

Магнитные свойства 3D-нанокompозитных материалов — опаловая матрица с частицами ферритов-шпинелей

© А.Б. Ринкевич,¹ А.В. Королев,¹ М.И. Самойлович,² С.М. Клещева,² Д.В. Перов¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

² ОАО ЦНИТИ «Техномаш»,
121108 Москва, Россия

e-mail: rin@imp.uran.ru, samoylovich@technomash.ru

(Поступило в Редакцию 31 марта 2015 г.)

Исследованы магнитные свойства 3D-нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц с внедренными в межсферические объемы матрицы частицами таких ферритов со структурой шпинели как марганец-цинковый, никель-цинковый, кобальт-цинковый, лантан-кобальт-цинковый и неодим-кобальт-цинковый. Исследования выполнены на основе экспериментальных данных, полученных в области температур от 2 до 300 К из измерений намагниченности при напряженности статического магнитного поля до 50 кОе и ас-магнитной восприимчивости при амплитудном значении напряженности переменного магнитного поля до 4 Ое и частоте 80 Hz.

Введение

Магнитные свойства малых частиц являются объектом многочисленных исследований [1,2]. Значительное внимание уделяется изучению частиц ферритов-шпинелей, в частности, из-за возможного практического применения в радиочастотных и микроволновых приборах, а также как материала для устройств магнитной памяти. Химический состав феррита-шпинели выражается формулой $MeFe_2O_4$, где ионы металла Me располагаются в тетраэдрических, а ионы железа — в октаэдрических кристаллографических позициях. В большинстве ферритов-шпинелей превалирует ионный тип связи благодаря электроотрицательности ионов кислорода.

Исследования фазового состава и магнитных свойств частиц кобальтового, магниевое, марганцевого и никелевого ферритов-шпинелей, описанные в [3], показывают, что намагниченность насыщения M_S наночастиц ферритов в 2–3 раза меньше, чем у соответствующих массивных материалов, а коэрцитивная сила больше. Среди исследованных образцов в работе [3] наибольшая коэрцитивная сила — у частиц кобальтового феррита $CoFe_2O_4$. Легирование кобальтового феррита ионами Ni^{2+} дает возможность создать пленочный материал с перпендикулярной анизотропией, перспективный для магнитной записи. Систематическое исследование магнитных свойств наноразмерных ферритов системы $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ проведено в [4].

Влияние размера частиц магнетита на магнитные свойства рассмотрено в [5]. При комнатных температурах наночастицы магнетита проявляют суперпарамагнитные свойства. Показано, что кривая намагничивания удовлетворительно описывается функцией Ланжевена. Намагниченность насыщения при низких температурах меньше, чем у массивных образцов. Уменьшенная намагниченность объясняется наличием у наночастиц спин-разупорядоченного слоя размером 1–2 нм. При

размере частиц менее 50–100 нм наблюдается очень резкая зависимость намагниченности насыщения от размера частиц. Существует резкое отличие температурных зависимостей намагниченности, охлажденных без поля и в сильном магнитном поле. Магнитные свойства нанокристаллических Ni-Cu-Zn ферритов исследованы в [6]. Эти ферриты имеют высокую проницаемость и достаточно высокую радиочастотную добротность.

Эффективность применения методик измерения высокочастотной магнитной проницаемости для исследования магнитных наночастиц продемонстрирована в [7,8]. Динамические магнитные свойства наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ размером 7 нм исследованы в [7]. Построена зависимость температуры блокировки от времени измерения и построена статистическая модель взаимодействия между частицами. Действительная часть высокочастотной восприимчивости имеет максимум вблизи температуры блокировки. С увеличением частоты максимум смещается в более высокие температуры. В настоящей работе изучаются магнитные свойства нанокompозитных сред на основе опаловых матриц. Опаловые матрицы состоят из плотной упаковки субмикронных сфер диаметром около 250 нм из двуокиси кремния. В межсферические промежутки внесены наночастицы различных ферритов-шпинелей. Специфика этих наноструктурированных сред заключается в периодическом расположении наночастиц ферритов. Расстояние между частицами, расположенными в соседних межсферических объемах, составляет десятки нанометров. Технология приготовления нанокompозитов позволяет получить несколько частиц в пределах одного межсферического объема. Тогда между частицами внутри одного объема расстояние значительно меньше, от единиц до пяти десятков нанометров. Поэтому между частицами могут существовать магнитодипольное и обменное взаимодействия разной интенсивности. В настоящей работе будет представлен материал по изучению магнитных свойств

3D-наноконпозитов с частицами марганец-цинкового, никель-цинкового, кобальт-цинкового, лантан-кобальт-цинкового и неодим-кобальт-цинкового ферритов. Измерены кривые намагничивания, петли магнитного гистерезиса, температурные зависимости намагниченности, проведены измерения ас-восприимчивости. Работа построена следующим образом. Сначала описан способ получения опаловых матриц и наноконпозитных материалов на их основе с частицами ферритов, изучена их структура и фазовый состав. Затем магнитные свойства наноконпозитов с марганец-никель- и кобальт-содержащими ферритами рассмотрены в отдельных разделах.

