размер 10 nm). Наночастицы получены из приготовленного ранее композитного материала ϵ -Fe₂O₃/ксерогель SiO₂, содержащего 20 wt.% ϵ -Fe₂O₃, путем растворения матрицы-носителя SiO₂. Результаты рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии подтвердили структуру ϵ -Fe₂O₃. На основе анализа магнитных измерений и результатов мессбауэровской спектроскопии можно констатировать наличие известного для ϵ -Fe₂O₃ магнитного перехода в диапазоне 75–150 К. Это свидетельствует о сохранении магнитных характеристик частиц после проведенной процедуры удаления матрицы и открывает возможности получения высоконаполненного магнито жесткого материала на основе ϵ -оксида железа.

Ключевые слова: наночастицы, ϵ -Fe₂O₃, мессбауэровская спектроскопия, намагниченность, магнитный переход.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.22.59129.19989

Расширение областей использования магнитных наночастиц, наблюдаемое в настоящее время, требует развития эффективных подходов к воспроизводимому получению наноматериалов [1–3], обладающих целевыми магнитными характеристиками. Возникновение у наноразмерных частиц новых магнитных свойств по сравнению со свойствами объемных аналогов объясняется поверхностными и размерными эффектами [4–6]. Однако влияние развитой поверхности наночастиц может проявляться и в возможности формирования структурных полиморфов, существующих только в наноразмерных частицах. Ярким примером этого является оксид железа ϵ -Fe₂O₃, впервые надежно охарактеризованный в работе [7], который получают в виде частиц размером не более 20–30 nm [6–12] или нанопроволок с линейными размерами до \sim 100 nm [12,13].

Наночастицы ϵ -Fe₂O₃ демонстрируют рекордную для оксидных материалов коэрцитивную силу H_c при комнатной температуре (\sim 20 kOe для частиц размером всего $d \sim$ 20–30 nm) [12,14], что важно для практических приложений. Особенностью формирования структуры ϵ -Fe₂O₃ является необходимость использования оксида кремния SiO₂ в качестве матрицы-носителя, поэтому большинство получаемых материалов представляет собой нанесенные и/или композитные системы ϵ -Fe₂O₃/SiO₂, в которых магнитные наночастицы иммобилизованы на поверхности носителя или инкапсулированы в матрицу SiO₂. При этом сложно получить

систему с высокой концентрацией ϵ -Fe₂O₃, так как агломерация частиц приводит к формированию других полиморфов оксида железа [8–10]. В то же время для практического применения важно получать высококонцентрированные системы, так как относительно небольшая намагниченность насыщения ϵ -Fe₂O₃ (\sim 15 emu/g) для композита становится значительно меньше. Одним из путей преодоления данной проблемы является извлечение наночастиц ϵ -Fe₂O₃ из матрицы SiO₂, и при этом важно, чтобы магнитные свойства частиц оставались такими же, как в исходной матрице. Выбор способа извлечения наночастиц определяется состоянием носителя, и есть положительные результаты получения чистого порошка наночастиц ϵ -Fe₂O₃ [14]. В настоящей работе представлен один из подходов к получению фазово-чистых наночастиц ϵ -Fe₂O₃, извлеченных из композитного пористого материала ϵ -Fe₂O₃/ксерогель SiO₂ и свободных от матрицы.

Образец, представляющий собой наночастицы ϵ -Fe₂O₃ в матрице ксерогеля SiO₂, содержащий 20 wt.% ϵ -Fe₂O₃, был получен по методике, описанной в работе [15]. Исходный образец далее обозначен как „Initial“. Для извлечения наночастиц ϵ -Fe₂O₃ из матрицы исходный образец растворяли в водном растворе 25% гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) при 82°C в течение 14 h (ТМАГ/SiO₂ = 4). Полученный раствор отфильтровывали с использованием бумажного фильтра „синяя лента“ (2.5 μ m). Наночастицы ϵ -Fe₂O₃ извлекали из прозрачно-

