

05,10

## Магнитные состояния двухфазных синтезированных частиц $Fe_mO_n-Fe_{3-x}Ti_xO_4$ : экспериментальный и теоретический анализ

© П.В. Харитонский, А.А. Костеров, А.К. Гурылёв<sup>¶</sup>, К.Г. Гареев, С.А. Кириллова, Н.А. Золотов, Ю.А. Аникиева

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: gurylev.tosha@yandex.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2020 г.

В окончательной редакции 26 марта 2020 г.

Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

С использованием золь-гель-метода и гидротермальной обработки получены композиты состава  $Fe_mO_n-Fe_{3-x}Ti_xO_4$ . Выбранные условия синтеза благоприятствуют образованию композитов, содержащих титаномагнетит в относительно невысокой концентрации. На основе гистерезисных кривых и температурных зависимостей остаточной намагниченности проведен теоретический анализ магнитных свойств композитов с использованием модели кластеров магнитостатически взаимодействующих двухфазных частиц.

**Ключевые слова:** золь-гель-метод, гидротермальная обработка, магнитостатическое взаимодействие, низкотемпературные измерения.

DOI: 10.21883/FTT.2020.09.49781.27H

### 1. Введение

Магнитные наночастицы находят применение в таких областях как, например, адресная доставка лекарств и магнитная гипертермия, выделение нуклеиновых кислот и белков, фильтрация тяжелых металлов [1,2]. Композитные наночастицы, содержащие оксиды железа и титана, обладают фотокаталитическими свойствами и могут использоваться для удаления органических загрязнителей [3]. Кроме того, возможность изучения магнитных состояний природных ферритмагнетиков на модельных системах — синтетических аналогах природного титаномагнетита важна для исследований в области палеомагнетизма и магнетизма горных пород [4,5].

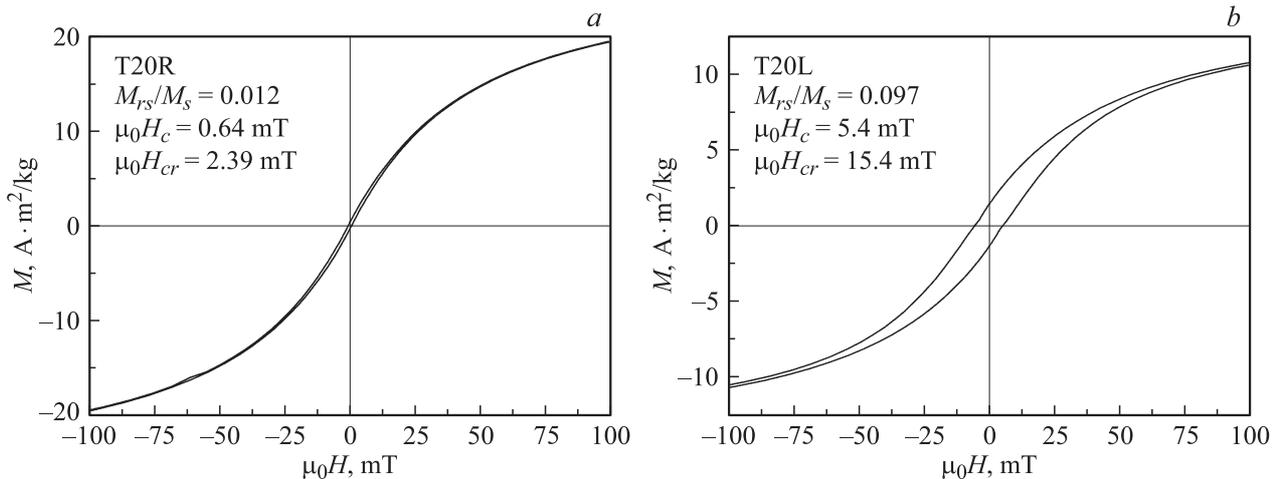
В работе [6] описана попытка синтезировать нано- и микроразмерные частицы титаномагнетита и определить влияние содержания титана и условий гидротермальной обработки на физико-химические свойства образцов. В настоящей работе на тех же образцах проведены эксперименты по исследованию температурной зависимости остаточной намагниченности в диапазоне 1.8–300 К. Для согласования и анализа полученных результатов используется подход, развитый в статье [6]. При этом теоретический анализ магнитного состояния образцов проводился на основе модели системы взаимодействующих химически неоднородных частиц. Для исходного и гидротермально обработанных образцов находили согласованные значения экспериментальной и теоретической намагниченности насыщения и остаточной намагниченности.

