

12,05

## Магнитные свойства ряда нанокompозитов на основе опаловых матриц

© М.К. Lee<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>1,2</sup>, С. Tien<sup>1,3</sup>, М.И. Самойлович<sup>4</sup>, L.J. Chang<sup>1</sup>, В.М. Микушев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Center for Micro/Nano Science and Technology, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

<sup>4</sup> Центральный научно-исследовательский технологический институт „Техномаш“, Москва, Россия

E-mail: charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 4 сентября 2012 г.)

Синтезированы наночастицы сложных оксидов титана, кобальта и марганца со структурой ильменита и шпинели в порах опаловой матрицы. Состав частиц определялся методом рентгенофазового анализа. Проведены исследования магнитных свойств полученных нанокompозитов с разными частицами в порах. Измерены температурные зависимости dc- и ac-намагниченности в диапазоне от 2 до 300 К. Показано, что магнитное упорядочение во всех исследованных нанокompозитах возникает в области температур выше 150 К, что не во всех случаях может быть объяснено непосредственно на основе свойств материалов, выявленных по данным рентгеновской дифракции. Появление пиков на кривых ZFC-восприимчивости и ac-намагниченности ниже 50 К интерпретировано как следствие разупорядочения и фрустрации в наночастицах титанатов типа  $\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{NiTiO}_3$  и  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ .

### 1. Введение

Разработка и исследование новых наноструктурированных композитов в настоящее время вызывают значительный интерес в связи с широкими возможностями их использования в различных областях приборостроения, микроэлектроники, информационной техники и медицины. Один из вариантов получения нанокompозитов состоит во введении различных материалов в пористые матрицы, такие как, например, молекулярные решетки, пористые стекла, цеолиты, опалы [1]. Опаловые матрицы обладают связанной регулярной сеткой пор между сферами из рентгеноаморфного кремнезема, образующими плотноупакованный каркас. Размер сфер имеет порядок длины волны света, что привело к использованию для таких материалов термина „фотонные кристаллы“. Нанополости в опаловых матрицах бывают двух типов (октаэдрические и тетраэдрические) в зависимости от расположения ближайших кремнеземных сфер.

Заполнение пор опаловых матриц материалами как в твердом, так и в жидком состоянии, с одной стороны, позволяет значительно изменять их важные в техническом отношении параметры, а с другой — дает возможность получать упорядоченные структуры из большого числа наночастиц. При этом физические свойства наночастиц в условиях ограниченной геометрии могут значительно отличаться от свойств соответствующих объемных материалов как за счет размерных эффектов различной природы, так и за счет взаимодействия со стенками матриц. Изучение вызванных наноконфайнмен-

том изменений свойств материалов является необходимым для успешного применения нанокompозитов на основе пористых матриц.

В настоящей работе приводятся результаты исследований магнитных свойств трех нанокompозитов, полученных при введении в поры опаловых матриц титанатов переходных металлов:  $R\text{TiO}_3$  и  $R_2\text{TiO}_4$ , где  $R$  — ионы Ni, Co или смесь Co и Mn.

### 2. Образцы и эксперимент

Использованные в работе опаловые матрицы, представляющие собой решетчатую (ГЦК) упаковку наносфер из рентгеноаморфного кремнезема диаметром 260–270 nm, были приготовлены по методике, описанной, например, в [2], с последующей термообработкой для упрочнения матриц и удаления воды. Правильность упаковки сфер из кремнезема контролировалась по форме и ширине пиков оптических брэгговских отражений.

Полученные опаловые матрицы пропитывались насыщенными растворами солей, служивших прекурсорами. В настоящей работе в качестве прекурсоров использовались нитраты Ni, Co и Mn, которые растворялись в 15%-ном растворе треххлористого титана в слабоконцентрированном растворе соляной кислоты. После пропитки проводилась термообработка в области температур 300–500°C. Такая процедура повторялась до 8 раз для увеличения заполнения межсферического пространства опаловых матриц. На заключительном этапе про-