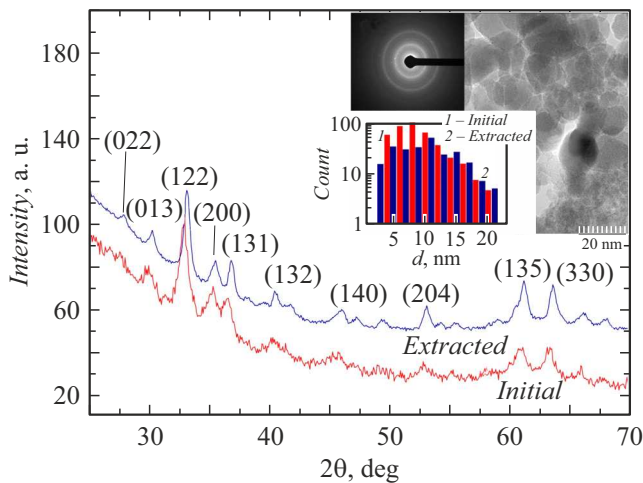


Рис. 1. Рентгенограммы образцов „Initial“ и „Extracted“. На вставке приведены типичная микрофотография, полученная методом ПЭМ, картина микродифракции в выбранной области для образца „Extracted“ и гистограммы распределения по размерам частиц исследованных образцов в полулогарифмическом масштабе.

го темно-красного фильтра путем многократной магнитной декантации (в течение суток) с использованием NdFeB-магнита и отмывали этанолом до нейтрального значения pH. В результате 18 последовательных циклов магнитных декантаций удается извлечь более 90% ϵ -Fe₂O₃ от изначально содержащегося оксида железа. Полученный образец обозначен далее как „Extracted“.

Рентгеновские дифрактограммы были получены на порошковом дифрактометре XTRA с использованием CuK α -излучения. Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены на микроскопе Hitachi HT7700. Магнитные измерения (температурные и полевые зависимости намагниченности $M(T)$, $M(H)$, температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$) проводились на установке PPMS-9. Мессбауэровские спектры были получены на спектрометре MC-1104Ем (НИИ физики ЮФУ).

Пики, содержащиеся на дифрактограмме образца „Extracted“ (рис. 1), относятся к фазе ϵ -Fe₂O₃. На рис. 1 приведены типичные результаты микродифракции, ПЭМ, а также гистограммы распределения по размерам частиц образцов „Initial“ и „Extracted“. Можно заключить, что в области размеров частиц более 10 nm распределения близки, в то время как для образца „Initial“ доля частиц с размером менее 10 nm заметно больше. Средний размер частиц $\langle d \rangle$ образца „Extracted“ составляет ~ 10.5 nm (для образца „Initial“ значение несколько меньше из-за большей доли малых частиц: $\langle d \rangle \approx 8.5$ nm).

На рис. 2, *a* приведены ⁵⁷Fe мессбауэровские спектры образцов „Initial“ и „Extracted“ при двух температурах ($T = 4.2$ и 300 К). Сверхтонкие параметры спектров

полностью соответствуют ранее наблюдавшимся для частиц ϵ -Fe₂O₃ [16,17]. Результаты обработки спектров обнаруживают четыре характерные неэквивалентные позиции железа в структуре ϵ -Fe₂O₃, обозначенные как Fe(1+2), Fe3, Fe4. При этом последняя, в отличие от первых трех, имеет тетраэдрическое кислородное окружение. Параметры образцов при 4.2 К идентичны. Наблюдаемый в центре квадрупольный дублет при 300 К соответствует доле частиц, которые по данным метода ⁵⁷Fe мессбауэровской спектроскопии находятся в суперпарамагнитном состоянии (SPM на рис. 2, *a*). Его доля для рассматриваемых образцов различна и составляет 36 и 30% для „Initial“ и „Extracted“ соответственно. Это согласуется с результатами ПЭМ, что, видимо, связано со „смывом“ самых мелких частиц фазы ϵ -Fe₂O₃ при процедуре удаления матрицы ксерогеля.

