

Дифракционные исследования кристаллической и магнитной структур оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, наноструктурированного в пористом стекле

И. В. Голосовский¹⁾, М. Товар⁺²⁾, У. Хоффман⁺²⁾, И. Мирево^{*2)}, Ф. Фаус^{△2)}, Д. А. Курдюков[□],
Ю. А. Кумзеров[□]

Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН, 188300 Гатчина, Россия

⁺ Hahn-Meitner Institut, Berlin Neutron Scattering Center, D-14109 Berlin, Germany

^{*} Laboratoire Léon Brillouin, F-91191, CE-Saclay, France

[△] ESRF – Polygone Scientifique, 38000 Grenoble, France

[□] Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 6 марта 2006 г.

Методами дифракции нейтронов и синхротронного излучения определена кристаллическая и магнитная структуры магемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного внутри пористого стекла в форме наночастиц со средним диаметром 106(2) Å. Наноструктурированный магемит со структурой шпинели имеет вакансии в октаэдрической и в тетраэдрической позициях. Магнитная структура соответствует обычному ферритмагнитному типу. Измеренные магнитные моменты сильно уменьшены по сравнению с моментами в обычном образце. Более того, моменты в октаэдрической и в тетраэдрической позициях сильно различаются, что объясняется различием в обменном взаимодействии для моментов в разных позициях.

PACS: 61.10.Nz, 61.12.-q, 61.46.+w, 75.50.Tt

1. Введение. Классические ферритмагнитные оксиды железа магнетит (Fe_3O_4) и магемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) широко распространены в природе. Они известны с античных времен и находят широкое применение сегодня. Достаточно сказать, что в магнитофонных лентах, компьютерных дисках и других магнитных носителях информации используются ультратонкие игольчатые частицы магемита (см. обзор [1]).

Появление новых технологий, позволяющих синтезировать материалы с размерами 10–100 нм, дало дополнительный импульс исследованиям наноструктурированных оксидов как для прикладного использования, так и для фундаментальной науки, поскольку физические свойства материалов, ограниченных малыми размерами в искусственно созданных границах, в так называемых условиях “ограниченной геометрии”, исследованы очень мало. В этой связи оксиды железа, особенно магемит, являются популярными объектами для модельных исследований магнетизма, когда число атомов на поверхности сравнимо с общим числом атомов в системе, см., например, [2–4].

Оксиды железа достаточно легко синтезируются (формируются) в форме наночастиц. Например, наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно получать лазерным пиролизом [5], осаждением из растворов [6], “sol-gel” методом [7], в виде наночастиц, диспергированных в аморфном кремнеземе [8], внутри пор аэрогеля [9] и другими способами. Во всех этих случаях наночастицы существуют в виде осадка на подложках, в виде коллоидных растворов или внедрены в разные матрицы. Заметим, что ультратонкие порошки магемита с диаметром около 25 нм доступны сегодня коммерчески.

Прямой химический синтез оксидов в пустотах различных пористых сред как способ получения магнитных наночастиц ранее не использовался. В качестве пористой среды можно использовать нанопористое стекло (vycor^{tm}), мезопористые каналные матрицы (MCM-41, SBA-15) и другие. Главное преимущество этого метода в том, что он позволяет внедрить (синтезировать) заметное количество оксида, что в свою очередь позволяет провести нейтронографические исследования и определить реальную магнитную структуру и магнитные моменты в “ограниченной геометрии”.

В представленной работе сообщается о результатах дифракционных исследований магнитной и кристаллической

¹⁾ e-mail: golosov@mail.pnpi.spb.ru

²⁾ М. Товар, U. Hoffman, I. Mirebeau, F. Fauth.

таллической структур наноструктурированного ферромагнетика $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного внутри нанопористого стекла типа vucor.

2. Эксперимент. Оксид железа был синтезирован внутри нанопористого стекла, которое представляет собой матрицу аморфного SiO_2 со случайной системой взаимопроникающих пор и узким распределением их диаметров $70(3) \text{ \AA}$ [10]. Синтез проводился химическим методом из растворов. Поскольку матрица представляет крупные кусочки стекла, оксид в обычном состоянии, который может остаться на поверхности, легко удаляется. Это гарантирует, что наблюдаемые брегговские рефлексы обусловлены только наноструктурированным оксидом железа.