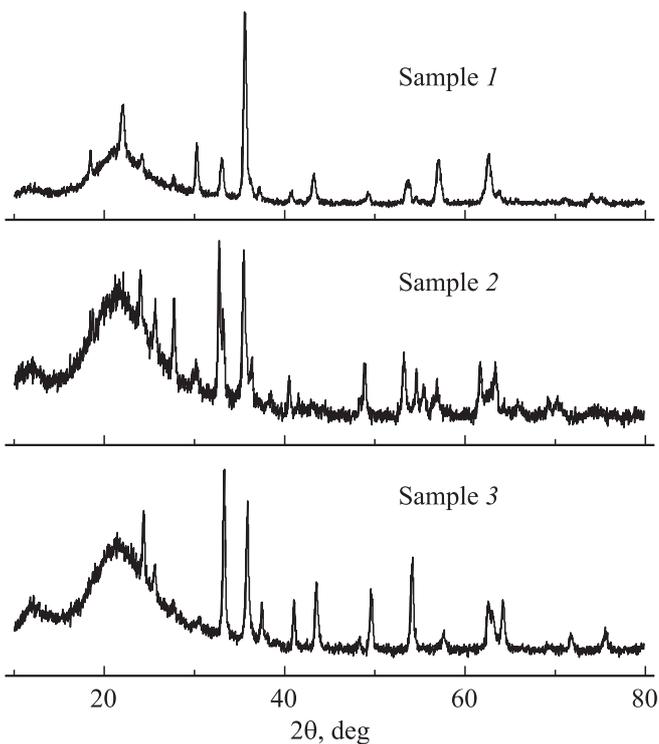


Рис. 1. Спектры порошковой дифракции рентгеновских лучей для исследованных наноконпозитов.

водилась термообработка при температурах 700–900°С. Степень заполнения пор составляла 40–50%.

Состав и структура получившихся соединений контролировались методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в непрерывном режиме со скоростью вращения 1 deg/min. Спектры порошковой дифракции рентгеновского излучения трех исследуемых наноконпозитов, различающихся по типу частиц в порах, представлены на рис. 1. В образце № 1 были выявлены кристаллические фазы  $\text{NiTiO}_3$  и/или  $\text{CoTiO}_3$  со структурой ильменита (пространственная группа  $R\bar{3}$ ), а также  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  и, возможно, метастабильный  $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$  (структура шпинели, пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). В образце № 2 были идентифицированы фазы  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  и/или  $\text{MnCoTiO}_4$  (группа  $Fd\bar{3}m$ ), а также  $\text{CoTiO}_3$ , а в образце № 3 —  $\text{NiTiO}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$ . Кроме того, в образцах были обнаружены в небольших количествах различные оксиды:  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (рутил),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и кристаллические модификации оксидов кремния. Широкий максимум в области 22° на всех трех спектрах обусловлен в основном аморфным  $\text{SiO}_2$ .

Размеры кристаллитов в порах определялись по уширению соответствующих дифракционных пиков с помощью уравнения Дебая–Шеррера и составляли 18–28 nm. Форма кристаллитов по данным электронной микроскопии была близка к равноосной.

Температурные зависимости намагниченности в постоянном и переменном полях измерялись с помощью

магнитометра Quantum Design MPMS SQUID VSM. Для измерения намагниченности на постоянном токе (dc) образцы охлаждались от комнатной температуры в нулевом поле до 1.8 К, затем включалось поле 100 Oe и проводились измерения при нагреве до 300 К (ZFC) и последующем охлаждении до низкой температуры (FC). Намагниченность на переменном токе (ac) измерялась при охлаждении в нулевом постоянном поле. Амплитуда переменного магнитного поля равнялась 1 Oe. Измерения проводились на нескольких частотах в диапазоне от 20 до 1000 Hz. При расчете намагниченности фактор размагничивания не учитывался.

### 3. Результаты

Температурные зависимости удельной dc-восприимчивости в магнитном поле, рассчитанной исходя из веса исследуемых конпозитов, представлены на рис. 2. Для всех образцов наблюдался различный ход кривых, полученных в режимах ZFC и FC. На температурной зависимости ZFC-восприимчивости отчетливо видны пики: один в области температур ниже 50 К, второй выше 100 К. Температуры точек бифуркации ZFC- и FC-кривых для исследованных образцов различаются и находятся выше температур максимумов второго пика. При низких температурах ZFC-восприимчивости отрицательны, что указывает на доминирование диамагнитного вклада опаловой матрицы.

