

05

Температура магнитного упорядочения оксида трехвалентного железа ϵ -Fe₂O₃

© Д.А. Балаев¹, А.А. Дубровский¹, С.С. Якушкин², Г.А. Бухтиярова², О.Н. Мартыанов²

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

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 октября 2018 г.)

Оксид трехвалентного железа ϵ -Fe₂O₃ является достаточно редкой полиморфной модификацией оксида железа и существует только в виде наночастиц. Этот магнитоупорядоченный материал демонстрирует интересное магнитное поведение: значительную коэрцитивную силу H_C при комнатной температуре (до ~ 20 кОе), магнитный переход в температурном диапазоне 80–150 К, сопровождающийся резким уменьшением величины H_C . Ранее считалось, что температура перехода в парамагнитное состояние для ϵ -Fe₂O₃ составляет около 500 К. Однако недавние исследования показали, что магнитоупорядоченная фаза в ϵ -Fe₂O₃ существует до более высоких температур, и при этом в окрестности 500 К происходит ещё один магнитный переход. В настоящей работе на основании данных по намагниченности и температурной эволюции спектров ферромагнитного резонанса показано, что температура перехода в парамагнитное состояние для частиц ϵ -Fe₂O₃ размерами 3–10 нм составляет ~ 850 К.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-12-01111.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47239.277

1. Введение

Оксид трехвалентного железа ϵ -Fe₂O₃ является уникальным по своим свойствам магнитным материалом, впервые надежно охарактеризованным в 1998 году [1]. Он существует в виде наночастиц размерами до ~ 25 –40 нм [1–11], либо нанопроволок [10–19] до ~ 100 нм, которые демонстрируют значительную коэрцитивную силу (до ~ 20 кОе и более) при комнатной температуре, а также поглощение электромагнитных волн в миллиметровом диапазоне [16,10,11], что открывает перспективы для практического использования [20–22]. Наночастицы ϵ -Fe₂O₃ формируются, как правило, в матрице SiO₂, при этом используются модификации золь-гель метода [1,3–5,8,13,23,24], метода пропитки силикагеля [25,26]. Кроме того, формирование частиц ϵ -Fe₂O₃ может происходить в матрице стекла на основе K₂O–Al₂O₃–B₂O₃ [27].

ϵ -Fe₂O₃ обладает орторомбической нецентросимметричной структурой с пространственной группой $Pna2_1$ в области комнатной температуры. Согласно работам [2,9], в диапазоне температур от ~ 150 К до ~ 500 К магнитную структуру ϵ -Fe₂O₃ можно считать коллинеарной ферримагнитной (атомы железа находятся в четырех неэквивалентных позициях, связь между подрешетками антиферромагнитная, направлена вдоль оси c [9]). Именно эта магнитная фаза является магнитоужесткой. В диапазоне температур 80–150 К в ϵ -Fe₂O₃ происходит магнитный переход [2,6,8–11,14,15,17–18,24,28–30], сопровождающийся значительным уменьшением коэрцитивной силы. В области низких (ниже 80 К) температур

магнитную структуру ϵ -Fe₂O₃ характеризуют как несоответствующую [2,9,30]. Согласно другой точке зрения [7,8], в диапазоне 80–150 К в ϵ -Fe₂O₃ происходит метамагнитный переход от одной скошенной антиферромагнитной структуры (слабый ферромагнетизм) к структуре с другим углом скоса.

Долгое время считалось, что переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние в ϵ -Fe₂O₃ происходит в окрестности температуры ~ 500 К. В работе [30] с помощью магнитных измерений и исследования дифракции нейтронов были получены новые результаты, которые прояснили картину магнитного состояния в оксиде железа ϵ -Fe₂O₃. По мнению авторов цитированной работы, температура перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние происходит не при 500 К, а при $T_{N1} \sim 850$ К. „Новая“ магнитная фаза, существующая в диапазоне 500–850 К, является магнитомягкой (коэрцитивная сила не превышает 0,5 кОе) и значения намагниченности меньше таковых для магнитоужесткой (150–500 К) фазы. Описание магнитной фазы в диапазоне $T_{N2} < T < T_{N1}$ авторы [30] сводят к тому, что при $T_{N1} \sim 850$ К происходит ферримагнитное упорядочение двух магнитных железных подрешеток, а при температуре $T_{N2} \sim 500$ К происходит ферримагнитное упорядочение двух других железных подрешеток, т.е. ниже 500 К количество ферримагнитных подрешеток равно четырем.

