

Магнитные свойства наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и наноккомпозитов на их основе

Н. А. Бельская⁺¹⁾, Е. К. Храпова⁺¹⁾, А. А. Иванова⁺, Р. М. Еремина^{*}, Р. Г. Батулин[×], Д. С. Чикуров⁺,
П. Н. Дегтяренко[°], А. Ю. Цветков[∇], Д. А. Кириленко⁺, А. А. Красилин⁺

⁺ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

^{*} Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского, 420029 Казань, Россия

[×] Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

[°] Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

[∇] Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2024 г.

После переработки 12 июля 2024 г.

Принята к публикации 17 июля 2024 г.

Для ряда слоистых гидросиликатов характерно самопроизвольное сворачивание благодаря размерному несоответствию между подслоями. Допирование слоев ионами переходных металлов открывает возможности для придания наносвиткам магнитных свойств. В работе исследовалось магнитное поведение синтетических гидросиликатов состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0, 2, 0, 4, \dots, 1$) со структурой хризотила до и после частичного восстановления водородом. Выявлено доминирующее ферромагнитное поведение всех составов. Ансамбли металлических наночастиц кобальта в силикатной матрице продемонстрировали коллективный магнитный отклик при комнатной температуре с узкой петлей гистерезиса и быстрым выходом на насыщение.

DOI: 10.31857/S0370274X24080164, EDN: PUPGQI

1. Введение. Синтетические наносвитки гидросиликатов с общей стехиометрической формулой $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (структурные аналоги хризотила) наряду с родственными соединениями привлекают внимание ученых благодаря своим каталитическим [1–4] и адсорбционным [5] свойствам. Слои со структурой хризотила образованы двумя ковалентно связанными подслоями – тетраэдрическим SiO_4 и октаэдрическим MgO_6 , – и скреплены между собой сеткой водородных связей. Размерное несоответствие подслоев приводит к изгибу и формированию наносвитков. Замещение магния на катионы металлов с неспаренными электронами, например на Ni^{2+} [6–9], Co^{2+} [1], Fe^{2+} [10, 11], Fe^{3+} [12–14], способно вызвать магнитный отклик гидросиликатов, что позволяет расширить области применения материалов на их основе.

На данный момент среди наносвитков гидросиликатов наиболее изученным оказался $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15, 16], который претерпевает фазовый магнитный переход в ферромагнитное состояние при $T_C = 24$ К [15]. Интересным ока-

залось то, что ферромагнитное упорядочение в наносвитках $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ происходит легче, чем в других слоистых силикатах никеля, что объяснено большим межслоевым расстоянием (0.73 нм) между двумя ближайшими подслоями NiO_6 [15]. Еще одной особенностью никель-содержащего гидросиликата является то, что для полного выравнивания магнитных моментов никеля (при $T = 5$ К) требуется приложить меньшее по величине магнитное поле – всего 20 кЭ. В литературе также встречаются работы по внедрению магнитных наночастиц Fe_3O_4 в немагнитную матрицу $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [9]. Авторы продемонстрировали примагничивание всего объема композитного порошка к магниту, что свидетельствует о связи магнитной составляющей композита Fe_3O_4 с гидросиликатными наночастицами. Однако, систематические магнитные исследования не проводились. Похожая демонстрация встречалась и в работе [16], где рассматривалось влияние условий гидротермального восстановления металлических частиц Ni^0 в $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ на изотермическое поведение намагниченности при комнатной температуре. Несмотря на небольшую коэрцитивную силу, наноккомпозиты демонстрировали ферромагнитное

¹⁾e-mail: nbelsk@mail.ioffe.ru; e.k.khrapova@mail.ioffe.ru

поведение с коэрцитивной силой до 100 Э [16]. Отсутствие систематического анализа и сравнения магнитного поведения гидросиликатных слоев со способностью к сворачиванию и нанокompозитов на их основе определяет интерес к новому направлению исследования физических свойств таких соединений.

В представленном исследовании рассматриваются особенности магнитного поведения наносвитков состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Для соединений кобальта известно много примеров интересных магнитных явлений [17–20], а ряд соединений Co^{2+} при температурах выше 70 К обладает спиновым магнетизмом ($S = 3/2$) с сильным орбитальным вкладом. Помимо этого, в работе рассматриваются нанокompозиты на основе гидросиликатов $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ с частично восстановленным кобальтом в виде металлических наночастиц.

2. Синтез и методы исследования.

