

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 548

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОЧАСТИЦАХ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FeBO_3

© 2021 г. Н. И. Снегирёв^{a, *}, И. С. Любутин^a, С. В. Ягупов^b, М. А. Чуев^c, Н. К. Чумаков^d,
О. М. Жигалина^{a, e}, Д. Н. Хмеленин^a, М. Б. Стругацкий^b

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

^bФизико-технический институт ФГАОУ ВО “КФУ им. В.И. Вернадского”,
пр-т Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

^cФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский пр-т, 36, к. 1, Москва, 117218 Россия

^dНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

^eМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
ул. 2-я Бауманская, 5, Москва, 105005 Россия

*e-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Наноразмерные частицы бората железа получены методом механического помола монокристаллов FeBO_3 . Фазовый и химический состав образцов исследован методами электронной дифракции и рентгеновского энергодисперсионного анализа. Методом просвечивающей электронной микроскопии изучена морфология частиц и их размер. При магнитных измерениях в широком диапазоне температур обнаружен значительный рост коэрцитивности при перемагничивании наночастиц по сравнению с “объемными” кристаллами, что объясняется увеличением энергии магнитной анизотропии в наночастицах FeBO_3 .

Ключевые слова: магнитные свойства, электронография, просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21080286

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широкий интерес представляют теоретические и экспериментальные исследования магнитной динамики антиферромагнитных частиц [1]. В этом плане наночастицы FeBO_3 могут быть весьма перспективным модельным объектом, так как кристаллическая и магнитная структура “объемных” кристаллов бората железа довольно хорошо изучена [2–5].

Кроме того, в ряде теоретических работ показано, что наночастицы бората железа обладают более широким по сравнению с объемными кристаллами диапазоном оптической прозрачности, что может обеспечить их применение в качестве уникальных магнитооптических преобразователей [6, 7]. Таким образом, получение наноразмерных частиц FeBO_3 и изучение их свойств являются важной фундаментальной и прикладной задачей.

Борат железа FeBO_3 имеет ромбоэдрическую структуру кальцита, его атомная структура описывается пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$ [2]. С точки зрения магнитной структуры

FeBO_3 является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом; температура магнитного упорядочения составляет $T_N \sim 348$ К. Магнитные моменты двух подрешеток, образованных ионами железа, направлены антипараллельно, однако небольшое отклонение в их ориентации, обусловленное эффектом Дзялошинского, приводит к существованию результирующего слабого ферромагнитного момента [2, 8].

Непрерывно возрастающий интерес исследователей к FeBO_3 обусловлен, в первую очередь, перспективами практического применения этого материала [2–11].

Мелкодисперсные образцы бората железа могут быть получены методом синтеза из твердой фазы, однако в таком случае они содержат значительное количество примесных фаз – ортобората Fe_3BO_6 и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12–15]. Причем, как подчеркивали авторы соответствующих работ, изменение концентрации реагентов и корректировка температурных режимов не привели к однофазности продуктов кристаллизации [14, 15].

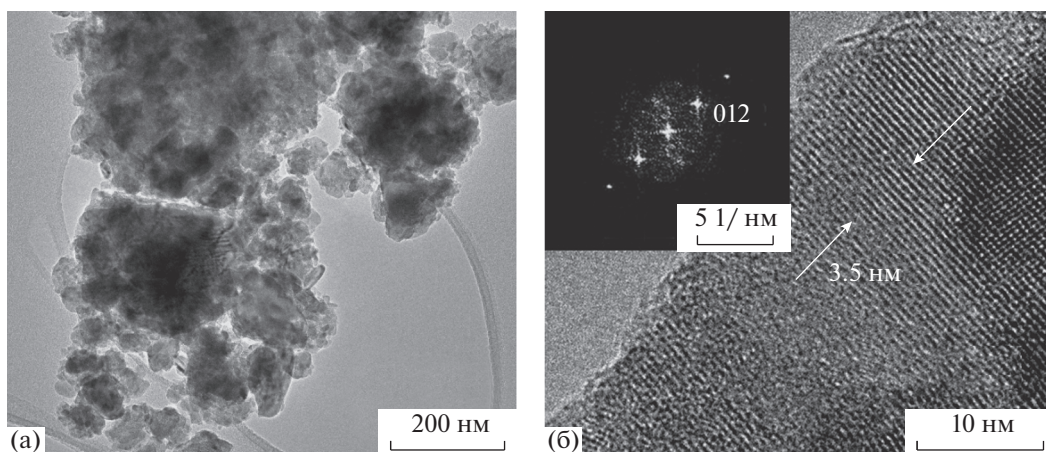


Рис. 1. ПЭМ-изображения образца наночастиц FeBO_3 (а) и отдельной частицы с высоким разрешением (б), на вставке показана соответствующая Фурье-дифрактограмма.