На рис. 2, *b* приведены петли магнитного гистерезиса образцов „Extracted“ и „Initial“. При 300 К значение коэрцитивной силы H_C образца „Extracted“ составляет ~ 2.1 kOe (см. вставку на рис. 2, *b*). Это меньше величины $H_C \sim 20$ kOe для „крупных“ частиц ($d \sim 20-30$ nm), так как в нашем случае средний размер в 2 раза меньше указанного, здесь проявляется классический эффект уменьшения H_C однодоменных частиц с уменьшением их размера за счет влияния тепловых флуктуаций [8,14]. Кроме того, специфическая форма петель гистерезиса, в которой полевая ширина гистерезиса (ΔH при $M = \text{const}$) имеет наибольшее значение не в окрестности „нулевой намагниченности“, а при промежуточных значениях намагниченности, указывает на существенное распределение по коэрцитивной силе, в котором H_C достигает значений более 10 kOe (см. горизонтальные отрезки на рис. 2, *b*). Также на рис. 2, *b* для сравнения приведены зависимости $M(H)$ образца „Initial“. Для него значение $H_C \approx 3.7$ kOe, что несколько больше, чем для образца „Extracted“. Важным является то, что в достаточно больших полях удельная намагниченность полученного образца „Extracted“ практически в 5 раз (обратно пропорционально концентрации ϵ -Fe₂O₃ в образце „Initial“) больше, чем для „Initial“.

Зависимость $H_C(T)$ образца „Extracted“ показана на рис. 3, *a*. Немонотонное поведение $H_C(T)$ отражает наличие известного магнитного перехода в ϵ -Fe₂O₃, являющегося своеобразной „визитной карточкой“ оксида ϵ -Fe₂O₃ [6,8,12,16–19]. В диапазоне температур 150–500 К в ϵ -Fe₂O₃ реализуется ферримагнитная коллинеарная структура. Магнитный переход происходит при изменении температуры по крайней мере в две стадии: с характерными диапазонами 150–110 и 110–75 К [18] (проиллюстрировано вертикальными штриховыми линиями на рис. 3). В окрестности температуры 75 К значение H_C минимально, при этом магнитную структуру ϵ -Fe₂O₃ можно представить как неколлинеарную структуру типа магнитной спирали [17]. С описанным поведением $H_C(T)$ коррелирует температурная зависимость сверхтонкого поля H_{hf} для же-