Нанотубулярные гидросиликаты состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$, где $x = 0, 0.2, \dots, 1$ были получены методом обратного соосаждения. Для этого 1 г аморфного SiO_2 (марки Аэросил А-300) добавляли к 0.1 М водного раствора NaOH объемом 0.5 л. Полученную суспензию перемешивали до полного растворения SiO_2 в течение 48 ч. Затем исходя из заданного соотношения $(Mg + Co)/Si = 1.5$ при непрерывном перемешивании на воздухе по каплям добавляли 0.5 л водного раствора, содержащего $0.5(1-x)$ М $CoCl_2$ и $0.5x$ М $MgCl_2$. Полученный осадок отмывали дистиллированной водой путем центрифугирования для удаления хлорид-ионов, а степень промывки проверяли качественной реакцией с раствором $AgNO_3$. После промывки осадок высушивали при 80 °С под вакуумом и измельчали в агатовой ступке. Гидротермальную обработку проводили при 200 °С и 2.5 МПа в течение 168 ч в сосудах высокого давления из нержавеющей стали с тефлоновыми вкладышами объемом 25 мл. В качестве гидротермальной среды использовали 0.15 М водный раствор Na_2SO_3 для удаления растворенного кислорода и предотвращения окисления кобальта до 3+. После гидротермальной обработки полученные образцы снова отмывали центрифугированием дистиллированной водой и высушивали под вакуумом при температуре 80 °С, затем измельчали в агатовой ступке для проведения дальнейшей характеристики и термической обработки.

Для частичного восстановления кобальта из массива наносвитков с сохранением нанотубулярной морфологии была выбрана температура 550 °С на основании данных работы [1]. Термическую обработку

образцов проводили в корундовых тиглях в трубчатой печи в динамической атмосфере аргон-водорода (5 об. % H_2). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, а время изотермической выдержки – 5 ч. Образцы охлаждались вместе с печью при той же восстановительной атмосфере. Частичному восстановлению и дальнейшему исследованию магнитных свойств подвергались два состава с $x = 0.6$ и $x = 1$, представляющие случаи наличия или отсутствия ионов магния Mg^{2+} (помимо Co^{2+}) в октаэдрических позициях, соответственно.

Образцы исследовались методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на приборе Rigaku SmartLab 3 (Япония) с кобальтовым анодом ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) и K_β -фильтром в геометрии Брэгга–Брентано по углу $\theta - 2\theta$ в диапазоне 5°–80° с шагом 0.01° и скоростью 1°/мин. Ток накала нити катода составлял 35 мА, ускоряющее напряжение – 40 кВ. Логнормальное распределение кристаллитов по размерам было получено с помощью метода фундаментальных параметров.

Элементный состав полученных образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием рентгеновского Si(Li) микроанализатора EDAX на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) FEI Quanta 200 (США). Результаты анализа усреднялись на основании измерений по пяти областям размером 270 × 270 мкм каждая. Морфологию образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100-F Jeol (Япония). Распределение по размерам восстановленных металлических частиц определялось при помощи программного пакета ImageJ [21] на основании измерения 200 частиц для каждого образца.

Измерения намагниченности проводились с помощью системы для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 4.2–300 К и при внешних полях до 9 Тл. Температурные зависимости намагниченности измерялись в режимах нагрева в магнитном поле после предварительного охлаждения в нулевом поле (ZFC) и охлаждения в поле (FC). Учитывая случайную ориентацию частиц по отношению к приложенному магнитному полю, измеренные намагниченность и магнитная восприимчивость были взяты как случайное среднее.

3. Результаты и обсуждение. Дифрактограмма полученных гидросиликатов приведены на рис. 1б. Все образцы являлись однофазными и представляли собой гидросиликаты (рис. 1а) со структурой, подобной структуре хризотила.

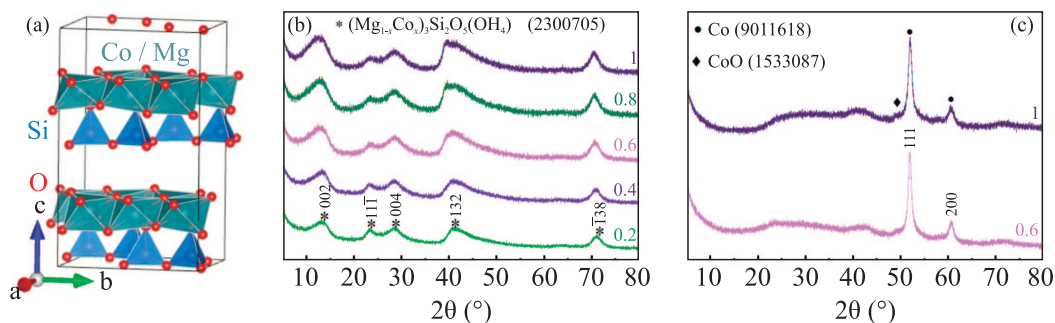


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Визуализация структуры хризотила по данным работы [23], а также порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ после гидротермальной обработки (b) и нанокомпозитов на их основе для $x = 0.6$ и 1 , полученных путем частичного восстановления в токе аргон-водорода при 550°C (c)

Увеличение концентрации Na_2SO_3 (по сравнению с работой [22]) во время гидротермальной обработки способствовало получению однофазных нанотубулярных Co-содержащих гидросиликатов со структурой, подобной структуре хризотила, во всем диапазоне содержания кобальта. Смещение в область меньших углов и уширение пика (002) при увеличении содержания кобальта могло быть связано с увеличением параметра элементарной ячейки c и уменьшением средней толщины стенок из-за формирования двустенных наносвитков, как было показано в работе [22].

