

05

Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния

© С.В. Комогорцев, Т.Н. Патрушева, Д.А. Балаев,
Е.А. Денисова, И.В. Пономаренко

Институт физики СО РАН, Красноярск
Сибирский федеральный университет, Институт инженерной физики
и радиоэлектроники, Красноярск
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
Сибирский государственный технологический университет, Красноярск
E-mail: komogor@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2009 г.

Сообщается о результатах исследования магнитных наночастиц кобальтового феррита полученных экстракционно-пиролитическим методом на матрице молекулярного сита — мезопористого диоксида кремния MCM-41. Исследования спектров рентгеновской дифракции свидетельствуют об образовании частиц CoFe_2O_4 с размером области когерентного рассеяния ~ 40 nm. Исследования кривых намагничивания показали, что порошки полученных частиц представляют собой магнитожесткий материал со следующими параметрами: $H_c(4.2\text{ K}) = 9.0\text{ kOe}$, $H_c(300\text{ K}) = 1.8\text{ kOe}$ и приведенной остаточной намагниченностью $M_r/M_s(4.2\text{ K}) = 0.83$, $M_r/M_s(300\text{ K}) = 0.49$. Форма кривых намагничивания при 4.2 K успешно описывается на основе модели Стонера–Вольфарта для случайно ориентированных однодоменных частиц с кубической магнитной анизотропией.

PACS: 75.30.Gw, 75.50.Vv

Наночастицы кобальтового феррита (CoFe_2O_4) являются перспективным материалом для изотропных постоянных магнитов, магнитной записи и магнитных жидкостей [1–2]. Кобальтовый феррит характеризуется очень высокой кубической магнитокристаллической анизотропией и намагниченностью $M_s(5\text{ K}) = 93.9\text{ emu/g}$, $M_s(300\text{ K}) = 80.8\text{ emu/g}$. При комнатной температуре критический размер однодоменности кобальтового феррита порядка 70 nm, а критический суперпарамагнитный размер около 10 nm [3–4]. Теоретический предел величин коэрцитивной

силы H_c и приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s для системы случайно ориентированных сферических наночастиц кобальтового феррита: $H_c(5\text{ К})=25.2\text{ кОе}$, $H_c(300\text{ К})=5.3\text{ кОе}$, $M_r/M_s=0.83$ [5]. Величины коэрцитивной силы и приведенной остаточной намагниченности наночастиц кобальтового феррита, полученные в экспериментах, зависят от размеров частиц [1]. Максимальные величины H_c при комнатной температуре (1.7–2.1 кОе) наблюдаются для частиц со средним размером 30–50 нм, при этом $M_r/M_s=0.35$ [1]. Уменьшение среднего размера частиц ниже 30–50 нм приводит к снижению H_c за счет перехода частиц в суперпарамагнитное состояние [6,7]. Частицы большего размера характеризуются меньшей коэрцитивностью за счет перехода частиц к многодоменному состоянию. Анализ литературных данных также указывает на зависимость магнитных свойств частиц кобальтового феррита от способа приготовления [1,6]. Одна из причин такой зависимости — различная степень монодисперсности получаемых порошков. Для получения монодисперсных порошков частиц используют различного рода подложки и матрицы с неоднородностями точно заданного размера, которые в дальнейшем должны служить зародышами для образования частиц. В качестве основы для получения частиц кобальтового феррита мы выбрали мезопористый диоксид кремния МСМ-41. Частицы этого порошкового материала пронизаны порами, упорядоченными в гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок 0.6–0.8 нм и калиброванным размером каналов-пор, который можно направленно изменять в диапазоне 3–10 нм. В данной работе мы сообщаем о результатах исследования магнитных свойств наночастиц кобальтового феррита, полученных экстракционно-пиролитическим методом на матрице молекулярного сита — мезопористого диоксида кремния МСМ-41.

Для получения наночастиц кобальтового феррита использовалась растворная технология, обеспечивающая формирование множества центров кристаллизации и мягкие условия фазообразования соединений. Использование органических растворов карбоксилатов металлов дополнительно сопровождается эффектами самоорганизации, приводящими к формированию однородных частиц. Для получения порошков и пленок кобальтового феррита нами использовались в качестве прекурсоров органические экстракты железа и кобальта, предварительно приготовленные посредством извлечения металла из неорганических растворов хлоридов железа и кобальта различной степени чистоты в органическую фазу экстрагента — смеси карбоновых кислот. При этом происхо-