Образцы и методы измерений

Опаловые матрицы были получены по разработанной ранее методике, основанной на реакции гидролиза тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии гидроокиси аммония NH_4OH [9]. Синтезированные образцы, характеризующиеся отсутствием макронеоднородностей и включений, образованы решетчатой упаковкой близких по диаметру субмикронных сфер двуокиси кремния SiO_2 . Диаметр сфер может изменяться от 200 до 400 nm в зависимости от условий получения, но в пределах одного образца разница диаметров не превышает 5–7%. Различные вещества вводили в опаловые матрицы методом жидкофазного синтеза (пропитки). Метод пропитки основан на погружении образца опаловой матрицы в раствор вещества-прекурсора с определенным химическим составом и его термообработке при температурах в области 350–550 °C, определяемых условиями разложения прекурсора. Данная процедура повторяется от 2 до 20 раз, с постепенным заполнением межферрических нанополостей опаловой матрицы оксидами. В последующем проводится высокотемпературная термообработка при температурах 700–900 °C в области устойчивости кристаллической фазы состава, вводимого в межферрические нанополости. В процессе термообработки происходит частичное термическое разложение нитратогрупп и почти полностью удаляется несвязанная вода. Метод пропитки позволил получать образцы с заполнением межферрических нанополостей до 30–40% их объема. После процедуры введения большая часть внесенного вещества сосредоточена в пространстве между сферами. Наличие периодической структуры, фазовый и элементный состав, а также размеры кристаллитов контролировалось с использованием рентгеновской дифрактометрии (применялись аппараты ДРОН-6.0 и XRD-6000, с $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ - и $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучением (длина волны $\lambda = 0.179$ и 0.154 nm), графитовый монохроматор) и просвечивающей или сканирующей электронной микроскопии. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в нанополостях располагаются фазы со структурой ферритов-шпинелей и составом типа $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ и небольшим количеством других фаз. В формуле состава под Me_1 подразумевается марганец, никель или кобальт, а под Me_2 — цинк. Структура

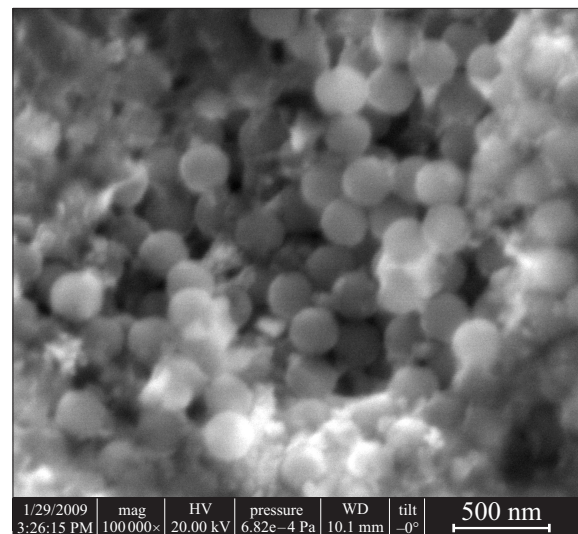


Рис. 1. Структура наноконпозита с частицами марганец-цинкового феррита.

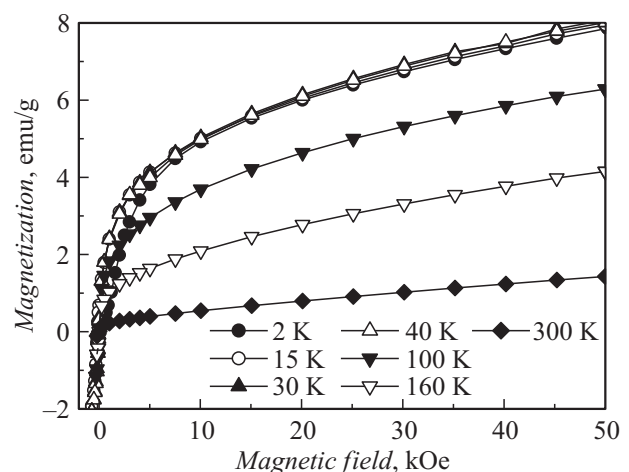


Рис. 2. Кривые намагничивания 3D-наноконпозита с частицами марганец-цинкового феррита, измеренные при разных температурах.

наноконпозита с частицами марганец-цинкового феррита $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показана на рис. 1. Электронно-микроскопическое исследование выполнено на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200. Подробные электронно-микроскопические исследования показали, что частицы внесенных ферритов имеют размер от 5 до 50 nm. Частицы могут образовывать конгломераты, причем расстояние между отдельными частицами составляет единицы нанометров и даже меньше.

3D-наноконпозиты с частицами марганец-цинкового феррита

Марганец-цинковый (Mn–Zn) феррит — это хорошо известный феррит со структурой шпинели, ко-

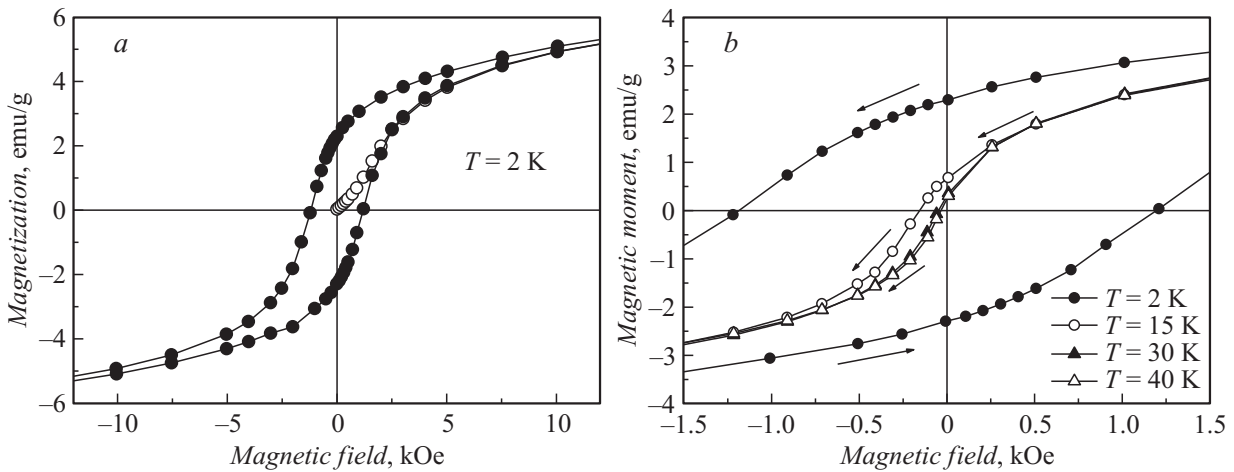


Рис. 3. Петля гистерезиса 3D-нанокompозита с частицами марганец-цинкового феррита: *a* — измерения при $T = 2$ K, *b* — участки петли гистерезиса, измеренные при разных температурах.

