

06.1

Магнитные свойства двухфазных магнитных боросиликатных стекол, содержащих наночастицы β -Fe₂O₃ и Fe₃O₄

© С.А. Борисов¹, А.А. Набережных¹, В. Nacke², А. Nikanorov²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Leibniz University of Hannover, ETP, Hannover, Germany

E-mail: sergey.borisov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2020 г.

В окончательной редакции 25 марта 2020 г.

Принято к публикации 15 мая 2020 г.

Исследованы магнитные свойства двухфазных боросиликатных стекол, содержащих в каркасе смесь наночастиц β -Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Определены размеры наночастиц оксидов, установлено значение температуры блокировки ($T_B \sim 330$ К) ансамбля суперпарамагнитных наночастиц. Показано, что в сильных магнитных полях наблюдается резкое увеличение удельной намагниченности данных стекол при приближении к температуре Нееля и ниже ее для массивного β -Fe₂O₃.

Ключевые слова: оксиды железа, магнитные свойства, наносистемы ядро–оболочка, магнитные стекла.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49850.18308

Ранее при оптимизации состава исходной шихты при изготовлении магнитных пористых матриц на основе боросиликатных стекол [1] мы столкнулись с эффектом образования смеси наночастиц оксидов железа β -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в процессе проведения плавки этих двухфазных (непористых) стекол. Наиболее интенсивное образование наночастиц фазы β -Fe₂O₃ происходило (в наших экспериментах [1]) в случае концентрации гематита (α -Fe₂O₃) в исходной шихте около 15 mass%. Следует отметить, что β -Fe₂O₃ довольно редкий полиморф в семействе оксидов железа (III), который получают в основном только в виде микро- и наночастиц [2], термодинамически он нестабилен. Этот оксид был впервые обнаружен в работе Svendsen [3] в 1958 г. При комнатной температуре он имеет кубическую структуру типа биксбиита (bixbyite) (пространственная группа $Ia\bar{3}$ с постоянной решетки 9.393 Å). При охлаждении вплоть до температуры Нееля T_N β -Fe₂O₃ находится в парамагнитном состоянии, а ниже T_N проявляет антиферромагнитные свойства. Температура T_N по различным литературным данным находится в интервале 100–119 К [4] и, как показано в работе [5], зависит от условий приготовления. При нагреве выше 400–600°C (в зависимости от размера и формы частиц) этот полиморф переходит либо в фазу α -Fe₂O₃, либо в фазу γ -Fe₂O₃ [6]. Свойства β -Fe₂O₃ в настоящее время исследованы недостаточно, но уже показано, что этот материал является перспективным для использования при фотохимическом расщеплении воды [7,8], в оптоэлектронике [9], при конструировании газовых детекторов и в качестве катализатора [10].

Целью настоящей работы является проведение более детальных исследований магнитных и структурных свойств указанных выше двухфазных боросиликатных стекол, содержащих оксиды железа β -Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Стекла были изготовлены в ETP (Institut für

Elektroprozessstechnik) по модернизированной технологии, изложенной в работе [1], с использованием разработанного нами метода индукционной плавки [11] из исходной шихты с составом 60% — SiO₂, 20% — B₂O₃, 5% — Na₂O, 15% — Fe₂O₃ (гематит), аналогичным полученному в работе [1] (здесь и далее в составе смеси указаны массовые проценты). После плавления и охлаждения расплава проводилась процедура фазового расслоения (ликвация) образцов при температуре 560°C в течение 120 h. Исследования кристаллической структуры стекол проводились методом порошковой рентгеновской дифракции высокого разрешения на длине волны $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54$ Å при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 15$ –100°. Магнитные свойства были изучены

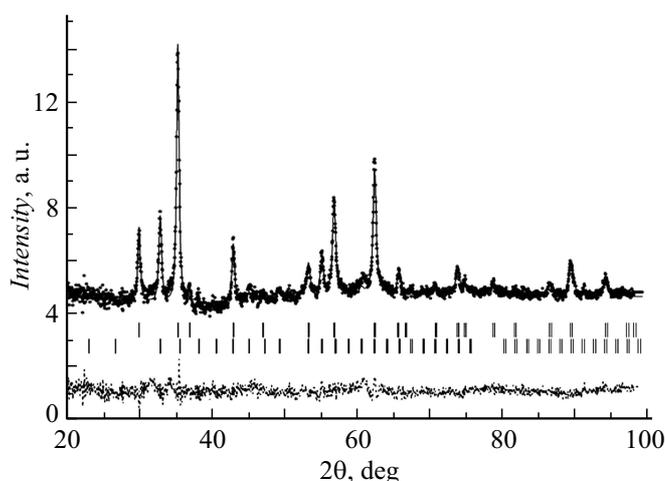


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца Fe15 при комнатной температуре. Точки — эксперимент, сплошная линия — подгонка, пунктир внизу — невязка, вертикальные штрихи: верхний ряд — упругие пики для Fe₃O₄, нижний ряд — для β -Fe₂O₃.

