

УДК 544.226:665.652.8

В.Д. Федорів<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>, І.П. Яремій<sup>1</sup>, С.І. Яремій<sup>1</sup>

## МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДУ ЗАЛІЗА, СИНТЕЗОВАНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна,  
e-mail: mvvtcv@mail.ru, тел: +(03422) 59-60-80

<sup>2</sup>Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики  
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

Методами рентгеноструктурного аналізу та низькотемпературної  $\gamma$ -резонансної спектроскопії досліджувався фазовий склад катодного матеріалу на основі оксиду заліза, синтезованого методом золь-гель технології. Установлено, що синтезована наносистема є багатозфазною й складається із фаз  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  та  $FeOOH$ .

**Ключові слова:** золь-гель метод, оксид заліза, фазовий склад.

Класичні феромагнітні оксиди заліза поширені в природі й знаходять широке застосування. Достатньо відмітити, що в магнітних стрічках, комп'ютерних дисках та інших магнітних носіях інформації використовуються голчасті частинки магеміту ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ). Поява нових технологій, які дозволяють синтезувати матеріали з розмірами 10–100 нм, надала додатковий імпульс як для прикладного використання, так і для фундаментальної науки, оскільки фізичні властивості вказаних матеріалів зумовлені так званою обмеженою геометрією, вивчені мало.

Використання оксиду заліза як катодного матеріалу для електрохімічних джерел живлення та опис механізмів, які протікають у процесі інтеркаляції іонів літію, передбачають знання фазового складу наносистеми.

У роботі з метою вивчення властивостей синтезованої методом золь-гель технології із солі заліза  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  [1] наносистеми було проведено її низькотемпературний  $\gamma$ -резонансний аналіз.

Результати рентгенівського аналізу та  $\gamma$ -резонансної спектроскопії за кімнатної температури показали, що в досліджуваній системі наявна фаза  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ . Характер зміни рентгенівського фону дифракційної картини та наявність парамагнітної складової в  $\gamma$ -резонансному спектрі вказує на існування також рентгеноаморфних частинок невідомої фази.

Мессбауерівський спектр вихідної наноструктури складається із зеєманівської складової (17%), параметри якої відповідають  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , та двох парамагнітних дублетів (рис. 1, табл. 1). Причин виникнення вказаних парамагнітних дублетів може бути декілька.

Відомо, що зміни основних фізичних характеристик проявляються при зменшенні розмірів частинок до такого стану, коли відношення кількості поверхневих атомів  $N_n$  до загальної кількості атомів  $N$  у частинці наближаються до 0,5. У цьому випадку в магнітній частинці в поверхневому шарі товщиною  $\Delta r$  (параметр дефектності) число обмінних зв'язків удвоє менше, ніж в об'ємі, і температура Кюрі залежить від розміру частинок [2]. Чим менші розміри магнітних частинок, тим на більшу глибину поширюються порушення їх регулярної структури, які на мессбауерівських спектрах будуть проявлятися у вигляді парамагнітного дублета.

Другою важливою рисою наночастинок є явище суперпарамагнетизму. Існує деякий залежний від температури критичний об'єм частинок антиферомагнетика, нижче якого повністю пропадає магнітне впорядкування й речовина переходить у парамагнітний стан, чому відповідає дублет з неуширеними лініями. При об'ємі частинок більшому за критичний речовина повинна знаходитись у магнітоупорядкованому стані й може проявляти властивості суперпарамагнетика, однак умова  $V > V_{кр}$  є необхідною, але недостатньою для створення суперпарамагнетизму [3]. При наявності таких магнітних частинок у мессбауерівських спектрах повинні спостерігатись уширення й зсув ліній надтонкої структури.

У цьому випадку час релаксації магнітних моментів атомів у такій частинці об'ємом  $V$  повинен бути менший за величину, обернену до частоти ларморівської прецесії ядра в ефективному зовнішньому магнітному полі  $H$ . Тому ця умова записується як

$$V_{кр} < V < V_{ларм}$$

Оцінку  $V_{кр}$ , як найменшого об'єму частинки, з якої почалося б уширення ліній надтонкої структури, здійснюють, прийнявши

$$V - V_{кр} = V_{ларм},$$

і тому для кристалів з одновісною анізотропією

$$\tau_{ларм} = \tau_0 \exp\left(\frac{2KV}{kT}\right).$$

відки

$$V_{кр} = T \frac{k}{2K} \ln \frac{\tau_{ларм}}{\tau_0}$$

(для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  час релаксації  $\tau = 2,5 \cdot 10^{-8}$  с).

