

06.1

Магнитные характеристики наночастиц магнетита, внедренных из феррожидкости в пористый кремний

© И.В. Плешаков¹, М.П. Волков¹, Е.Е. Бибики², Н.В. Глебова¹, А.А. Нечитайлов¹, Ю.И. Кузьмин¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ivanple@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2021 г.

Принято к публикации 8 мая 2021 г.

Изучены магнитные свойства наноструктуры, полученной внедрением частиц магнетита в каналы пористого кремния из коллоидного раствора Fe_3O_4 в керосине. Изучены температурные зависимости параметров этих образцов, установлены их особенности. Сделано предположение, что магнитный материал состоит из двух фракций, одна из которых демонстрирует суперпарамагнитное поведение, а вторая вплоть до комнатной температуры находится в заблокированном состоянии.

Ключевые слова: магнитная наноструктура, нанокompозит, пористый кремний, феррожидкость.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51321.18809

Интерес к магнитоупорядоченным наноструктурам определяется тем, что по свойствам они заметно отличаются от объемных образцов и, следовательно, можно ожидать, что путем варьирования размеров наночастиц, методов синтеза магнитного вещества и т. п. на их основе будут созданы материалы с особыми характеристиками. Среди подобных систем большое внимание привлекают разного рода композиты, полученные внедрением магнетика в пористую среду, причем в качестве последней часто рассматривают пористый кремний (*por-Si*), представляющий собой структуру с развитой внутренней поверхностью [1]. Его каналы могут быть заполнены магнитоупорядоченными веществами. Так, например, в [2] был исследован композит с восстановленным внутри пор металлическим кобальтом. Важной разновидностью применяемых для подобной цели магнетиков являются оксиды, в частности магнетит (Fe_3O_4). Fe_3O_4 , различным образом введенный в матрицу *por-Si*, подробно изучался с разных точек зрения [3–5]. В некоторых случаях для заполнения пор применялось осаждение наночастиц магнетита из специально подобранного коллоида [6]. Целью настоящей работы является исследование особенностей магнитного поведения образцов, изготовленных с использованием стандартной феррожидкости — многофазной среды в виде растворителя и содержащихся в нем магнитоупорядоченных наночастиц [7].

Матрица *por-Si* была получена методом, описанным в [8]. Процесс представлял собой анодное фотоэлектрохимическое травление ориентированной в плоскости (100) пластины монокристаллического кремния в водно-этанольном растворе плавиковой кислоты. Толщина пластины составляла около $400\ \mu\text{m}$. На пластине предварительно создавался рисунок затравочных ямок с периодом $8\ \mu\text{m}$. Образовавшиеся в результате травления поры проникали в кремний на глубину $\sim 200\ \mu\text{m}$. Их диаметр,

приблизительно одинаковый на всем протяжении канала, составлял около $2\ \mu\text{m}$. Такая же структура использовалась в [2] для создания композита, содержащего кобальт.

Магнитоупорядоченное вещество вводилось в матрицу посредством пропитывания ее феррожидкостью на основе керосина, содержащей наночастицы Fe_3O_4 . Она была изготовлена по технологии, включающей синтез Fe_3O_4 в водном растворе солей FeCl_3 и FeSO_4 , коллоидизацию за счет добавления аммиака и последующую экстракцию магнетита из реакционной смеси керосиновым раствором олеиновой кислоты. Последняя являлась поверхностно-активным веществом и образовывала на частицах слой, препятствующий их агломерации. Сходные феррожидкости применялись ранее для различных целей, например для внедрения в поры микроструктурированных оптических волокон [9]. Отметим также, что в последние годы они использовались как модельный объект в ряде фундаментальных физических работ [10–12]. Согласно [13], в синтезированных таким способом материалах диаметр наночастиц магнетита распределен по логнормальному закону с медианным значением $8.2\ \text{nm}$ и параметром скейлинга 0.17 (это означает, что практически все частицы имеют размер менее $15\ \text{nm}$).

В нашем случае концентрация твердой фазы в жидкости составляла около 2 vol.%. Жидкость в незначительном количестве наносилась на пластины пористого кремния, после чего проникала в каналы матрицы. Остатки ее осторожно удалялись с поверхности пластин, и далее пластины в течение длительного времени высушивались. В итоге на внутренней поверхности пор сформировалась структура из ферромагнитных частиц. По оценкам, учитывающим указанные выше параметры, вес оксидного материала составляет несколько десятков микрограмм, что согласуется с приводимыми далее

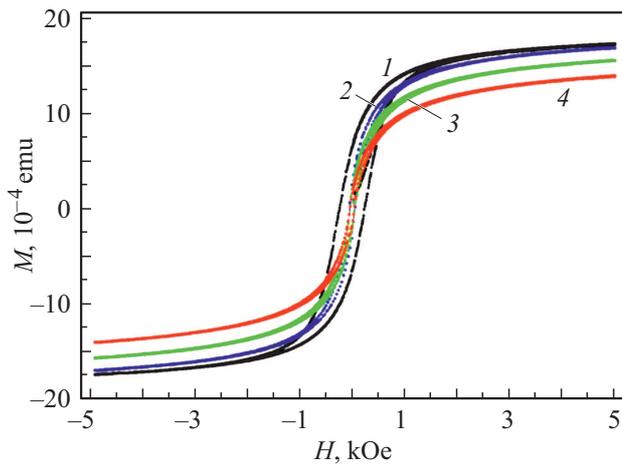


Рис. 1. Кривые намагничивания исследованных образцов при различных температурах. T , К: 1 — 5, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300.