По данным ЭДС во всех образцах присутствовало незначительное количество серы, других примесных элементов обнаружено не было. Это могло быть связано с частичным сульфатированием наносвитков (замена OH- группы группой SO_4^{2-}), так как по данным рентгенофазового анализа примесных кристаллических фаз в образцах не наблюдалось (рис. 1b). Заданное по синтезу соотношение $(\text{Co} + \text{Mg})/\text{Si} = 1.5$ выдерживалось в пределах погрешности во всех образцах.

Дифрактограммы $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, где $x = 0.6$ и 1 , после термической обработки в среде аргон-водорода при $T = 550^\circ\text{C}$ представлены на рис. 1с. В образцах наблюдалось присутствие металлического кобальта, а также незначительного количества CoO. Кроме того, на всех дифрактограммах присутствовала слабо окристаллизованная гидросиликатная фаза из-за разрушения хризотилоподобной структуры, что могло быть связано как с частичным дегидроксилированием наносвитков из-за высокой температуры термической обработки, так и с частичным восстановлением кобальта из массива наносвитков и нарушением соотношения $(\text{Co} + \text{Mg})/\text{Si}$.

ПЭМ-микротографии образцов с $x = 0.6$ и 1 после частичного восстановления в аргон-водородной среде при 550°C приведены на рис. 2а

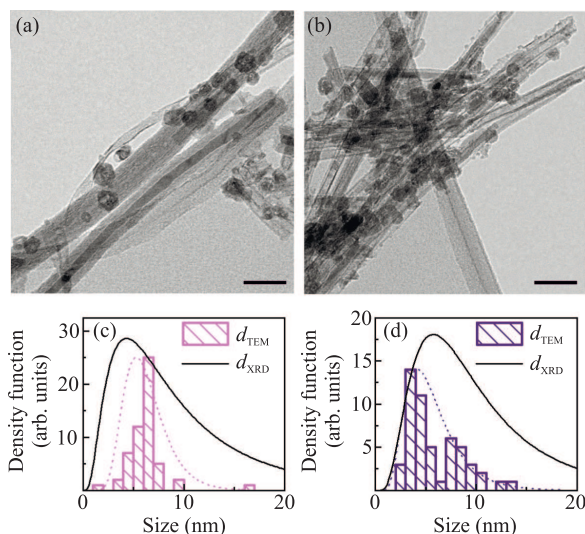


Рис. 2. (Цветной онлайн) ПЭМ-микротографии образцов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (а) $x = 0.6$ и (b) $x = 1$ после частичного восстановления в атмосфере аргон-водорода при 550°C , микромаркер равен 50 нм ; распределения частиц по размерам по данным ПЭМ (d_{TEM} , столбцы и пунктирная линия) и распределение кристаллитов по размерам по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (d_{XRD} , сплошная линия) по пику (111) для образцов (c) $x = 0.6$ и (d) $x = 1$

и b, соответственно. Нанотубулярная морфология преимущественно сохранялась после проведения термической обработки в восстановительной среде. Некоторые металлические частицы кобальта имели структуру типа ядро-оболочка $\text{Co}@\text{CoO}_y$ с металлическим ядром и аморфной оболочкой, представлявшей собой частично окисленный на воздухе металлический кобальт [1]. Также происходило частичное восстановление кобальта внутри канала наносвитков. На рисунке 2с и d для образцов после частичного восстановления $x = 0.6$ и 1 , соответственно, приведены распределения частиц и кристаллитов металлического кобальта по размерам.

В рамках одного состава максимумы распределений оказались близки друг к другу, что говорит о совпадении размеров частиц и кристаллитов. Для образца $x = 1$ распределение было сравнительно более широким из-за меньшей термической стабильности нановитков и меньших пространственных ограничений со стороны магний-силикатной матрицы, что могло приводить к более активному формированию металлических частиц и их последующей перекристаллизации. Средневзвешенный размер частиц металлического кобальта для образца $x = 1$ составил 5.7 ± 1.6 нм, что несколько меньше по сравнению с образцом $x = 0.6$ (6.1 ± 1.1 нм). Это могло быть вызвано более однородным распределением кобальта в массиве нановитков и, следовательно, увеличением количества центров зародышеобразования металлического кобальта. Максимальные значения размеров частиц металлического кобальта по данным ПЭМ и размеров кристаллитов по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии для обоих образцов совпадали из-за отсутствия спекания частиц при данной температуре: частица металлического кобальта состояла из одного кристаллита.

