

Магнитные свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния

М. В. Харламова¹⁾, Н. А. Саполетова, А. А. Елисеев, А. В. Лукашин

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 февраля 2007 г.

После переработки 20 марта 2007 г.

Проведен синтез магнитных нанокомпозитов γ -Fe₂O₃/SiO₂ путем пропитки мезопористого оксида кремния раствором наночастиц γ -оксида железа в гексане. Последующая термическая обработка синтезированных образцов (отжиг в течение трех часов в токе воздуха) позволяет получать материалы с различными структурными и магнитными свойствами.

PACS: 75.75.+a

Актуальной проблемой современного материаловедения является получение наноструктур, обладающих заданными свойствами. Особый интерес к наноструктурированным материалам связан с заметным изменением их физических свойств по сравнению с объемным веществом. Например, наибольшее изменение магнитных свойств материала связано с изменением доменной структуры магнитоупорядоченных систем при уменьшении размеров частиц [1]. Для объемного вещества характеристические магнитные свойства определяются энергией доменных стенок, а при уменьшении размера многодоменной частицы значительно уменьшается подвижность стенок доменов, что соответствует росту коэрцитивной силы материала [2, 3]. В настоящее время особый интерес привлекают железосодержащие наноматериалы на основе γ -Fe₂O₃, имеющего в объемном состоянии ферримагнитное упорядочение моментов с $M_S = 80$ э.м.е./г и обладающего при 298 К коэрцитивной силой от 250 Э, благодаря возможности их применения в запоминающих устройствах и в качестве электронных и магнитных функциональных компонентов [4].

Существуют различные способы получения свободных наночастиц оксида железа: разложение железосодержащих прекурсоров с использованием жесткого рентгеновского излучения, электрохимические методы, лазерный пиролиз прекурсоров железа [5]. Однако использование свободных наночастиц затруднено из-за их метастабильности, склонности к агрегации и быстрому разрушению структуры. Это обусловлено увеличением вклада величины удельной поверхности в физико-химические свойства системы по

мере уменьшения линейных размеров частиц до нанометровых, что приводит к возрастанию химической активности и усилению агрегации наночастиц. Кроме того, сферические магнитные наночастицы, как правило, обладают низкими значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Одновременно уже незначительное отклонение от сферической формы наночастиц (увеличение анизотропии формы) приводит к резкому возрастанию коэрцитивной силы. Возможным решением этих проблем является подход, связанный с синтезом анизотропных магнитных наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу, обеспечивающую возможность взаимодействия отдельных частиц [6].

Способы получения нанокомпозитов можно условно разделить на две группы [7]: методы, основанные на непосредственном формировании наноструктур в объеме матрицы в процессе химической модификации, и методы, основанные на получении свободных наночастиц с последующим их внедрением в матрицу.

Первая группа методов позволяет непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования. Используемые для этих целей матрицы должны содержать структурные пустоты, которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых приведет к формированию в них наночастиц [8].

Вторая группа методов получения нанокомпозитов отличается простотой в реализации, однако накладывает серьезные ограничения на возможность выбора матрицы, так как ее полости должны соответствовать по размеру внедряемым частицам. Кроме того, при введении в поры не исключены процессы

¹⁾e-mail: x-mari-mir@yandex.ru

агрегации наночастиц. В то же время, преимуществом данного метода является возможность включения в матрицу наночастиц с заранее известным химическим составом и свойствами, что значительно облегчает дальнейшие исследования полученных наноконкомпозитов. Однако для получения наноконкомпозитов γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ данный метод ранее не использовался. В связи с этим в нашей работе проведен синтез наночастиц γ - Fe_2O_3 с их последующим внедрением в матрицу мезопористого оксида кремния путем пропитки и исследования свойств полученных наноконкомпозитов. Методом внедрения наночастиц в матрицу получены наноконкомпозиты γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Исследовано влияние температуры кристаллизации на структурные и магнитные свойства материалов. Для ряда образцов рассчитаны форм-факторы магнитно-коррелированных объемов, формируемых наночастицами γ - Fe_2O_3 .