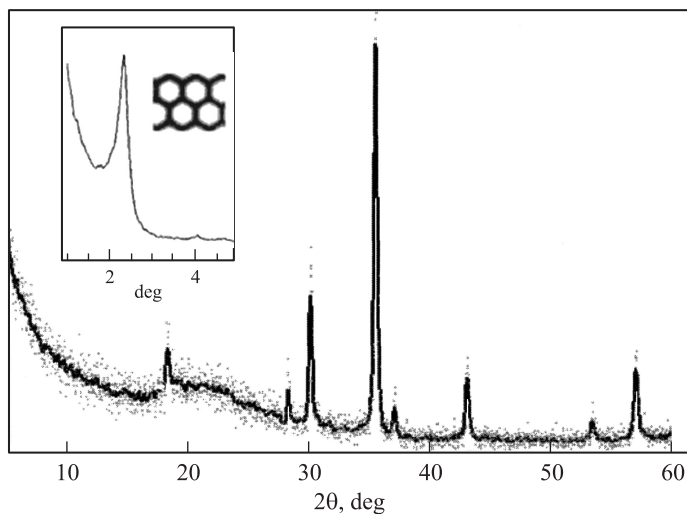


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма частиц кобальтового феррита CoFe_2O_4 , синтезированного на основе МСМ-41. На вставке — дифракционный пик в области малых углов, свидетельствующий о сохранении мезоструктуры МСМ-41.

дили очистка компонентов от примесей и формирование растворов органических солей металлов с точно определенной концентрацией и хранящихся в течение длительного времени. Смесь экстрактов железа и кобальта в заданной стехиометрии металлов использовалась для пропитки порошка молекулярного сита МСМ-41. Оптимальное время пропитки молекулярного сита раствором экстрактов составляло 10 min. Последующий пиролиз при 400°C приводил к удалению органической составляющей и формированию сложного оксида CoFe_2O_4 без разрушения структуры молекулярного сита. Процессы пропитки и термической обработки повторялись несколько раз и приводили к увеличению общей массы порошкового материала до 28%. Для получения чистой фракции порошка кобальтового феррита молекулярное сито МСМ-41 легко удаляется в растворе щелочи (4 М NaOH) при последующей нейтрализации раствором 1 М HCl и промывке дистиллированной водой. Для контроля структуры полученных порошков были проведены дифракционные исследования на дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Измерения кривых намагничивания выполнялись

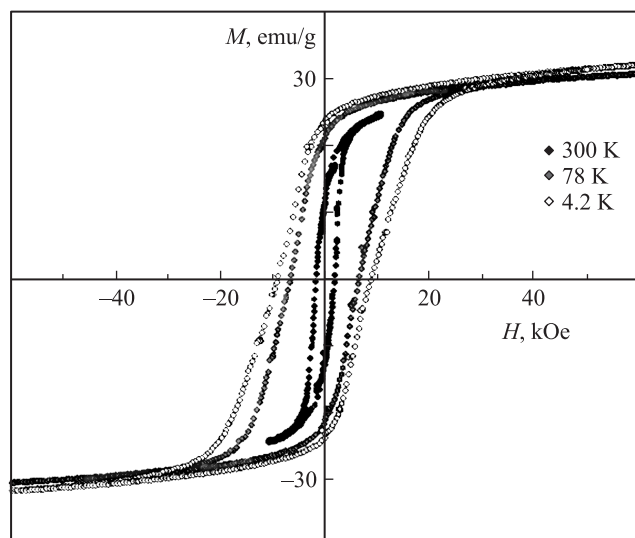


Рис. 2. Кривые намагничивания порошка кобальтового феррита CoFe_2O_4 , синтезированного на основе MCM-41.

на вибрационном магнетометре со сверхпроводящим соленоидом во внешних полях до 60 kOe и диапазоне температур 4.2–300 K.

На рентгеновской дифрактограмме исследуемых частиц (рис. 1) все наблюдаемые пики соответствуют рефлексам кобальтового феррита CoFe_2O_4 со структурой шпинели. На вставке к рис. 1 приведен характерный дифракционный пик в области малых углов, свидетельствующий о сохранении мезоструктуры MCM-41 в процессе синтеза порошка кобальтового феррита. Размер области когерентного рассеяния (ОКР), оцененный по ширине линии на дифрактометре, составляет 40 nm. Этот размер значительно превышает внутренний диаметр пор MCM-41. Это означает, что исследуемые частицы кобальтового феррита расположены вне пор матрицы MCM-41.

На рис. 2 приведены кривые намагничивания исследуемого порошка кобальтового феррита, измеренные при температурах 4.2, 78 и 300 K. Величины намагниченности насыщения M_s (см. таблицу), определенные с помощью описания приближения намагниченности к насыщению выражением (1), позволяют оценить массовую долю кобальтового феррита (намагниченность чистого кобальтового феррита $M_s(5\text{ K}) = 93.9\text{ emu/g}$) на уровне 34%.