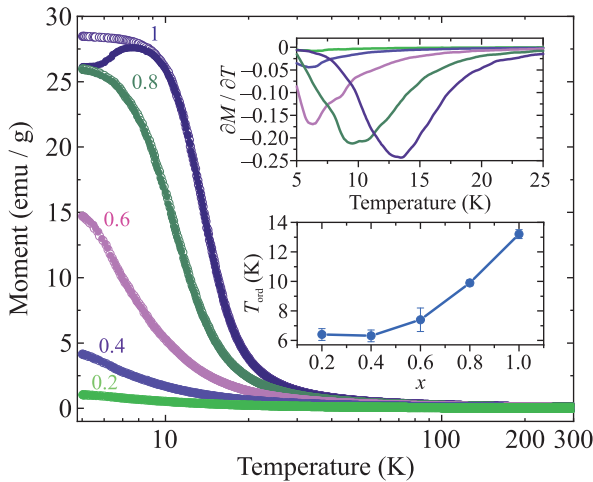


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности при $H = 1$ кЭ для каждого состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), измеренные в режиме FC (выколотые символы) и ZFC (закрашенные символы). На верхней вставке к рисунку показана первая производная намагниченности для каждого состава, на нижней вставке к рисунку показана концентрационная зависимость предполагаемой температуры магнитного перехода

На рисунке 3 в логарифмическом масштабе показаны температурные зависимости намагниченности для каждого состава, измеренные во внешнем магнитном поле 1 кЭ. Интенсивный рост намагни-

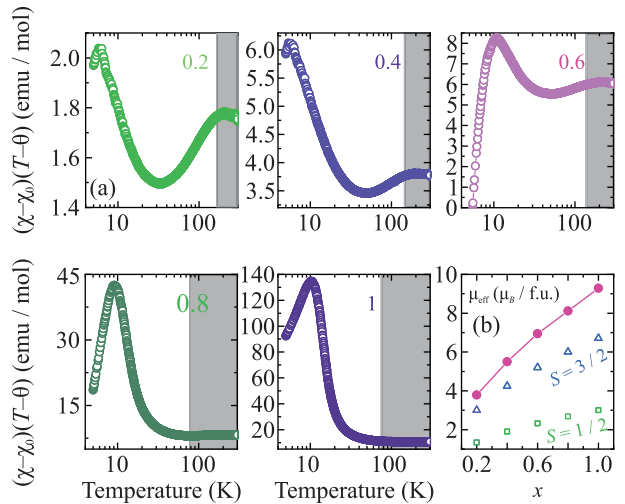


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Температурные зависимости $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ ($T \in [4; 300]$ К) для каждого состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) в логарифмическом масштабе, серым цветом обозначен диапазон обработки данных по модифицированному закону Кюри-Вейсса и (b) концентрационная зависимость экспериментального (закрашенные круглые символы, соединенные линией) и теоретического (полые треугольные символы для $S = 3/2$ и полые квадратные символы для $S = 1/2$) эффективного магнитного момента

ченности в области низких температур говорит о преобладании ферромагнитных корреляций магнитных моментов кобальта. В то же время, для состава $x = 1$ было замечено расщепление режимных кривых FC (выколотые символы) и ZFC (закрашенные символы), рис. 3, которое можно связать как с замораживанием спинов при критической температуре (состояние спинового стекла), так и с блокировкой движения доменных стенок. Ранее подобное расщепление наблюдалось для гидрогерманата кобальта $Co_3Ge_2O_5(OH)_4$ [24] и гидросиликата никеля $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ [15], являющихся структурными аналогами гидросиликатов $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Как правило, блокировка может быть вызвана наличием дефектов и внутренних напряжений внутри кристалла [25, 26]. Поскольку изгиб и сворачивание гидросиликатных слоев происходит как следствие компенсации внутренних напряжений, возникающих в результате соединения несоизмерных металл-кислородного и кремний-кислородного подслоев (рис. 1a)), то именно этот фактор может затруднять движение доменных стенок. Также, по данным [27], расщепление режимных кривых FC и ZFC более ярко выражено для сравнительно менее симметричных кристаллов.

Высокотемпературная часть намагниченности подчиняется закону Кюри–Вейса вне зависимости от x . Для каждого состава x были определены температуры магнитного упорядочения (T_{ord}) по минимуму первой производной магнитной восприимчивости (верхняя вставка к рис. 3). Значения температуры фазового магнитного перехода T_{ord} для каждого x лежат в диапазоне температур 5–14 К и хорошо коррелируют со значениями, полученными для других гидросиликатов с нанотубулярной морфологией [15] и для гидрогерманата кобальта со слоистой структурой [24] (табл. 1). На нижней вставке к рис. 3 приведена концентрационная зависимость $T_{\text{ord}}(x)$, численные значения приведены в табл. 1. С увеличением содержания кобальта температура магнитного перехода возрастала, при этом температура магнитного упорядочения для $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ оказалась почти в два раза ниже, чем для чисто никелевого гидросиликата $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15]. Также следует отметить, что для наносвитков переменного состава минимум $\partial M/\partial T$ обладал более сложной структурой по сравнению с образцом $x = 1$. Данная особенность могла быть следствием распределения катионов кобальта между наносвитками в соответствии с их индивидуальной кривизной, что отмечалось ранее в ряде исследований аналогичных по структуре и морфологии гидросиликатов [7, 14, 28–30]. Таким образом, в рамках заданного по синтезу x могли возникнуть частицы, обедненные или, наоборот, обогащенные ионами кобальта относительно заданного по синтезу x , обладающие несколько различными температурами магнитного фазового перехода.