Отметим, что ранее также регистрировались достаточно высокие температуры магнитного упорядочения в ϵ -Fe₂O₃ [3,31,32]. С одной стороны, такое поведение было интерпретировано как характерная особенность

частиц ϵ -Fe₂O₃ экстремально малых размеров [31,32]. С другой стороны, известно, что ϵ -Fe₂O₃ редко получается без примесей другого полиморфа — гематита (α -Fe₂O₃), и, возможно, зафиксированная высокая температура магнитного перехода вызвана присутствием гематита ($T_N \sim 950$ К для объемных образцов). В настоящей работе мы приводим данные, показывающие, что действительно, ϵ -Fe₂O₃ имеет температуру перехода в парамагнитное состояние, около 850 К, в согласии с выводами работы [30]. Это демонстрируется с помощью двух методик: статических магнитных измерений и ферромагнитного резонанса (ФМР).

2. Получение, характеристика образцов и экспериментальные методики

Образцы, содержащие наночастицы ϵ -Fe₂O₃ в матрице силикагеля были получены из сульфатов железа (II) методом пропитки по влагеомкости с последующей сушкой и прокалкой при 900 °С в воздушной атмосфере [25,33]. В настоящей работе приводятся данные для образцов, содержащих 0.74 и 3.4 wt.% железа, которые далее обозначены как 05FS и 3FS соответственно.

Средний размер частиц ϵ -Fe₂O₃ по данным изображений просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (получено помощью микроскопа JEOL JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 kV) составил 3.4 и 3.8 nm соответственно. Межплоскостные расстояния, по данным этих изображений, согласуются с параметрами рентгенограмм ϵ -Fe₂O₃. Гистограммы распределения частиц по размерам для исследованных образцов приведены на вставке рис. 1.

Рентгеноструктурный анализ позволил определить фазу ϵ -Fe₂O₃ только в образце 3FS (ввиду малости содержания оксида ϵ -Fe₂O₃ в образце 05FS). Для идентификации ϵ -фазы оксида железа была применена мессбауэровская спектроскопия. Результаты анализа мессбауэровских спектров показали, что ϵ -Fe₂O₃ является единственной железосодержащей фазой в исследованных образцах [34]. Примеси гематита обнаружено не было. Таким образом, исследуемые образцы 05FS и 3FS можно рассматривать как модельные системы наночастиц ϵ -Fe₂O₃ без посторонних фаз.

Магнитные свойства измерялись с помощью вибрационного магнетометра [35] (температурный диапазон 4.2–300 К) и установки PPMS-6000 (Quantum Design) (температурный диапазон выше 300 К). При измерении температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ в области температур ниже 300 К использовались режимы охлаждения без поля (zfc — zero field cooled) и во внешнем поле (fc — field cooled). Экспериментальные данные по намагниченности нормированы на массу оксида железа Fe₂O₃.