Температурные зависимости вещественной части ac-намагниченности  $M'$  для образцов № 2 и 3 в интер-

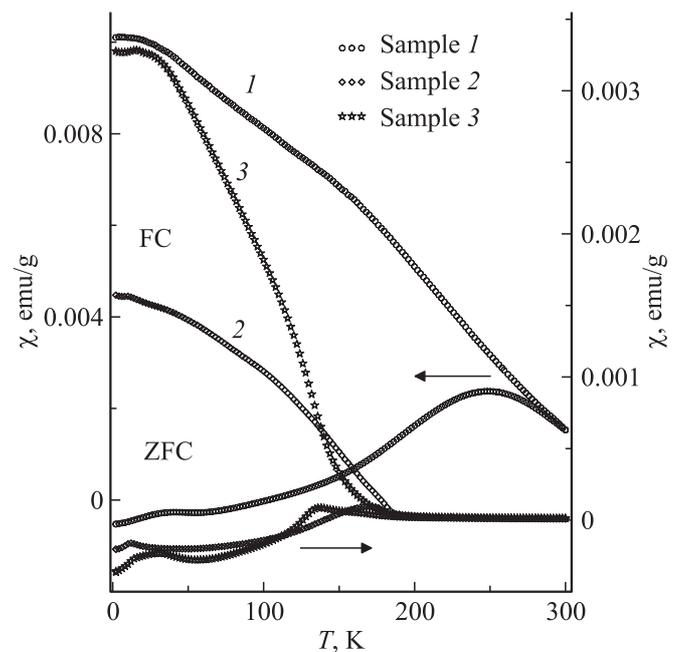
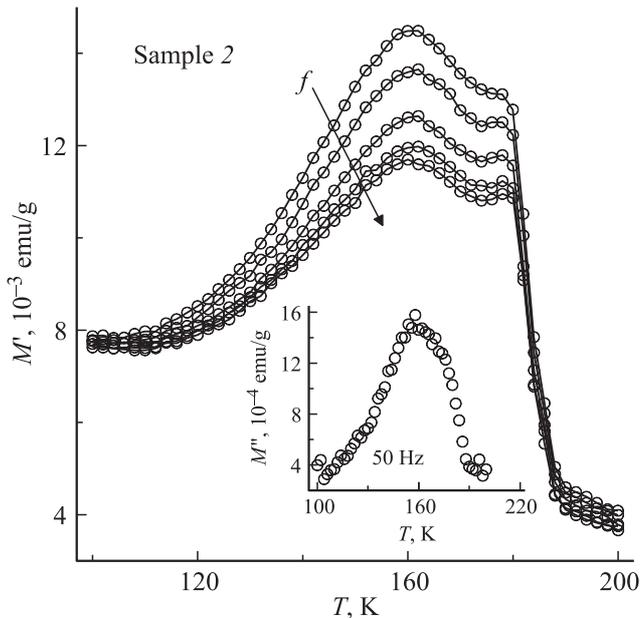
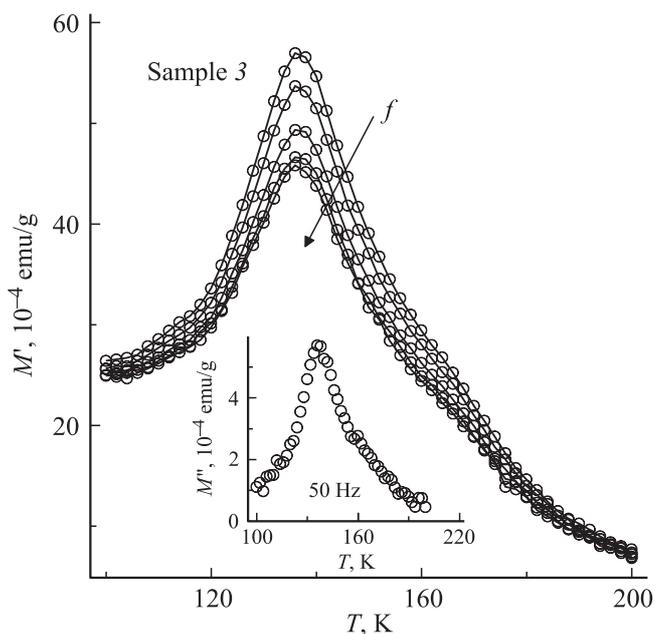


Рис. 2. Температурные зависимости ZFC и FC dc-восприимчивости в исследованных образцах. Левая ось соответствует кривым 1, правая — кривым 2 и 3. Нижние ветви кривых — ZFC, верхние — FC.