торый обладает малой величиной энергии магнитной кристаллической анизотропии. Для массивных образцов при комнатной температуре константа анизотропии $K_1 = -33 \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^3$, что соответствует полю анизотропии $H_a = 2K_1/M_S = 175 \text{ Oe}$ [10]. Здесь M_S — намагниченность насыщения. Интерес к нанокompозитным материалам с этим ферритом вызван возможными радиотехническими применениями. Возникающий в связи с суперпарамагнитной релаксацией поверхностный вклад в магнитную анизотропию наночастиц марганцевого феррита, находящихся в коллоидном растворе, рассмотрен в [11]. Магнитные свойства наночастиц Mn–Zn ферритов изучены в работе [12]. В [12] при двух температурах $T = 2$ и 300 K указаны значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы H_c для ферритов с разным содержанием марганца и цинка. Показано, что величина H_c при $T = 2$ K существенно выше, чем при $T = 300$ K. Однако в [12] подробные температурные зависимости коэрцитивной силы не были получены.

Кривые намагничивания нанокompозита на основе опаловой матрицы с частицами этого феррита, измеренные нами при нескольких температурах от 2 до 300 K, показаны на рис. 2. Как видно из рисунка, кривая намагничивания содержит: 1) участок в слабых

Таблица 1. Коэрцитивная сила нанокompозитов с частицами ферритов-шпинелей

№ п/п	Состав частиц	H_c, kOe		n
		$T = 2 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	
1	$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.2		1.48
2	$\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5.8		
3	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3.1	0.23	
4	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.1	0.098	
5	$\text{La}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3.5	0.25	
6	$\text{Nd}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3.4	0.44	

полях, где магнитный момент резко возрастает при увеличении магнитного поля. Его наличие говорит о наличии ферромагнитно упорядоченной фазы внесенного материала. Можно полагать, что ферромагнитное упорядочение имеют достаточно крупные частицы с размерами в несколько десятков нанометров; 2) плавное увеличение намагниченности с ростом поля в более сильных магнитных полях. Наличие этого участка обусловлено присутствием в нанокompозите мелких частиц с размерами в единицы нанометров. Эти частицы обеспечивают суперпарамагнитные свойства композита. Отсутствие полного магнитного насыщения подтверждает наличие суперпарамагнитных свойств. Измеренные величины намагниченности практически полностью обусловлены внесенными частицами. Измерения показали, что в полях до 30 kOe намагниченность пустой опаловой матрицы не превышает 0.02 emu/g.

Были измерены петли магнитного гистерезиса нанокompозита. На рис. 3 показаны кривая намагничивания и петля гистерезиса (рис. 3, *a*), измеренные при температуре $T = 2$ K, а также участки кривой размагничивания, измеренные при нескольких температурах (рис. 3, *b*). Видно, что при повышении температуры значительно уменьшаются коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. Численные значения коэрцитивной силы H_c нанокompозита с частицами $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а также других исследованных нанокompозитов, приведены в табл. 1. Для комнатной температуры значения коэрцитивной силы составляют не более единиц Oe. Изменения магнитного момента с температурой были исследованы подробно. На рис. 4, *a* показаны зависимости, измеренные в режиме охлаждения при $H = 0$ (ZFC) с включением поля $H = 2 \text{ kOe}$ на „стартовой“ низкой температуре и с последующим нагревом образца. По достижению конечной высокой температуры образец охлаждался — режим измерения FC. Максимум ZFC-зависимости соответствует температуре блокировки T_b . Из рис. 4, *a* видно, что $T_b \approx 20 \text{ K}$. Температурные зависимости намагниченности насыщения M_S и остаточной

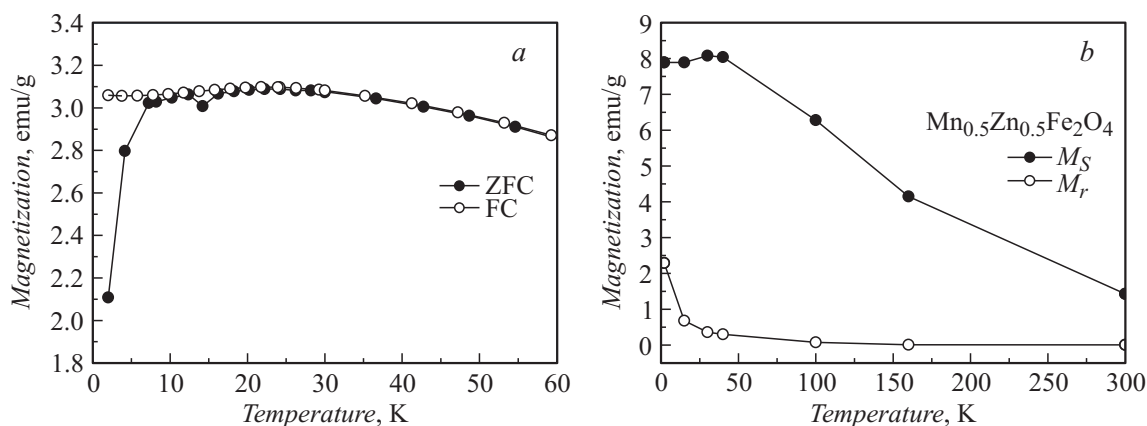


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности, измеренная в режиме ZFC и FC при $H = 2$ kOe (a); температурная зависимость намагниченности насыщения (вероятно, нужно указать не насыщения, а в поле 50 kOe) и остаточной намагниченности (b).

