

Изучение суперпарамагнетизма ультрамалых наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом мессбауэровской спектроскопии

Ю. В. Князев⁺¹, Д. А. Балаев⁺, В. Л. Кириллов^{*}, О. А. Баяков⁺, О. Н. Мартынов^{*}

⁺ Институт физики им. Л.В. Киренского
Федерального исследовательского центра КИЦ Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

^{*} Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 23 июля 2018 г.

После переработки 7 сентября 2018 г.

Проведено исследование суперпарамагнетизма наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом мессбауэровской спектроскопии. Образец для исследований представлял собой ансамбль частиц со средним размером 3.9 нм, диспергированных в матрице ксерогеля SiO_2 . Показано, что при комнатной температуре большая часть наночастиц находится в суперпарамагнитном (разблокированном) состоянии. При понижении температуры происходит прогрессирующая блокировка магнитных моментов частиц, что проявляется в мессбауэровских спектрах как трансформация квадрупольного дублета в зеэмановский секстет. Анализ относительной интенсивности суперпарамагнитной (квадрупольный дублет) и магнитно расщепленной (секстеты) составляющих спектров в диапазоне 4–300 К позволил найти распределение частиц по размерам, которое согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Определены значения эффективных констант магнитной анизотропии (K_{eff}), а также оценен вклад поверхностной анизотропии (K_S) для частиц различных размеров. Показано, что величина K_{eff} обратно пропорциональна размеру частиц, что указывает на существенный вклад поверхности в магнитное состояние наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером в несколько нанометров.

DOI: 10.1134/S0370274X18200067

1. Введение. Следствием уменьшения размера магнитных материалов до масштаба наночастиц является изменение их магнитных характеристик (например, намагниченность насыщения, температура магнитного упорядочения, коэрцитивная сила и др.). Кроме того, часто уменьшение размеров сопровождается возникновением такого явления, как суперпарамагнетизм [1–4]. Оно проявляется таким образом, что магнитные моменты атомов наночастицы находятся в магнитоупорядоченном состоянии, однако результирующий магнитный момент однодоменной частицы вращается под действием тепловых флуктуаций [5]. Такое состояние частицы называется разблокированным (либо суперпарамагнитным). В случае если магнитный момент имеет определенное направление в поле магнитной анизотропии, частица находится в заблокированном состоянии.

Ввиду того, что получение монодисперсных образцов представляет собой практически невыполнимую задачу, распределение наночастиц по размерам может привести к тому, что при одной температуре какая-то часть наночастиц в образце будет находиться в разблокированном состоянии, а другая часть на-

ночастиц (большого размера), соответственно, в заблокированном состоянии. Для заблокированного состояния наночастиц характерно магнитное поведение, типичное для объемных магнитоупорядоченных веществ. Критические параметры: объем частицы V (при данной температуре) или температуру перехода T_B (температура блокировки для данного объема) между заблокированным и разблокированным состояниями можно получить, используя соотношение Неля–Брауна

$$T_B = \frac{K_{\text{eff}}V}{\ln(\tau_0/\tau)k_B}. \quad (1)$$

В выражении (1) K_{eff} – эффективная константа магнитной анизотропии, включающая в себя как объемную магнитную анизотропию K_V , так и вклад поверхности K_S в магнитную анизотропию, k_B – постоянная Больцмана, τ – время суперпарамагнитной релаксации частицы, а τ_0 – характеристическое время наблюдения (измерения), которое для каждой экспериментальной методики имеет четко определенное значение.

Поскольку величина τ чрезвычайно мала, стандартные статические магнитные измерения, имеющие большое характеристическое время ($\tau_0 = 10^2$ с),

¹)e-mail: yuk@iph.krasn.ru

не позволяют выполнить изучение быстрого процесса суперпарамагнитной релаксации. Одной из наиболее подходящих экспериментальных методик для изучения этого явления является мессбауэровская спектроскопия, благодаря очень короткому характеристическому времени измерений, которое определяется временем ларморовской прецессии ядра железа и имеет значение $\tau_0 = 2.5 \cdot 10^{-8}$ с [4]. В случае, когда наночастица находится в разблокированном состоянии, ее мессбауэровский спектр имеет форму квадрупольного дублета, который по виду подобен спектру, характерному для парамагнитного состояния. Однако в данном случае магнитные моменты катионов железа остаются упорядоченными, а результирующий магнитный момент частицы вращается под действием тепловых флуктуаций. При понижении температуры (или увеличении размера частиц) происходит блокировка магнитного момента частицы, и спектр принимает привычный вид зеемановского секстета.