Мезопористый оксид кремния получали по методике, описанной в работе [9]. В качестве темплата был использован полиэтиленоксид – полипропиленоксид – триблоксополимер $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, в качестве источника кремния – тетраэтоксисилан. Реакционную смесь готовили следующим образом: навеску темплата, массой 2 г, растворяли при нагревании в 55.8 мл дистиллированной воды и добавляли 62 мл 0.1 М раствора HCl . Далее к полученному раствору добавляли при перемешивании фторид аммония массой 0.0054 г и TEOS объемом 4.7 мл, а затем полученную смесь веществ термостатировали при комнатной температуре в течение одного дня. По окончании реакции полученный осадок отфильтровывали через бумажный фильтр, промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной среды и высушивали на воздухе при 100°C . Удаление темплата осуществляли отжигом образцов в течение 10 ч в токе кислорода при температуре 300°C .

Наночастицы γ -оксида железа были получены по методике, описанной в работе [10]. В трехгорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, помещали 20 мл диоктилового эфира и растворяли 0.854 г олеиновой кислоты. Полученную смесь нагревали при перемешивании до 100°C и добавляли 0.4 мл пентакарбонила железа. Далее полученный раствор выдерживали при этой температуре в течение 1 ч для разложения пентакарбонила железа и охлаждали до комнатной температуры. К образовавшейся смеси добавляли навеску $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ массой 0.68 г и проводили выдерживание реакционной смеси при 130°C в токе аргона в течение 2 ч, а затем при 150°C в течение 1 ч. К полученному раствору наночастиц приливали равное по объему количество эти-

лового спирта. Полученный осадок отделяли центрифугированием. После этого наночастицы растворяли в гексане.

Получение наноконкомпозитов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ проводили путем пропитки мезопористого оксида кремния раствором наночастиц γ -оксида железа в гексане при перемешивании в течение 3 ч. Интеркалированные матрицы отделяли с помощью фильтрования через бумажный фильтр, промывали гексаном, а затем высушивали на воздухе. Полученные образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ маркировали как $\text{SBA-15-Fe}_2\text{O}_3$, а затем подвергали отжигу в токе воздуха в течение 3 ч при температурах 350 – 450°C и обозначали $\text{SBA-15-Fe}_2\text{O}_3_T$, где $T = 350, 400, 425, 450^\circ\text{C}$.

Исследование поверхностных свойств образцов проводили методом адсорбции-десорбции азота при $T = 77\text{K}$ на приборе NOVA 4200-P (Quantachrome instruments, USA). Магнитные измерения проводились на SQUID-магнитометре S-600 (Cryogenics) компании INNOVENT Jena. Изучение микроструктуры полученных образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM430ST. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (шаг сканирования по 2θ 0.1° , время накопления сигнала 3 с) на CoK_α -излучении ($\lambda_{\text{cp}} = 1.54 \text{ \AA}$). Идентификацию проводили с использованием картотеки JSPDS. Атомную эмиссионную спектроскопию проводили на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 5300 DV (Perkin Elmer). Исследования образцов методом мессбауэровской спектроскопии были выполнены на установке электродинамического типа с источниками ^{57}Co в матрице родия.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии для свободных наночастиц свидетельствуют о том, что средний диаметр наночастиц составляет 7 нм. При этом поверхность частиц является частично аморфизованной, что соответствует координации поверхностных атомов молекулами поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты) (рис.1). По данным электронной дифракции, фазовый состав свободных наночастиц полностью отвечает γ - Fe_2O_3 .

Микроструктура образца, полученного после пропитки мезопористого оксида кремния раствором γ - Fe_2O_3 в гексане и не подвергавшегося термической обработке, представлена на рис.2. На продольном сечении пористой структуры заметны темные сферические частицы, находящиеся в светлой матрице. Результаты электронной дифракции наноконкомпозитов свидетельствуют о том, что фазовый состав нано-

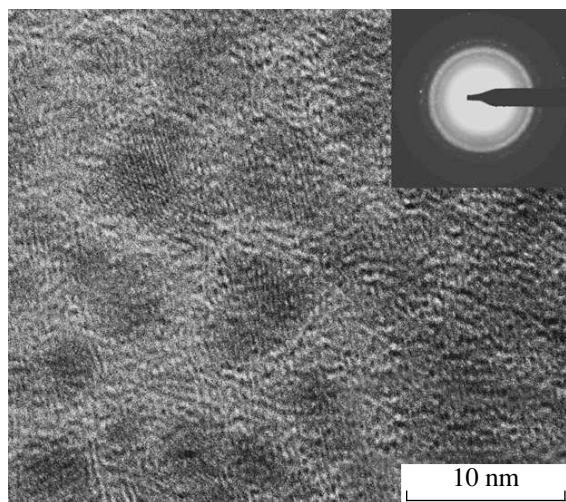


Рис.1. Электронная микрофотография (просвечивающий режим) и дифракция наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