Используя модифицированный закон Кюри–Вейса (формула (1)), были определены парамагнитные параметры для каждого состава гидросиликатов (табл. 1). Модифицированный закон Кюри–Вейса позволил использовать широкий диапазон обработки экспериментальных данных – от 100 до 300 К.

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta), \quad (1)$$

где χ – магнитная восприимчивость, C – константа Кюри, θ – парамагнитная температура Кюри–Вейса, χ_0 – температурно-независимый член, включающий в себя χ_0 два вклада – диамагнитный вклад и парамагнитный вклад Ван-Флека: $\chi_0 = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{vV}}$ [31]. Диамагнитный вклад связан с внутренними электронными оболочками и определялся суммой констант Паскаля (табл. 1) [32]. На рисунке 4 приведены температурные зависимости величины $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ для каждого состава. Для $x = 0, 8, 1$ в широкой области температур (от 50 до 300 К) экспериментальная кривая не отклонялась от горизонтального по-

ведения, в отличие от составов с меньшим содержанием магнитных ионов кобальта. Так, для составов $x < 0,8$ по мере уменьшения температуры зависимость $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ от T проходила через минимум в области 30–50 К. Такие отклонения от закона Кюри–Вейса могут свидетельствовать о небольших антиферромагнитных связях ближнего порядка, ранее обнаруженных в гидрогерманате кобальта $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [24]. Ниже 50 К для всех x наблюдался характерный скачок зависимости $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ от T , а ниже критической температуры зависимость стремилась к нулю. Резкое увеличение, магнитной восприимчивости указывало на преобладание ферромагнитных взаимодействий в гидросиликатах $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0, 0,2, \dots, 1$). Ферромагнитная составляющая в обменных взаимодействиях обусловлена взаимодействием Co^{2+} внутри октаэдрических подслоев. На преимущественно ферромагнитные связи магнитных моментов указывало и положительное значение парамагнитной температуры Кюри–Вейса θ (табл. 1). При рассмотрении магнитных свойств гидрогерманата кобальта $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ было показано, что слабые антиферромагнитные корреляции могут возникать из-за межслоевой антиферромагнитной связи, которая подавляется в магнитном поле около 1 кЭ [24]. Поскольку $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ являются структурными аналогами, то межслоевое антиферромагнитное взаимодействие, скорее всего, также имеет место для всех смешанных составов гидросиликатов магния и кобальта. Отметим, что внешнее магнитное поле в 1 кЭ для таких соединений, по-видимому, является достаточно большим для преодоления слабых антиферромагнитных связей и для установления, в конечном счете, ферромагнитного порядка.

На правой нижней панели рис. 4б представлена концентрационная зависимость экспериментально полученных значений эффективного магнитного момента (μ_{eff}) для каждого состава в сравнении с расчетными значениями для высокоспинового ($S = 3/2$) и низкоспинового ($S = 1/2$) состояния двухвалентного Co^{2+} . Вследствие замещения немагнитного Mg^{2+} на магнитный Co^{2+} эффективный магнитный момент возрастал, равно как возрастала и разность между экспериментально определенным эффективным моментом и теоретически рассчитанным. Такую разницу можно объяснить неполным замораживанием орбитального момента кристаллическим полем решетки. Рассчитанный эффективный магнитный момент около $5.4 \pm 0.15 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ для $x = 1$ (табл. 1) несколько больше спинового $3.87 \mu_B$ для иона Co^{2+}

Таблица 1. Параметры модифицированного закона Кюри-Вейсса (см. формулу (1)) соединений $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), полученные из обработки температурных зависимостей намагниченности, и значение температуры магнитного перехода T_{ord} в сравнении с $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ [15] и $Co_3Ge_2O_5(OH)_4$ [24]