### 2. Материалы

Синтез композитов на основе системы  $Fe_mO_n-TiO_2$  осуществляли осаждением магнетита/маггемита в суспензии порошка  $TiO_2$  [6]. Растворяли 4 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и 2 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (молярное соотношение 2:1) в 100 мл дистиллированной воды. После этого в растворе диспергировали 0.5, 1 и 2 г порошка  $TiO_2$  для образцов T05L, T10L и T20L соответственно. Затем к суспензии добавляли 10 мл 25%-го водного раствора аммиака и промывали магнитный осадок с использованием постоянного магнита Nd-Fe-B до достижения  $pH = 7$  и отсутствия хлорид- и сульфат-ионов. На заключительной стадии синтеза порошки сушили при комнатной температуре. После этого образцы, представляющие собой порошки с различным содержанием Ti, обрабатывались в гидротермальных условиях при температуре 240°C и давлении 50 МПа в течение 4 часов (образцы T05L, T10L и T20L). Исходный образец с содержанием 2 г  $TiO_2$  без температурной обработки обозначен как T20R.

### 3. Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии [6] при указанных условиях синтеза титаномагнетитовая фаза, если и образуется, то в весьма малых количествах. В то же время обнаруживается значительное количество гематита, что свидетельствует о сильном окислении образца при гидротермальной обработке. Значительное содержание диоксида титана в конечном продукте указывает на слабые химические взаимодействия в ходе син-



**Рис. 1.** Центральная часть гистерезисных кривых образцов T20R и T20L. Гистерезисные кривые измерялись в максимальном поле индукцией 7 Т при температуре 295 К.  $M$  — магнитный момент единицы массы (mass magnetization).

теза. Период решетки, отвечающий фазе со структурой шпинели, составляет 0.8362–0.8367 нм. Это значение является промежуточным между постоянной решетки магнетита (0.8339 нм) и магнетита (0.8397 нм) [7].

Изменения состава и структуры на поверхности магнитных частиц, связанные с диффузией атомов титана в кристаллическую решетку магнетита/магнетита или образованием вакансий и деформаций, могут приводить к их химической неоднородности.

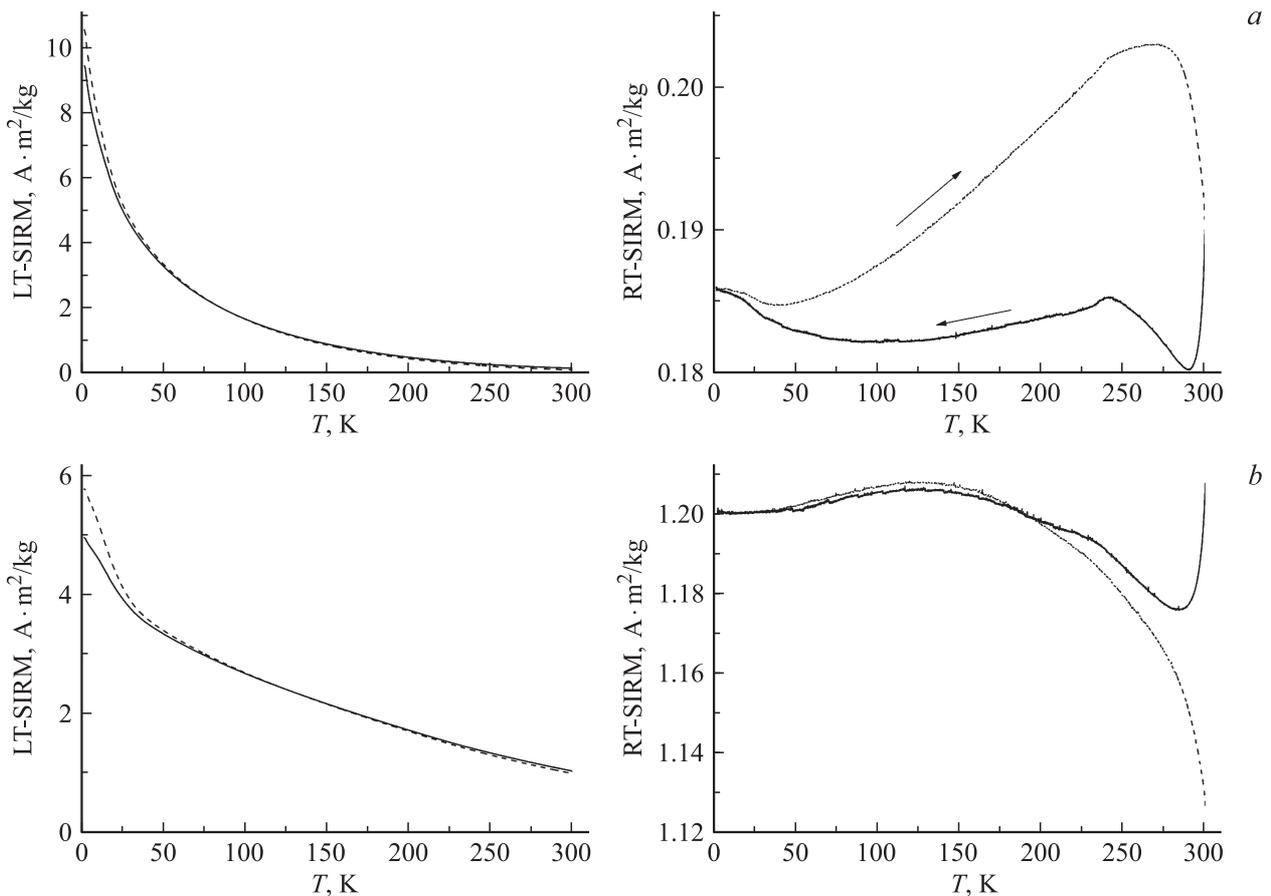
Гистерезисные кривые, представленные на рис. 1, позволяют определить отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения ( $M_{rs}/M_s \approx 0.01–0.10$ ) и коэрцитивной силы по остаточной намагниченности к коэрцитивной силе ( $H_{rc}/H_c \approx 2.8–3.7$ ). Такие значения отношений для наших образцов могут быть обусловлены присутствием либо однодоменных и/или малодоменных частиц размером более 20–30 нм, либо магнитостатически взаимодействующими суперпарамагнитными частицами, объединенными в кластеры того же характерного размера [6].