Измеренные петли гистерезиса характеризуются значительной прямоугольностью, отраженной в таблице характеристикой M_r/M_s . Отметим, что такая высокая прямоугольность петли гистерезиса получена для макроскопически изотропного порошка кобальтового феррита. Величины намагниченности M_s в интервале 4.2–300 К незначительно уменьшаются. Изменение же с ростом температуры приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s и коэрцитивной силы H_c весьма существенно. Величины поля локальной магнитной анизотропии H_a (поля магнитной анизотропии индивидуальной частицы) рассчитаны из кривых приближения намагниченности к насыщению. Экспериментальные участки кривых приближения намагниченности к насыщению хорошо описываются выражением:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{2}{105} \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \right) + \chi H. \quad (1)$$

Первое слагаемое в этом выражении описывает приближение намагниченности к насыщению в системе случайно ориентированных частиц с кубической анизотропией (закон Акулова–Киренского [8]). Второе слагаемое — линейный отклик, который может быть связан как с восприимчивостью ферромагнетика в области высоких полей, так и с вкладом суперпарамагнитных частиц в интегральный магнитный сигнал. Величина H_a , полученная в результате такого описания кривых приближения намагниченности к насыщению, приведена в таблице.

Отметим, что величина коэрцитивной силы при комнатной температуре в исследуемых порошках близка к максимальным величинами H_c , представленным в литературе, а величина остаточной намагниченности превышает аналогичные данные, полученные ранее исследователями на порошках кобальтового феррита. Высокая величина M_r/M_s на исследуемых порошках, на наш взгляд, связана с использованием в качестве основы для осаждения упорядоченных на мезоуровне частиц МСМ-41 и, как следствие, с монодисперсностью получаемых частиц кобальтового феррита. Полученные величины коэрцитивной силы характерны для

Параметры кривых намагничивания частиц кобальтового феррита на основе МСМ-41

T, K	$M_s, \text{emu/g}$	M_r/M_s	H_c, kOe	H_a, kOe
4.2	31.9	0.83	9.0	32
78	30.5	0.75	6.7	30
300	25.6	0.49	1.8	16

частиц кобальтового феррита в однодоменном состоянии с размерами 30–50 nm [1], что хорошо согласуется с оценками размера частиц из данных рентгеновской дифракции. Величины локальной магнитной анизотропии H_a удовлетворительно согласуются для комнатной температуры с величинами магнитокристаллической анизотропии монокристалла кобальтового феррита [4]. При 78 и 4.2 К величины H_a хорошо согласуются с данными работы [2].

Согласно модели Стонера–Вольфарта, величина H_c в системе случайно ориентированных частиц с положительной кубической анизотропией связана с величиной поля анизотропии частиц как $H_c \approx 0.32H_a$, а величина остаточной намагниченности $M_r/M_s = 0.83$ [9]. Модель Стонера–Вольфарта для H_c при 4.2 К дает оценку, близкую к экспериментальной величине, представленной в таблице ($32 \text{ kOe} \cdot 0.32 = 10.2 \text{ kOe}$), а величина остаточной намагниченности полностью совпадает с предсказанием в рамках модели. Для температур 78 и 300 К оценки H_c и M_r/M_s значительно превышают экспериментальные результаты. Такое снижение параметров при 78 и 300 К может быть связано с влиянием тепловых флуктуаций намагниченности индивидуальных частиц (см., например, [10]).

Работа частично поддержана грантом целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ РНП.2.1.1/2584, а также грантами ККФН-РФФИ „р-Енисей-а“ 03-07-96803, 09-02-98002-р_сибирь_а.

Список литературы

- [1] Grigorova M., Blythe H.J., Blaskov V. // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 183. P. 163.
- [2] Ranvah N., Melikhov Y., Jiles D.C. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07E506.
- [3] Bozorth R.M., Tilden E.F., Williams A.J. // Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 1788.
- [4] Shenker H. // Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 1246.
- [5] Geshev J., Popov O., Masheva V., Mikhov M. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 92. P. 185.
- [6] Masheva V., Grigorova M., Valkov N. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 196–197. P. 128.
- [7] Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 5. С. 857.
- [8] Акулов Н.С., Киренский Л.В. // ЖТФ. 1939. Т. 9. В. 13. С. 1145.
- [9] Smirnov S.I., Komogortsev S.V. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 1123.
- [10] Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 4. С. 700.