Нейтроннографические исследования проведены на дифрактометре E2 Института Хана-Майтнера и дифрактометре G6-1 Лаборатории Леона Бриллюэна с длинами волн нейтронов 1.21 \AA и 4.73 \AA , соответственно. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ID31 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF) на длине волны 0.5 \AA .

3. Экспериментальные результаты и обсуждение. *Кристаллическая структура.* Нейтрондифракционные эксперименты (рис.1) показали, что внедренный оксид имеет структуру шпинели с незаполненными позициями [11]. Параметр, определяю-

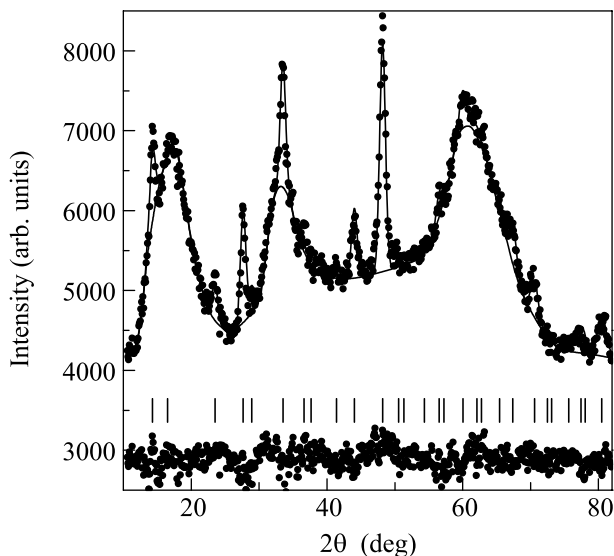


Рис.1. Нейтронограмма наноструктурированного оксида в пористом стекле: наблюдаемый профиль (кружки) и расчетный профиль (сплошная линия). Внизу – разница измеренного и расчетного профилей. Измерения проводились на дифрактометре E2 НМИ при температуре 50 К. Сильное диффузное рассеяние от матрицы аморфного SiO_2

щий положение ионов кислорода и степень искаженности октаэдров, оказался равным $u = 0.258(1)$, что соответствует инверсной шпинельной структуре.

В структуре шпинели есть два типа пустот: тетраэдрический (8-кратная А-позиция) и октаэдрический тип пустот (16-кратная В-позиция). Магнитные ионы могут занимать обе позиции. Известны два основных типа оксидов железа со структурой кубической шпинели: магемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит (Fe_3O_4). Обычно принято, что магемит с химической формулой Fe_2O_3 имеет структурную формулу $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{5/6}^{3+}\square_{1/6}]_2\{\text{O}^{2-}\}_4$. В этой форме записи круглые скобки относятся к тетраэдрическим пустотам, а квадратные – к октаэдрическим. Символ \square соответствует вакансиям. Заметим, что октаэдрические вакансии в магемите могут упорядочиваться, в этом случае структура из кубической становится тетрагональной [12].

Магнетит Fe_3O_4 имеет структурную формулу $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\{\text{O}^{2-}\}_4$. В отличие от магемита, в магнетите присутствует двухвалентное железо. Оба оксида могут превращаться друг в друга. Так, при медленном окислении магнетита можно получить магемит, который переходит обратно в магнетит при нагревании в вакууме [13]. Известно, что чистый магемит не стабилен даже при комнатной температуре. Тем не менее, повторные измерения магемита, синтезированного в нанопорах, показали его удивительную стабильность, несмотря на очень большую совокупную поверхность наночастиц.

Поскольку точность нейтроннографического эксперимента недостаточна для точного определения кристаллической структуры, были проведены эксперименты на синхротронном источнике ESRF. На рентгенограмме (рис.2), кроме линий кубической шпинели, присутствуют только слабые линии примесной фазы, идентифицированной как $\alpha\text{-Fe}$. Ее объемная доля составляет не более 4%. Следов гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который часто получается при синтезе оксидов железа, не обнаружено. Измерения при разных температурах показали отсутствие каких-либо дополнительных сверхструктурных рефлексов. Это означает, что вакансии остаются неупорядоченными при всех температурах.