На рис. 2 приведены температурные зависимости остаточных магнитных моментов, наведенных в магнитном поле индукцией 5 Т при 1.8 К (LT-SIRM) и 300 К (RT-SIRM). В ходе эксперимента образец вначале охлаждался до 1.8 К в нулевом магнитном поле (ZFC). При этой температуре наводился остаточный магнитный момент, который затем измерялся в ходе нагрева до температуры 300 К в нулевом поле. Та же процедура повторялась после охлаждения в сильном поле (5 Т, FC) [8]. Магнитный момент, наведенный при 300 К, измерялся в ходе цикла „охлаждение–нагрев“ между 300 и 1.8 К, также в нулевом поле. Все измерения проводились на установке MPMS 3 в режиме вибрационного магнитометра (рабочая частота 12 Hz) при скорости изменения температуры 1.5 K/min, что обеспечивало возможность записи примерно 20 начений магнитного момента на градус.

Образец исходного материала (T02R) демонстрирует поведение, типичное для очень малых суперпарамагнитных частиц. При 1.8 К приобретает довольно большой магнитный момент, который, однако, спадает почти до нуля по мере приближения к комнатной температуре. Ненулевое, хотя и малое, значение магнитного момента при 300 К можно объяснить эффектом взаимодействия между суперпарамагнитными частицами [9]. Излом на кривой RT-SIRM(T) около 240 К может быть проявлением перехода Морина [10,11] в гематите, некоторое количество которого присутствует в образце согласно данным рентгеновской дифрактометрии.

Образец, подвергнутый гидротермальной обработке (T02L), показывает совершенно иные магнитные свойства при криогенных температурах. Его остаточный магнитный момент, приобретенный при 1.8 К, ниже, чем у T02R, и значительно стабильнее по отношению к температуре. Перегиб около 40 К, выше которого кривые FC и ZFC сходятся, по-видимому, обусловлен присутствием титаномагнетита с 0.2–0.3 атомов Ti на формульную единицу. Подобное поведение низкотемпературных кривых намагниченности наблюдалось для базальтов, содержащих титаномагнетит близкого состава [12]. Поведение RT-SIRM во время цикла до 1.8 К не противоречит данной интерпретации, если учесть, что в образце присутствует и магнетитоподобная фаза. Согласование гистерезисных параметров и температурных зависимостей величин остаточного магнитного момента образцов было проведено с использованием модели магнитостатически взаимодействующих двухфазных частиц [6].

Теоретические значения остаточной намагниченности насыщения исследуемых образцов были рассчитаны с помощью модифицированного метода моментов для системы диполь-дипольно-взаимодействующих одноосных частиц, как в работах [9,13].