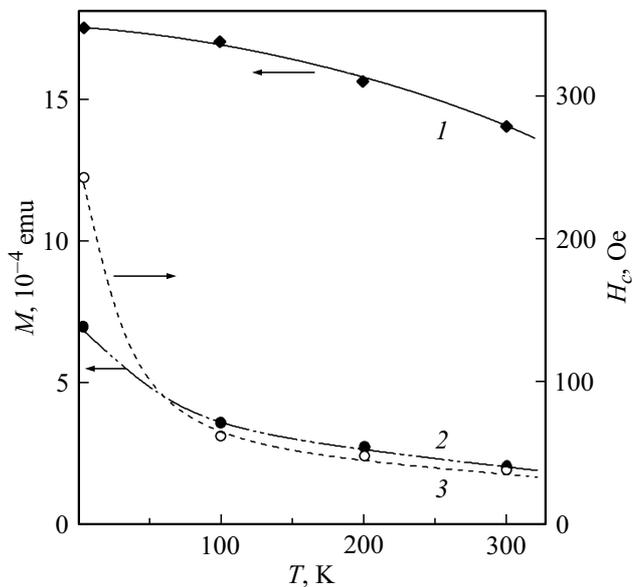


Рис. 2. Температурное поведение параметров петли намагничивания. 1 — магнитный момент насыщения (M_{sat}), 2 — остаточный магнитный момент (M_r), 3 — коэрцитивная сила (H_c).

магнитными характеристиками (и формально соответствует распределению этого вещества по внутренней поверхности пор слоем с толщиной, примерно равной диаметру частицы).

На изготовленных таким способом образцах были выполнены магнитные измерения, которые проводились с помощью вибрационного магнитометра PPMS Quantum Design при ориентации внешнего магнитного поля вдоль пластины. Кривые намагничивания и температурное поведение магнитного момента M образцов были получены в интервале температур от 5 до 300 К.

Зависимости M от магнитного поля H показаны на рис. 1. При всех температурах T наблюдался гистерезис,

величина M , достигнутая при $H = 5 \text{ kOe}$ (и принятая нами за магнитный момент насыщения M_{sat}), незначительно увеличивалась при охлаждении. Характер петель несколько различался для разных T : кривые $M(H)$, полученные при $T > 5 \text{ K}$, сохраняли приблизительное подобие (совпадение при нормировке на M_{sat}), в то время как при $T = 5 \text{ K}$ регистрировалось существенное расширение петли. Это иллюстрирует рис. 2, на котором приведены определенные по $M(H)$ температурные зависимости M_{sat} , остаточного магнитного момента M_r и коэрцитивной силы H_c . Видно, что в области низких температур происходят более значительные изменения M_r и H_c , чем при $T > 100 \text{ K}$.

Результаты экспериментов по охлаждению образцов в магнитном поле (FC) и без него (ZFC) показаны рис. 3. Кривые $M(T)$, соответствующие охлаждению и нагреву образца в поле $H = 1000 \text{ Oe}$ (FC), практически сливаются. Приложение такого же поля к образцу, предварительно охлажденному в нулевом поле до 5 К (ZFC), вызывало быстрый подъем намагниченности до значения, мало (менее чем на 4%) отличающегося от полученного при FC-измерении. При увеличении температуры ZFC-зависимость проходила через слабо выраженный максимум, сходясь с FC-кривой при $T \approx 150 \text{ K}$ (в увеличенном масштабе это изображено на вставке к рис. 3).

Наличие надежно регистрируемого гистерезиса кривой намагничивания вплоть до комнатной температуры свидетельствует о том, что значительная часть магнитного вещества находится в заблокированном состоянии. Механизм блокировки не совсем ясен, поскольку наночастицы достаточно малы и при этом должны быть изолированы друг от друга оболочками поверхностно-активного вещества (слоем, толщина которого по оценке составляет около 2 нм), а также немагнитным слоем