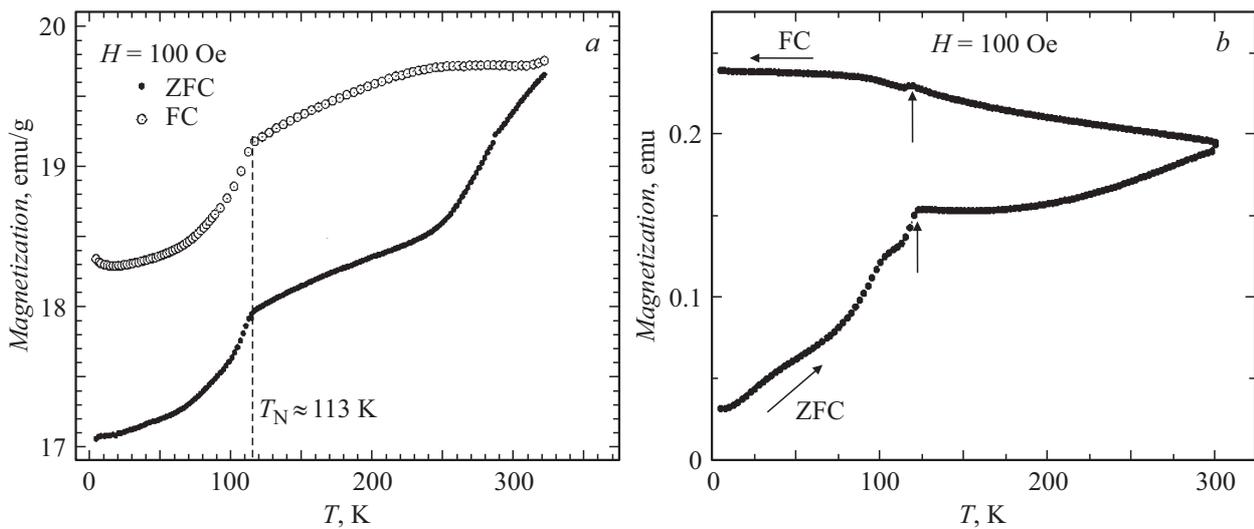


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности в режимах FC и ZFC для стекол Fe15 (a) и Fe20 (b). Вертикальная штриховая линия на части a — температура Нееля для β -Fe₂O₃, вертикальные стрелки на части b — температура перехода Вервея в массивном Fe₃O₄ [14].

с помощью СКВИД-магнитометра модели MPMS-5T производства фирмы „Quantum Design“ в Helmholtz-Zentrum Berlin в диапазоне температур от 4.5 до 340 К. Исходное двухфазное магнитное стекло перетиралось до микропорошка, тщательно взвешивалось, прогревалось для исключения влияния паров воды и помещалось в герметичную капсулу. Температурные зависимости намагниченности в режимах ZFC (zero field cooling) и FC (field cooling) получались в поле 100 Oe. Кривые гистерезиса намагниченности регистрировались при температурах 4.5, 12, 113, 254, 287 и 310 К в полях ± 10 kOe. Все измерения в поле и без поля проводились после предварительного отжига образцов при $T = 340$ К в течение 5–10 min.

На рис. 1 представлена дифрактограмма для данного двухфазного стекла (далее будем использовать аббревиатуру Fe15), диффузный фон от рассеяния на самом стекле вычтен. С помощью подгонки методом профильного анализа было установлено присутствие двух фаз: Fe₃O₄ (параметр ячейки $a = 8.4213 \pm 0.0004$ Å) и β -Fe₂O₃ (параметр ячейки $a = 9.4239 \pm 0.0007$ Å), включения других фаз не обнаружены. На основе анализа уширения упругих отражений установлены характерные размеры наночастиц оксидов: для Fe₃O₄ — 17(1) nm, для β -Fe₂O₃ — 12(2) nm. Проведенный фазовый анализ показал, что в стекле Fe15 $71 \pm 2\%$ железа находится в фазе магнетита, а остальные $29 \pm 3\%$ — в фазе β -Fe₂O₃.

Хорошо известно, что ультрадиспергированные магнитные частицы являются монодоменными. Так, в частности, для сферической частицы магнетита это справедливо при размере менее 128 nm [12]. Для ансамбля частиц меньшего размера характерно появление суперпарамагнетизма, основными чертами которого являются существование температуры блокировки (T_B), выше которой ансамбль демонстрирует свойства обычного

парамагнетика, и расхождение кривых намагничивания (в небольших полях) при охлаждении в поле (FC) и нагреве в поле после охлаждения в нулевом поле (ZFC).