Таким образом, с помощью мессбауэровской спектроскопии можно наблюдать в динамике явление суперпарамагнетизма, что было продемонстрировано на примере ряда систем, в том числе и разных полиморфов оксида железа Fe_2O_3 [1–3, 6, 7]. Например, авторами [3] наблюдалось уменьшение суперпарамагнитного вклада (квадрупольного дублета) в мессбауэровском спектре гематита при комнатной температуре с увеличением размера наночастиц от 5 до 19 нм.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию магнитной структуры и свойств систем на основе оксида $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который демонстрирует крайне интересные магнитные характеристики: большая коэрцитивная сила (до 20 кЭ при комнатной температуре), поглощение электромагнитного излучения в миллиметровом диапазоне волн [6], высокая температура магнитного упорядочения (500 К для магнито жесткой фазы [8–10] и ~ 850 К для перехода из магнитомягкой фазы в парамагнитное состояние [11, 12]). Это открывает перспективу для применения оксида $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в микроэлектронике. Данный полиморф оксида железа существует только в виде наноразмерных частиц диаметром не более 30 нм или нанопроволок длиной до 70 нм, в случае же увеличения их размера происходит резкая трансформация $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13–16]. Было показано, что кристаллическая структура $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в отличие от других форм оксида железа, имеет 4 неэквивалентные позиции железа, одна из которых имеет тетраэдрическое окружение. Эти позиции хорошо различаются с помощью мессбауэровской спектроскопии

и, в случае больших частиц, описываются обычно четырьмя зеемановскими секстетами с равным спектральным весом, два из которых имеют очень близкие мессбауэровские параметры [8, 10].

Ранее исследования методом мессбауэровской спектроскопии выполнялись на образцах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером более 10 нм, и магнитное поведение наночастиц представляло собой тривиальный переход порядок-беспорядок при высокой температуре [10, 17]. Суперпарамагнитное поведение на образцах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ удалось наблюдать позже, в работах [9, 11]. Однако очень большая дисперсность наночастиц не позволяла исследовать суперпарамагнитное состояние в таких системах. В этой связи тщательное изучение суперпарамагнетизма наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает принципиальной новизной и важностью.

Недавно нами был предложен оригинальный метод синтеза наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в силикатной матрице, при котором размерные характеристики частиц определялись порами матрицы ксерогеля [18]. В данной работе мы использовали методику эффекта Мессбауэра в широком температурном диапазоне 4–300 К для изучения суперпарамагнетизма ультрамалых частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, заключенных в матрице ксерогеля.

2. Образцы и методы. Метод синтеза образца $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ксерогеле диоксида кремния, содержащего 5 мас. % подробно описан в работе [18]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, все наблюдаемые дифракционные пики принадлежат структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Распределение частиц по размерам определялось из изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с помощью микроскопа JEOL JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Межплоскостные расстояния, измеренные ПЭМВР, согласуются с параметрами рентгенограмм $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13]. Мессбауэровские спектры исследуемых образцов $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получены на спектрометре МС-1104Ем (НИИ Физики Южного федерального университета) в геометрии пропускания с радиоактивным источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ в диапазоне температур 4–300 К использованием криостата CFSG-311-MESS с образцом в обменном газе (ООО “Криотрейд”). Расшифровка спектров выполнялась при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении.