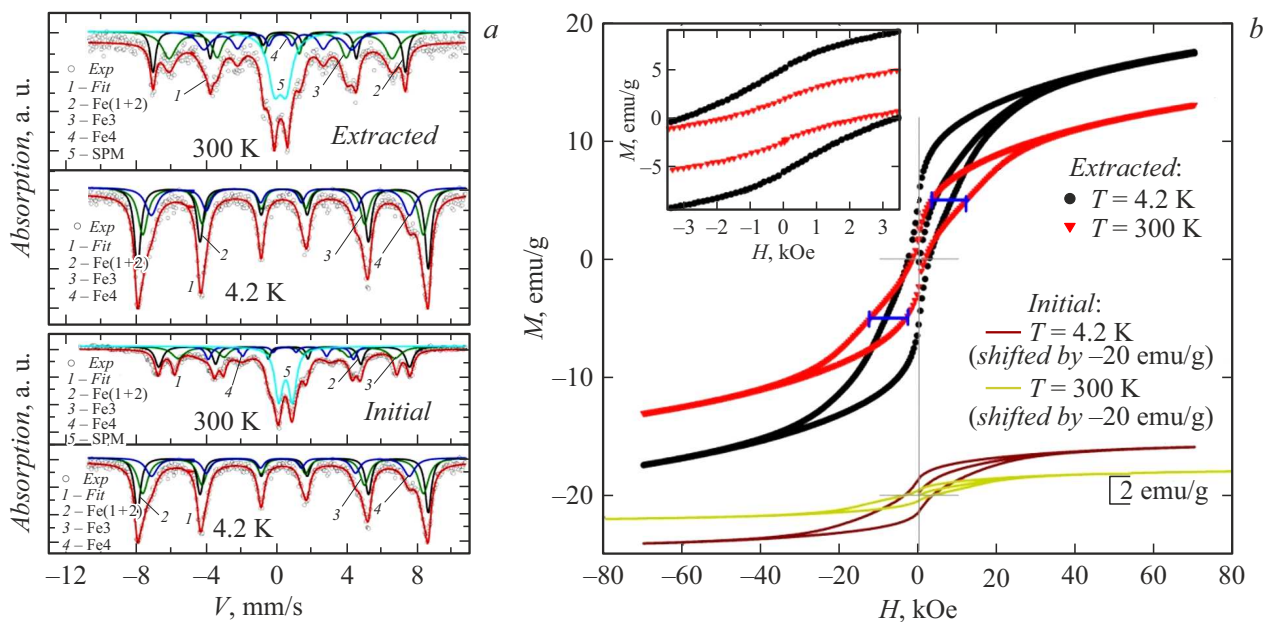


Рис. 2. *a* — мессбауэровские спектры (точки) образцов „Initial“ и „Extracted“ при $T = 4.2$ и 300 K с результатами обработки (сплошные линии). *b* — петли гистерезиса намагниченности $M(H)$ образцов „Initial“ и „Extracted“ при $T = 4.2$ и 300 K, приведенные к массе материала (образца). Для образца „Initial“ данные по намагниченности сдвинуты по оси ординат на -20 emu/g. На вставке — $M(H)$ в окрестности начала координат для образца „Extracted“.

леза в тетраэдрическом кислородном окружении (Fe4) (рис. 3, *a*), определенная из анализа мессбауэровских спектров. Сверхтонкое поле в позиции Fe4 является наиболее чувствительным к этому магнитному переходу и претерпевает резкий рост в интервале температур 150–75 K [16].

Вид зависимостей $M(T)$ и $\chi'(T)$ (рис. 3, *b*) образца „Extracted“ также свидетельствует о наличии магнитного перехода. Зависимости $M(T)$ были измерены в режимах после охлаждения в нулевом поле (ZFC), при охлаждении образца в поле (FCC) и при нагревании в поле (FCW). При характерных температурах 150, 110 и 75 K (отмечены вертикальными штриховыми линиями) изменяется поведение зависимостей $M(T)$. Термомагнитная предыстория начинает сказываться при температуре, несколько меньшей 150 K, когда начинается изменение магнитной структуры. Следует отметить температурный гистерезис для режимов FCC и FCW во втором интервале магнитного перехода 110–75 K. В этом же температурном интервале наблюдается характерный максимум магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ (зависимости $\chi'(T)$ измерены на образцах без магнитной предыстории в нулевом внешнем поле с амплитудой переменного поля 2 Oe). Положение максимума сдвигается в область меньших температур при увеличении частоты переменного поля, что является отличительной, но пока необъясненной особенностью магнитного перехода в ϵ -Fe₂O₃ [19]. Выше 150 K устанавливается коллинеарная ферромагнитная

структура, и магнитная восприимчивость не зависит от частоты.

На рис. 3, *b* для сравнения приведены зависимости $\chi'(T)$ образца „Initial“. На этих зависимостях присутствуют уже два максимума. В работе [6] было проиллюстрировано, что для частиц ϵ -Fe₂O₃ размером менее ~ 6 nm наблюдается суперпарамагнитная (СПМ) блокировка в области температур ниже ~ 70 K. Следовательно, низкотемпературный максимум восприимчивости для образца „Initial“ связан с СПМ-блокировкой малых (менее 6 nm) частиц. Дополнительным подтверждением отмеченного выше является характерный для процессов СПМ-блокировки сдвиг максимума зависимости $\chi'(T)$ в область высоких температур с увеличением частоты. Отсутствие низкотемпературного максимума на зависимостях $\chi'(T)$ для образца „Extracted“ указывает на то, что доля малых ($d < 6$ nm) частиц в нем меньше, чем в случае образца „Initial“, и это коррелирует с полученными выше результатами.

Таким образом, магнитные характеристики частиц ϵ -Fe₂O₃ после удаления матрицы остались такими же, как в исходном образце на основе наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в матрице ксерогеля SiO₂, при этом наблюдается уменьшение доли частиц с размером менее ~ 6 nm. Удельная намагниченность полученного образца наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в разы превышает намагниченность композитных образцов, содержащих ϵ -Fe₂O₃. Получаемые в виде порошка наночастицы ϵ -Fe₂O₃ могут служить основой для приготовления высоконаполненного магнитожестко-