**Рис. 2.** Температурные кривые образцов T20R (a) и T20L (b). Для LT-SIRM: сплошные кривые — ZFC, пунктирные — FC. Для RT-SIRM: сплошные кривые — охлаждение, пунктирные — нагрев.

Для учета двухфазности системы были использованы следующие приближения для намагниченности насыщения и остаточной намагниченности насыщения соответственно

$$M_s = c_1 I_{s1} + c_2 I_{s2}, \quad M_{rs} = c_1 x_1 I_{s1} + c_2 x_2 I_{s2},$$

где  $I_{s1}$  и  $I_{s2}$  — спонтанные намагниченности,  $c_1$  и  $c_2$  — объемные концентрации,  $x_1$  и  $x_2$  — доли частиц (вносящих вклад в остаточную намагниченность) магнетита/маггемита и титаномагнетита соответственно. Из-за особенностей теоретической модели [6,9,13] здесь и далее намагниченности  $M_s$  и  $M_{rs}$  — магнитный момент единицы объема (volume magnetization).

#### 4. Заключение

Для образца без обработки (T20R) результаты моделирования удовлетворяют экспериментальным данным с эффективной спонтанной намагниченностью порядка 20 kA/m (300 K) и порядка 400 kA/m (1.8 K) при объемной концентрации сильномагнитной фазы около 0.2. Это хорошо согласуется с предположением о суперпарамагнитном состоянии взаимодействующих частиц при 300 K [6].

В результате моделирования магнитных свойств образца, подвергнутого гидротермальной обработке (T20L), получены следующие оценки: эффективная спонтанная намагниченность порядка 200 kA/m (300 K) и порядка 400 kA/m (1.8 K) при объемной концентрации сильномагнитной фазы около 0.06. Это связано с тем, что в процессе обработки частицы укрупняются [6]. При этом лучшие результаты получаются при отношении фаз окисленного магнетита/маггемита и титаномагнетита 5:1. Уменьшение концентрации сильномагнитной фазы по сравнению с образцом без гидротермальной обработки связано с окислением и образованием немагнитных и слабомагнитных (гематит) частиц.

#### Финансирование работы

Работа частично поддержана РФФИ, гранты № 18-05-00626 и № 19-05-00471.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G. Giakissikli, A. Anthemidis. *Anal. Chim. Acta* **789**, 1 (2013).
- [2] Q. Ding, D. Liu, D. Guo, F. Yang, X. Pang, R. Che, N. Zhou, J. Xie, J. Sun, Z. Huang, N. Gu. *Biomater.* **124**, 35 (2017).
- [3] W. Wu, X. Xiao, S. Zhang, F. Ren, C. Jiang. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 533 (2011).
- [4] W. O'Reilly. *Rock and mineral magnetism*. Blackie, Glasgow (1984). xi, 220 с.
- [5] W. Xu, D.R. Peacor, W.A. Dollase, R.V. Voo, R.T. Beaubouef. *Am. Mineralogist* **82**, 1101 (1997).
- [6] P. Kharitonskii, S. Kirillova, K. Gareev, A. Kamzin, A. Gurylev, A. Kosterov, E. Sergienko, A. Valiullin, E. Shevchenko. *IEEE Trans. Magn.* **56**, 7200209 (2020).
- [7] J.L. Kirschvink, D.S. Jones, B.J. MacFadden. *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms A New Biomagnetism*. Plenum Press, N.Y. (1985). 352 с.
- [8] B.M. Moskowitz, R.B. Frankel, D.A. Bazylinski. *Earth Planet. Sci. Lett.* **120**, 283 (1993).
- [9] P. Kharitonskii, A. Kamzin, K. Gareev, A. Valiullin, O. Vezo, E. Sergienko, D. Korolev, A. Kosterov, S. Lebedev, A. Gurylev, A. Reinyuk. *JMMM* **461**, 30 (2018).
- [10] F.J. Morin. *Phys. Rev.* **78**, 819 (1950).
- [11] A.H. Morrish. *Canted antiferromagnetism: hematite*. World Scientific, Singapore; River Edge, NJ (1994). xv, 192 с.
- [12] А.А. Костеров, Е.С. Сергиенко, П.В. Харитонский, С.Ю. Янсон. *Физика Земли* **1**, 140 (2018).
- [13] О.С. Везо, К.Г. Гареев, Д.В. Королев, И.А. Курышев, С.В. Лебедев, В.А. Мошников, Е.С. Сергиенко, П.В. Харитонский. *ФТТ* **59**, 980 (2017).

*Редактор Т.Н. Василевская*