3. Результаты. Гистограмма распределения наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по размерам приведена на рис. 1. Средний размер частиц, согласно результатам ПЭМВР, составляет 3.9 нм. Достаточно узкое распределение позволяет рассматривать данный

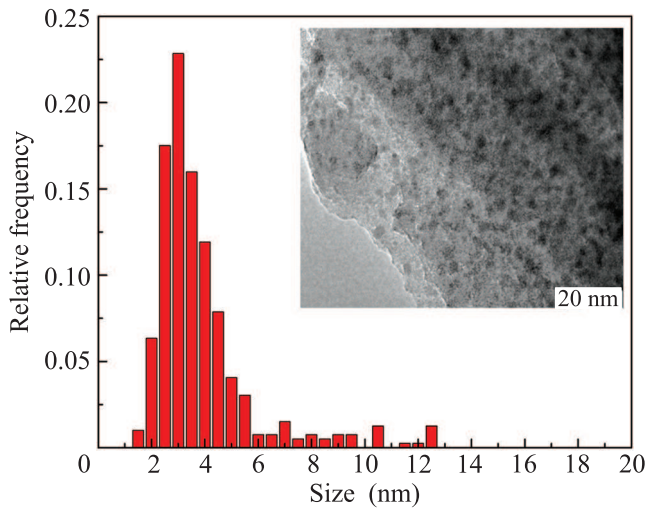


Рис. 1. (Цветной онлайн) Распределение частиц по размерам, полученное по данным электронной микроскопии

образец как модельный для изучения суперпарамагнетизма оксида $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с помощью метода мессбауэровской спектроскопии.

Мессбауэровские спектры образца приведены на рис. 2. Они представляют собой суперпозицию магнитно расщепленной компоненты (зеemanовские секстеты) и квадрупольного дублета. Часть спектра с магнитно расщепленной сверхтонкой структурой описывает частицы в заблокированном состоянии, а квадрупольный дублет описывает частицы, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии, т.е. с разблокированным магнитным моментом при данной температуре [9, 18].

Наблюдаемая температурная эволюция мессбауэровских спектров обусловлена наряду с распределением наночастиц по размерам [2], также суперпарамагнитной релаксацией [19, 20], так как ранее было показано, что температура перехода в магнитоупорядоченное состояние наночастиц со структурой $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ намного выше комнатной и наночастицы проявляют суперпарамагнитное поведение [9, 18].

В общем случае, магнитная энергия наночастиц, помимо энергии анизотропии, включает и энергию диполь-дипольных межчастичных взаимодействий [11]. Однако, ввиду очень малой концентрации $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в объеме матрицы ксерогеля (5 мас. %) мы можем пренебречь этими взаимодействиями и рассматривать процессы блокировки частиц при понижении температуры как индивидуальную характеристику каждой наночастицы определенного размера только под действием магнитной анизотропии, которая учитывается формулой (1).

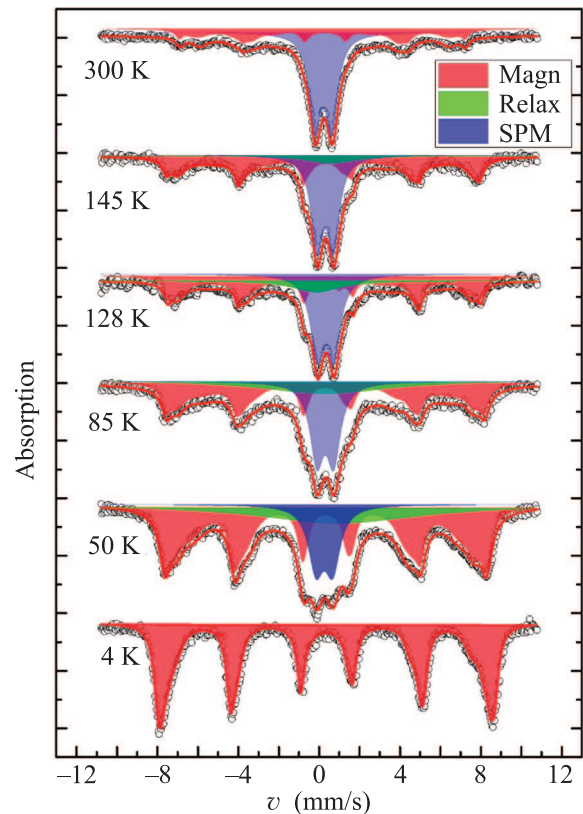


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная эволюция мессбауэровских спектров. Сплошной линией показан результат расшифровки спектров. Соответствующие компоненты закрасены цветом

