

05.2;06.1

## Концентрирование иммобилизованных наночастиц $\epsilon$ -оксида железа как основа получения высоконаполненных магнито жестких материалов

© Д.А. Балаев<sup>1</sup>, В.Л. Кириллов<sup>2</sup>, А.А. Дубровский<sup>1</sup>, С.В. Семенов<sup>1</sup>, Ю.В. Князев<sup>1</sup>,  
М.Н. Волочаев<sup>1</sup>, О.Н. Мартянов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (средний размер 10 nm). Наночастицы получены из приготовленного ранее композитного материала  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ксерогель SiO<sub>2</sub>, содержащего 20 wt.%  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, путем растворения матрицы-носителя SiO<sub>2</sub>. Результаты рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии подтвердили структуру  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основе анализа магнитных измерений и результатов мессбауэровской спектроскопии можно констатировать наличие известного для  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\epsilon$ -оксида железа.

**Ключевые слова:** наночастицы,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мессбауэровская спектроскопия, намагниченность, магнитный переход.

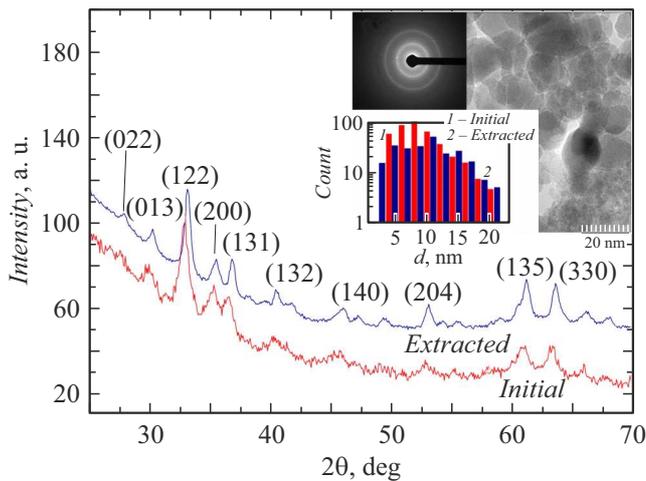
DOI: 10.61011/PJTF.2024.22.59129.19989

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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является необходимость использования оксида кремния SiO<sub>2</sub> в качестве матрицы-носителя, поэтому большинство получаемых материалов представляет собой нанесенные и/или композитные системы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, в которых магнитные наночастицы иммобилизованы на поверхности носителя или инкапсулированы в матрицу SiO<sub>2</sub>. При этом сложно получить

систему с высокой концентрацией  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\sim$  15 emu/g) для композита становится значительно меньше. Одним из путей преодоления данной проблемы является извлечение наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из матрицы SiO<sub>2</sub>, 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. В настоящей работе представлен один из подходов к получению фазово-чистых наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, извлеченных из композитного пористого материала  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ксерогель SiO<sub>2</sub> и свободных от матрицы.

Образец, представляющий собой наночастицы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в матрице ксерогеля SiO<sub>2</sub>, содержащий 20 wt.%  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, был получен по методике, описанной в работе [15]. Исходный образец далее обозначен как „Initial“. Для извлечения наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из матрицы исходный образец растворяли в водном растворе 25% гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) при 82°C в течение 14 h (ТМАГ/SiO<sub>2</sub> = 4). Полученный раствор отфильтровывали с использованием бумажного фильтра „синяя лента“ (2.5  $\mu$ m). Наночастицы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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%  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от изначально содержащегося оксида железа. Полученный образец обозначен далее как „Extracted“.

Рентгеновские дифрактограммы были получены на порошковом дифрактометре XTRA с использованием CuK $\alpha$ -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).

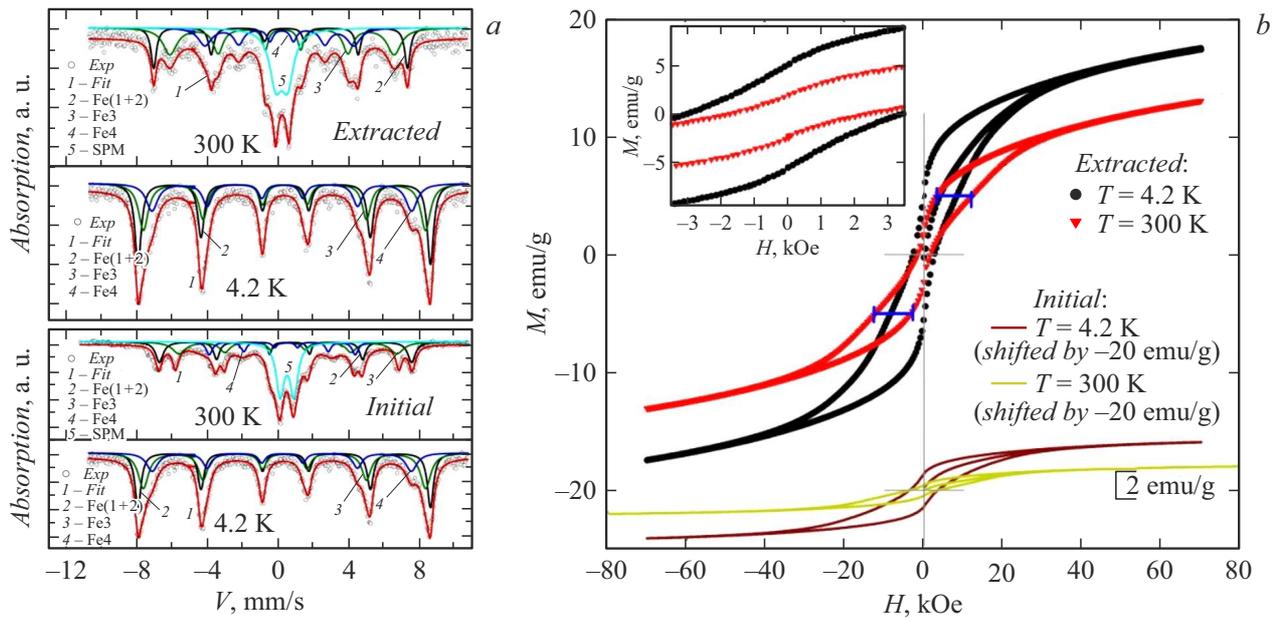
Пики, содержащиеся на дифрактограмме образца „Extracted“ (рис. 1), относятся к фазе  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. 1 приведены типичные результаты микродифракции, ПЭМ, а также гистограммы распределения по размерам частиц образцов „Initial“ и „Extracted“. Можно заключить, что в области 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  $\sim 10.5$  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 <sup>57</sup>Fe мессбауэровские спектры образцов „Initial“ и „Extracted“ при двух температурах ( $T = 4.2$  и 300 К). Сверхтонкие параметры спектров