| x | χ_0 , Гс · см ³ /моль | C , Гс · см ³ /моль | θ , К | $\chi_{dia} \cdot 10^{-6}$, Гс · см ³ /моль | T_{ord} , К | μ_{eff} , μ_B/Me^{2+} | g |
|------|--|-------------------------------------|-----------------|--|------------------|----------------------------------|---------|
| 0.2 | $2.75(3) \cdot 10^{-5}$ | 1.7881(9) | 4.8(4) | -117(1) | 6.4(4) | 4.87(11) | 2.52(6) |
| 0.4 | $3.89(4) \cdot 10^{-4}$ | 3.7806(9) | 13.4(2) | -120(2) | 6.3(4) | 5.02(7) | 2.59(4) |
| 0.6 | $1.07(1) \cdot 10^{-3}$ | 6.0229(3) | 21.2(3) | -132(2) | 7.4(8) | 5.17(4) | 2.67(2) |
| 0.8 | $2.44(1) \cdot 10^{-3}$ | 8.027(2) | 23.8(7) | -139(3) | 9.9(2) | 5.24(2) | 2.74(1) |
| 1 | $4.85(2) \cdot 10^{-3}$ | 10.757(3) | 22.8(1) | -146(3) | 13.2(3) | 5.35(3) | 2.77(1) |
| [15] | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | 4.54 | 38 | | 24 | 3.48 | 2.46 |
| [24] | $4.2 \cdot 10^{-3}$ | 10.27 | 6.1 | -158 | 5.9 | 5.23 | 2.7 |

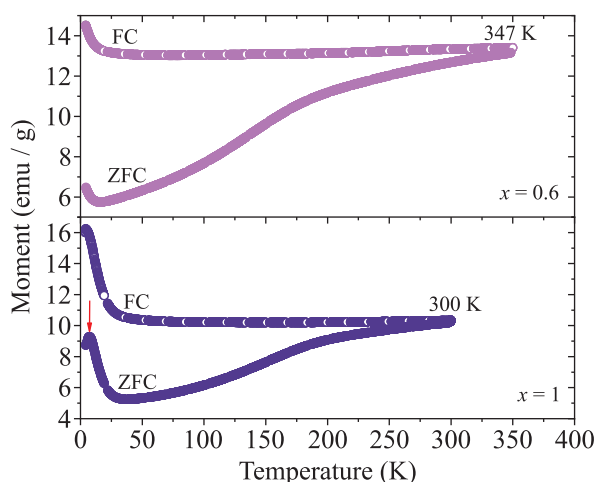


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности ($H = 1$ кЭ) нанокompозитов на основе гидросиликатов $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ с $x = 0.6$ и $x = 1$, измеренные в режиме FC (выколотые символы) и ZFC (закрашенные символы), красная стрелка показывает максимум при $T = 6.7$ К, связанный с переходом в оксидных составляющих системы (низкоразмерном CoO [33] или остаточной силикатной матрице)

и находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, полученными для двухвалентного кобальта в октаэдрическом окружении ($4.7\text{--}5.2 \mu_B$ [31, 33, 34]). Численные значения эффективного магнитного момента в расчете на двухвалентный ион представлены в табл. 1. Используя экспериментальное значение магнитного момента, оценка g -фактора с учетом $S = 3/2$ дала значения около 2.5–2.8 для составов $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) (табл. 1), что хорошо согласуется с ранее полученными данными для $Co_3Ge_2O_5(OH)_4$ [24] и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ [15].

Для магнитных исследований нанокompозитов на основе $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ с частично восстановленным металлическим кобальтом было выбрано два состава – $x = 0.6$ и $x = 1$ (рис. 5 и 6). Тем-

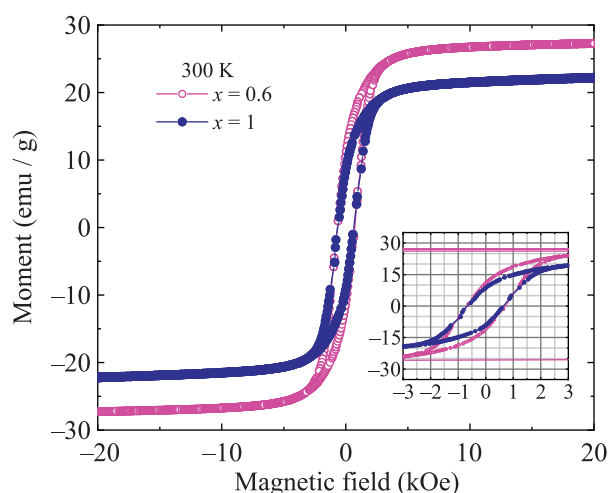


Рис. 6. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности, измеренные при комнатной температуре (300 К) для нанокompозитов на основе гидросиликатов $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ с $x = 0.6$ и $x = 1$, на вставке к рисунку показаны изотермы намагниченности в увеличенном масштабе ($H \in [-3; 3]$ кЭ)

пературные зависимости намагниченности, измеренные во внешнем магнитном поле 1 кЭ, включали в себя две основных составляющих (рис. 5). В области 20–350 К поведение кривых, измеренных в режиме охлаждения (FC), указывало на присутствие слабо зависящего от температуры магнитного момента, связанного с наночастицами металлического кобальта. Значения намагниченности в этом диапазоне составляло ~ 13 Гс · см³/г и ~ 10 Гс · см³/г для $x = 0.6$ и $x = 1$, соответственно. Ход ZFC кривых в данном интервале температур также согласовывался с ранее наблюдавшимся для наночастиц Co [35]. При понижении температуры вблизи 20 К наблюдалось увеличение магнитного момента, вызванное фазовым переходом оксидных кобальт-содержащих фаз, обнаруженных на дифрактограммах (рис. 1с). Возможными источниками здесь являются либо оксидные оболоч-