Отмечалось, что подобные образцы плохо подходят для магнитных и оптических исследований [2].

В то же время выращивание монокристаллов методом раствор-расплавной кристаллизации позволяет получать образцы FeBO_3 без каких-либо побочных кристаллических фаз [5, 16]. В этом случае малый размер кристаллических зерен и их произвольная ориентация могут быть достигнуты путем механического помола монокристаллов (например, [17]).

Цель настоящей работы — получение наноразмерных частиц бората железа и исследование их фазового и химического состава, а также магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы FeBO_3 высокого структурного совершенства предварительно получали из раствора в расплаве [16]. Затем 5 мг монокристаллов в течение 20 ч перемалывали в вибрационной шаровой мельнице КМ-1 с агатовыми чашей и шаром. Полученный образец имел насыщенный темно-желтый цвет и консистенцию спрессованного мелкодисперсного порошка.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ) с z -контрастом, электронную дифракцию и рентгеновскую энергодисперсионную (ЭД) спектроскопию выполняли с помощью микроскопа FEI Tecnai Osiris при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед проведением электронно-микроскопических исследований образец диспергировали в ультразвуковой ванне и наносили на стандартные медные сетки с микродырчатой аморфной углеродной подложкой.

Магнитные измерения в диапазоне температур от 5 до 300 К проводили с помощью вибрационного магнитометра LakeShore 7400 в ресурсном центре электрофизических методов комплекса НБИКС — природоподобных технологий НИЦ “Курчатовский институт”. Перед измерениями образец насыпали в пластиковый контейнер и плотно спрессовывали, затем контейнер крепили на шток магнитометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация наночастиц

Известно, что воздействие высоких температур, возможное при длительном механическом помоле бората железа, может привести к появлению побочных кристаллических фаз [9–11]. Кроме того, важно также исключить возможность попадания в образец осколков чаши мельницы.

На рис. 1а представлено ПЭМ-изображение, полученное от большого скопления наноразмерных частиц произвольной формы и ориентации. Структура образца неоднородна, зерна имеют произвольную форму и ориентацию. Максимумы интенсивности на Фурье-дифрактограмме одной из частиц (рис. 1б) соответствуют отражениям от кристаллической плоскости (012) (межплоскостное расстояние $d = 0.35$ нм), характерным для фазы бората железа.

Как видно из рис. 2а, все рефлексы на электронограмме образца хорошо описываются отражениями от плоскостей, характерных для ромбоэдрического кристалла FeBO_3 . Этот результат подтверждает однофазность полученных частиц. Отсутствие в образце химических примесей установлено с помощью рентгеновской ЭД-спектроскопии (рис. 2б). В энергодисперсионном спектре присутствуют линии, характерные лишь для