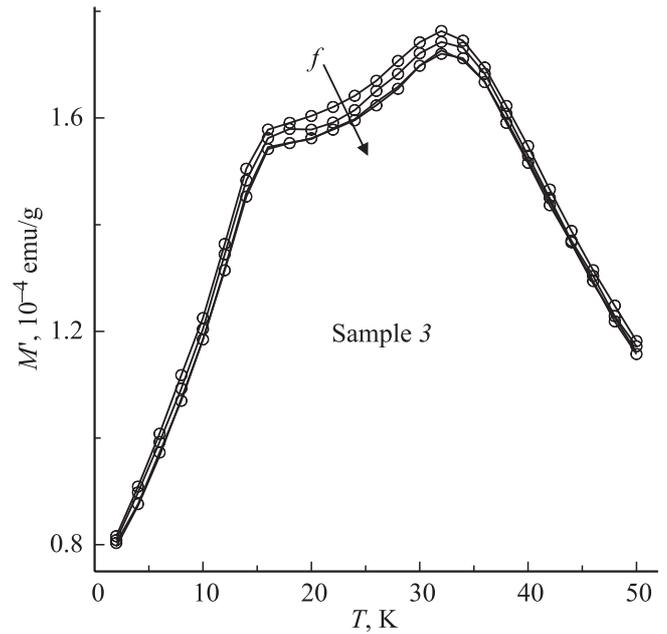
вале от 100 до 200 К, соответствующем второму пику на кривой ZFC-восприимчивости (рис. 1), представлены на рис. 3 и 4. На этих рисунках отчетливо видны пики  $M'$ . Интенсивность пиков зависит от частоты и уменьшается с ее ростом ( $f$  меняется от 20 до 800 Hz), однако положения максимумов не изменяются заметным



**Рис. 3.** Температурные зависимости вещественной части ас-намагниченности для образца № 2 в области от 100 до 200 К. Стрелка указывает направление роста частоты переменного магнитного поля:  $f = 20, 50, 200, 500, 800$  Hz. На вставке — температурная зависимость мнимой части ас-намагниченности, измеренной на частоте 50 Hz.



**Рис. 4.** То же, что на рис. 3, для образца № 3.



**Рис. 5.** Температурные зависимости вещественной части ас-намагниченности для образца № 3 в области от 2 до 50 К. Стрелка указывает направление роста частоты переменного магнитного поля:  $f = 20, 50, 200, 800$  Hz.

образом. Мнимая часть ас-намагниченности  $M''$  возрастает с увеличением частоты и имеет пик при тех же температурах, что и  $M'$ , как видно из вставок к рис. 3 и 4. Аналогичный результат был получен в области второго (высокотемпературного) пика на кривой ZFC-восприимчивости для образца № 1.

На рис. 5 показаны температурные зависимости  $M'$  для образца № 3 в области низкотемпературного пика на кривой ZFC-восприимчивости. Вещественная часть  $M'$  в этой температурной области имеет гораздо более слабую частотную зависимость, которая полностью пропадает для частот выше 200 Hz. Мнимая часть  $M''$  заметно растет с температурой, но не имеет выраженных пиков, как  $M'$ . Аналогичные результаты были получены и для других образцов исследованных композитов.

#### 4. Обсуждение результатов

Общий вид температурных зависимостей  $dc$ -восприимчивости, представленных на рис. 2, указывает на существование магнитного упорядочения в исследуемых образцах. В образце № 1 расхождение кривых ZFC- и FC-восприимчивости становится заметным вблизи комнатной температуры, а для образцов № 2 и № 3 — около 190 и 180 К соответственно. Бифуркация ZFC- и FC-кривых наблюдается для большей части материалов с магнитным упорядочением различного типа. В отдельных случаях она может сопровождаться появлением пиков на кривых восприимчивости. Отметим, что наличие пиков на кривой ZFC-восприимчивости обычно интер-

претируется как проявление свойств спинового стекла или суперпарамагнетизма малых частиц. Однако в последнее время для низкоразмерных магнитных структур наблюдались пики на кривой ZFC-восприимчивости, для объяснения которых предлагались и другие теоретические модели (см. работу [3] и ссылки в ней).