ки металлических наночастиц (подобный максимум на ZFC кривой – около 6.7 К, обозначенный красной стрелкой на рис. 5, наблюдался, например, для низкоразмерного CoO [33]), либо остаточные силикатные матрицы, содержащие невосстановленные ионы кобальта (рис. 1с). Зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля для нанокomпозитов, измеренные для двух составов при комнатной температуре (рис. 6), представляют собой узкие петли гистерезиса с коэрцитивной силой около 650 Э. На вставке к рис. 6 показано поведение намагниченности в диапазоне внешних магнитных полей ± 3 кЭ. Намагниченность быстро достигает насыщения при $H < 8$ кЭ независимо от исходного состава гидросиликатов. Подобное поведение петли гистерезиса коррелирует с поведением изотерм намагничивания для наночастиц металлического Co , ограниченных размерами до 70 нм [35]. В большинстве случаев наночастицы Co являются суперпарамагнитными при комнатной температуре [36–38]. Узкие петли гистерезиса с малым значением коэрцитивной силы и с быстрым выходом на насыщение в сочетании с установленными с помощью ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии (рис. 2) размерами частиц указывают на коллективное (суперферромагнитное [39, 40]) поведение ансамбля металлических наночастиц кобальта внутри канала и в объеме парамагнитной при данной температуре силикатной матрицы. При этом возникновение некогерентных спиновых мод облегчается, если наночастицы образуют агломераты [41], например, в случае нанокomпозитов на основе нанотубулярных гидросиликатов – цепочки.

4. Заключение. В работе впервые методами магнитометрии исследовано поведение температурных и полевых зависимостей намагниченности нанотубулярных гидросиликатов состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, \dots 1$) и нанокomпозитов на их основе. Установлено, что гидросиликаты являются низкотемпературными магнетиками и обладают преимущественно ферромагнитным порядком. Температуры магнитного упорядочения для каждого состава лежат в диапазоне от 5 до 13 К. Кроме этого, для каждого состава сделаны оценки эффективного магнитного момента и определены основные парамагнитные параметры. Одним из путей создания устойчивых магнитных материалов с воспроизводимыми свойствами является введение наночастиц в немагнитные матрицы различного типа. Контролируемое частичное восстановление кобальта в наносвитках позволило сохранить исходную нанотубулярную морфологию и получить нанокomпозиты, в которых ансамбли

наночастиц металлического кобальта обладали признаками суперферромагнитного поведения.

Магнитные исследования образцов после гидротермальной обработки были выполнены в ЦКП КФУ. Магнитные исследования нанокomпозитов (образцов после частичного восстановления) выполнены в ЦКП ФИАН им. П. Н. Лебедева РАН. Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 23-22-00245, <https://rscf.ru/project/23-22-00245/>

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. E. K. Khrapova, A. A. Ivanova, D. A. Kirilenko, A. A. Levin, N. A. Bert, V. L. Ugolkov, and A. A. Krasilin, *Appl. Clay Sci.* **250**, 107282 (2024).
2. E. K. Khrapova, V. L. Ugolkov, E. A. Straumal, S. A. Lermontov, V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, T. S. Kunkel, A. Nominé, S. Bruyere, J. Ghanbaja, T. Belmonte, and A. A. Krasilin, *ChemNanoMat.* **7**, 257 (2021).
3. Z. Bian and S. Kawi, *Catal. Today.* **339**, 3 (2020).
4. A. A. Shesterkina, K. V. Vikanova, V. S. Zhuravleva, A. L. Kustov, N. A. Davshan, I. V. Mishin, A. A. Strekalova, and L. M. Kustov, *Mol. Catal.* **547**, 113341 (2023).
5. A. A. Krasilin, D. P. Danilovich, E. B. Yudina, S. Bruyere, J. Ghanbaja, and V. K. Ivanov, *Appl. Clay Sci.* **173**, 1 (2019).
6. A. A. Krasilin and E. K. Khrapova, *Russ. J. Appl. Chem.* **90**, 22 (2017).
7. A. Bloise, E. Belluso, E. Fornero, C. Rinaudo, E. Barrese, and S. Capella, *Microporous Mesoporous Mater.* **132** (1), 2239 (2010).
8. M. E. Kurguzkina, T. P. Maslennikova, and V. V. Gusarov, *Inorg. Mater.* **59**(10), 1075 (2023).
9. T. P. Maslennikova and E. N. Gatina, *Russ. J. Appl. Chem.* **91**, 286 (2018).
10. L. P. Ogorodova, I. A. Kiselev, E. N. Korytkova, T. P. Maslennikova, and V. V. Gusarov, *Russ. J. Phys. Chem. A.* **84**, 44 (2010).
11. E. N. Korytkova, L. N. Pivovarova, O. E. Semenova, I. A. Drozdova, V. F. Povinich, and V. V. Gusarov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **52**, 338 (2007).
12. A. A. Krasilin, M. M. Khalisov, A. V. Kozhevina, D. A. Kozlov, D. P. Danilov, A. S. Loshachenko, A. N. Enyashin, and A. V. Ankudinov, *Mater. Today Commun.* **38**, 108358 (2024).
13. E. Borghi, M. Occhiuzzi, E. Foresti, I. G. Lesci, and N. Roveri, *Mater. Today Commun.* **12**, 227 (2010).