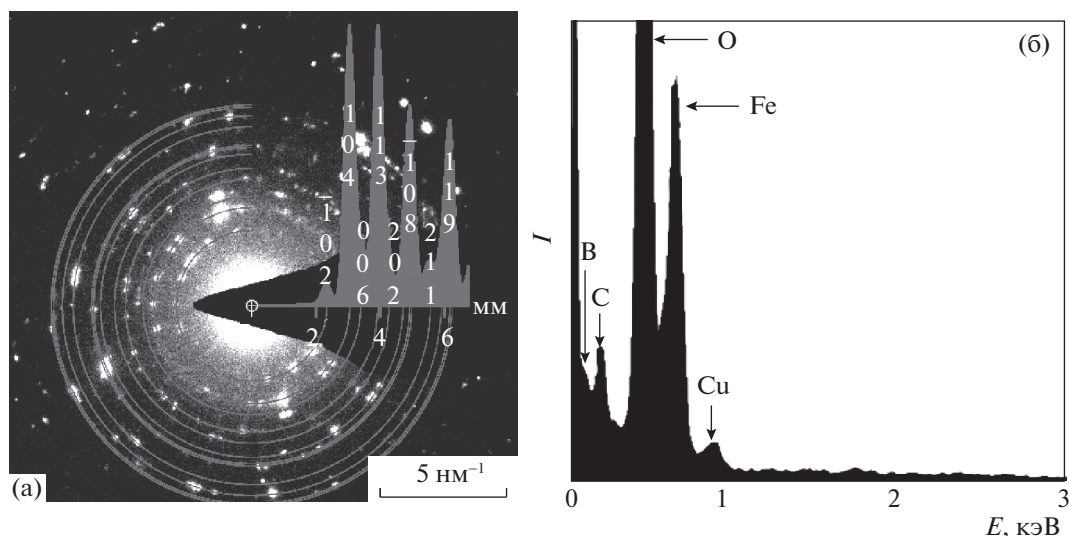


Рис. 2. Электронограмма, полученная от наночастиц FeBO_3 , для удобства на экспериментальные рефлексы наложена расчетная электронограмма и указаны индексы соответствующих кристаллографических плоскостей (а); рентгеновский ЭД-спектр образца (б).

образующих борат железа химических элементов (Fe, B, O; рис. 2б). Отметим, что появление линий Cu и C обусловлено методикой нанесения образца на медные сетки с углеродной подложкой и наличием медных частей держателя образца микроскопа.

В большинстве случаев для определения размеров наночастиц используются данные рентгеновского анализа (метод Шеррера). Однако механические напряжения, возникающие в частицах при помол, вносят значительный вклад в уширение дифракционных максимумов, что приводит к большим неопределенностям результата [18]. В настоящей работе использован прямой метод оценки размеров частиц на изображениях ПРЭМ и построена гистограмма распределения частиц по размерам по выборке из 1300 частиц (рис. 3в).

Как видно из рис. 3а, 3б, кристаллиты в образце представляют собой отдельные раздробленные осколки; они существенно отличаются друг от друга по форме и размеру. Наиболее характерный размер частиц находится в диапазоне 30–60 нм (рис. 3в).

Магнитные свойства наночастиц FeBO_3

Особенности формирования петель гистерезиса в наноструктурированных магнитных материалах, как правило, описываются на языке заселенностей локальных минимумов энергии, определяемых магнитной анизотропией отдельных наночастиц во внешнем магнитном поле. Например, в классической модели Стонера–Вольфарта каждая наночастица считается однородно намагниченной с намагниченностью M_0 и аксиальной

магнитной анизотропией с константой K , а плотность энергии этой частицы во внешнем магнитном поле H записывается в виде:

$$E = -K \cos^2(\theta - \phi) - HM_0 \cos \phi, \quad (1)$$

где θ — угол между направлением вектора магнитного поля и осью легчайшего намагничивания частицы, а ϕ — угол между направлениями векторов намагниченности и внешнего поля. Отметим также, что для придания формуле для плотности энергии (1) наиболее простого вида мы высказали необязательное предположение о компланарности оси магнитной анизотропии и векторов H и M_0 . Мы предположили, что $KV \gg kT$ (V — объем домена), т.е. наночастицы находятся в заблокированных состояниях, в которых в отсутствие внешних полей магнитный момент каждой частицы занимает одно из двух положений вдоль оси легчайшего намагничивания [19, 20].

В настоящей работе для описания экспериментального результата использована модель, принимающая во внимание также релаксацию магнитных моментов частиц [19, 20]. Антиферромагнитный характер исследуемого материала учитывался в первом приближении в виде дополнительного вклада в магнитную восприимчивость Нееля [21]. Такой подход позволяет получить хорошее согласие между экспериментальными и расчетными кривыми намагничивания при подгонке параметров теоретической модели к экспериментальным данным (см. ниже).

На рис. 4 представлены кривые намагничивания бората железа до помол (поликристалл с размером зерна ≥ 50 мкм) (слева) и образца из наночастиц (справа). Видно, что поликристалличе-