На рис. 2 приведены температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах FC и ZFC в поле 100 Oe для стекла Fe15 (рис. 2, a) и для сравнения для образца Fe20, содержавшего 20% гематита [1] в исходной шихте (рис. 2, b) [13].

Действительно, для стекла Fe20 (рис. 2, b) наблюдаются типичные для ансамбля суперпарамагнитных частиц температурные зависимости в режимах FC и ZFC с температурой блокировки $T_B \sim 300$ К. Аномалии при $T \sim 120$ К мы связываем с переходом Вервея (Verwey) [14], характерным для массивного магнетита. Для стекла Fe15 (рис. 2, a) эти зависимости принципиально отличаются от наблюдаемых для Fe20, а положение аномалий соответствует температуре Нееля для β -Fe₂O₃. На самом деле, скорее всего, в силу случайного совпадения температур мы имеем дело с влиянием как перехода β -Fe₂O₃ в антиферромагнитную фазу, так и перехода Вервея, поэтому на FC-зависимости аномалия выражена существенно более явно. С другой стороны, как видно из рис. 2, b, для Fe20 переход Вервея практически не влияет на величину намагниченности при режиме FC, и поэтому общее уменьшение намагниченности в данном режиме для образца Fe15 ниже T_N можно однозначно связать с антиферромагнитным переходом в β -Fe₂O₃. Температура блокировки T_B определена исходя из пересечения кривых FC и ZFC и оказалась равной ~ 330 К, поэтому для уменьшения влияния остаточных явлений в дальнейшем все измерения проводились после отжига образцов при 340 К.

Показанное на рис. 2, a температурное поведение кривой FC довольно характерно для структур типа ядро–оболочка (core–shell) [15,16]. Согласно данным

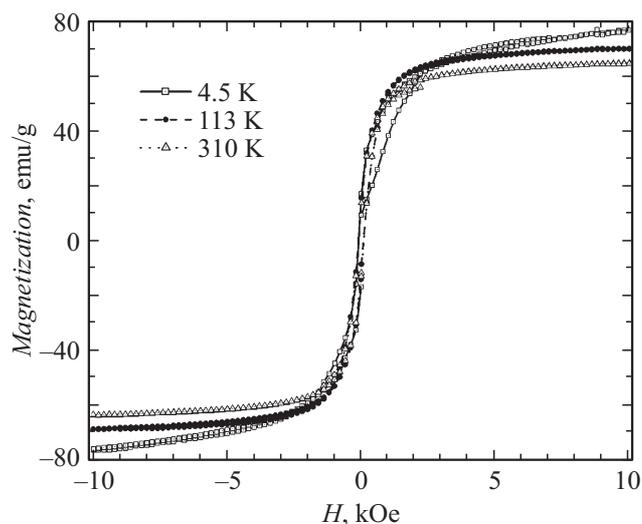


Рис. 3. Температурные зависимости петель гистерезиса для Fe15.

исследования морфологии наночастиц в стекле Fe15 методом магнитно-силовой микроскопии [17], их форма близка к сферической. Полагая, что меньший размер (β -Fe₂O₃) представляет собой ядро, а внешняя оболочка состоит из магнетита, из простых геометрических соотношений можно оценить количество каждой фазы: 65% Fe₃O₄ и 35% β -Fe₂O₃. Эта оценка хорошо согласуется с результатами фазового анализа, приведенными выше.

На следующем этапе были проведены исследования температурной зависимости петель гистерезиса в полях от ± 10 кОе (рис. 3). Здесь следует отметить, что при температурах 310, 287 и 254 К в полях больше 3 кОе намагниченность практически достигает насыщения (соответствующие кривые совпадают и не приведены на рис. 3), а при приближении к температуре Нееля наблюдается ее достаточно резкий рост. Так, при 4.5 К в поле 10 кОе величина намагниченности возрастает в 1.2 раза по сравнению со значением при 310 К в том же поле, при этом насыщения мы не достигли. Аналогичного роста для стекла Fe20 мы не наблюдали [17], поэтому наиболее вероятной причиной роста намагниченности стекла Fe15 при низких температурах в сильных полях, по-видимому, является частичное подавление антиферромагнитного перехода в β -Fe₂O₃. Величина коэрцитивного поля составляет порядка 100 Ое и практически не зависит от температуры.