14. A. Bloise, E. Belluso, E. Fornero, C. Rinaudo, E. Barrese, and S. Capella, *N. Jb. Miner. Mh.* **185**(3), 297 (2009).
15. A. A. Krasilin, A. S. Semenova, D. G. Kellerman, V. N. Nevedomsky, and V. V. Gusarov, *Europhys. Lett.* **113**, 47006 (2016).
16. Y. Yang, O. Liang, J. Li, Yu. Zhuang, Yu. He, B. Bai, and X. Wang, *Nano Res.* **4**, 882 (2011).
17. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Yu. V. Knyazev et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **103**, 094445 (2021).
18. N. V. Kazak, N. A. Belskaya, E. M. Moshkina, L. N. Bezmaternykh, A. D. Vasiliev, J. Bartolome, A. Arauzo, D. A. Velikanov, S. Yu. Gavrillkin, M. V. Gorev, G. S. Patrin, and S. G. Ovchinnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **534**, 168056 (2021).
19. A. Shumeiko, S. Bhattacharya, and S. K. Saha, *Phys. Rev. B* **96**, 214433 (2017).
20. Z. Wang and M. S. Seehra, *J. Phys.: Condens. Matter.* **29**, 225803 (2017).
21. C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, *Nat. Methods.* **9**, 671 (2012).
22. E. K. Khrapova, D. A. Kozlov, and A. A. Krasilin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **67**, 839 (2022).
23. A. Levin, E. Khrapova, D. Kozlov, A. Krasilin, and V. Gusarov, *J. Appl. Crystallogr.* **55**(3), 484 (2022).
24. N. A. Belskaya, E. K. Khrapova, A. A. Ivanova, E. V. Eremin, S. I. Pavlov, and A. A. Krasilin, *J. Magn. Magn. Mater.* **587**, 171262 (2023).
25. V. V. Volkov and V. A. Bokov, *Phys. Solid State* **50**, 199 (2008).
26. Б. Ю. Соколов, *Физика твердого тела* **47** (9), 1644 (2005).
27. C. Moya, Ó. Iglesias-Freire, X. Batlle, A. Labarta, and A. Asenjo, *Nanoscale* **7**(42), 17764 (2015).
28. A. A. Krasilin, A. M. Suprun, E. V. Ubyivovk, and V. V. Gusarov, *Mater. Lett.* **171**, 68 (2016).
29. Ya. Kao, X. Guo, Y. Yang, Z. Liu, A. Hassanali, Q. Song, L. Wang, and D. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **116**, 9130 (2012).
30. R. Perbost and M. Amouric, *J. Olives, Clays Clay Miner.* **51**(4), 430 (2003).
31. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Science & Business Media, Springer, Heidelberg (2012).
32. G. A. Bain and J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **85**, 532 (2008).
33. M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, and C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **17**, 2348 (2005).
34. S. Vonsovskii, *Magnetism of microparticles, Magnetizm mikrochastits*, Izdatel'stvo Nauka Glavnaya Redaktsiya Fiziko-Matematicheskoi Literatury, Moscow (1973).
35. Q. Dai and J. Tang, *Nanoscale.* **5**(16), 7512 (2013).
36. S. P. Gubin, Yu. I. Spichkin, Yu. A. Koksharov, G. Yu. Yurkov, A. V. Kozinkin, T. I. Nedoseikina, M. S. Korobov, and A. M. Tishin, *J. Magn. Magn. Mater.* **265**(2), 234 (2003).
37. P. A. Santana, C. A. Castillo, S. A. Michea, D. Venegas-Yazigi, and V. Paredes-García, *RSC Adv.* **10**(57), 34712 (2020).
38. Yu. Samoshkina, I. Edelman, H. Chou, D. Petrov, S. Zharkov, D. Neznakhin, E. Stepanova, and A. Stepanov, *Materialia* **28**, 101759 (2023).
39. O. Petravic, *Superlattices Microstruct.* **47**(5), 569 (2010).
40. O. Petravic, X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, and P. P. Freitas, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**(1), 192 (2006).
41. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.* **74**(6), 489 (2005).