Реальная кристаллическая структура наноструктурированного оксида была определена с помощью профильного анализа рентгенограмм. Измеренный из уширения дифракционных линий усредненный по объему диаметр внедренной наночастицы оказался равным $106(2) \text{ \AA}$. То, что эта величина превышает диаметр пор, – обычное явление для внедренных оксидов [14, 15] и связано с тем, что внедренный ок-

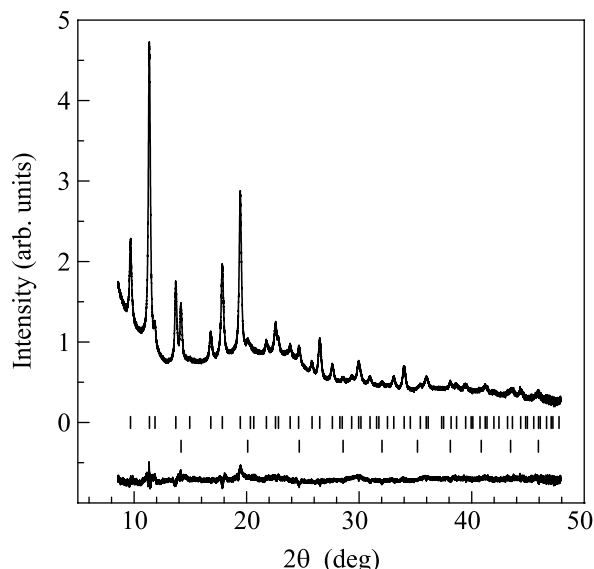


Рис.2. Рентгенограмма наноструктурированного оксида γ - Fe_2O_3 : наблюдаемый профиль (сплошная линия) и разница измеренного и расчетного профилей (внизу). Штрихами показано положение рефлексов в структуре магемита и α -Fe (нижний ряд). Измерения произведены на дифрактометре ID31 ESRF при температуре 200 К

сид достаточно хорошо смачивает пористое стекло (аморфный кремнезем) и кристаллизация происходит в смежных порах.

Профильный анализ с учетом уравнения электронейтральности показал, что наноструктурированный оксид имеет структурную формулу $(\text{Fe}_{0.81}^{3+} \square_{0.19})[\text{Fe}_{0.91}^{3+} \square_{0.09}]_2\{\text{O}_{0.97}^{2-} \square_{0.03}\}_4$. Точность определения факторов заселенности не хуже одного процента. При этом оказалось, что Fe^{2+} не может занимать какие-либо позиции, поскольку это нарушает электронейтральность. Таким образом, оксид, наноструктурированный внутри пористого стекла, является магемитом γ - Fe_2O_3 . Однако в отличие от обычного магемита с вакансиями только в октаэдрических позициях, наноструктурированный в порах оксид имеет примерно такие же вакансии и в тетраэдрических позициях.

Температурная зависимость параметра решетки показывает обычную зависимость (рис.3а): с понижением температуры решетка “сжимается”. Поскольку двухвалентное железо отсутствует, магнито-структурный переход типа Вервея [16], связанный с упорядочением Fe^{2+} , который наблюдается в магнетите Fe_3O_4 , отсутствует. Параметр решетки, экстраполированный на 300 К, имеет вид $8.380(1) \text{ \AA}$, заметно отличается от параметра обычного магемита $8.339(1) \text{ \AA}$ [17], что связано с различием в стехиомет-

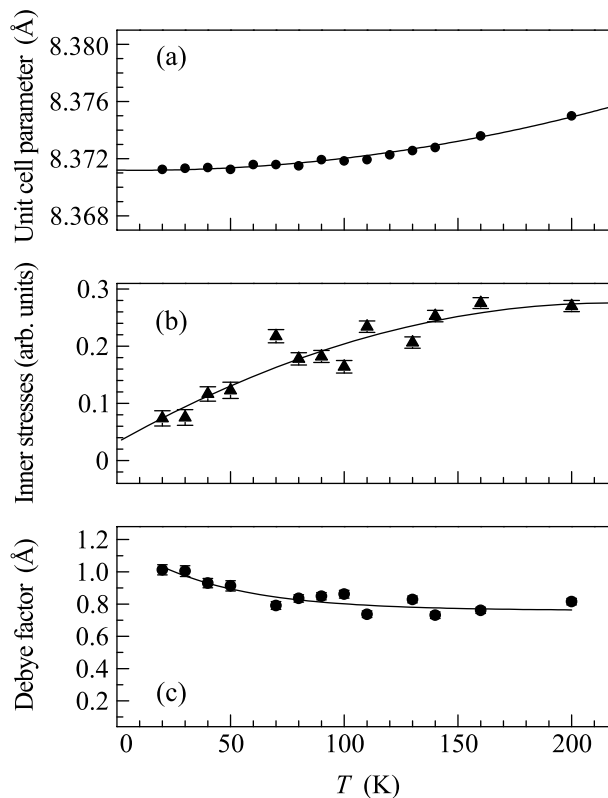


Рис.3. (а) Температурная зависимость параметра ячейки; (б) температурная зависимость внутренних напряжений; (с) температурная зависимость параметра Дебая-Уоллера. Ошибка (estimated standard deviation), если не показана, не превышает размера символа. Сплошные линии показаны для наглядности

рии обычного магемита и магемита, наноструктурированного в пористом стекле.