Соотношение магнитно расщепленной (Magn) и суперпарамагнитной (SPM) частей спектров приведено в табл. 1. Отметим, что суперпарамагнетизм приводит к возникновению релаксационной компоненты (relax) в спектрах в случае, когда справедливо соотношение $\tau \approx \tau_0$. Эта часть спектра была аппроксимирована широкой одиночной линией, и ее относительная доля в спектре также приведена в табл. 1. Согласно этим данным, квадрупольный дублет при 300 K имеет спектральный вес 60%. Опираясь на эти результаты и данные электронной микроскопии, можно говорить о том, что 60% (от общего объема) наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют диаметр менее 4 нм. Эти частицы в образце находятся в разблокированном состоянии. Доля таких частиц, согласно мессбауэровским спектрам $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, уменьшается с понижением температуры, что обусловлено блокировкой магнитного момента частиц определенного размера при соответствующей температуре.

Ранее было обнаружено, что сферические частицы магнетита ($K_{\text{eff}} = 7.5 \cdot 10^5$ эрг/см³ [1]) проявляют суперпарамагнитное поведение при диаметре частиц менее 8 нм при $T = 300$ K (в отсутствие внешнего

Таблица 1. Соотношение магнитно расщепленной и суперпарамагнитной компонент 5FX при температуре 4–300 К. Magn – магнитноупорядоченные (заблокированные) частицы, SPM – частицы в суперпарамагнитном состоянии, relax – частицы, для которых $\tau = \tau_0$, A – относительная заселенность

T , К	Комп- нента	$A \pm 0.03$, о.е.	T , К	Комп- нента	$A \pm 0.03$, о.е.
4	Magn	0.94	128	Magn	0.53
	SPM	0.06		SPM	0.34
				relax	0.13
50	Magn	0.58	145	Magn	0.51
	SPM	0.16		SPM	0.40
	relax	0.26		relax	0.09
82	Magn	0.47	300	Magn	0.40
	SPM	0.26		SPM	0.60
	relax	0.28			

магнитного поля), а для наночастиц гематита при тех же условиях критическим является диаметр наночастиц порядка 14 нм [4]. Таким образом, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет наименьший критический диаметр частиц из всех известных полиморфов оксида железа, что указывает на очень сильную магнитную анизотропию. Чтобы оценить ее величину, мы выполнили расчет эффективной константы анизотропии в зависимости от размера частиц, согласно выражению (1). При расчетах использовались данные по распределению частиц по размерам (рис. 1), а характеристическое время τ было определено по формуле [21]:

$$\tau = \frac{\rho N_A h}{MK_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

где $\rho = 5 \text{ г/см}^3$ – плотность $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9], a – геометрический фактор поворота спина в суперпарамагнитном состоянии, равный 2, M – молекулярная масса оксида, 160 г/моль. Для частиц в суперпарамагнитном состоянии выполняется условие $\tau \geq 1/\nu_L = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Здесь ν_L – частота Лармора для ядер железа $4 \cdot 10^7 \text{ Гц}$ [21]. Вклад поверхности в результирующую магнитную анизотропию может быть учтен введением константы поверхностной анизотропии K_S , что приводит к следующему выражению для величины K_{eff} [1, 9, 22]:

$$K_{\text{eff}} = K_V + \frac{6K_S}{d}. \quad (3)$$

Таким образом, ожидается, что зависимость эффективной константы анизотропии от $\frac{1}{d}$ будет иметь линейный характер. Результаты с учетом экспериментальной погрешности показаны на рис. 3 (квадратные символы). Константа эффективной магнитной анизотропии растет с уменьшением диаметра частиц, а зависимость $K_{\text{eff}}(\frac{1}{d})$ линейна, в