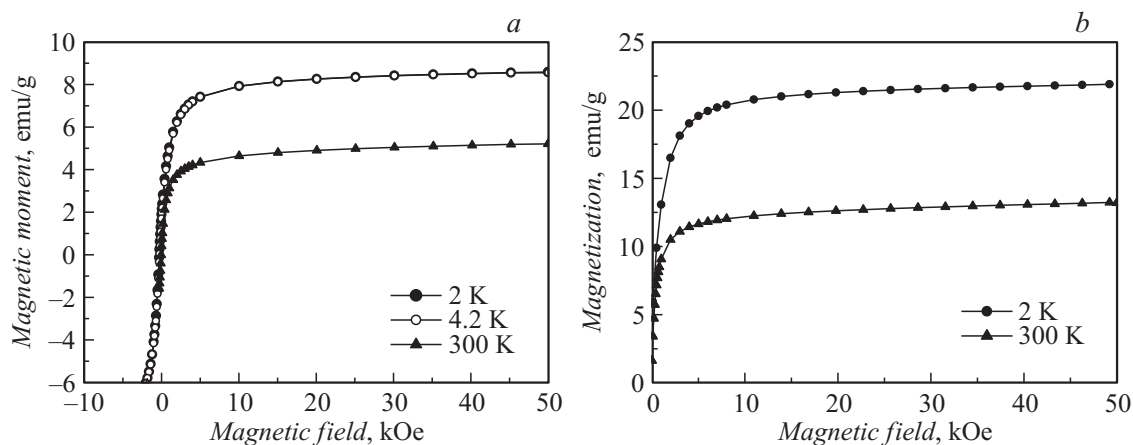


Рис. 5. Кривые намагничивания 3D-нанокompозита с частицами никель-цинкового феррита, измеренные при разных температурах: a — образец с двумя пропитками, b — образец с семью пропитками.

намагниченности M_r показаны на рис. 4, b. Как видно, характер этих зависимостей различен. Намагниченность насыщения до температуры ~ 50 К меняется мало, а затем уменьшается с дальнейшим ростом температуры. Остаточная намагниченность с ростом температуры уменьшается монотонно: сначала резко, затем более плавно.

3D-нанокompозиты с частицами никель-цинкового феррита

Никель-цинковый феррит — один из наиболее часто используемых радиочастотных ферритов-шпинелей. Влияние температуры синтеза на магнитные свойства порошков никель-цинкового феррита было изучено в [13]. Способ получения наночастиц никель-цинкового феррита в микроволновом поле предложен в работе [14]. В результате получен материал с малой диэлектрической постоянной. Для нашего нанокompозитного материала на основе опаловых матриц с частицами феррита-шпинели $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ рассмотрим сначала кривые

намагничивания. Для нанокompозита с двумя пропитками, в котором содержится наименьшее количество магнитной фазы, кривые намагничивания, измеренные при $T = 2$, 4.2 и 300 К, показаны на рис. 5. Зависимости, измеренные при $T = 2$ и $T = 4.2$ К, практически совпадают. Можно видеть, что намагниченность насыщения при $T = 300$ К значительно меньше, чем при $T = 2$ и 4.2 К. Такая же тенденция уменьшения намагниченности насыщения с ростом температуры отмечается и у нанокompозита с семью пропитками со значительно большим заполнением межсферических объемов магнитной фазой. Сравнивая величину намагниченности насыщения у нанокompозитов с двумя и семью пропитками, можно отметить, что у нанокompозита с семью пропитками магнитный момент почти в три раза больше. Петли гистерезиса для нанокompозита с частицами $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, измеренные при температурах 2 и 300 К, показаны на рис. 6. Очевидно, что коэрцитивная сила при $T = 2$ К значительно больше. Кроме того, можно заметить, что визуально петля гистерезиса, измеренная при $T = 2$ К, значительно ближе к прямоугольной, чем измеренная

Таблица 2. Намагниченность наноккомпозитов с частицами ферритов-шпинелей

№ п/п	Состав частиц	M_r , emu/g $T = 2\text{ K}$	M (30 kOe), emu/g $T = 2\text{ K}$	M_r/M (30 kOe) $T = 2\text{ K}$	M_r , emu/g $T = 300\text{ K}$	M (30 kOe), emu/g $T = 300\text{ K}$	M_r/M (30 kOe) $T = 300\text{ K}$
1	$\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$	20.3	31.2	0.65	0.368	13.1	0.028
2	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15.5	27.9	0.56	2.83	14.5	0.19
3	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	13.1	21.4	0.61	1.63	13.2	0.12
4	$\text{La}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9.9	16.4	0.6	1.86	8.82	0.21
5	$\text{Nd}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9.7	19.5	0.5	2.87	10.8	0.27

при $T = 300\text{ K}$. Данные о коэрцитивной силе H_c наноккомпозита с частицами $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ приведены в табл. 1, а для намагниченности этого композита — в табл. 2.

