

05.3;06.3

Низкотемпературная аномалия диэлектрических свойств наночастиц магнетита

© П.Ю. Ванина¹, Е.Ю. Королева², А.А. Набережнов^{2,¶}¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 16 мая 2021 г.

Принято к публикации 16 мая 2021 г.

Представлены результаты исследования диэлектрического отклика магнитных щелочно-боросиликатных стекол, содержащих монокристаллические наночастицы магнетита, в диапазоне температур 5–100 К при нагреве и охлаждении в магнитных полях от 0 до 10 Т в интервале частот от 1 Гц до 160 кГц. Показано, что в интервале температур 15–50 К для монокристаллических наночастиц магнетита имеет место аномалия диэлектрического отклика, положение которой соответствует переходу в релаксационное состояние, наблюдаемому в массивном материале. Обнаружен температурный гистерезис этой аномалии при нагреве и охлаждении, который уменьшается при понижении измерительной частоты.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, диэлектрический отклик, магнитные щелочно-боросиликатные стекла, релаксоры.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.17.51378.18823

Несмотря на то что история исследования магнетита насчитывает более 2500 лет (первым его изучал еще Фалес Милетский), свойства этого соединения до сих пор во многом остаются не до конца понятными и объясненными. Магнетит (Fe_3O_4) имеет структуру кубической шпинели со структурной формулой $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\{\text{O}^{2-}\}_4$, в которой присутствует и трех-, и двухвалентное железо. Согласно структурной формуле, в *B*-позициях (в квадратных скобках) размещается в 2 раза больше катионов железа, чем в *A*-позициях (в круглых скобках), при этом в *B*-позициях половина катионов железа имеет валентность 2+, а половина — 3+. В *A*-позициях размещаются только катионы Fe^{3+} . Магнитные моменты подрешеток *A* и *B* направлены в противоположные стороны, поэтому при комнатной температуре массивный магнетит является ферримагнетиком с суммарной намагниченностью около 5 магнетонов Бора ($5\mu_B$). Одна из характерных особенностей магнетита — наблюдаемый при охлаждении в области температур 100–120 К переход металл–изолятор (переход Вервея, Verwey transition) [1,2], микроскопический механизм которого остается не до конца понятным.

Впервые свидетельства возможности возникновения сегнетоэлектрического упорядочения в магнетите при 4.2 К во внешнем электрическом поле были приведены в работах [3,4]. В [5,6] был предложен механизм его возникновения в этом материале, связанный с зарядовым упорядочением при низкой температуре. Позднее при исследовании пленок толщиной 150 нм [7] и монокристаллов [8] магнетита в области низких температур (около 50 К) у данного материала было обнаружено появление релаксационных свойств, что позволило

позиционировать его как новый тип мультиферроика-релаксора. Естественно, возникает вопрос: сохраняются ли эти свойства для наночастиц магнетита? Получение ответа на этот вопрос и было целью настоящей работы. Тем более что наночастицы Fe_3O_4 уже сейчас находят довольно широкое практическое применение в медицине и биологии [9], в качестве материала для электродов в суперконденсаторах [10,11], в магнитооптике [12].

В качестве объекта исследования мы использовали магнитные боросиликатные стекла, изготовленные из исходной шихты 60 mass% SiO_2 –15 mass% B_2O_3 –5 mass% Na_2O –20 mass% Fe_2O_3 по технологии, приведенной в работе [13]. После плавления шихты, последующей термической обработки и одно- или двухстадийного травления были также изготовлены микро- (Fe_2O -MIP) и макропористые (Fe_2O -MAP) матрицы. В дальнейшем в поры этих матриц были введены сегнетоэлектрики NaNO_2 , KNO_3 и твердые растворы $(1-x)\text{KH}_2\text{PO}_4$ – $x(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0$ –0.15) (KDP – ADP), при исследовании их диэлектрического отклика и была обнаружена низкотемпературная аномалия, не связанная со свойствами введенных в поры сегнетоэлектриков.