Измерения ширины линии с углом дифракции показывают, что во внедренном оксиде присутствуют внутренние напряжения, которые с понижением температуры падают (рис.3б). Известно, что коэффициент температурного расширения (ТЭС) в пористом стекле очень мал. Так для коммерческого пористого стекла vусог-7930 фирма Corning дает величину ТЭС $\sim 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ при комнатной температуре, что заметно меньше, чем в оксидах железа. Поскольку оксид “сжимается” быстрее, с понижением температуры внутренние напряжения, обусловленные взаимодействием со стенками пор, исчезают. Возможно, что с этим связано необычное поведение фактора Дебая-Уоллера, который пропорционален среднему квадрату амплитуды тепловых колебаний (рис.3с). Вместо ожидаемого “замерзания” тепловых колебаний, с понижением температуры их амплитуда увеличивается.

Магнитная структура. Анализ нейтронограмм (рис.1) показал, что магнитная структура наноструктурированного оксида соответствует ферримагнитной модели Нееля [18], когда моменты в каждой из позиций А и В параллельны, но моменты, принадлежащие разным позициям направлены противоположно. Из профильного анализа [19] нейтронограмм, измеренных при 50 К, были рассчитаны магнитные моменты в позициях А и В. Эти величины – $3.9(1) \mu_B$ и $1.6(1) \mu_B$ – оказались существенно меньше моментов $4.18 \mu_B$ и $4.41 \mu_B$, измеренных в обычном (массивном) образце для позиций А и В, соответственно [20].

Температуру Нееля для магемита можно только оценить, поскольку при 573 К он необратимо превращается в гематит [1]. Обычно ее оценивают в 948 К. Наши измерения показали, что в интервале 10–300 К нейтронограммы практически идентичны. Это означает, во-первых, что величины магнитных моментов не меняются, то есть намагниченность находится в насыщении, и, во-вторых, что, во всяком случае до 10 К, состояний коррелированного спинового стекла не возникает.

То, что магнитные моменты в “ограниченной” геометрии оказались меньшими, неудивительно. Это явление наблюдалось во многих соединениях, наноструктурированных в пористых средах, что объясняется спиновым беспорядком на поверхности внедренной наночастицы [14, 15]. Такое уменьшение магнитного момента обусловлено, главным образом, поверхностным разупорядочением спинов вследствие локальных нарушений симметрии.

Для свободных нанокристаллитов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ поверхностный спиновый беспорядок обнаружен еще в ранних работах по мессбауэровским экспериментам [6, 21, 12]. Для магемита этот эффект, в частности, проявляется в отсутствие насыщения магнитного момента даже в полях до 70 кЭ [2]. Согласно результатам численного моделирования, в наночастицах магемита не должно происходить “замерзания” слабо связанных поверхностных спинов [4], что согласуется с нашими результатами.

Удивительно, что магнитные моменты в позициях А и В заметно различаются. Поскольку в обеих позициях находится ион Fe^{3+} , который не имеет орбитального момента, кристаллическое поле, разное для двух типов пустот, не должно влиять на величину магнитного момента.

О различии магнитных моментов в позициях А и В сообщалось в ранней нейтронографической работе по нормальной шпинели $(\text{Mn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ [22]. Поскольку электронные структуры Mn^{2+} и Fe^{3+} идентичны, эта шпинель должна быть близка

к магемиту $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{5/6}^{3+}]_2\text{O}_4$. Интересно отметить, что так же, как и в нашем случае наноструктурированного магемита, заселенность тетраэдрической позиции А составляет только 0.81(3). В этой работе показано, что при 300 К магнитные моменты в позициях А и В составляют $4.33 \mu_B$ и $3.78 \mu_B$, хотя в насыщении, при 4.2 К, моменты одинаковы и составляют $4.6 \mu_B$, что близко к величине свободного иона.