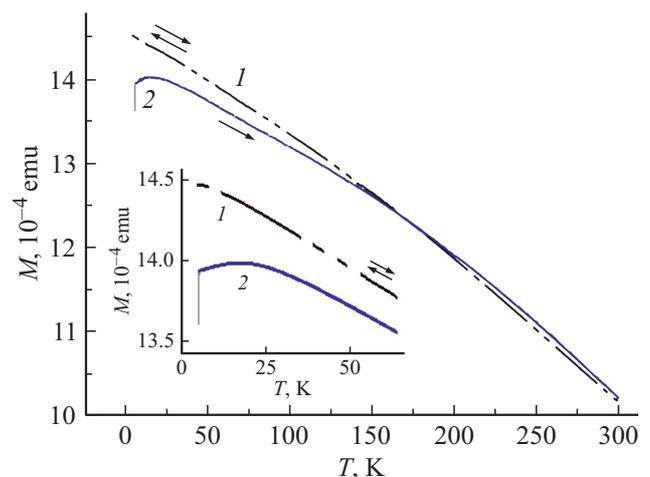


Рис. 3. Результаты FC/ZFC-экспериментов (зависимость магнитного момента M от температуры T). 1 — охлаждение и нагрев образца в поле $H = 1000 \text{ Oe}$, 2 — нагрев образца, охлажденного в нулевом поле, в поле $H = 1000 \text{ Oe}$. На вставке — увеличенная область низких температур.

на поверхности магнетита. Это исключает обменное взаимодействие, однако возможно, что определенную роль здесь играют дипольные эффекты [1]. Отметим, что при $T = 5$ К остаточная намагниченность равна примерно 40% от намагниченности насыщения, что очень близко к выполняющемуся в идеальной наноструктуре при $T = 0$ К соотношению $M_r = 0.5M_{sat}$ [14]. Это подтверждает нанодисперсную природу находящегося в порах вещества.

Типичное для суперпарамагнетика поведение, наблюдаемое в FC/ZFC-экспериментах, выражено очень слабо, однако судя по данным, показанным на рис. 3, определенная доля суперпарамагнетика в исследованном материале все же есть. Температура блокировки $T_B \approx 17$ К, определенная по максимуму ZFC-кривой (рис. 3), лежит достаточно низко, причем следует иметь в виду, что при переходе от $H = 1000$ Ое к меньшим полям этот параметр должен дополнительно уменьшиться [1].

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные в работе, позволяют сделать предположение о присутствии в исследованном материале двух фракций наноструктурного магнетита: фракции, которая даже при высоких температурах остается заблокированной, и незначительного количества суперпарамагнитной фракции, сохраняющей данное состояние до низких температур. У этого вещества было также отмечено резкое изменение параметров петли намагничивания при температурах ниже 100 К.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Granitzer, K. Rumpf, *Materials*, **4** (5), 908 (2011). DOI: 10.3390/ma4050908
- [2] А. Лашкулов, И.В. Плешаков, Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, Ю.И. Кузьмин, В.В. Матвеев, Е.Н. Пятышев, А.Н. Казакин, А.В. Глуховской, *Письма в ЖТФ*, **37** (14), 40 (2011). [Пер. версия: 10.1134/S106378501107025X].
- [3] P. Granitzer, K. Rumpf, M. Venkatesan, L. Cabrera, A.G. Roca, M.P. Morales, P. Poelt, M. Albu, K. Ali, M. Reissner, *J. Nanopart. Res.*, **13** (11) 5685 (2011). DOI: 10.1007/s11051-011-0441-9
- [4] T. Uusimäki, G. Margaritis, K. Trohidou, P. Granitzer, K. Rumpf, M. Sezen, G. Kothleitner, *Nanoscale*, **5** (23), 11944 (2013). DOI: 10.1039/c3nr02922k
- [5] F.A. Harraza, *Appl. Surf. Sci.*, **287**, 203 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.123>
- [6] P. Granitzer, K. Rumpf, Y. Tian, G. Akkaraju, J. Coffey, P. Poelt, M. Reissner, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (19), 193110 (2013). DOI: 10.1063/1.4807421
- [7] C. Schere, A.M. Figueiredo Neto, *Braz. J. Phys.*, **35** (3A), 718 (2005). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-97332005000400018>
- [8] Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, *Письма в ЖТФ*, **36** (19), 8 (2010). [Пер. версия: 10.1134/S1063785010100020].
- [9] P.M. Agruzov, I.V. Pleshakov, E.E. Bibik, A.V. Shamray, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (7), 071108 (2014). DOI: <http://doi.org/10.1063/1.4866165>
- [10] G.L. Klimchitskaya, V.M. Mostepanenko, E.N. Velichko, *Phys. Rev. B*, **100** (3), 035422 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.035422>
- [11] E.N. Velichko, G.L. Klimchitskaya, E.K. Nepomnyashchaya, *Mod. Phys. Lett. A*, **35** (3), 2040016 (2020). DOI: <http://dx.doi.org/10.1142/S0217732320400167>
- [12] E.N. Velichko, G.L. Klimchitskaya, E.N. Nepomnyashchaya, *J. Electron. Sci. Technol.*, **18** (1), 100024 (2020). DOI: 10.1016/j.jnlest.2020.100024
- [13] E.E. Bibik, B.Ya. Matygullin, Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis, *Magnetohydrodynamics*, **9** (1), 61 (1973). <http://www.mhd.sal.lv/contents/1973/1/MG.9.1.11.R.html>
- [14] G. Xiao, S.H. Liou, A. Levy, J.N. Taylor, C.L. Chien, *Phys. Rev. B*, **34** (11), 7573 (1986). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7573>