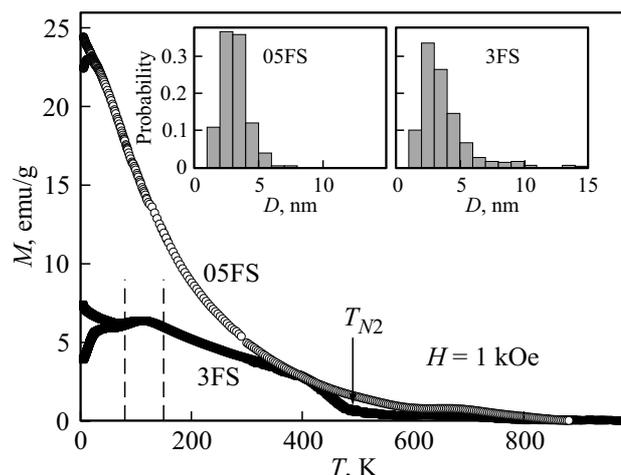


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ исследованных образцов, содержащих наночастицы ϵ -Fe₂O₃, в температурном диапазоне 4.2–1000 К. Вертикальные штриховые линии показывают температурный диапазон известного магнитного перехода в ϵ -Fe₂O₃. На вставках: гистограммы распределения частиц по размерам для исследованных образцов, по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Спектры ФМР были получены на трехсантиметровом спектрометре Bruker ELEXSYS 500, работающем в X-диапазоне.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Намагниченность

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ -образцов в интервале от 4.2 до 1000 К, измеренные во внешнем поле $H = 1$ kOe. Рассмотрим сначала поведение зависимостей $M(T)$ в интервале низких температур, см. рис. 2. Образец 3FS демонстрирует немонотонную зависимость намагниченности от температуры в области от 4.2 до 150 К (рис. 2). Видимая аномалия в диапазоне 80–150 К (диапазон помечен вертикальными штриховыми линиями) соответствует известному магнитному переходу в ϵ -Fe₂O₃. В области температур ниже 80 К наблюдается сильное влияние термомагнитной предыстории. Образец 05FS показывает другое поведение: монотонный рост намагниченности с уменьшением температуры, наличие четкого максимума зависимости $M(T)$ в условиях zfc при 20 К, и влияние термомагнитной предыстории, начинающееся в области температур в окрестности 20 К. Максимальный размер частиц образца 05FS не превышает 6 nm, и, как показано ранее [28,32], в частицах таких размеров магнитный переход в диапазоне 80–150 К отсутствует. Наблюдаемый максимум зависимости $M(T)$ zfc соответствует суперпарамагнитной температуре блокировки T_B (по нашим данным, значение T_B сдвигается в область низких температур при увеличении внешнего поля).

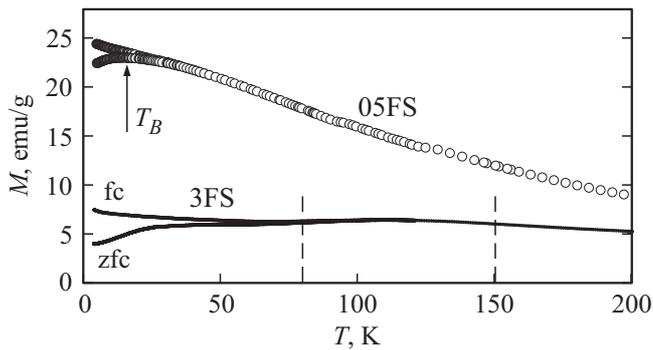


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ исследованных образцов в области низких температур (4.2–200 К) при различной термомагнитной предыстории. Вертикальные штриховые линии показывают температурный диапазон известного магнитного перехода в ϵ - Fe_2O_3 . Указана температура суперпарамагнитной блокировки (T_B) для образца 05FS.

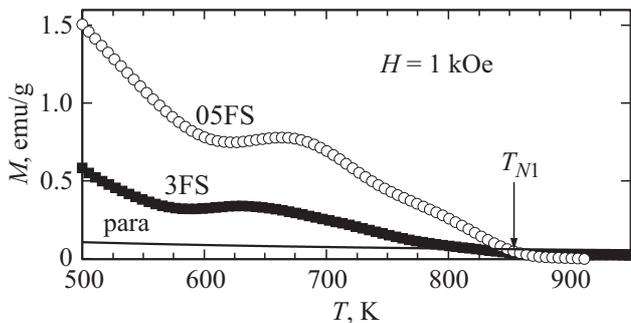


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ исследованных образцов в области высоких температур (500–1000 К) — символы. Сплошная линия — ожидаемый вклад от ионов железа (III), находящихся в парамагнитном состоянии. Указана температура перехода в парамагнитное состояние (T_{N1}).