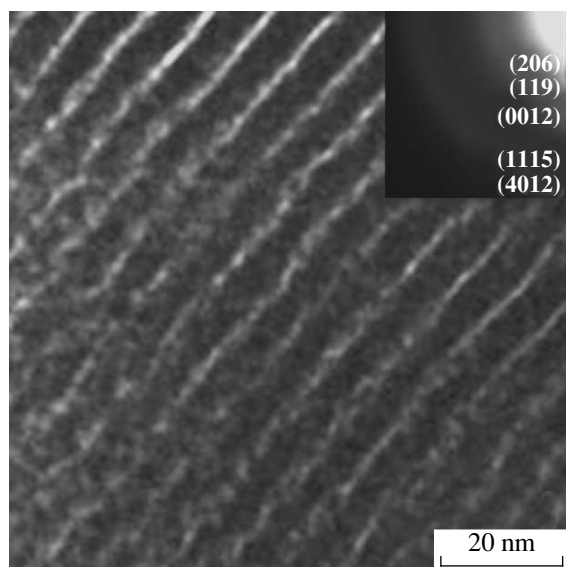


Рис.2. Электронная микрофотография (просвечивающий режим) и дифракция нанокompозита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (образец SBA-15- Fe_2O_3)

частиц, расположенных в порах оксида кремния, полностью отвечает $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что по данным химического анализа, в неотожженном нанокompозите содержится 4% Fe_2O_3 .

Поверхностные свойства образцов, полученных после отжига в токе воздуха, были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Данные о площади поверхности, объеме пор и их распределении по размерам приведены в таблице 1. Полученные данные показывают общую тенденцию

уменьшения площади удельной поверхности по сравнению с SBA-15 в среднем на 65.9%, что объясняется заполнением пор матрицы при пропитке ее раствором $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гексане. Вероятно, при интеркаляции происходит частичное удаление с поверхности наночастиц оболочки из олеиновой кислоты, благодаря чему становится возможным заполнение пор. При последовательной термической обработке образца SBA-15- Fe_2O_3 происходит увеличение площади удельной поверхности и увеличение внутреннего объема мезопор, а также увеличение среднего радиуса пор. Наименьшей площадью удельной поверхности, равной $320\text{ м}^2/\text{г}$, характеризуется неотожженный нанокompозит. При отжиге при 400°C происходит увеличение площади до $600\text{ м}^2/\text{г}$, при этом средний радиус пор возрастает с 2.56 до 2.73 \AA . Данная тенденция продолжается при повышении температуры отжига, что можно объяснить уплотнением наночастиц оксида железа в порах оксида кремния при термической обработке и освобождением части пор.

Присутствие в порах мезопористого оксида кремния железа в степени окисления +3 подтверждается и данными мессбауэровской спектроскопии при 300 К (рис.3). На рисунке представлен дуплет, по-

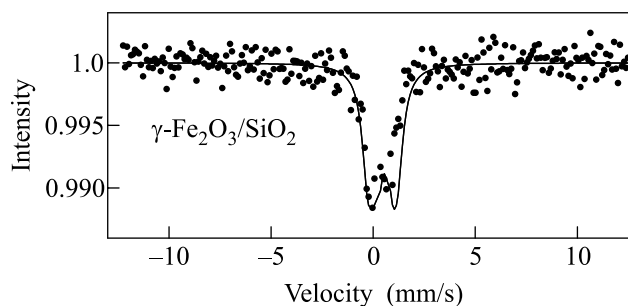


Рис.3. Мессбауэровский спектр нанокompозита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (образец SBA-15- Fe_2O_3)

лученный в результате аппроксимации экспериментальных точек гауссовским распределением. Величины изомерного сдвига и квадрупольного расщепления составляют соответственно 0.30 и 0.88 мм/с , что хорошо согласуется с литературными данными для трехвалентного железа [11,12]. Следует отметить, что вид спектра свидетельствует о присутствии частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в кристаллическом состоянии, поскольку аморфные материалы с разупорядоченной структурой не формируют парамагнитного дуплета [13]. Отсутствие магнитного расщепления свидетельствует о суперпарамагнитном поведении наночастиц при комнатной температуре.