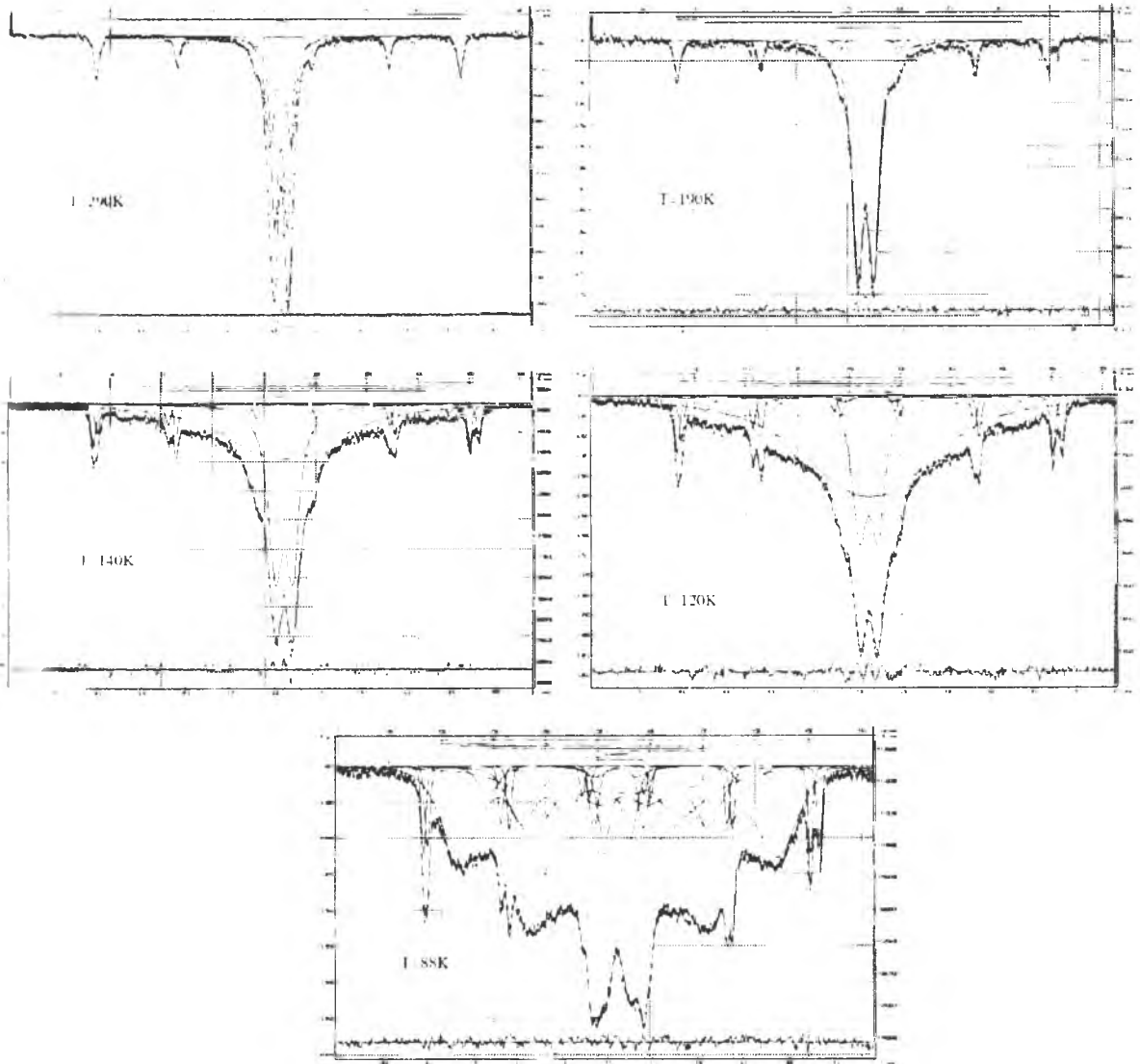


Рис. 1. Мессбауерівські спектри синтезованого методом золь-гель технології оксиду заліза, отримані за різних температур