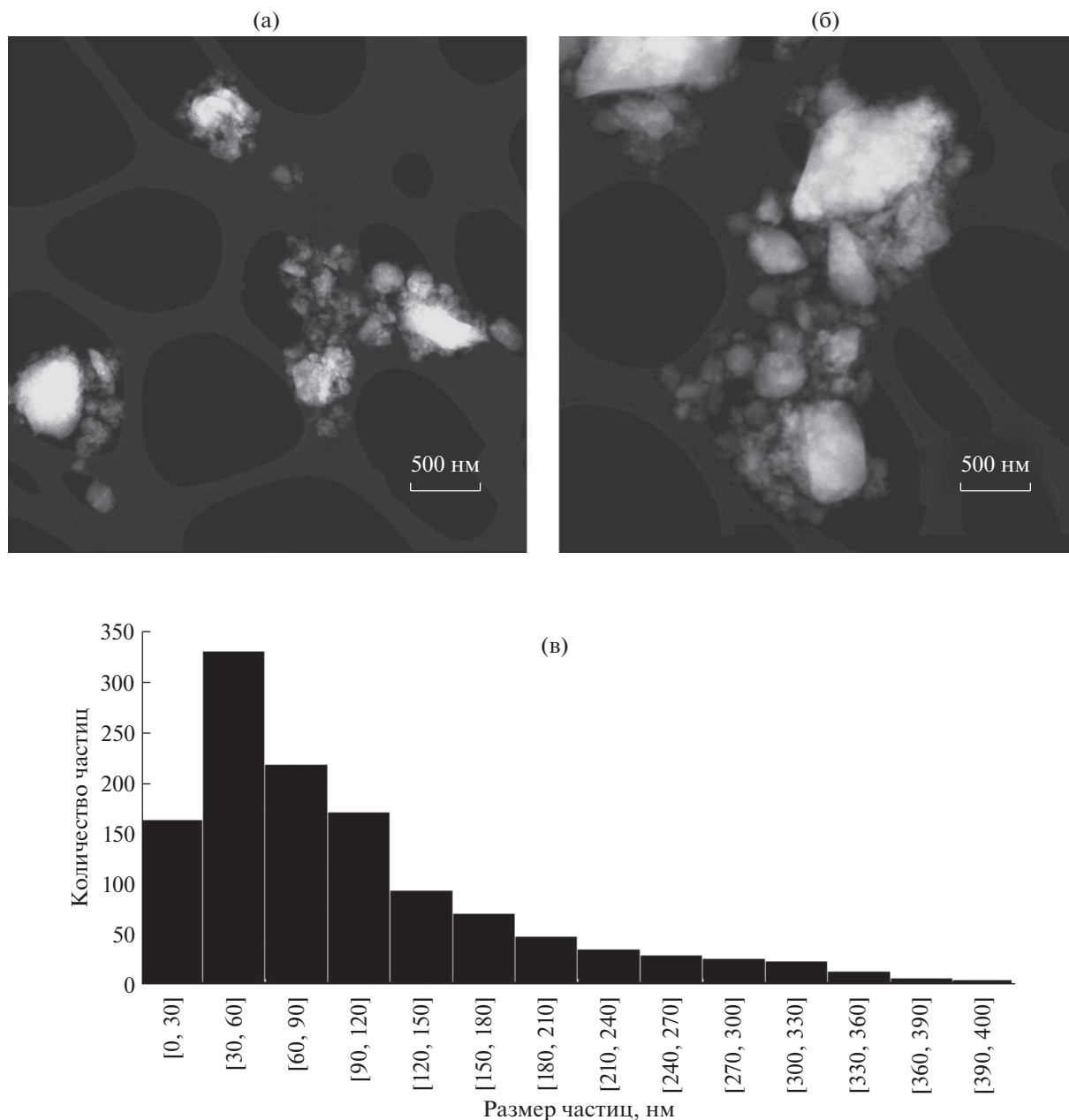


Рис. 3. ПРЭМ-изображения наночастиц FeBO₃ (а, б) и гистограмма распределения частиц по размерам в пределах образца, выборка — 1279 частиц (в).

ский образец имеет узкую петлю гистерезиса, характерную для антиферромагнетика, в то время как кривая для образца из наночастиц существенно уширена. При комнатной температуре коэрцитивные силы для этих двух случаев составляют $H_C = 0.750 \pm 0.015$ и 115.96 ± 0.1 кЭ соответственно. Такое уширение в случае наночастиц можно объяснить существенным ростом энергии магнитной анизотропии K в наночастицах бората железа по сравнению с поликристаллом. По нашим оценкам, $K = (804.2 \pm 1.2) \times 10^3$ и $(2.770 \pm 0.048) \times$

$\times 10^3$ Эрг/см³ для наночастиц и поликристалла FeBO₃ соответственно.