Важнейшим параметром полученных нанокompозитов для использования в качестве магнитных

Таблица 1

Характеристики, рассчитанные из данных низкотемпературной адсорбции азота при 77 К

Название образца	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Радиус пор, нм	V пор, $\text{см}^3/\text{г}$
SBA-15	930 ± 50	2.70 ± 0.05	0.68 ± 0.05
SBA-15- Fe_2O_3	320 ± 50	2.56 ± 0.05	0.36 ± 0.05
SBA-15- Fe_2O_3 _400	600 ± 50	2.73 ± 0.05	0.59 ± 0.05
SBA-15- Fe_2O_3 _425	720 ± 50	2.73 ± 0.05	0.59 ± 0.05
SBA-15- Fe_2O_3 _450	780 ± 50	2.75 ± 0.05	0.60 ± 0.05

функциональных компонентов является анизотропия наночастиц (длина магнитного домена). В связи с невозможностью прямого определения параметров анизотропии методом просвечивающей электронной микроскопии, была проведена оценка размеров магнитнокоррелированных областей (то есть областей с одинаковой ориентацией магнитных моментов) по данным температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Вид кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости в интервале 2–300 К для образцов SBA-15- Fe_2O_3 _350 и SBA-15- Fe_2O_3 _400 соответствует суперпарамагнитному поведению нанокompозитов [14] (рис.4 и рис.5). В обоих образцах кривые

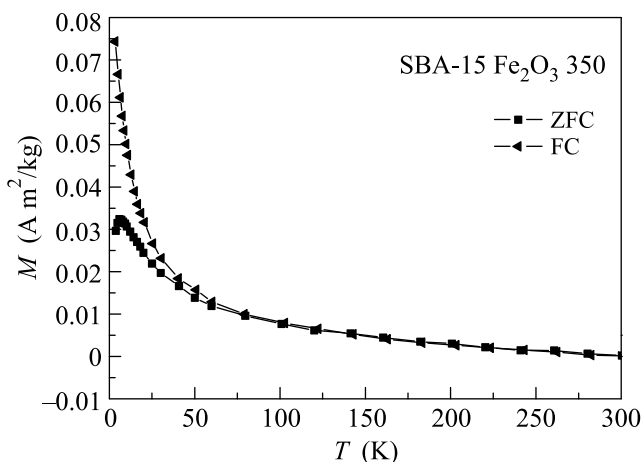


Рис.4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные при охлаждении размагниченного образца SBA-15- Fe_2O_3 _350 под действием (FC) и без воздействия (ZFC) внешнего магнитного поля

охлаждения под действием внешнего магнитного поля (обозначим их FC, данная аббревиатура расшифровывается как field cooling) и без воздействия внешнего магнитного поля (обозначим их ZFC, что означает zero field cooling) при высоких температурах совпадают, тогда как при понижении температуры они

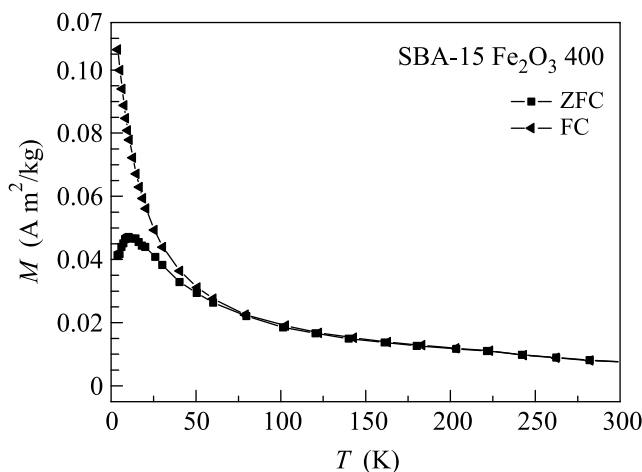


Рис.5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные при охлаждении размагниченного образца SBA-15- Fe_2O_3 _400 под действием (FC) и без воздействия (ZFC) внешнего магнитного поля

начинают расходиться: кривая FC продолжает монотонно возрастать при понижении температуры, а на кривой охлаждения при отсутствии внешнего поля возникает отчетливый максимум.