Температурная зависимость намагниченности образца 05FS в области температур выше температуры блокировки (рис. 1, 2) обусловлена характерным для суперпарамагнитного состояния парапроцессом, при котором зависимость $M(T)$, как правило, пропорциональна $1/T$. Для образца 3FS, напротив, большая часть частиц остается в заблокированном состоянии вплоть до высоких (~ 500 К) температур, что определяет характер зависимости $M(T)$ (типичной для ферромагнетика) — см. рис. 1. Можно видеть резкое уменьшение намагниченности в окрестности температуры 500 К, что помечено на рис. 1 как T_{N2} . Несомненно, что эта особенность соответствует магнитному переходу, который ранее считался переходом в парамагнитное состояние.

Из рис. 1 также видно, что в области высоких (выше 500 К) температур значения намагниченности образцов 05FS и 3FS — не исчезающе малые величины. На рис. 3 приведены сглаженные зависимости $M(T)$ исследованных

образцов в области высоких температур. Экспериментальные значения намагниченности существенно превосходят отклик, ожидаемый от атомов железа в Fe_2O_3 в парамагнитном состоянии в поле $H = 1$ кОе, рассчитанный по функции Бриллюэна (линия на рис. 3). Это свидетельствует о существовании магнитного порядка в ϵ - Fe_2O_3 в области высоких температур. Из рис. 3 можно определить, что температура перехода в парамагнитное состояние, обозначенная на рисунке как T_{N2} , составляет около 850 К для обоих исследованных образцов. Это находится в согласии с данными работы [30].

Как упоминалось выше, для образца 05FS не наблюдается аномалий в окрестности температуры 500 К. Это, наряду с отсутствием магнитного перехода в диапазоне 80–150 К, говорит об измененной магнитной структуре в частицах ϵ - Fe_2O_3 размером менее 6 нм. Из анализа мессбауэровских спектров этого образца обнаружено существенное отличие распределения катионных позиций от идеальной упорядоченной структуры ϵ - Fe_2O_3 [1]: заселенность тетраэдрических позиций становится значительно больше [28]. Скорее всего, это вызвано дефектностью структуры частиц ϵ - Fe_2O_3 таких малых размеров. Тем не менее, из рис. 3 видно, что температура перехода в парамагнитное состояние для образца 05FS также составляет около 850 К.

3.2. Ферромагнитный резонанс

Типичные спектры ФМР исследованных образцов, зарегистрированные при различных температурах приведены на рис. 4. В этих спектрах наблюдается узкая интенсивная линия поглощения, соответствующая наличию в образце частиц в суперпарамагнитном состоянии.

Для ансамбля однодоменных магнитных частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии можно считать, что интегральная интенсивность сигнала поглощения ФМР пропорциональна намагниченности насыщения [36]. На рис. 5 приведены температурные за-

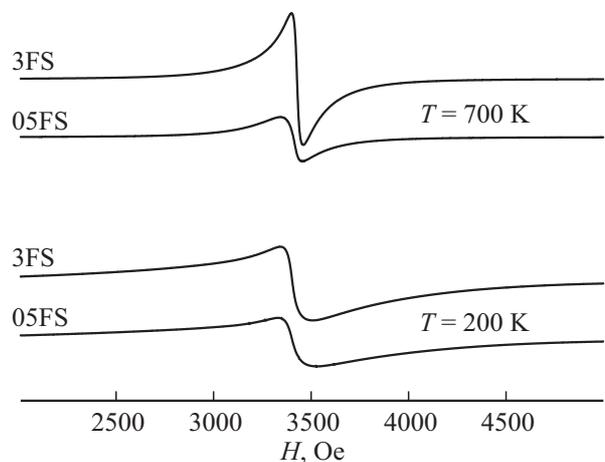


Рис. 4. Спектры ФМР исследованных образцов при указанных температурах.