Установлено, что удельная намагниченность и критическое поле для образца наночастиц уменьшаются со снижением температуры и при 5 К составляют $M_0 = 2.775 \pm 0.003$ Гс см³/г и $H_C = 15.15 \pm 0.06$ кЭ (рис. 5, табл. 1). Отметим, что ввиду произвольной ориентации частиц в образце, а также их механического спрессовывания не представляется возможным сравнить полученные в работе

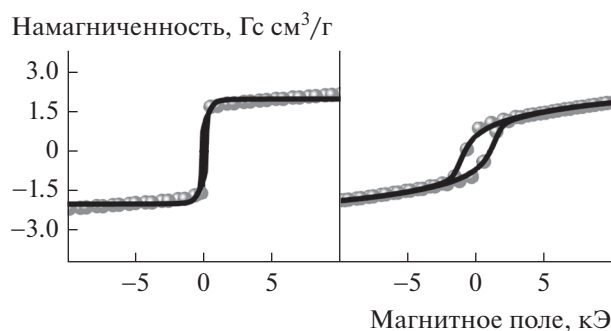


Рис. 4. Кривые намагничивания образцов бората железа (слева — поликристалла, справа — наночастиц), полученные при комнатной температуре. Светлыми точками показаны экспериментальные данные, темными линиями — результаты теоретического расчета.

значения удельной намагниченности с литературными данными для монокристаллов FeBO_3 .

Необходимо подчеркнуть, что использованная для теоретического анализа модель является крайне упрощенной по сравнению с описанием реальных антиферромагнитных частиц (например, [1]), однако, как видно из рис. 4 и 5, теоретически рассчитанные кривые находятся в приемлемом согласии с экспериментальными данными, что позволяет провести количественный анализ температурной зависимости кривых намагничивания. В дальнейшем мы планируем разработать и применить для описания полученных данных релаксационную модель для антиферромагнитных частиц. Кроме того, планируется получение серии наночастиц FeBO_3 различного размера. Новые образцы будут исследованы также методами на основе ядерных резонансов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы бората железа получены методом механического помола монокристаллов FeBO_3 и исследованы с помощью дифракционных, магнитометрических и электронно-микроскопических методов. Установлено, что вследствие высокого значения энергии магнитной анизотропии в наночастицах FeBO_3 их магнитные свойства существенно отличаются от свойств “объемных” кристаллов бората железа. Подобные образцы могут представлять большой интерес в новых высокотехнологичных отраслях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-12016-мк) в части получения экспериментальных образцов, изучения магнитных свойств и теоретического анализа.

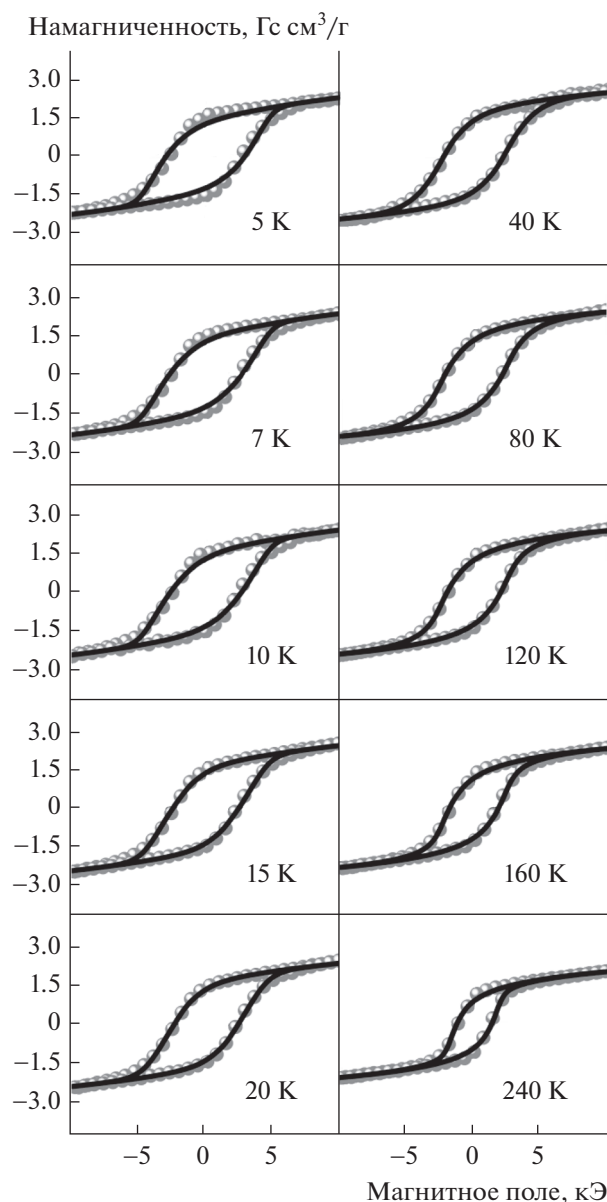


Рис. 5. Кривые намагничивания наночастиц FeBO_3 , полученные при различных температурах. Светлыми точками показаны экспериментальные данные, темными линиями — результаты теоретического расчета.