Рассмотрим ближайшее окружение магнитных ионов в двух позициях. Магнитный ион в позиции А имеет в ближайшем окружении 4 соседа из той же позиции с тем же направлением момента и 12 соседей в позициях В с противоположным направлением спина. Ион в октаэдрической позиции В имеет 6 соседей с тем же направлением спинов из позиций В и 6 соседей с противоположным спином из позиций А. Если рассматривать обычный образец, с одинаковыми величинами спинов в позициях А и В с учетом направления спинов, обменный интеграл в позиции А будет пропорционален $J_A = -12J_{AB} + 4J_{AA}$, а в позиции В $J_B = -6J_{BA} + 6J_{BB}$. Подставляя величины обменных интегралов, предложенные для магемита в работе [2], а именно, $J_{AB}/k_B = -28.1$; $J_{AA}/k_B = -21.0$ и $J_{BB}/k_B = -8.6$ получаем, что отношение обменных интегралов оказывается равным $J_A/J_B = 2.19$. Таким образом, в позиции В момент связан обменным взаимодействием примерно в два раза слабее. Очевидно, что более слабо связанный спин в позиции В должен быть более разупорядочен вследствие нарушений локальной симметрии и, как следствие, его средняя величина будет меньше.

Из анализа мессбауэровских спектров [21, 12] был сделан вывод, что спиновая разупорядоченность присутствует не только на поверхности, но и в значительной степени внутри наночастицы. Однако в нашем случае нестехиометрия (доля вакансий) для позиций А и В существенно не отличается, а моменты отличаются в 2.4 раза, поэтому основной причиной уменьшения моментов следует считать спиновый беспорядок на поверхности.

Заключение. Методами дифракции нейтронов и синхротронного излучения определена кристаллическая и магнитная структуры магемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного внутри пористого стекла, в форме наночастиц со средним диаметром $106(2) \text{ \AA}$. В отличие от обычного образца наноструктурированный магемит имеет вакансии не только в октаэдрической, но и в тетраэдрической позициях и является стабильным соединением. Магнитная структура соответствует типу Нееля. Измеренные магнитные моменты заметно уменьшены по сравнению с моментами в обычном

образце вследствие спинового беспорядка на поверхности наночастиц. Более того, моменты в октаэдрической и в тетраэдрической позициях при низких температурах, в насыщении, оказываются различными, что объясняется различием в обменном взаимодействии для моментов в разных позициях.

Работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 04-02-16550, грантом Научная школа # 1671-2003.2 и программой Президиума РАН “Влияние атомно-кристаллической и электронной структур на свойства конденсированных сред”.

1. R. Dronskowski, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 27, (2001).
2. R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **59**, 6321, (1999).
3. H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogues, and E. Tronc, *Eur. Phys. J. B* **14**, 681 (2000).
4. O. Iglesias and A. Labarta. *Phys. Rev. B* **63**, 184416 (2001).
5. M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, and C. J. Serna, *J. Mater. Res.* **14**, 3066 (1999).
6. J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
7. G. Ennas., M. F. Casula, A. Falqui et al., *J. Sol-Gel Science and Technology* **26**, 463 (2003).
8. Junmin Xue, Zhaohui Zhou, and John Wang, *J. of the American Ceramic Society* **85**, 807 (2002).
9. M. B. Fernández van Raap, F. H. Sánchez, C. E. Rodríguez Torres et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6519 (2005).
10. P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, and J. M. Drake, *J. Chem. Phys.* **95**, 6151 (1991).
11. I. Golosovsky, U. Hoffman, M. Tovar, BENSCH Experimental Report, 2003, HMI, Berlin, 2004, p. 11.
12. M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bødker, and S. Mørup, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 5461 (1997).
13. A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
14. I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. André et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5783 (2001).
15. И. В. Голосовский, И. Мирбо, Ж. Андре и др., направлено в ж. *Физика твердого тела*.
16. F. Walz, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R285 (2002).
17. www.webmineral.com.
18. L. Néel, *Low Temperature Physics*, Eds. C. Dewitt, B. Dreyfus, and P. D. de Gennes, Gordon and Breach, New York, 1962.
19. J. R. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993). For a recent version of Fullprof, see: CPD Newsletters **26**, 12 (2001), available at <http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/newsletters>.
20. C. Greaves, *J. Solid State Chem.* **49**, 325 (1983).
21. C. J. Serna, F. Bødker, S. Mørup et al., *Solid State Comm.* **118**, 437 (2001).
22. J. Hastings and L. Corliss, *Phys. Rev.* **104**, 328 (1956).