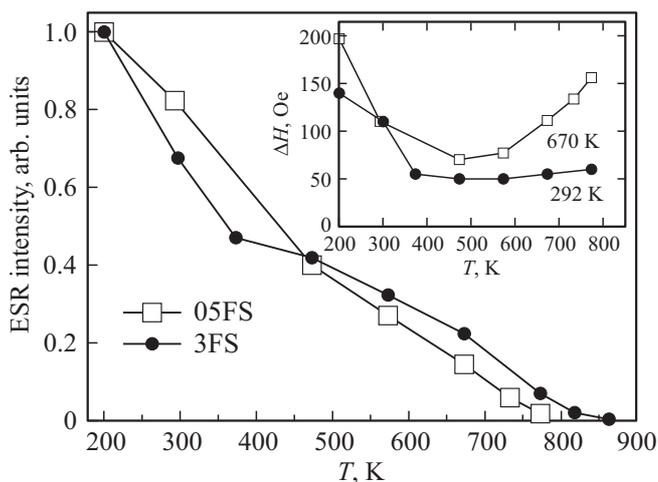


Рис. 5. Температурные зависимости интегральной интенсивности спектров ФМР исследованных образцов в области температур до 900 К. Вставка: ширина линий ΔH ФМР-спектров как функция температуры.

висимости интегральной интенсивности спектров ФМР для образцов 05FS, 3FS. В обоих образцах спектр ФМР наблюдается вплоть до высоких температур, что свидетельствует о наличии магнитного упорядочения в исследуемых образцах в области высоких температур. При этом общий вид зависимости хорошо согласуется с данными магнитных измерений (рис. 3).

На вставке рис. 5 приведены температурные зависимости ширины линии ФМР — ΔH . В общем случае ширина линии поглощения для индивидуальной однодоменной частицы зависит от кристаллографической анизотропии, формы и условий резонанса. Однако в случае, когда в формировании спектра ФМР участвует ансамбль суперпарамагнитных частиц, большое количество параметров усредняется по причине тепловых флуктуаций [37–39]. Это приводит, в том числе, к усреднению локальных неоднородностей в образце и уменьшению ширины линии при повышении температуры (вставка рис. 5). Однако для исследуемых образцов при температурах выше 500 К наблюдается качественное изменение характера зависимости $\Delta H(T)$. Это может косвенно свидетельствовать о смене магнитного порядка в $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4. Заключение

Таким образом, измерения намагниченности и температурной эволюции спектров ФМР исследованных образцов, содержащих наночастицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без присутствия других полиморфов оксида железа, позволяют говорить о существовании высокотемпературной магнитоупорядоченной фазы в $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в согласии с выводами работы [30]. Магнитный порядок сохраняется до температуры ~ 850 К, причем это наблюдается и для частиц размерами несколько нанометров.