Поскольку величина анизотропии в первом приближении пропорциональна объему частиц, то процесс блокировки-разблокировки имеет различный характер у частиц различного объема [15]. При уменьшении температуры происходит блокировка магнитных моментов частиц меньшего объема. Поэтому для частиц с наибольшим объемом температуру блокировки магнитных моментов рассчитывают как температуру, при которой достигается различие в 10% между значениями магнитной восприимчивости образцов в температурных зависимостях, полученных охлаждением размагниченного образца в поле и без внешнего поля (FC и ZFC) (обозначим эту температуру как T_{sep}). Для частиц со средним объемом за температуру блокировки принимается температура, соответствующая максимуму на кривой охлаждения

Магнитные характеристики образцов SBA-15-Fe₂O₃-350 и SBA-15-Fe₂O₃-400

Образец	T_{\max} и $T_{\text{рас}}$, К	Формфактор	H_c , Э (4К)
SBA-15-Fe ₂ O ₃ -350	5.4	0.9	168 ± 10
	30.5	8.3	
SBA-15-Fe ₂ O ₃ -400	10.2	3.5	232 ± 10
	40.5	10.6	

образца без внешнего поля (обозначим эту температуру как T_{\max}).

У полученных нанокомпозитов температура блокировки возрастает с увеличением температуры кристаллизации. Увеличение температуры блокировки с повышением температуры отжига, по-видимому, связано с удлинением нанонитей. Так как с увеличением температуры кристаллизации диаметр наночастиц не изменяется, поскольку они ограничены стенками пор мезопористого оксида кремния, то происходит увеличение фактора геометрической анизотропии наночастиц в единственном направлении, совпадающем с направлением каналов матрицы. Следствием этого является увеличение температуры блокировки [16].

Примем во внимание то, что под действием внешнего магнитного поля магнитные моменты наночастиц, составляющих нить, будут ориентироваться в одном направлении. Тогда параметры анизотропии (формфакторы) магнитных нанонитей в образцах можно оценить, исходя из размеров магнитнокоррелированных областей (то есть областей с одинаковым направлением магнитных моментов) при постоянном диаметре нити (диаметр нитевидных частиц принимали равным 2.5 нм) и используя уравнение [17]

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau \cdot f_0)} \approx \frac{[0.25 \cdot I_s^2 (N_{\parallel} - N_{\perp}) + K_1] V}{25k},$$

где ΔE – активационный барьер, τ – время релаксации, f_0 – частотный фактор, N_{\perp} и N_{\parallel} – коэффициенты размагничивания перпендикулярно и параллельно осям легкого намагничивания, I_s – намагниченность насыщения, K_1 – константа магнитной анизотропии, V – объем частиц.

Расчет параметров анизотропии проводили, принимая во внимание магнитно-дипольные взаимодействия между наночастицами, которые учитывали интерполяцией экспериментальных значений температур блокировки для анизотропных наночастиц оксида железа логарифмической зависимостью от формфактора наночастиц [18]. Полученные значения ан-

изотропии нитей (формфакторы) и другие параметры магнитных свойств приведены в таблице 2. Из полученных данных следует увеличение формфакторов образцов при повышении температуры кристаллизации, что объясняется удлинением нанонитей оксида железа в порах мезопористого оксида кремния. Следствием удлинения магнитного домена является повышение коэрцитивной силы нанокомпозитов.

Кривые перемагничивания образцов при 300 К монотонно возрастают при увеличении приложенного магнитного поля, однако не доходят до уровня насыщения, вероятно, из-за анипараллельной направленности магнитных моментов в частицах, составляющих нанонить [19]. Гистерезис не наблюдается (рис.6а и рис.7а),

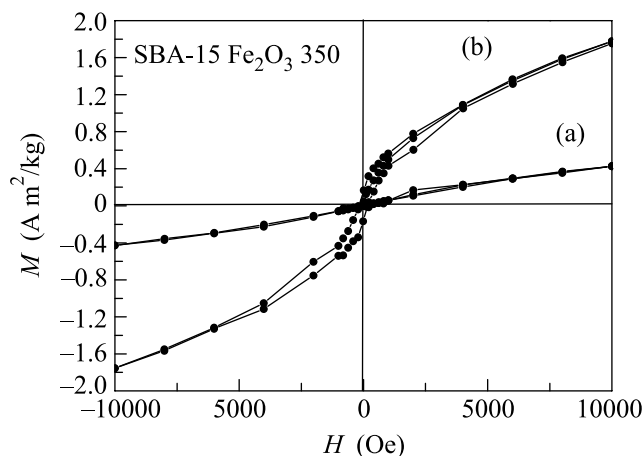


Рис.6. Кривые перемагничивания образца SBA-15-Fe₂O₃-350 при температуре 300 К (а) и 4 К (б)