Структурные исследования матриц показали, что в процессе плавки и последующей термической обработки в матрицах Fe_2O -MIP и Fe_2O -MAP формируются наночастицы Fe_3O_4 без каких-либо видимых примесей других оксидов железа [13], размер наночастиц магнетита был определен исходя из анализа рентгеновских дифрактограмм и составляет $168 \pm 7 \text{ \AA}$ для Fe_2O -MIP и $180 \pm 5 \text{ \AA}$ для Fe_2O -MAP [13]. Важно отметить, что эти величины для наночастиц Fe_3O_4 в

магнитных стекол существенно меньше, чем оценки критического размера монодоменных частиц (~ 128 nm) магнетита, приведенные в работе [14]. Параллельно с помощью подгонки дифракционных спектров были определены факторы заселенности октаэдрических (Fe^{2+}) и тетраэдрических ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) позиций железа в магнетите: для Fe20-MIP — $\text{Fe}_{0.80(1)}(\text{Fe}_{0.95(1)})_2\text{O}_4$, а для Fe20-MAP — $\text{Fe}_{0.76(1)}(\text{Fe}_{0.94(1)})_2\text{O}_4$ [13]. Приведенные данные указывают на довольно высокую дефектность структуры магнетита для обоих типов пористых стекол. Исследования морфологии поверхности и магнитных свойств полученных стекол показали, что, во-первых, происходит самоорганизация магнитных частиц в крупные агломераты [15], а во-вторых, на температурных зависимостях намагниченности стекол, измеренных в режимах FC (field cooling) и ZFHaFC (zero field heating after field cooling) [16], наблюдается аномалия вблизи 120 K, характерная для перехода Вервея в магнетите. Кроме того, там же было показано, что эти наночастицы образуют систему суперпарамагнитных частиц с температурой блокировки около 300 K. Таким образом, в ходе ранее проведенных исследований было установлено, что в каркасе магнитных стекол существуют именно монодоменные наночастицы магнетита.

Измерения диэлектрического отклика магнитных стекол и нанокмозитов на их основе проводились в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures) (Вроцлав, Польша) на спектрометре MN-1 на частоте 1 kHz при нагреве и охлаждении в магнитных полях от 0 до 10 T, скорость изменения температуры составляла 2 K/min. Спектрометр оснащен системой терморегулировки LakeShore, позволяющей проводить исследования в температурном диапазоне от 2 до 320 K. Точность измерения сопротивления составляла $\sim 0.01\%$. Образцы представляли собой пластины неправильной формы, вписывающиеся в размеры 5×5 mm (толщина 1 mm), поэтому во избежание систематических ошибок при пересчете емкости в величину ϵ' на рисунках приведены значения емкости образцов. В качестве электродов на поверхность образцов наносилась серебряная паста. Измерения проводились на всех перечисленных выше образцах (в том числе и с внедренными сегнетоэлектриками) в диапазоне температур 5–100 K, в котором никаких аномалий, связанных с внедренными в поры материалами, ранее обнаружено не было. В качестве тестовых образцов использовались нанокмозиты на основе обычных (немагнитных) боросиликатных пористых стекол со средним диаметром пор 7 nm (porous glass PG7) с введенными в поры из водных растворов сегнетоэлектриками KDP (KH_2PO_4) и KNO_3 . На рис. 1 показаны температурные зависимости емкости (a) и проводимости (b) образцов PG7+KDP при нагреве (штриховая линия) и охлаждении (сплошная линия) в нулевом приложенном магнитном поле на частоте 1 kHz. Хорошо видно, что $C(T)$ и $\sigma(T)$ не имеют ярко выраженных аномалий ни при нагреве, ни при охла-