Список литературы

- [1] E. Tronc, C. Chaneac, J.P. Jolivet. *J. Solid State Chem.* **139**, 1, 93 (1998).
- [2] M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martin Marero, J. Nogues. *J. Appl. Phys.* **98**, 4, 044307 (2005).
- [3] M. Popovici, M. Gich, D. Niňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. de Brion, G. Chouteau, J. Nogués. *Chem. Mater.* **16**, 5542 (2004).
- [4] V.N. Nikolić, M. Tadić, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjetičanin, V. Spasojević. *Ceram. Int.* **43**, 3147 (2017).
- [5] V.N. Nikolic, V. Spasojevic, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mrakovic, M. Tadic. *Ceram. Int.* **43**, 7497 (2017).
- [6] Д.А. Балаев, С.С. Якушкин, А.А. Дубровский, Г.А. Бухтиярова, К.А. Шайхутдинов, О.Н. Мартыанов. *Письма ЖТФ* **42**, 23 (2016).
- [7] E. Tronc, C. Chaneac, J.P. Jolivet, J.M. Greneche, *J. Appl. Phys.* **98**, 053901 (2005).
- [8] M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orlans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky. *Chem. Mater.* **17**, 1106 (2005).
- [9] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H.R. Rechenberg, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogués. *Chem. Mater.* **18**, 3889 (2006).
- [10] J. Tuček, R. Zboril, A. Namai, S. Ohkoshi. *Chem. Mater.* **22**, 6483 (2010).
- [11] L. Machala, J. Tuček, R. Zboril. *Chem. Mater.* **23**, 3255 (2011).
- [12] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto. *Adv. Mater.* **16**, 48 (2004).
- [13] S. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto. *J. Appl. Phys.* **97**, 10K312 (2005).
- [14] S. Sakurai, J. Shimoyama, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. *Chem. Phys. Lett.* **458**, 333 (2008).
- [15] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S.-I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18299 (2009).
- [16] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8392 (2007).
- [17] А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, Н. Tokoro, S. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **56**, 1735 (2014).
- [18] А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, Н. Tokoro, S. Ohkoshi. *ФТТ* **55**, 2140 (2013).
- [19] А.И. Дмитриев. *Письма ЖТФ* **44**, 17 (2018).
- [20] A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi. *Nature Commun.* **3**, 1035 (2012).
- [21] S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umeta, K. Nakagawa, H. Tokoro. *Sci. Rep.* **6**, 27212 (2016).
- [22] S. Ohkoshi, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki. *Angew. Chem.* **128**, (2016).
- [23] M. Nakaya, R. Nishida, N. Hosoda, A. Muramatsu. *Cryst. Res. Technol.* 1700110, (2017). DOI: 10.1002/crat.201700110
- [24] 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); <https://DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.254>.
- [25] G.A. Bukhtiyarova, M.A. Shuvaeva, O.A. Bayukov, S.S. Yakushkin, O.N. Martyanov. *J. Nanopart. Res.* **13**, 10, 5527 (2011).

- [26] С.С. Якушкин, Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартянов. Журн. структур. химии **54**, 5, 848 (2013).
- [27] O.S. Ivanova, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, E.A. Petrakovskaja, D.A. Velikanov, Y.V. Zubavichus, V.I. Zaikovskii, S.A. Stepanov. J. Magn. Magn. Mater. **401**, 880 (2016).
- [28] A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, O.N. Pletnev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. J. Appl. Phys. **118** (2015).
- [29] D.A. Balaev, I.S. Poperechny, A.A. Krasikov, K.A. Shaikhutdinov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, A.D. Balaev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, Yu.L. Raikher. J. Appl. Phys. **117**, 063908 (2015).
- [30] J.L. Garcia-Muñoz, A. Romaguera, F. Fauth, J. Nogués, M. Gich. Chem. Mater. **29**, 9705 (2017).
- [31] S.S. Yakushkin, A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. J. Appl. Phys. **111**, 44312 (2012).
- [32] D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. J. Appl. Phys. **114**, 163911 (2013).
- [33] Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартянов, С.С. Якушкин, М.А. Шувалева, О.А. Байков. ФТТ **52**, 4, 771 (2010).
- [34] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, K.A. Shaikhutdinov, M.A. Kazakova, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, O.A. Bayukov. J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 1209 (2017).
- [35] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).
- [36] Г.В. Скроцкий Л.В. Курбатов. Феноменологическая теория ферромагнитного резонанса. В сб.: Ферромагнитный резонанс / Под ред. С.В. Вонсовского. Физ.-мат. лит., М. (1961). С. 25.
- [37] R.S. De Biasi, T.C. Devezas. J. Appl. Phys. **49**, 2466 (1978).
- [38] R. Berger, J. Kliava, J.C. Bissey, V. Baietto. J. Appl. Phys. **87**, 7389 (2000).
- [39] Yu. L. Raikher, V.I. Stepanov. Phys. Rev. B **50**, 6250 (1994).

Редактор К.В. Емцев