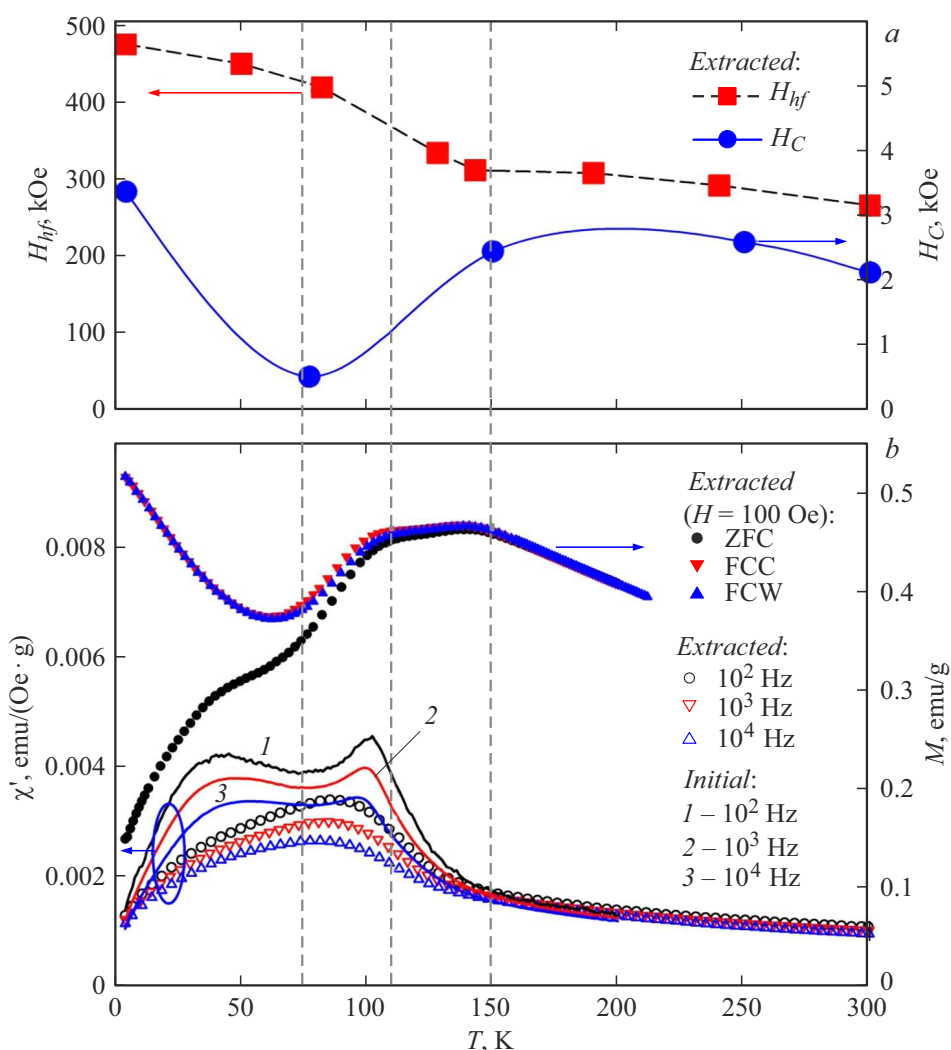


Рис. 3. *a* — температурная эволюция сверхтонкого поля H_{hf} для позиции Fe4 и коэрцитивной силы H_C образца „Extracted“. *b* — температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ при различных частотах для образцов „Initial“ и „Extracted“ и намагниченности $M(T)$ при различной термомагнитной предыстории для образца „Extracted“. Данные по восприимчивости и намагниченности приведены к массе ϵ -Fe₂O₃.

го материала, перспективного для практических приложений.

Благодарности

Измерения $\chi'(T)$ и ПЭМ проведены на оборудовании ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы благодарят О.А. Баякова и А.А. Красикова за обсуждение результатов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-12-20011 (<https://rscf.ru/project/24-12-20011/>), Красноярского краевого фонда науки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.С. Камзин, А. Bingolbali, N. Doğan, Z. Yeşil, M. Asilturk, Письма в ЖТФ, **45** (19), 51 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48320.17920 [A.S. Kamzin, A. Bingolbali, N. Doğan, Z. Yeşil, M. Asilturk, Tech. Phys. Lett., **45** (10), 1008 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019100092].
- [2] A. Omelyanchik, K. Levada, S. Pshenichnikov, M. Abdolrahim, M. Baricic, A. Kapitonova, A. Galieva, S. Sukhikh, L. Astakhova, S. Antipov, B. Fabiano, D. Peddis, V. Rodionova, Materials, **13**, 5014 (2020). DOI: 10.3390/ma13215014