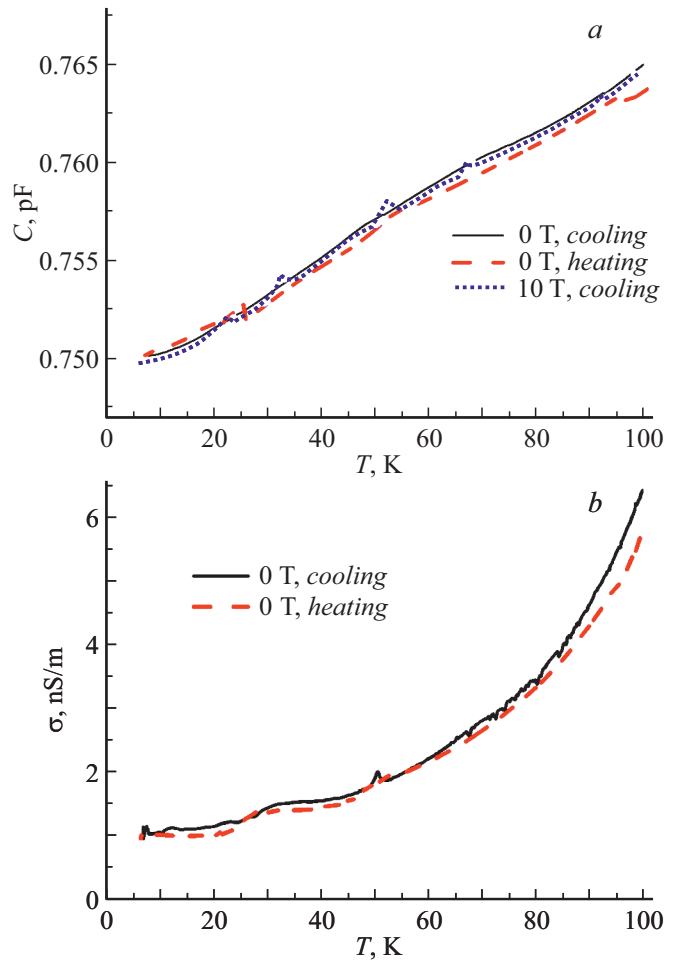


Рис. 1. Температурные зависимости емкости C (a) и проводимости σ (b) для НКМ PG7+KDP в нулевом магнитном поле на частоте 1 kHz. Штриховая линия — нагрев, сплошная линия — охлаждение. Пунктирная линия на части a — охлаждение в магнитном поле $B = 10$ T.

ждению. Рост этих величин при повышении температуры связан с существованием фазового перехода в твердых растворах KDP–ADP при температуре ~ 120 K. В случае нанокмозитных материалов (НКМ) PG7+ KNO_3 практически никакого изменения емкости образца в этом диапазоне температур (5–100 K) в эксперименте не наблюдалось [17]. При приложении магнитного поля $B = 10$ T никаких существенных изменений в зависимостях $C(T)$ и $\sigma(T)$ для образца PG7+KDP не происходит (охлаждению в поле соответствует пунктирная линия на рис. 1, a). Аналогичная картина наблюдается и для $\sigma(T)$. Теперь рассмотрим температурные зависимости этих же величин в случае магнитных пористых стекол.

На рис. 2 приведены зависимости $C(T)$ (a) и $\sigma(T)$ (b) для НКМ Fe20-MAP+[(0.9)KDP+(0.1)ADP] при нагреве (штриховая линия) и охлаждении (сплошная линия).

На этих зависимостях отчетливо наблюдается аномалия в области температур 15–50 K: значения емкости образцов достаточно резко изменяются, причем это