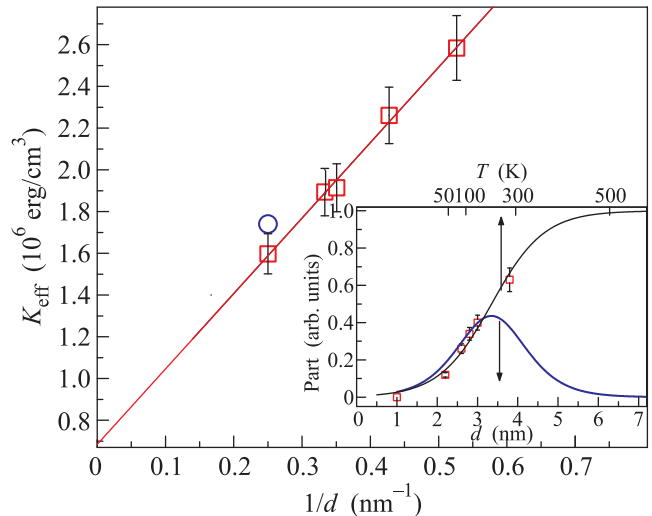


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость эффективной константы анизотропии от обратного диаметра частиц. Квадратики – результаты расчета по данным мессбауэровской спектроскопии, кружки – по данным магнитных измерений. На вставке показана расчетная (черная сплошная линия) и экспериментальная (квадратики) доли суперпарамагнитной компоненты в спектрах в зависимости от температуры образца. Синяя линия показывает распределение частиц по размерам

соответствии с выражением (3). Там же приведено значение эффективной константы анизотропии (круглый символ), полученное из статических магнитных измерений ($T_B = 30 \text{ К}$, $\langle d \rangle \approx 4 \text{ нм}$, $\tau = 10^2 \text{ с}$). Видно, что величина K_{eff} хорошо согласуется с результатами анализа данных мессбауэровской спектроскопии для исследуемого образца.

Полученная зависимость позволяет оценить вклад объемной (K_V) и поверхностной анизотропии (K_S) в общую энергию анизотропии. По данным мессбауэровской спектроскопии эти величины соответственно равны $K_V = 6.8 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ и $K_S = 0.06 \text{ эрг/см}^2$. Объемный вклад в энергию анизотропии много меньше, чем для крупных частиц (по данным магнитных измерений для $d = 25 \text{ нм}$ $K_V = 5 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$) [6], при этом значение $K_S = 0.06 \text{ эрг/см}^2$ соответствует тому, что было получено ранее по данным магнитных измерений для частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром 6 нм [9]. Но относительный вклад поверхностной анизотропии с уменьшением размера частиц увеличивается, что приводит к тому, что в исследуемом образце при $d = 4 \text{ нм}$ $K_{\text{eff}} = 1.75 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$, тогда как при $d = 6 \text{ нм}$ эта величина составляла $1.4 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$ [9]. Таким образом, очевидно усиление влияния поверхностной анизотропии на магнитное поведение $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Основываясь на данных мессбауэровской спектроскопии, мы получили распределение наночастиц по размерам в образце. Для этого были использованы соотношения суперпарамагнитной и магнитно расщепленной частей спектров при соответствующей температуре. Как было показано в [21], эта зависимость может быть описана с помощью интеграла вероятности случайной величины x (в нашем случае диаметр наночастиц), который имеет следующий вид

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{s=1}^{4^N} e^{-\frac{x^2}{2}} dt. \quad (4)$$

Интеграл вероятности приведен графически на вставке к рис. 3 и показывает, что 50 % всех частиц находятся в магнитном состоянии при 223 К, что соответствует $K_{\text{eff}} = 1.7 \cdot 10^6$ эрг/см³ в соответствии с расчетной зависимостью $K_{\text{eff}}(\frac{1}{d})$ (рис. 3). Эта температура соответствует максимуму расчетного распределения. С учетом формулы (1) средний расчетный диаметр частиц составляет $d = 3.4$ нм, что близко к значению, полученному по результатам ПЭМВР (рис. 1).