Таким образом, магнитные свойства стекла Fe15 полностью определяются системой образующихся в процессе плавки и термической обработки наночастиц с ферримагнитными (Fe₃O₄) и антиферромагнитными (β -Fe₂O₃) свойствами. Согласно данным атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии [17,18], эти наночастицы самоорганизуются в каркасе стекла в крупные кластеры. В заключение следует отметить, что полученная совокупность данных по структуре, магнитным свойствам и морфологии указанных оксидов железа в

стекле Fe15 дает основания полагать, что в процессе плавления и последующей тепловой обработки в этом двухфазном стекле формируются ансамбли суперпарамагнитных наночастиц типа ядро–оболочка, состоящие β -Fe₂O₃ и Fe₃O₄, в которых магнетит является оболочкой, а β -Fe₂O₃ ядром наночастицы. В дальнейшем мы планируем более детальные исследования этих материалов с целью уточнения особенностей их магнитного отклика.

Благодарности

Авторы благодарят И.В. Голосовского (ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“) за помощь при проведении рентгенодифракционных измерений.

Финансирование работы

С.А. Борисов благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (грант 19-02-00760) за частичную финансовую поддержку. А.А. Набережнов благодарит DAAD (грант Research Stays for University Academics and Scientists 57442043) за финансовую поддержку работ, проведенных в Leibniz University of Hannover (ETP).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Голосовский И.В., Кибакин Ю.А., Набережнов А.А., Поречная Н.И., Пшенико О.А., Филимонов А.В. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 10. С. 1977–1982. [Пер. версия: 10.1134/S1063783412100058].
- [2] Machala L., Tuček J., Zboril R. // Chem. Mater. 2011. V. 23. N 14. P. 3255–3272. DOI: 10.1021/cm200397g
- [3] Svendsen M.B. // Naturwissenschaften. 1958. V. 45. N 22. P. 542.
- [4] Zboril R., Mashlan M., Petridis D. // Chem. Mater. 2002. V. 14. N 3 P. 969–982. DOI: 10.1021/cm0111074
- [5] Danno T., Asaoka H., Nakanishi M., Fujii T., Ikeda Y., Kusano Y., Takada J. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 200. P. 082003. DOI: 10.1088/1742-6596/200/8/082003
- [6] Lee C.-W., Jung S.-S., Lee J.-S. // Mater. Lett. 2008. V. 62. N 4-5. P. 561–563. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.08.073
- [7] Zhang N., Guo Y., Wang X., Zhang S., Li Z., Zou Z. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 10673–10677. DOI: 10.1039/C7DT00900C
- [8] Song T., Zhang P., Zeng J., Wang T., Ali A., Zeng H. // RSC Adv. 2017. V. 7. N 46. P. 29184–29192. DOI: 10.1039/c7ra03451b
- [9] Lee C.-W., Lee K.-W., Lee J.-S. // Mater. Lett. 2008. V. 62. N 17-18. P. 2664–2666. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.01.008
- [10] Kumar A., Singhal A. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 131. N 1-2. P. 230–240. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.09.016
- [11] Andreeva N., Tomkovich M., Naberezhnov A., Nacke B., Filimonov A., Alekseeva O., Vanina P., Nizhankovskii V. // Sci. World J. 2017. V. 2017. P. 9078152. DOI: 10.1155/2017/9078152

- [12] *Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. N 8. P. 1770–1783.
- [13] *Naberezhnov A.A., Alekseeva O.A., Vanina P.Yu., Golosovsky I.V., Syssoeva A.A., Nacke B., Nikanorov A.* // Proc. of the 12th Int. Scientific and Practical Conf. „Environment. Technology. Resources“. Rezekne, Latvia, 2019. V. III. P. 172–176. DOI: 10.17770/etr2019vol3.4048
- [14] *Walz F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. N 12. P. R285–R340.
- [15] *Yüksel Y.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2019. V. 33. N 23. P. 1950269 (1–16). DOI: 10.1142/S0217979219502692
- [16] *Lohr J., De Almeida A.A., Moreno M.S., Troiani H.E., Goya G.F., Molina T.E.T., Fernandez-Pacheco R., Winkler E.L., Mansilla M.V., Cohen R., Nagamine L.C.C.M., Rodriguez L.M., Fregenal D.E., Zysler R.D., Lima E.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. N 2. P. 1444–1453. DOI: 0.1021/acs.jpcc.8b08988
- [17] *Naberezhnov A., Porechnaya N., Nizhankovskii V., Filimonov A., Nacke B.* // Sci. World J. 2014. V. 2014. P. 320451 (1–7). DOI: 10.1155/2014/320451
- [18] *Andreeva N.V., Naberezhnov A.A., Tomkovich M.V., Nacke B., Kichigin V., Rudskoy A.I., Filimonov A.V.* // Met. Sci. Heat Treatment. 2016. V. 58. N 7-8. P. 479–482. DOI: 10.1007/s11041-016-0039-z