Кроме кривых намагничивания и петель гистерезиса, были изучены температурные зависимости магнитного момента, а также магнитная восприимчивость на переменном токе. На рис. 7, *a* показаны температурные зависимости магнитного момента, измеренные в полях различной величины. Зависимость, показанная символами (●) на рис. 7, получена при нагреве в приложенном поле $H = 10\text{ kOe}$. По мере увеличения температуры намагниченность постепенно уменьшается. Зависимость, помеченная символами (▲), получена при намагничивании в противоположном направлении в поле $H = 10\text{ kOe}$ при температуре $T = 2\text{ K}$ и последующем нагреве с сохранением поля в 0.1 kOe . Затем проведено охлаждение в том же поле 0.1 kOe . Результат показан на рис. 7 символами (△). Как можно видеть, существует очень большое различие в намагниченности образца до нагрева и после охлаждения при одной и той же конечной температуре 2 K и в одинаковом поле 0.1 kOe .

Были измерены действительная и мнимая части магнитного момента на частоте $f = 80\text{ Hz}$. Амплитуда переменного поля при измерении составляла 4 Oe . Результаты этих измерений показаны на рис. 7, *b* и *c*. Действительная часть монотонно увеличивается с ро-

стом температуры, а мнимая часть магнитного момента имеет максимум в области температуры 25 K , а при дальнейшем увеличении температуры монотонно увеличивается. Монотонная зависимость, полученная нами для действительной части магнитного момента, отличается от типичной для наночастиц зависимости с максимумом в районе температуры блокировки [2,7]. Все же и на нашей зависимости на рис. 7, *a* заметно, что около температуры 25 K наклон зависимости резко изменяется.

3D-наноккомпозиты с частицами кобальт-цинкового, лантан-кобальт-цинкового и неодим-кобальт-цинкового ферритов

Магнитные свойства наночастиц ферритов $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ с размерами частиц от 3 до 6 nm были исследованы в [15]. В интервале изменения концентрации Zn от $y = 0$ до 0.2 частицы имеют ферромагнитное упорядочение, при большем содержании цинка они демонстрируют суперпарамагнитные свойства, а при $y = 1$ становятся парамагнитными. С ростом концентрации Zn температура Кюри уменьшается. Полые наносферы состава MeFe_2O_4 , где Me — это Mg , Co , Ni или Zn , были приготовлены в работе [16], там же были исследо-

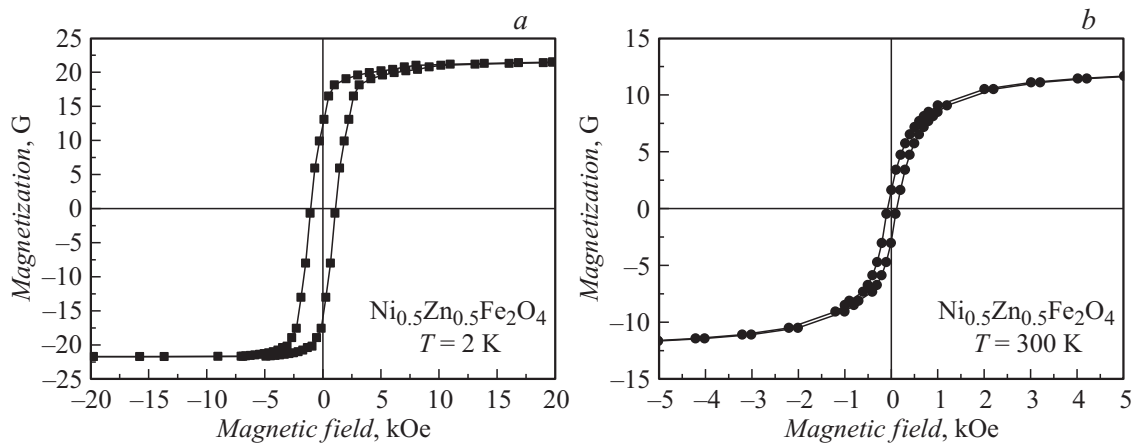


Рис. 6. Петли гистерезиса 3D-наноккомпозита с частицами никель-цинкового феррита, измеренные при разных температурах: *a* — $T = 2\text{ K}$, *b* — $T = 300\text{ K}$.