Необхідно відмітити ще один характерний для наночастинок важливий момент – наявність поверхневої магнітної анізотропії, яка пропорційна поверхні частинок  $S$ , а не об'єму [2]. Причиною її появи є порушення симетрії локального оточення та зміни кристалічного поля, яке діє на магнітні іони, розміщені на поверхні. У загальному вигляді енергія одновісної магнітної анізотропії записується сумою двох вкладів:

$$E(\theta) = (K_V V + K_S S) \sin^2 \theta,$$

де  $K_V$  – константа об'ємної анізотропії,  $V$  – об'єм частинки,  $\theta$  – кут між напрямом вектора магнітного моменту частинки й віссю анізотропії.

Якщо зовнішнє магнітне поле відсутнє й поверхнева анізотропія відсутня, то мінімум енергії відповідає орієнтації магнітного моменту  $m$  уздовж осі анізотропії [5]. Формула для характерного часу теплових флуктуацій магнітного моменту монодоменної частинки з одновісною анізотропією за умови  $\frac{\Delta E}{kT} > 1$  отримана Неелем:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{k_B T},$$

де для частинки  $\Delta E = K_V V + K_S S$ ,  $\tau_0 = 10^{-9} \div 10^{-13} \text{ c}$ .

Таким чином, можна припустити про відповідність цих дублетів іонам заліза, які знаходяться в парамагнітному стані або в стані суперпарамагнетизму [3]. Поряд із визнаними ефектами парамагнітна складова в нашому випадку може відповідати й фазі  $FeOOH$ .

Для уточнення фазового складу синтезованої системи було проведено низькотемпературний мессбауерівський аналіз синтезованої системи за  $T = 190 \text{ K}$ ;  $140 \text{ K}$ ;  $120 \text{ K}$ ;  $88 \text{ K}$ . Отримані спектри представлені на рис. 1, а їх параметри – у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри мессбауерівських спектрів нанодисперсного оксиду заліза

$T, \text{ K}$	$\delta, \text{ мм/с}$	$\Delta, \text{ мм/с}$	$H, \text{ кЕ}$	$S, \%$	$a, \text{ мм/с}$
290	0,37	-0,21	512,83	17	0,28
	0,35	0,57		48	0,40
	0,33	0,97		35	0,50
190	0,41	0,26	541,37	2	0,17
	0,45	-0,19	523,85	13	0,29
	0,47	-0,22	446,39	4	0,70
	0,41	0,73		70	0,60
	0,46	2,82		11	3,27
140	0,46	0,40	535,93	5	0,27
	0,47	-0,20	528,42	7	0,25
	0,54	0,01	458,74	4	0,68
	0,53	0,13	392,92	4	0,78
	0,43	0,78		36	0,75
	0,48	2,17		44	4,65
120	0,47	0,40	537,30	5	0,27
	0,47	-0,19	529,46	6	0,24
	0,47	-0,04	460,36	5	0,78
	0,48	0,02	397,40	5	0,78
	0,44	0,83		20	0,78
	0,50	2,11		59	6
88	0,47	0,39	538,77	5	0,27
	0,48	-0,20	531,74	4	0,25
	0,59	-0,27	437,21	35	2
	0,43	0,08	359,70	6	1,06
	0,42	-0,19	257,35	16	1,46
	0,44	1,13		5	0,73
	0,45	2,86		26	5
	0,50	2,22		3	0,49

Зі зменшенням температури до 190 К зєсманівська складова розщеплюється на три, дві з яких характеризуються магнітними полями 541 кЕ та 523 кЕ, що значно перевищує значення, характерні для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  за кімнатної температури (513 кЕ), а третя – 447 кЕ (табл. 1). Ця тенденція зберігається за пониження температури й пояснення цього результату вимагає детального аналізу [4].