Известно, что объемные кристаллические материалы  $\text{NiTiO}_3$  и  $\text{CoTiO}_3$  являются низкотемпературными антиферромагнетиками с температурами Нееля, равными приблизительно 23 и 38 К, соответственно. Шпинель  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  переходит в ферромагнитное состояние при 55 К, а затем (при дальнейшем понижении температуры) — в фазу спинового стекла (см. работу [4] и ссылки в ней). Исследования, проведенные в [5], показали, что объемный  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  является ферромагнетиком с температурой Кюри  $\sim 180$  К.

Таким образом, пики на температурной зависимости ZFC-восприимчивости (рис. 2) ниже 50 К, по-видимому, обусловлены наличием в порах опаловых матриц наночастиц номинального состава  $\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{NiTiO}_3$  и  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . При этом следует иметь в виду, что наночастицы в порах могут содержать примеси замещения; в частности, рентгеновские спектры (рис. 1) не противоречат возможности существования твердых растворов типа  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$ . Хотя в идеальных ферромагнитных или антиферромагнитных материалах максимумы на кривых ZFC-восприимчивости не должны наблюдаться, тем не менее разупорядоченность и фрустрация, присущая наночастицам (особенно в приповерхностных областях), обычно приводят к нарушению магнитной связи и формированию состояний типа спинового стекла, к магнитной кластеризации и т.п. (см. работу [3] и ссылки в ней) в комбинации с суперпарамагнетизмом. Отсутствие существенной частотной зависимости пиков на кривых вещественной части ас-намагниченности (рис. 5) не вполне согласуется с теоретическими представлениями о поведении спиновых стекол или суперпарамагнитных частиц в переменном магнитном поле, но слабая частотная зависимость ас-намагниченности наблюдалась и ранее для ансамблей малых частиц. Возможно, что в наночастицах в порах формируется состояние „разбавленного“ магнетика [3]. Отметим, что размерные эффекты и нарушения состава могут приводить к изменению температур магнитных переходов для отдельных частиц в порах и размытию магнитных аномалий для нанокompозитов в целом.

Высокая температура бифуркации ZFC- и FC-кривых dc-намагниченности для образца № 2 может быть объяснена наличием в порах частиц  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Действительно, для наночастиц  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  в работе [6] наблюдались бифуркация кривых ZFC- и FC-намагниченности начиная с температур около 185 К и максимум на ZFC-кривой в районе 170 К, что согласуется с нашими результатами, полученными для образца № 2 (рис. 2).

Однако высокие температуры бифуркации ZFC- и FC-кривых dc-намагниченности для остальных двух образцов не могут быть объяснены присутствием наноча-

стиц, идентифицированных по рентгеновским данным. Высокие температуры расщепления кривых намагниченности и появление пиков на ZFC-кривых могли бы быть объяснены существованием в порах опаловых матриц малых частиц металлов. В частности, нанометровые частицы кобальта, который является ферромагнетиком в объемном состоянии, имеют суперпарамагнитные свойства с температурами фиксации моментов, лежащими в широком диапазоне [7]. Однако методика приготовления образцов, которая включала температурный отжиг на воздухе, исключала возможность образования металлических частиц из-за окисления металлов. Соответственно высокие температуры областей бифуркации в образцах № 1 и 3, как и в образце № 2, не могут быть связаны с суперпарамагнетизмом металлических наночастиц.

Оксид титана в форме рутила или анатаза может проявлять ферромагнетизм даже при комнатной температуре, если в нем содержится достаточное количество кислородных вакансий и парамагнитных примесей (см. [8] и ссылки в этой работе). В таком случае малые частицы  $\text{TiO}_2$  также могли бы вносить суперпарамагнитный вклад в восприимчивость и приводить к бифуркации ZFC- и FC-кривых dc-восприимчивости для исследованных нами образцов нанокompозитов. Однако отжиг в воздушной атмосфере исключает и такую возможность. Кроме того, индуцированный кислородными вакансиями ферромагнетизм в оксиде титана очень слабый [8].

Наноструктурированный монооксид кобальта ( $\text{CoO}$ ), который является антиферромагнетиком в объемном состоянии, проявляет магнитные свойства, сходные с теми, что показаны на рис. 2 для образца № 1, и имеет температуру максимума на ZFC-кривой около 260 К [3]. Однако наблюдавшаяся в [3] величина восприимчивости недостаточна для объяснения результатов, полученных в настоящей работе, даже в предположении, что весь объем пор заполнен  $\text{CoO}$  (в заведомом несоответствии в данными рентгеновской дифракции).