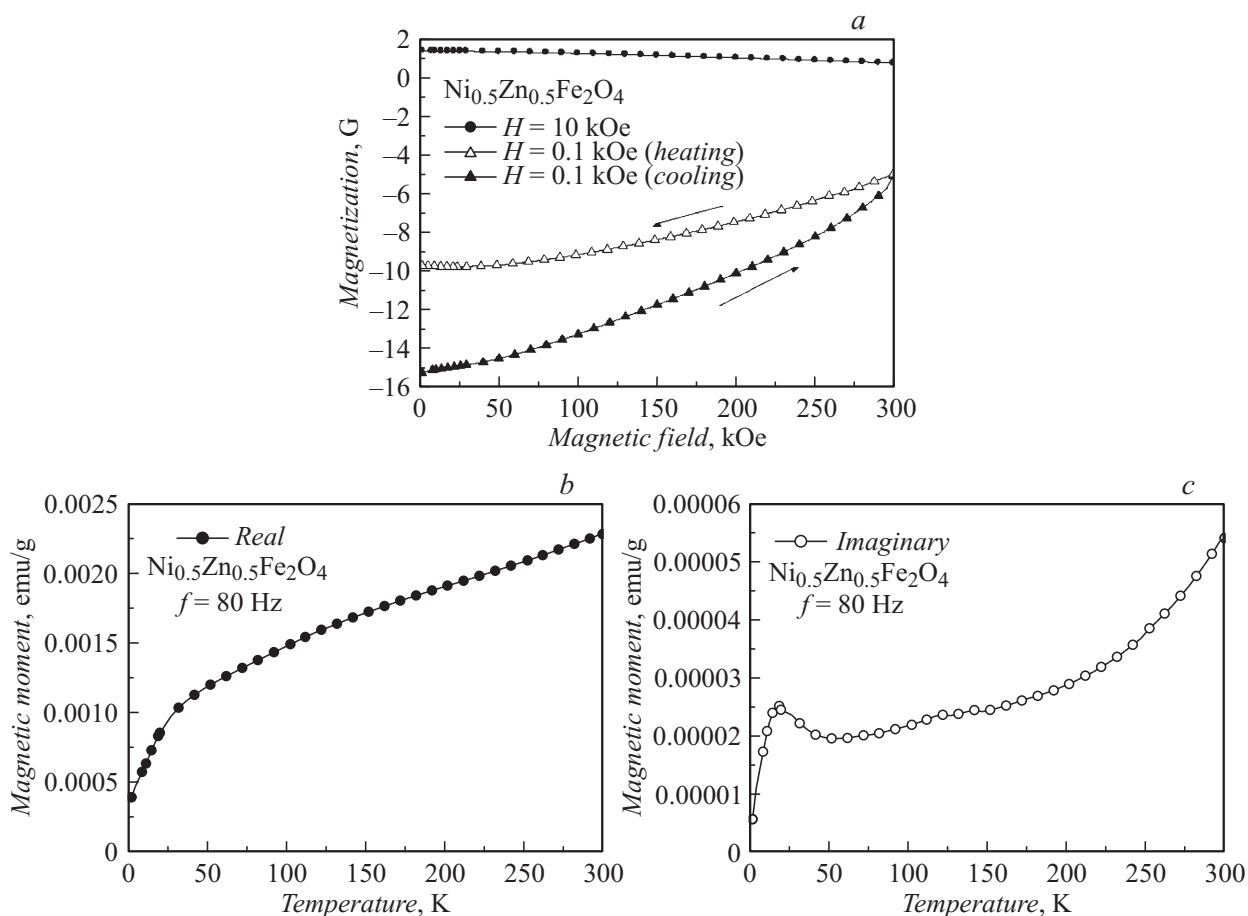


Рис. 7. Температурные зависимости динамического магнитного момента 3D-нанокompозита с частицами никель-цинкового феррита на частоте $f = 80$ Hz при напряженности переменного магнитного поля 4 Oe: *a* — измерения при разных значениях напряженности статического магнитного поля, *b* — действительная часть магнитного момента, *c* — мнимая часть магнитного момента на частоте $f = 80$ Hz.

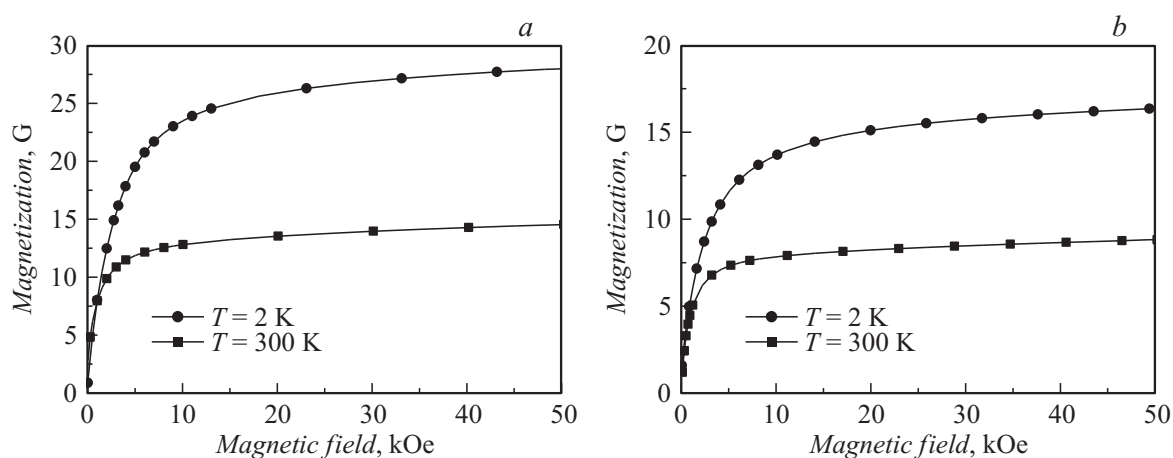


Рис. 8. Кривые намагничивания 3D-нанокompозита с частицами кобальт-цинкового феррита (*a*) и частицами лантан-кобальт-цинкового феррита, измеренные при температурах 2 и 300 K (*b*).