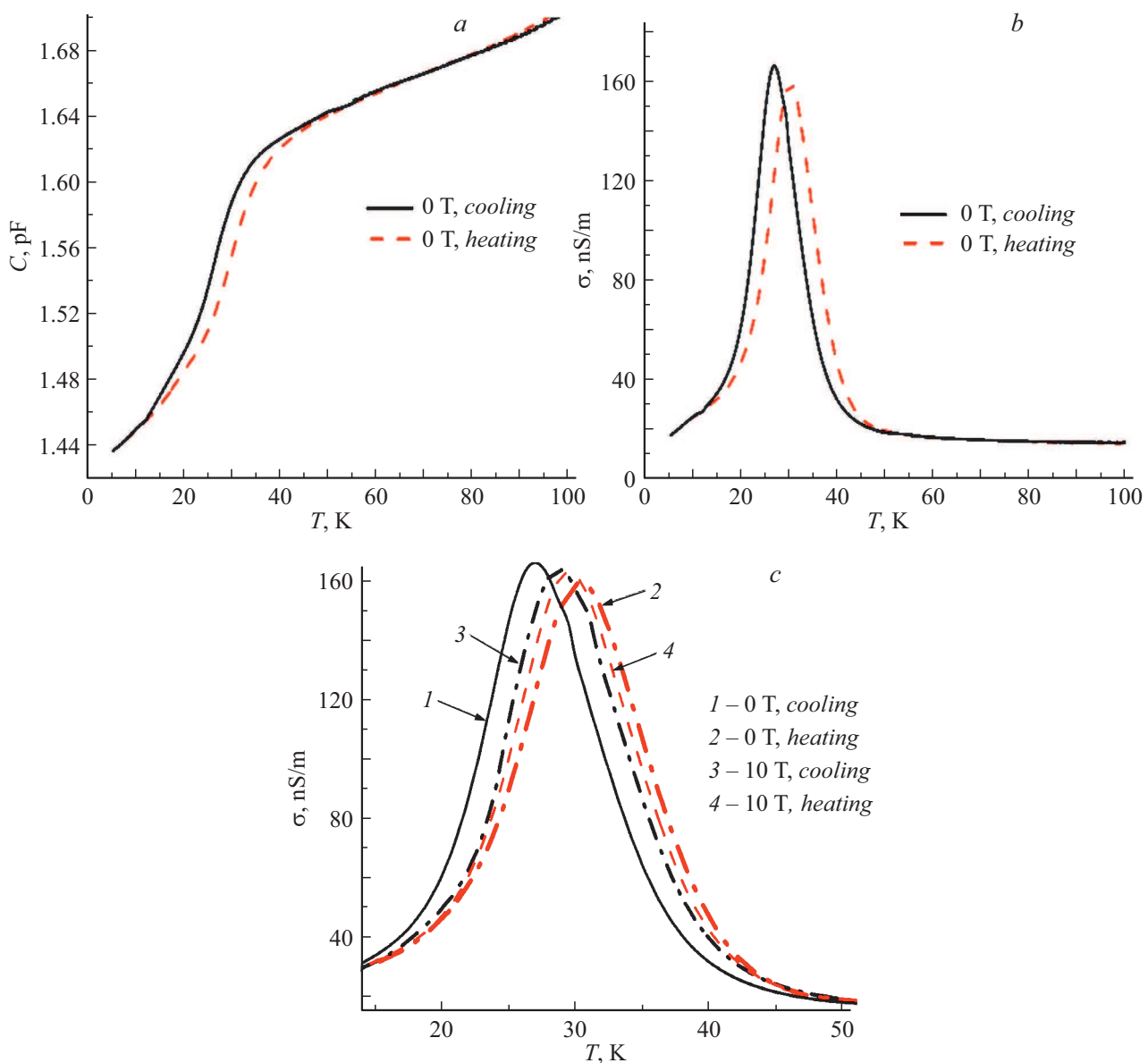


Рис. 2. Температурные зависимости емкости C (a) и проводимости σ (b) для НКМ $\text{Fe}_{20}\text{-MAP}+[(0.9)\text{KDP}+(0.1)\text{ADP}]$ в нулевом магнитном поле. c — сравнение зависимостей $\sigma(T)$ в нулевом поле (1, 2) и при $B = 10$ Т (3, 4), измерительная частота 1 kHz, 1 и 3 — охлаждение, 2 и 4 — нагрев.

изменение сопровождается пиком проводимости. Кроме того, в эксперименте наблюдается ярко выраженный температурный гистерезис около 4–5 К на температурных зависимостях $C(T)$ и $\sigma(T)$ при нагреве и охлаждении. На рис. 2, c для сравнения приведены зависимости проводимости $\sigma(T)$ при охлаждении (кривая 1) и нагреве (кривая 2) в нулевом магнитном поле, а также при охлаждении (кривая 3) и нагреве (кривая 4) при $B = 10$ Т в этих же температурных режимах. Хорошо видно, что приложение магнитного поля приводит к сдвигу положения максимума $\sigma(T)$ в сторону более высоких температур, гистерезис практически исчезает, но максимальное значение проводимости меняется несущественно.