4. Заключение. Таким образом, в данной работе проведены измерения мессбауэровских спектров на ансамбле наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в матрице ксерогеля в температурном диапазоне 4–300 К. Мессбауэровские спектры при 300 К продемонстрировали, что большая доля наночастиц проявляет суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре. При этом с понижением температуры происходит уменьшение этой доли, что вызвано различной температурой блокировки для наночастиц разного размера в ансамбле. Рассчитанные эффективные константы анизотропии из экспериментальных спектров согласуются с полученными ранее результатами по данным измерений намагниченности для наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в матрице силикагеля. Полученная зависимость $K_{\text{eff}}(\frac{1}{d})$ обратно пропорциональна размеру наночастиц, что указывает на большой вклад поверхностной анизотропии. Расчет распределения наночастиц по размерам, выполненный на основе соотношения суперпарамагнитной и магнитной долей в спектрах в диапазоне 4–300 К, согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ 17-12-01111).

1. S. Mørup and H. Topsøe, Appl. Phys. **11**, 63 (1976).
2. F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderoth, Phys. Rev. Lett., **72**(2), 282 (1994).
3. F. Bødker and S. Mørup, Europhys. Lett. **52**, 217 (2000).

4. I. P. Suzdalev, Solid State Phys. **12**(4), 988 (1970).
5. J. L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**(10), 2015 (1988).
6. M. Gich, A. Roig, C. Frontera, and E. Molins, J. Appl. Phys. **98**(4), 044307 (2005).
7. J. M. D. Coey and D. Khalafalla, Phys. Stat. Sol. (a) **11**(1), 229 (1972).
8. M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. de Brion, G. Chouteau, and Jo. Nogués, Chemistry Mater. **16**, 5542 (2004).
9. A. A. Dubrovskiy, D. A. Balaev, K. A. Shaykhutdinov, O. A. Bayukov, O. N. Pletnev, S. S. Yakushkin, G. A. Bukhtiyarova, and O. N. Martyanov, J. Appl. Phys. **118**, 213901 (2015).
10. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, and J. Nogués, Chem. Mater. **18**, 3889 (2006).
11. D. A. Balaev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy, S. S. Yakushkin, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, J. Magn. Magn. **440**, 199 (2017).
12. J. L. Garcia-Munoz, A. Romaguera, F. Fauth, J. Nogués, and M. Gich, Chem. Mater. **29**, 9705 (2017).
13. E. Tronc, C. Chaneac, and J. P. Jolivet, J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998).
14. I. Dezsí and J. M. D. Coey, Phys. Stat. Sol. (a) **16**, 681 (1973).
15. А. И. Дмитриев, О. В. Коплак, А. Намай, Н. Токоро, S. Ohkoshi, and P. B. Моргунов, Физика твердого тела **56**(9), 1735 (2014).
16. Sh. Ohkoshi, Dr. A. Namai, M. Yoshikiyo, Dr. K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, and T. Miyazaki, Angew. Chem. **128**(38), 11575 (2016).
17. J. Kohout, P. Brázda, K. Závěta, D. Kubániová, T. Kmječ, L. Kubičková, M. Klementová, E. Šantavá, and A. Lančok, J. Appl. Phys. **117**, 17D505 (2015).
18. S. S. Yakushkin, D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, Yu. V. Knyazev, O. A. Bayukov, V. L. Kirillov, R. D. Ivantsov, I. S. Edelman, and O. N. Martyanov, Ceramics International **44**(15), 17852 (2018).
19. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **74**(2), 112 (2001)ю
20. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **98**(8), 523 (2013).
21. W. Kündig and H. Bömmel, Phys. Rev. **142**(2), 327 (1966).
22. D. A. Balaev, I. S. Poperechny, A. A. Krasikov, K. A. Shaikhutdinov, A. A. Dubrovskiy, S. I. Popkov, A. D. Balaev, S. S. Yakushkin, G. A. Bukhtiyarova, O. N. Martyanov, and Yu. L. Raikher, J. Appl. Phys. **117**, 063908 (2015).