- [3] A.C. Камзин, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина, ФТТ, **66** (4), 624 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57801.44 [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, L.S. Kamzina, Phys. Solid State, **66** (4), 603 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.04.58207.44].
- [4] A. Omelyanchik, A.S. Kamzin, A.A. Valiullin, V.G. Semenov, S.N. Vereshchagin, M. Volochaev, A. Dubrovskiy, T. Sviridova, I. Kozenkov, E. Dolan, D. Peddis, A. Sokolov, V. Rodionova, Coll. Surf. A, **647**, 129090 (2022). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129090
- [5] Ю.В. Князев, Д.А. Балаев, В.Л. Кириллов, О.А. Баюков, О.Н. Мартьянов, Письма в ЖЭТФ, **108** (8), 558 (2018). DOI: 10.1134/S0370274X18200067 [Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, V.L. Kirillov, O.A. Bayukov, O.N. Mart'yanov, JETP Lett., **108** (8), 527 (2018). DOI: 10.1134/S0021364018200092].
- [6] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, Ю.В. Князев, С.В. Семенов, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартьянов, ФТТ, **65** (6), 979 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55654.12H [D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, Yu.V. Knyazev, S.V. Semenov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, Phys. Solid State, **65** (6), 938 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.06.56105.12H].
- [7] E. Tronc, N. Chaneac, J.P. Jolivet, J. Solid State Chem., **139**, 93 (1998). DOI: 10.1006/jssc.1998.7817
- [8] Д.А. Балаев, С.С. Якушкин, А.А. Дубровский, Г.А. Бухтиярова, К.А. Шайхутдинов, О.Н. Мартьянов, Письма в ЖТФ, **42** (7), 23 (2016). [D.A. Balaev, S.S. Yakushkin, A.A. Dubrovskii, G.A. Bukhtiyarova, K.A. Shaikhutdinov, O.N. Martyanov, Tech. Phys. Lett., **42** (4), 347 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016040039].
- [9] D.O. Testov, K.G. Gareev, I.K. Khmel'nitskiy, A. Kosterov, L. Surovitskii, V.V. Luchinin, Magnetochemistry, **9**, 10 (2023). DOI: 10.3390/magnetochemistry9010010
- [10] E. Gorbachev, M. Soshnikov, M. Wu, L. Alyabyeva, D. Myakishev, E. Kozlyakova, V. Lebedev, E. Anokhin, B. Gorshunov, O. Brylev, P. Kazin, L. Trusov, J. Mater. Chem. C, **9**, 6173 (2021). DOI: 10.1039/d1tc01242h
- [11] I. Edelman, J. Kliava, O. Ivanova, R. Ivantsov, D. Velikanov, V. Zaikovskii, E. Petrakovskaja, Y. Zubavichus, S. Stepanov, J. Non-Cryst. Solids, **506**, 68 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.006
- [12] J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S. Ohkoshi, Chem. Mater., **22**, 6483 (2010). DOI: 10.1021/cm101967h
- [13] А.И. Дмитриев, Письма в ЖТФ, **44** (4), 17 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.04.45634.16923 [A.I. Dmitriev, Tech. Phys. Lett., **44** (2), 137 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018020207].
- [14] S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Torora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, H. Tokoro, Sci. Rep., **5**, 14414 (2015). DOI: 10.1038/srep14414
- [15] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Yu.V. Knyazev, O.A. Bayukov, V.L. Kirillov, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, O.N. Martyanov, Ceram. Int., **44**, 17852 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.254
- [16] Ю.В. Князев, А.И. Чумаков, А.А. Дубровский, С.В. Семенов, С.С. Якушкин, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартьянов, Д.А. Балаев, Письма в ЖЭТФ, **110** (9), 614 (2019). DOI: 10.1134/S0370274X19210082 [Yu.V. Knyazev, A.I. Chumakov, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev, JETP Lett., **110** (9), 613 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019210082].
- [17] Yu.V. Knyazev, A.I. Chumakov, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, I. Sergueev, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev, Phys. Rev. B, **101**, 094408 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.094408
- [18] C.R.S. Haines, M. Gich, J.L. García-Muñoz, A. Romaguera, Z. Ma, M.B. Costa, M.A. Carpenter, J. Magn. Mater., **583**, 170240 (2023). DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.170240
- [19] R. Jones, R. Nickel, P.K. Manna, J. Hilman, J. van Lierop, Phys. Rev. B, **100**, 094425 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.094425