Одним из наиболее характерных свойств релаксоров является зависимость положения максимума диэлектрической проницаемости ϵ и максимума диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от частоты измерительного поля, причем при уменьшении частоты положения максимумов смещаются в сторону более низких температур [18,19]. Поэтому мы провели измерения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрического отклика в интервале температур 10–100 К на частотах от 1 Hz до 160 kHz для НКМ $\text{Fe}_{20}\text{-MAP}+[(0.9)\text{KDP}+(0.1)\text{ADP}]$ и $\text{Fe}_{20}\text{-MAP}+[(0.85)\text{KDP}+(0.15)\text{ADP}]$ в нулевом магнитном поле с использованием диэлектрического спектрометра BDS80 Novocontrol, скорость изменения температуры составляла 2 К/min, величина приложенного

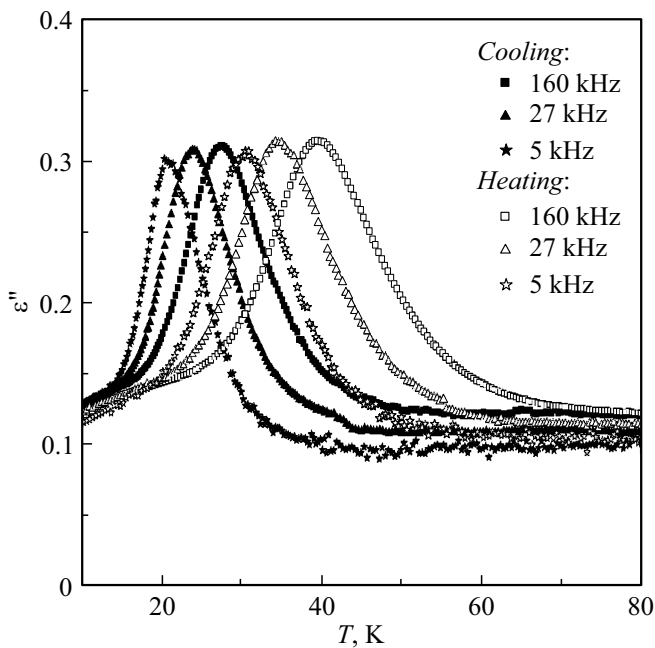


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ'' для НКМ Fe₂₀-MAP+[(0.85)KDP+(0.15)ADP] для нескольких измерительных частот в нулевом магнитном поле при нагреве и охлаждении.

измерительного поля 1 В. На рис. 3 представлены зависимости $\epsilon''(T, f)$ для второго нанокompозита для нескольких измерительных частот, полученные при нагреве и охлаждении.

Из этого рисунка хорошо видно, что наблюдается заметная частотная дисперсия и при уменьшении измерительной частоты происходит сдвиг положения максимумов ϵ'' в сторону более низких температур, что является типичной характеристикой релаксорного состояния. Отметим, что при этом температурный гистерезис между нагревом и охлаждением становится меньше: так, при 160 kHz он составляет около 12 К, а при 5 kHz — 8 К. Положения максимумов $\epsilon''(T)$ сдвигаются в сторону более низких температур как при нагреве, так и при охлаждении. Аналогичная зависимость от частоты имеет место и для значений проводимости в максимуме. Следует отметить, что эти аномалии наблюдаются для всех образцов на основе магнитных пористых стекол — как пустых, так и содержащих внедренные сегнетоэлектрики, перечисленные выше.

Таким образом, полученные данные о поведении диэлектрического отклика для НКМ на основе магнитных пористых стекол и пустых пористых магнитных стекол однозначно свидетельствуют о том, что происхождение наблюдаемой аномалии диэлектрического отклика в области температур 15–50 К связано именно с наличием в магнитных стеклах монодоменных наночастиц магнетита. При уменьшении измерительной частоты положение аномалии в емкости образцов и максимум их проводимости смещаются в сторону более низких тем-

ператур, что полностью согласуется с температурными зависимостями диэлектрического отклика, полученными при исследовании пленок толщиной 150 nm [7] и монокристаллов [8] магнетита в этом же температурном интервале. Авторы публикаций [7,8] убедительно показали, что эти аномалии связаны с появлением релаксорных свойств исследованных образцов, поэтому, принимая во внимание наши результаты, приведенные выше, можно полагать, что эти свойства сохраняются и для монодоменных наночастиц магнетита. Здесь следует отметить, что существование температурного гистерезиса в диэлектрическом отклике и зависимость его величины от измерительной частоты обнаружены впервые.