Однією з причин існування таких магнітних підсистем може бути так званий бімодальний розподіл наночастинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по розмірах. Двійні лінії надтонкої структури спостерігали в роботі [5] для оксидів заліза розмірами частинок 30–50 нм, які утворювалися на початковому етапі спікання гама-оксидів у процесі твердофазних реакцій. Такі структури отримали назву двійко-

вих, оскільки згідно з результатами рентгенофазового аналізу містили мотиви  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; у той же час їм відповідала усереднена надтонка структура мессбауерівського спектра. Автори роботи [5] вважають, що однією з причин появи “двійкової структури” є перехід Моріна в нанокластерах  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  зі стану слабкого феромагнетизму з неповною компенсацією магнітних моментів в антиферомагнітний стан із повністю скомпенсованими магнітними моментами. У результаті такого переходу спостерігається деформація ґраток і, як наслідок, зміна симетрії оточення іонів заліза. Величина температури вказаного переходу (переходу Моріна) залежить від розмірів наночастинок і порівняно з температурою Моріна для макроструктур знижується. Доля парамагнітної складової зі спаданням температури змінюється і є суперпозицією парамагнітних дублетів та синглетної лінії з параметрами  $\Delta = 0,45$  мм/с,  $a = 3,3\text{--}6,0$  мм/с [6].

Поява в мессбауерівських спектрах нижче температур 190 К надтонкої структури із широкими лініями 0,70 мм/с указує на існування в синтезованій наносистемі суперпарамагнітних частинок оксиду заліза різних модифікацій. Згідно з [7] існування двох додаткових магнітних надтонких структур у мессбауерівському спектрі, отриманому за температури 140 К, можна пояснити наявністю наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\delta = 0,54$  мм/с,  $\Delta = 0,01$  мм/с,  $H = 459$  кЕ) та  $\alpha\text{-FeOOH}$  ( $\delta = 0,53$  мм/с,  $\Delta = 0,13$  мм/с,  $H = 400$  кЕ).

Парамагнітна складова в спектрах за  $T = 88$  К із параметрами  $\delta = 0,45$  мм/с,  $\Delta = 2,86$  мм/с, очевидно, зумовлена існуванням в системі іонів заліза, для яких непрямая обмінна взаємодія [2] порушена завдяки високій концентрації кисневих вакансій.

Підтвердженням цього факту є значна величина квадрупольного розщеплення, що вказує на низьку симетрію оточення іонів заліза.

Наявність синглетної лінії, очевидно, пов'язана з неперервним розподілом магнітних полів на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  в частинках, які знаходяться в стані суперпарамагнетизму.

Таким чином, на основі результатів низькотемпературного мессбауерівського аналізу можна твердити, що синтезована наносистема оксиду заліза є багатофазною й складається із фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{FeOOH}$ . Наявність уширених ліній надтонкої структури мессбауерівських ліній свідчить про існування магніторелаксаційних ефектів та суперпарамагнітних частинок.

1. Оксиды железа в нанокластерном состоянии. Методы синтеза, структура и свойства / И. П. Суздалев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 5–6. – С. 73–84.
2. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа / И. П. Суздалев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1–2. – С. 134–141.
3. Суздалев И. П. О суперпарамагнетизме ультрамалых частиц антиферромагнетиков / И. П. Суздалев // Физика твердого тела. – 1970. – Т. 12, Вып. 4. – С. 998.
4. Петров А. Е. Магнитные свойства малых сферических частиц железа в области 4.2 – 300 °К / А. Е. Петров, А. Н. Костыгов, В. И. Петин // Физика твердого тела. – 1973. – Т. 15, Вып. 10. – С. 2927–2936.
5. Суздалев И. П. Химическая физика / И. П. Суздалев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник. – М., 2000. – Т. 19. – С. 115.
6. Черепанов В. И. Резонансные методы исследования вещества / В. И. Черепанов // Соросский образовательный журнал. – 1997. – № 9. – С. 86–90.
7. Суздалев И. П. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров / И. П. Суздалев, П. И. Суздалев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 8. – С. 715–752.

*The phase composition of cathode material based on iron oxide synthesized by sol-gel technology was investigated by X-ray structures analysis and low temperature  $\gamma$ -resonance spectroscopy. It was find out that synthesized nanosystem is polyphase and consist of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeOOH}$  phases.*

**Key words:** sol-gel technology, iron oxide, phase composition.

Федорів Василь Дмитрович – к.ф.-м.н., доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Мокляк Володимир Володимирович – к.ф.-м.н., н.с. Інституту металофізики НАН України імені Г.В. Курдюмова;

Яремій Іван Петрович – к.ф.-м.н., докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Яремій Софія Іванівна – к.ф.-м.н., провідний фахівець ННЦДМ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.