полностью соответствуют ранее наблюдавшимся для частиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16,17]. Результаты обработки спектров обнаруживают четыре характерные неэквивалентные позиции железа в структуре  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 <sup>57</sup>Fe 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\sim 2.1$  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 ( $\Delta H$  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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являющегося своеобразной „визитной карточкой“ оксида  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6,8,12,16–19]. В диапазоне температур 150–500 К в  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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“.

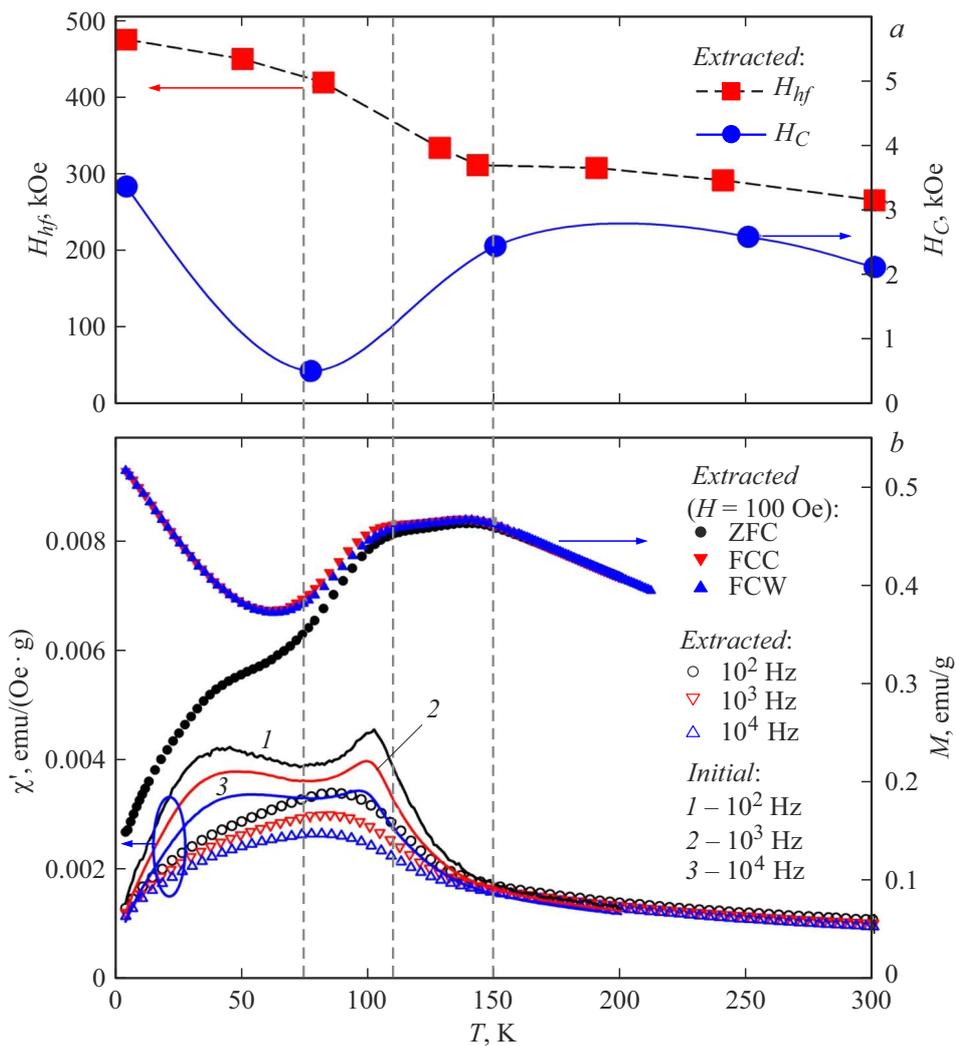
леза в тетраэдрическом кислородном окружении (Fe4) (рис. 3, *a*), определенная из анализа мессбауэровских спектров. Сверхтонкое поле в позиции Fe4 является наиболее чувствительным к этому магнитному переходу и претерпевает резкий рост в интервале температур 150–75 K [16].

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  $M(T)$ . Терромагнитная 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером менее  $\sim 6$  nm наблюдается суперпарамагнитная (СПМ) блокировка в области температур ниже  $\sim 70$  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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после удаления матрицы остались такими же, как в исходном образце на основе наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в матрице ксерогеля SiO<sub>2</sub>, при этом наблюдается уменьшение доли частиц с размером менее  $\sim 6$  nm. Удельная намагниченность полученного образца наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в разы превышает намагниченность композитных образцов, содержащих  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получаемые в виде порошка наночастицы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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] A.S. Kamzin, A. 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