Измерения электронной микроскопии проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035). Математические расчеты выполнены в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004.

Таблица 1. Параметры кривых намагничивания наночастиц FeBO₃

<i>T</i> , К	<i>M</i> ₀ , Гс см ³ /г	<i>K</i> , ЭрГ/см ³	<i>H</i> _С , кЭ
300	3.560 ± 0.003	(804.2 ± 1.2) × 10 ³	115.96 ± 0.1
240	3.665 ± 0.003	(704.4 ± 0.7) × 10 ³	98.68 ± 0.1
160	4.120 ± 0.003	(814.8 ± 0.68) × 10 ³	101.73 ± 0.09
120	4.115 ± 0.003	(684.3 ± 0.32) × 10 ³	85.41 ± 0.04
80	3.940 ± 0.003	(512.2 ± 0.4) × 10 ³	51.02 ± 0.05
40	3.700 ± 0.003	(311.3 ± 0.3) × 10 ³	43.10 ± 0.06
20	3.290 ± 0.003	(185.8 ± 0.4) × 10 ³	29.04 ± 0.07
15	3.255 ± 0.002	(155.1 ± 0.3) × 10 ³	24.51 ± 0.06
10	3.105 ± 0.006	(115.3 ± 0.46) × 10 ³	19.00 ± 0.09
7	2.945 ± 0.003	(96.8 ± 0.3) × 10 ³	16.98 ± 0.05
5	2.775 ± 0.003	(81.8 ± 0.4) × 10 ³	15.15 ± 0.06

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chuev M.A. // JETP Lett. 2012. V. 95. P. 295. <https://doi.org/10.1134/S0021364012060033>
2. Diehl R., Jantz W., Nolang B.I., Wettling W. // Current Topics in Material Science. 1984. V. 11. P. 241.
3. Стругацкий М.Б. Изометричные монокристаллы бората железа: магнитные и магнитоакустические эффекты: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2008.
4. Ovchinnikov S.G., Rudenko V.V., Kazak N.V. et al. // JETP. 2020. V. 131. P. 177. <https://doi.org/10.1134/S106377612007016X>
5. Smirnova E.S., Snegirev N.I., Lyubutin I.S. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2020. V. 76. № 6. <https://doi.org/10.1107/S2052520620014171>
6. Shang S., Wang Y., Liu Z.K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 253115. <https://doi.org/10.1063/1.2824869>
7. Wolfe R., Kurtzig A.J., LeCraw R.C. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 1218. <https://doi.org/10.1063/1.1658881>
8. Pernet M., Elmale D., Joubert J.C. // Solid State Commun. 1970. V. 8. P. 1583. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90469-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90469-2)
9. Yagupov S.V., Snegirev N.I., Seleznyova K.A. et al. // Technical Phys. 2019. V. 64. P. 1161. <https://doi.org/10.1134/S1063784219080243>
10. Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Kulikov A.G. et al. // Crystall. Rep. 2020. V. 65. P. 596. <https://doi.org/10.1134/S1063774520040197>
11. Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Yagupov S.V. et al. // JETP Lett. 2020. V. 112. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S0021364020180113>
12. Muller O., O'Horo M.P., O'Neill J.F. // J. Solid State Chem. 1978. V. 23. P. 115. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90057-9)
13. Diehl R., Rüuber A., Friedrich F. // J. Cryst. Growth. 1975. V. 29. P. 225. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90163-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90163-3)
14. Makram H., Touron L., Loriers J. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 13. P. 585. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90522-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90522-2)
15. Бирюков Я.П. Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства: Дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2020.
16. Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 7435. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01128>
17. Damonte L.C., Zélis L.M., Soucase B.M., Fenollosa M.H. // Powder Technology. 2004. V. 148. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.09.014>
18. Williamson G.K., Hall W.H. // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22.
19. Chuev M.A. // JETP Letters. 2007. V. 85. P. 611. <https://doi.org/10.1134/S0021364007120053>
20. Chuev M.A., Hesse J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 506201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/50/506201>
21. Néel L., Hebd C.R. // Acad. Sci. 1961. V. 252. P. 4075.