Таким образом, необходимо рассмотреть другие объяснения магнитных аномалий в исследованных нанокompозитах выше 100 К. Можно предположить, что примеси, разупорядочение и уменьшение размеров приводят к появлению магнитного порядка в наночастицах тех составов, которые были выявлены по рентгеновским спектрам, при значительно более высоких температурах, чем в соответствующих объемных материалах. Подобные эффекты описывались для упорядоченных трехмерных ансамблей магнитных наночастиц, находящихся в порах опаловых матриц [9]. Кроме того, для малых частиц даже немагнитных материалов наблюдалось появление намагниченности, предположительно связанной с поверхностью [10]. С другой стороны, в порах исследуемых нанокompозитов могут формироваться частицы магнитных окислов, которые имеют настолько малые размеры, что они не обнаруживаются методом рентгеновской дифракции из-за сильного уширения пиков в соответствии с уравнением Дебая–Шеррера, но вносят

значительный вклад в намагниченность нанокompозитов. Следует также отметить, что магнитная восприимчивость наночастиц оксидов в порах может существенным образом возрастать по сравнению с объемными материалами (см., например, [11]).

## 5. Заключение

Таким образом, проведенные в настоящей работе исследования нанокompозитов, полученных на основе опаловой матрицы с синтезированными в порах частицами оксидов со структурой ильменита и шпинели, позволили выявить особенности их магнитных свойств в зависимости от вида частиц. Бифуркация кривых ZFC и FC dc-восприимчивости показала, что магнитное упорядочение во всех исследованных нанокompозитах возникает в области температур выше 150 К. Только для образца, который содержит частицы  $MnCo_2O_4$ , такой результат может быть объяснен непосредственно на основе данных рентгенофазового анализа. Появление пиков на кривых ZFC-восприимчивости и ac-намагниченности ниже 50 К было интерпретировано как следствие разупорядочения и фрустрации в наночастицах титанатов типа  $CoTiO_3$ ,  $NiTiO_3$  и  $Co_2TiO_4$ .

## Список литературы

- [1] Yu. Kumzerov, S. Vakhrushev. In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publ. (2003). Vol. 10. P. 1–39.
- [2] Наноматериалы. III. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц / Под ред. М.И. Самойловича. Техномаш, М. (2007). 303 с.
- [3] M.J. Benitez, O. Petravic, H. Tüysüz, F. Schüth, H. Zabel. Phys. Rev. B **83**, 134 424 (2011).
- [4] B. Antic, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, V. Kusigerski, N. Jovic, M. Mitric. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 651 (2004).
- [5] P.A. Joy, S.K. Date. J. Magn. Magn. Mater. **210**, 31 (2000); **218**, 229 (2000).
- [6] F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, M.S.A. Câmara, A.E. Martinelli, J.M. Soares, J.H. de Araújo, F.A.O. Cabral. J. Magn. Magn. Mater. **302**, 273 (2006).
- [7] A. Kumbhar, L. Spinu, F. Agnoli, K.-Y. Wang, W. Zhou, C.J. O'Connor. IEEE Trans. Magn. **37**, 2216 (2001).
- [8] S.M. Koohpayeh, D. Fort, A.I. Bevan, A.J. Williams, J.S. Abell. J. Magn. Magn. Mater. **320**, 887 (2008).
- [9] V.V. Ustinov, A.B. Rinkevich, D.V. Perov, M.I. Samoilovich, S.M. Klescheva. J. Magn. Magn. Mater. **324**, 78 (2012).
- [10] P. Crespo, R. Litrán, T.C. Rojas, M. Multigner, J.M. de la Fuente, J.C. Sánchez-López, M.A. García, A. Hernando, S. Penadés, A. Fernández. Phys. Rev. Lett. **93**, 087 204 (2004).
- [11] E.V. Charnaya, M.K. Lee, C. Tien, V.N. Pak, D.V. Formus, A.L. Pirozerskii, A.I. Nedbai, E.V. Ubyivovk, S.V. Baryshnikov, L.J. Chang. J. Magn. Magn. Mater. **324**, 2921 (2012).