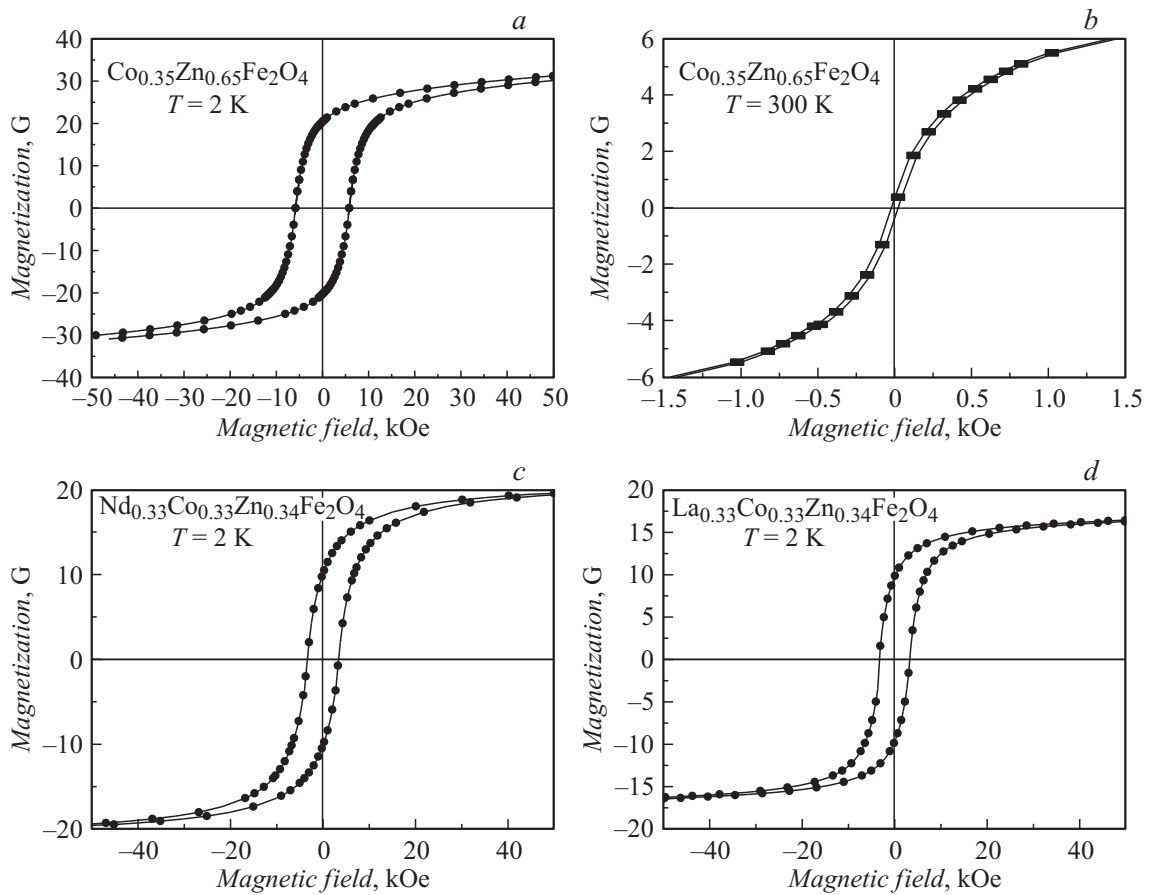


Рис. 9. Петли гистерезиса 3D-нанокompозита с частицами ферритов: *a* — частицы $\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T = 2 \text{ K}$; *b* — частицы $\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T = 300 \text{ K}$; *c* — частицы $\text{Nd}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T = 2 \text{ K}$; *d* — частицы $\text{La}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T = 2 \text{ K}$.

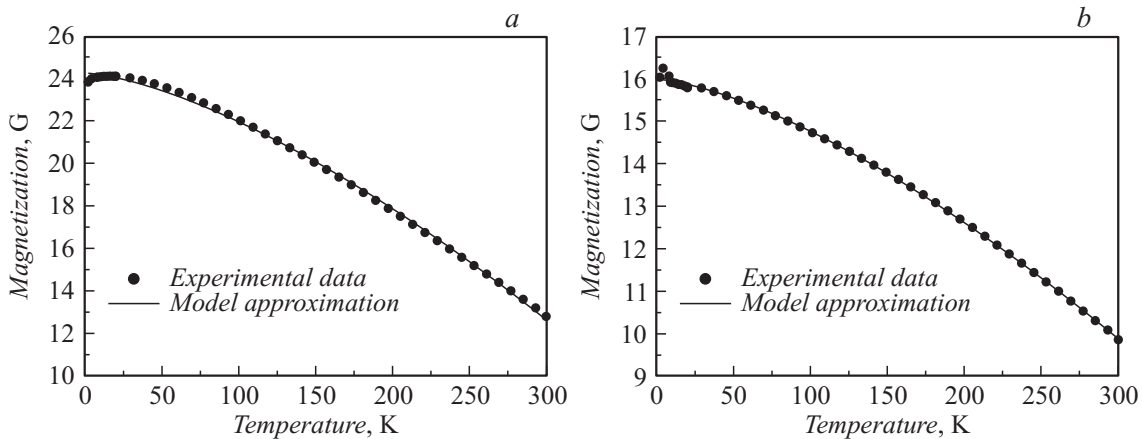


Рис. 10. Температурная зависимость намагниченности 3D-нанокompозита с частицами $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (*a*) и $\text{Nd}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (*b*).

дованы их магнитные свойства. Мы рассмотрим сначала кривые намагничивания и петли гистерезиса нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц с наночастицами кобальт-цинкового, лантан-кобальт-цинкового и неодим-кобальт-цинкового ферритов. На рис. 8 показаны кривые намагничивания 3D-нанокompозита с частицами кобальт-цинкового феррита и частицами лантан-кобальт-

цинкового феррита, измеренные при температурах 2 и 300 К. Как можно видеть, полного магнитного насыщения не достигается в полях до 50 кОе. Намагниченность при $T = 2 \text{ K}$ значительно больше, чем при $T = 300 \text{ K}$.

Петли гистерезиса 3D-нанокompозита с частицами феррита $\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, измеренные при температурах $T = 2$ и 300 К, показаны на рис. 9, *a, b*. Оче-