Механизм, приводящий к уменьшению гистерезиса при приложении внешнего магнитного поля, в настоящее время неясен и требует дальнейшего изучения, но можно предположить, что этот эффект связан со свойствами самой магнитной матрицы, которая, как показано в работе [20], имеет положительные объемный и линейные коэффициенты магнитострикции.

Благодарности

Авторы благодарят В.И. Нижанковского (V.I. Nizhankovskii) за помощь при проведении измерений в International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures (Wroclaw, Poland).

Финансирование работы

А.А. Набережнов благодарит РФФИ (грант 19-02-00760), а П.Ю. Ванина — грант РФФИ БРИКС-т 19-52-80019 за частичную финансовую поддержку при проведении исследований по данной тематике.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, *Physica*, **8**, 979 (1941).
- [2] J. García, G. Subías, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R145 (2004). DOI: 10.1088/0953-8984/16/7/R01
- [3] G.T. Rado, J.M. Ferrari, *Phys. Rev. B*, **12**, 5166 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevB.12.5166
- [4] K. Kato, S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 1335 (1982). DOI: 10.1143/JPSJ.51.1335
- [5] J. van den Brink, D.I. Khomskii, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 434217 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/43/434217
- [6] K. Yamauchi, T. Fukushima, S. Picozzi, *Phys. Rev. B*, **79**, 212404 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.212404
- [7] M. Ziese, P.D. Esquinazi, D. Pantel, M. Alexe, N.M. Nemes, M. Garcia-Hernández, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 086007 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/8/086007
- [8] F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, V.A.M. Brabers, A. Loidl, *Phys. Rev. B*, **83**, 195109 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195109

- [9] P. Granitzer, K. Rumpf, Y. Tian, G. Akkaraju, J. Coffler, P. Poelt, M. Reissner, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 193110 (2013). DOI: 10.1063/1.4807421
- [10] C. Long, T. Wei, J. Yan, L. Jiang, Z. Fan, *ACS Nano*, **7**, 11325 (2013). DOI: 10.1021/nm405192s
- [11] J. Pu, L. Shen, S. Zhu, J. Wang, W. Zhang, Z. Wang, *J. Solid State Electrochem.*, **18**, 1067 (2014). DOI: 10.1007/s10008-013-2359-x
- [12] S. Thomas, D. Sakthikumar, Y. Yoshida, M.R. Anantharaman, *J. Nanopart. Res.*, **10**, 203 (2008). DOI: 10.1007/s11051-007-9217-7
- [13] Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, И.В. Голосовский, Ю.А. Кибалин, А.А. Набережнов, Н.И. Поречная, О.А. Пшенко, А.В. Филимонов, *ФТТ*, **54** (10), 1977 (2012). DOI: 10.1134/S1063783412100058
- [14] D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, *Chem. Mater.*, **8**, 1770 (1996).
- [15] A. Naberezhnov, N. Porechnaya, V. Nizhankovskii, A. Filimonov, B. Nacke, *Sci. World J.*, **2014**, 320451 (2014). DOI: 10.1155/2014/320451
- [16] А.А. Naberezhnov, О.А. Alekseeva, P.Yu. Vanina, I.V. Golosovsky, А.А. Sysoeva, B. Nacke, A. Nikanorov, in *Proc. of the 12th Int. Scientific and Practical Conf. „Environment. Technology, Resources“* (Rezekne, Latvia, 2019), vol. III, p. 172. DOI: 10.17770/etr2019vol3.4048
- [17] А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, A. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Hoser, *ФТТ*, **60** (3), 439 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45541.11D
- [18] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, *ЖТФ*, **28** (7), 1491 (1958).
- [19] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова, *ФТТ*, **3** (3), 841 (1961).
- [20] Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, В.И. Нижанковский, Н.И. Поречная, *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки*, № 2 (170), 144 (2013).