однако при уменьшении температуры воздействия намагниченность образцов возрастает и появляется симметричная петля гистерезиса (рис.6б и рис.7б). По данным температурной зависимости магнитной восприимчивости у образцов SBA-15-Fe₂O₃-350 и SBA-15-Fe₂O₃-400, этот процесс происходит соответственно при 5 и 10 К, когда начинается переход частиц из суперпарамагнитного состояния в ферримагнитное. Появление магнитных свойств

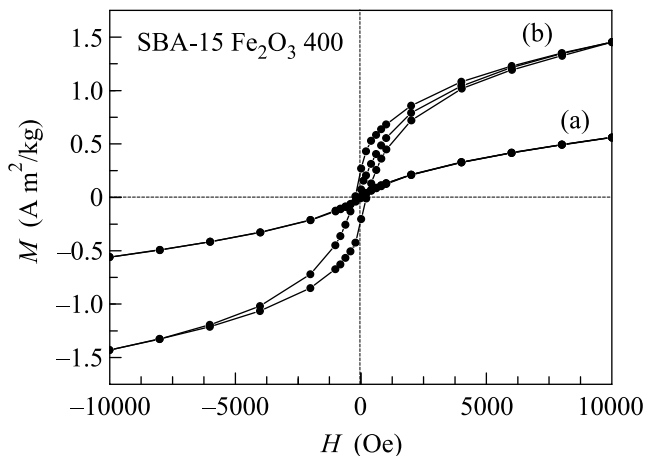


Рис.7. Кривые перемагничивания образца SBA-15-Fe₂O₃-400 при температуре 300 К (а) и 4 К (б)

нанокompозитов при низких температурах обусловлено блокировкой, “замораживанием” магнитных моментов наночастиц и ориентирование их под действием магнитного поля не хаотично, а в строго определенном направлении.

Таким образом, методом внедрения наночастиц γ -оксида железа в матрицу мезопористого оксида кремния получены нанокompозиты γ -Fe₂O₃/SiO₂. В работе установлено, что при термической обработке образцов происходит увеличение площади удельной поверхности, внутреннего объема пор, а также увеличение среднего радиуса пор. Показано, что при повышении температуры отжига происходит рост коэрцитивной силы магнитных нанокompозитов. Для ряда образцов рассчитаны формфакторы магнитно-коррелированных объемов, формируемых наночастицами γ -Fe₂O₃.

1. A. Hernando and J.M. Gonzalez, *Hyperfine Interact* **130**, 221 (2000).
2. J.S. Blakemore, *Solid state physics*, Cambridge University Press, Cambridge 1985, p. 608.
3. A.H. Morrish, *The physical principles of magnetism*, Wiley, New York, 1965, p. 355.
4. R. Dagani, *Chemical and Engineering News* **33**, 18 (1992).
5. C. Pascal, J. Pascal, and F. Favier, *Chem. Mater.* **11**, 141 (1999).
6. J. L. Shi, Z. L. Hua, and L. X. Zhang, *Chem. Mater.* **4**, 795 (2004).
7. X.H. Jin and L. Gao, *Inorg. Mater* **16**, 200 (2001).
8. R. Leon, D. Margolese, and G. Stucky, *Phys. Rev.* **4**, 51 (1995).
9. G. De, L. Tapfer, and M. Catalano, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3820 (1996).
10. J. M. Kim, Y. J. Han, and F. Bradley, *Chem. Commun.* **76**, 2437 (2000).
11. J. Park, E. Lee, N. Hwang, and M. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2872 (2005).
12. P. Gutlich, R. Link, and A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1978, p. 56.
13. D. Darby, *M. Am. Mineral.* **70**, 304 (1985).
14. H.H. Wickman, *Mössbauer Effect Methodology*, Plenum Press, New York, 1966, p. 39.
15. L. Neel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
16. C. Cannas, E. Musu, and A. Musinu, *J. of Non-Crystalline Solids.* **345**, 653 (2004).
17. D.L. Leslie-Pelecky and R.D. Rieke, *Chem. Mat.* **8**, 1770 (1996).
18. H. Sato and T. Umeda, *Mat. Trans. Jim.* **34**, 76 (1993).
19. J. M. Coey and D. Khalafalla, *Phys. Stat. Solidi.* **11**, 229 (1972).