видно, что при криогенных температурах возрастают как коэрцитивная сила, так и намагниченность насыщения. Остаточная намагниченность тоже значительно возрастает. Для нанокompозита с частицами феррита $\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ получено очень большое значение коэрцитивной силы при $T = 2\text{ K}$, равное 5.8 kOe . Петли гистерезиса для нанокompозитов с частицами $\text{Nd}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{La}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$, измеренные при $T = 2\text{ K}$, показаны на рис. 9, *c, d*.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости этих нанокompозитов имеет типичный вид — с повышением температуры намагниченность плавно уменьшается. На рис. 10, *a* показана температурная зависимость для 3D-нанокompозита с частицами $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ вместе с аппроксимацией температурной зависимости намагниченности по формуле $M(T) = M(0)(1 - \alpha T^n)$, где $M(0)$ — предельное значение намагниченности при $T \rightarrow 0$, α и n — постоянные величины для данного нанокompозита. Для аппроксимации принята температурная зависимость намагниченности, характерная для массивных ферритов. Экспериментальная зависимость на рис. 10, *a* очень близка к аппроксимирующей зависимости, причем показатель $n = 1.48$ близок к типичному для массивных ферритов-шпинелей $n = 3/2$. На рис. 10, *b* показаны аналогичные зависимости для нанокompозита с частицами неодим-кобальт-цинкового феррита $\text{Nd}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Для температур $T > 20\text{ K}$ наблюдается хорошее соответствие экспериментальной и аппроксимирующей зависимостей, но при низких температурах очевидно их несовпадение. Значения показателя n для нанокompозитов, рассматриваемых в данном разделе, приведены в табл. 1. Все они близки к $3/2$.

Заключение

Исследованы магнитные свойства 3D-нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц с внедренными наночастицами ферритов-шпинелей: марганец-цинкового, никель-цинкового, кобальт-цинкового, лантан-кобальт-цинкового и неодим-кобальт-цинкового. Измерены кривые намагничивания, петли гистерезиса, температурные зависимости магнитного момента и восприимчивость в переменном магнитном поле. Кривая намагничивания, как правило, содержит два участка: 1) участок в слабых полях, где намагниченность резко возрастает при увеличении магнитного поля. Его наличие говорит о наличии ферримагнитно упорядоченной фазы внесенного материала. Скорее всего, ферримагнитное упорядочение имеют достаточно крупные частицы с размерами в несколько десятков нанометров; 2) плавное увеличение намагниченности с ростом поля в более сильных магнитных полях. Наличие этого участка обусловлено присутствием в нанокompозите мелких частиц с размерами в единицы нанометров. Эти частицы обеспечивают суперпарамагнитные свойства композита.

Установлено, что коэрцитивная сила нанокompозитов резко возрастает при криогенных температурах. Для нанокompозита с частицами кобальт-цинкового феррита $\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ коэрцитивная сила при $T = 2\text{ K}$ составляет 5.8 kOe . Намагниченность насыщения и остаточная намагниченность также возрастают при криогенных температурах. Температурная зависимость намагниченности M (30 kOe), измеренной в поле напряженностью 30 kOe , и остаточной намагниченности M_r различна. Поэтому неудивительно, что отношение M_r/M (30 kOe), принимает различные значения при комнатных и криогенных температурах. Величина этого отношения при комнатной температуре для исследованных нанокompозитов не превышает 0.27 , а при $T = 2\text{ K}$ его типичное значение около 0.6 .

Существует различие в ZFC/FC температурных зависимостях магнитного момента. Для нанокompозита с частицами марганец-цинкового феррита оценена температура блокировки, составляющая около 20 K .

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13391), при частичной поддержке гранта НШ-1540.2014.2 и гранта № 14.Z50.31.0025 Министерства образования и науки РФ в рамках программы p220. Магнитные измерения и электронно-микроскопическое исследование нанокompозитов выполнены в ЦКП ИФМ УрО РАН.

Авторы благодарны В.Г. Пушкину за помощь при выполнении работы.

Список литературы

- [1] Brown W.P. *Micromagnetics*. NY–London: Interscience Publishers, 1963. P. 153, перевод Браун У.Ф. Микромагнетизм. М.: Наука, 1979. 159 с.
- [2] Dormann J.L., Fiorani D. *Magnetic properties of fine particles*. Amsterdam: North-Holland, 1992. P. 430.
- [3] Gherca D., Pui A., Cornei N., Cojocariu A., Nica V., Caltun O. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. Vol. 324. P. 3906–3911.
- [4] Niu Z.P., Wang Y., Li F.S. // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 5726–5730.
- [5] Kim T., Shima M. // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 09M516–1–3.
- [6] Su H., Zhang H., Tang X., Liu Y. // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 2849–2853.
- [7] Dormann J.L., D’Orazio F., Lucari F., Tronc E., Prene P., Jolivet J.P., Fiorani D., Cherkaoui R., Nogues M. // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. P. 14291–14297.
- [8] Fiorani D., Dormann J.L., Lucari F., D’Orazio F., Tronc E., Jolivet J.P. // *Appl. Organic Chem.* 1998. Vol. 12. P. 381–386.
- [9] Ринкевич А.Б., Бурханов А.М., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Клещева С.М., Кузнецов Е.А. // *Росс. хим. журн.* 2012. Т. LVI. С. 26–35.
- [10] Vautier R., Paulus M. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / ed. by K.-H. Hellwege*. NY: Springer, 1970. Group III. Vol. 4. Pt B. Chap. 6. P. 106.

- [11] *Alves C.R., Aquino R., Depeyrot J., Tourinho F.A., Dubois E., Perzynski R.* // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 2297–2303.
- [12] *Hejase H., Hayek S.S., Qadri S., Haik Y.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. Vol. 324. P. 3620–3628.
- [13] *Yao Li, Jiupeng Zhao, Jiecai Han* // *Bull. Mater. Sci.* 2002. Vol. 25. P. 263–266.
- [14] *Peelamedu R., Grimes C., Agrawal D., Roy R., Yadoji P.* // *J. Mater. Res.* 2003. Vol. 18. P. 2292–2295.
- [15] *Kumar S., Singh V., Aggarwal S., Mandal U.K., Kottala R.K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. Vol. 324. P. 3683–3689.
- [16] *Gu J., Li S., Ju M., Wang E.* // *J. Crystal Growth.* 2011. Vol. 320. P. 46–51.