

05:06

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

© Д.А. Балаев^{1,2}, С.С. Якушкин^{3,4}, А.А. Дубровский^{1,5},
Г.А. Бухтиярова³, К.А. Шайхутдинов¹, О.Н. Мартьянов^{3,4}

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

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁵ 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 магнитомягкого 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 ~ 20 kOe. Последнее открывает перспективы для использования этого оксида в различных практических приложениях в качестве магнитомягкого 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 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], Fe_3O_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°C в течение 4 h; 3) отжиг при температуре 900°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 2θ , время накопления в точке 3 с. Измерения магнитных свойств проводились на вибрационном магнетометре. Данные по магнитному моменту нормировались на массу Fe_2O_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.

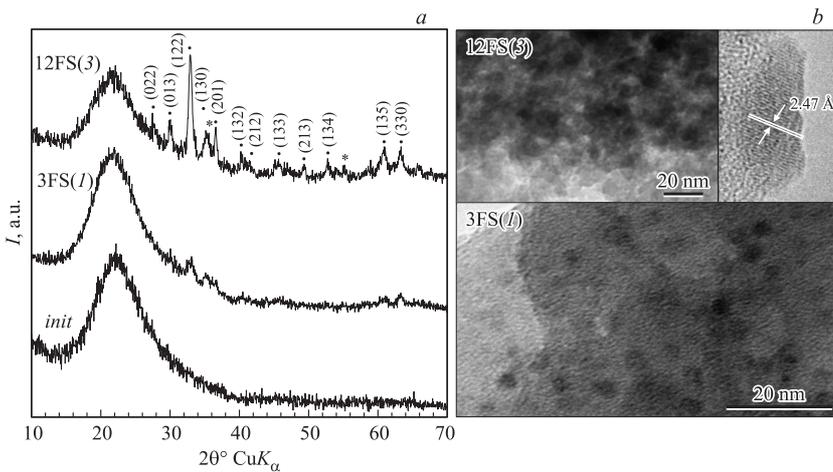


Рис. 1. *a* — дифрактограммы образцов 3FS(*I*) и 12FS(3) и исходного силикагеля (*init*). Обозначены кристаллические рефлексы, соответствующие фазе ϵ -Fe₂O₃ (●) и α -Fe₂O₃ (*). *b* — снимки HRTEM образцов 3FS(*I*) и 12FS(3). На вставке приведено изображение атомных слоев в частице ϵ -Fe₂O₃ в образце 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 ≈ 15 K, а в области температур ниже ≈ 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 ≈ 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

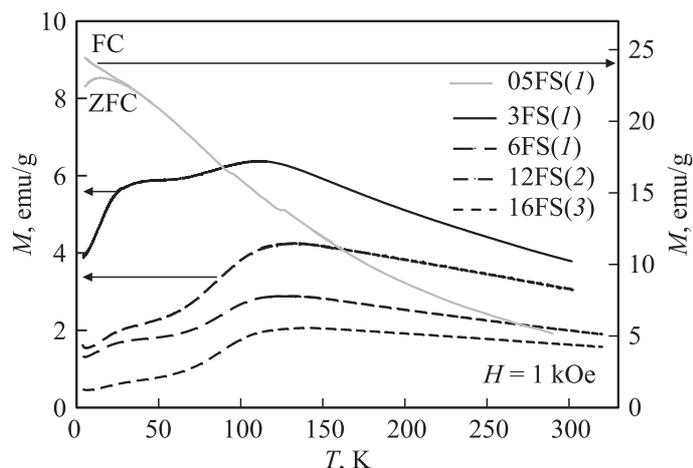


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного момента $M(T)$ исследованных образцов во внешнем поле $H = 1$ kOe, полученные в режиме охлаждения в нулевом внешнем поле (ZFC). Для образца 05FS(I) (ось M — правая шкала) приведены также данные для условий охлаждения во внешнем поле (FC).

немонотонное поведение зависимостей $M(T)$ связано с магнитным переходом в ϵ -Fe₂O₃, происходящим в интервале 80–150 К [2,3,16,17]. Переход в заблокированное состояние малых частиц в области низких температур (ниже ~ 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 ϵ -Fe₂O₃. 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 $M(H)$,

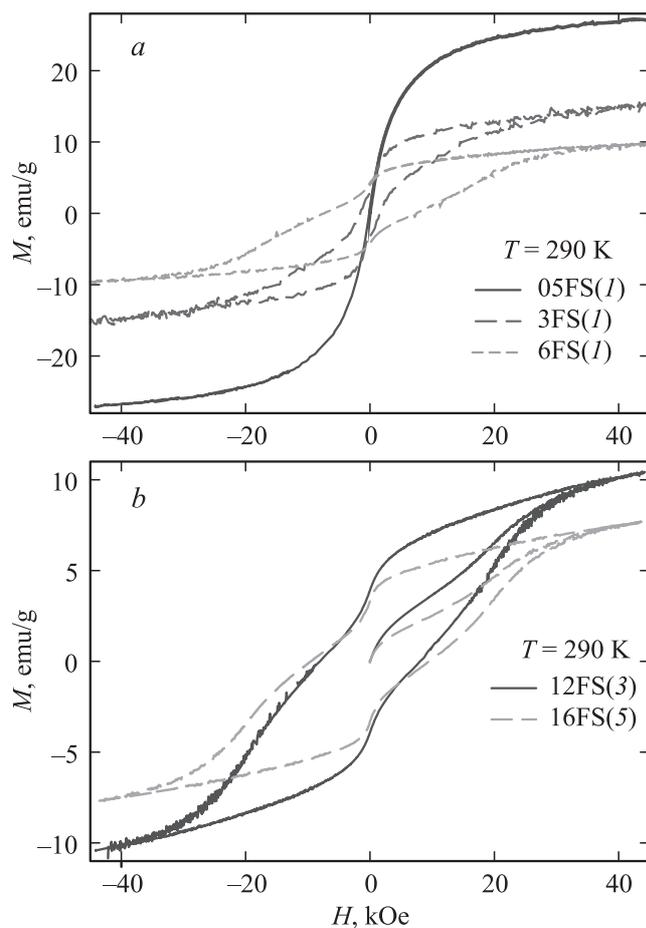


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса исследованных образцов ϵ -Fe₂O₃.

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 ϵ -Fe₂O₃ 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 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данные при $T = 4.2\text{ K}$ (см. таблицу) дополнительно подтверждают описанное поведение H_C .

Наибольшее значение $H_C \approx 9.4\text{ kOe}$ 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 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 ($< 8\text{ nm}$) частиц, количество посторонней фазы гематита мало, и значение коэрцитивной силы составляет около 9 kOe при комнатной температуре.

Таким образом, в исследованных образцах наблюдается образование наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с характерным размером $> 10\text{ nm}$ и коэрцитивной силой $\approx 9\text{ kOe}$, что является максимальным значением для частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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.