

Мультиферроик на основе наночастиц кремнеземное ядро–оболочка из спин-переменных комплексов железа

А. И. Александров⁺¹), Н. А. Тебенева⁺, В. Г. Шевченко⁺, И. А. Александров⁺, И. Б. Мешков⁺,
А. М. Музафаров*

⁺Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 мая 2017 г.

Создан новый класс высокотемпературных мультиферроиков – полимерных композитов на основе полистирольной матрицы и наноразмерных частиц ядро–оболочка, где в качестве ядра выступают кремнеземные наночастицы, а в качестве оболочки – спин-переменные ионы Fe(III).

DOI: 10.7868/S0370274X17130112

Экспериментально открытое явление слабого ферромагнетизма [1, 2] и последующее его объяснение в работах И.Е. Дзялошинского и Т. Мориа [3, 4] привело к установлению того факта, что вещества, обладающие слабым ферромагнетизмом, могут проявлять магнитоэлектрический эффект [5, 6]. В настоящее время интенсивно исследуются вещества, проявляющие прямой и обратный магнитоэлектрический эффект – мультиферроики [7–9]. При этом на исследуемое вещество воздействуют переменными полями E или H и регистрируют отклик – переменное поле H или E [7]. Одновременно с переменными воздействуют постоянными магнитным H_0 или электрическим E_0 полями. К настоящему времени найдено значительное количество однофазных и композиционных материалов – мультиферроиков и постоянно ведется поиск новых, которые найдут применение в электронике, сенсорной технике [8–13].

Однако, известна лишь одна работа, где описан мультиферроик – полимерный композит на основе кластеров $Mn(II) \cdots O \cdots Mn(II)$, проявляющих эффект Дзялошинского–Мориа вследствие анизотропии обменного и спин-орбитального взаимодействий [14]. В таких кластерах происходит обратимое диспропорционирование зарядовой и спиновой плотностей за счет подвижного иона кислорода и реализуется процесс $Mn(II) \cdots O \cdots Mn(II) \leftrightarrow Mn(IV) - O \cdots Mn(II)$ [15].

Возникает вопрос – возможно ли создание мультиферроика на основе спин-переменных объектов, но с одним атомом металла? Например, полимерного композита, содержащего наночастицы кремнеземное ядро–оболочка из спин-переменного ком-

плекса Fe(III). Решению этого вопроса посвящена данная работа. Известно, что аморфные кремнеземные наночастицы проявляют пьезоэффект на частотах ≤ 150 МГц [16], а ионы Fe(III) за счет незначительных изменений в геометрии лигандного окружения реализуют обратимый спиновый переход $(d_{xz}d_{yz})^4(d_{xy})^1 \leftrightarrow (d_{xy})^2(d_{xz}d_{yz})^3$, который уверенно регистрируется в спектрах ЭПР [17]. Очевидно, если синтезировать наночастицы типа [кремнеземное ядро с пьезоэффектом – оболочка из спин-переменных комплексов Fe(III)] и ввести их в полимерную матрицу (например, в полистирол), то открывается возможность получения нового класса мультиферроиков.

Нами были синтезированы наночастицы ядро–оболочка, где ядром являлся кремнезем около 5 нм в диаметре, полученный гидролизом сверхразветвленного полиэтоксисилоксана по методике, описанной в работе [18]. В качестве оболочки использовали ТМДЭСЖ – трис(метилдиэтоксисилокси)железо (tris-[methyl-diethoxy-siloxy]iron) – $(Fe[OSi(Me)(OEt)_2]_3)$ ($Me = CH_3$, $OEt = OC_2H_5$), полученное действием натриевой соли метилтриэтоксисилана на хлорид железа (III) [19]. В основном наночастицы соответствовали формуле $80SiO_2 \cdot 20(Fe[OSi(Me)(OEt)_2]_3)$, а их возможная структура представлена на рис. 1.

Полученные наночастицы из раствора вводили в полистирольную матрицу в следующих количествах: 5 вес. %, 20 вес. %, 40 вес. % в пересчете на наночастицы. Далее образцы термопрессовали в две стадии: первая – при 120 °С в течении 30 мин, а вторая – при 180 °С в течении 15 мин. С помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet iS50 со встроенной приставкой

¹)e-mail: alivaleksandr@mail.ru

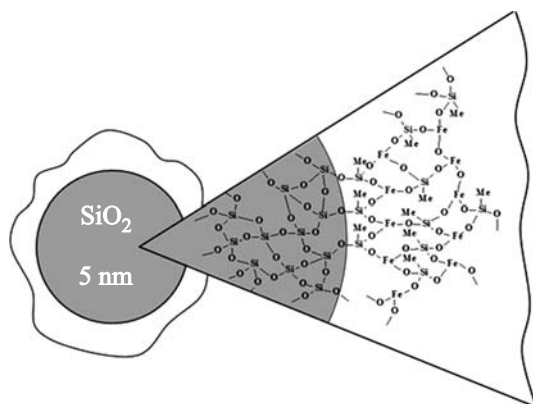


Рис. 1. Возможная структура наночастиц $80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3)$

НПВО (кристалл – алмаз, условия измерения – разрешение 4 см^{-1} , число сканирований – 32) было установлено, что ТМДЭСЖ ковалентно связано с кремнеземным ядром наночастиц. На рис. 2 представлены

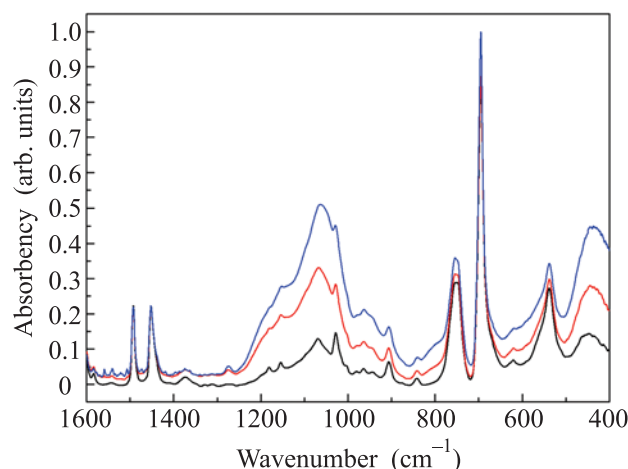


Рис. 2. (Цветной онлайн) ИК-спектры НПВО полистирольных пленок, наполненных наночастицами $80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3)$ – 5 вес. % (черный), 20 вес. % (красный), 40 вес. % (синий)

ИК-спектры полистирольных пленок, наполненных наночастицами $80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3)$.

Увеличение интенсивности полос поглощения в области $1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ связано с повышением от 5 до 40 % содержания наночастиц в полистирольной матрице. Смещение полосы поглощения валентных асимметричных колебаний SiOSi -связей от 1080 до 1047 см^{-1} вызвано появлением полосы $\sim 1045\text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям связей SiOFe , образующихся при взаимодействии силанольных групп кремнезема с ТМДЭСЖ [20]. Увеличение поглощения в областях ~ 810 , ~ 590 , 450 см^{-1} также обусловлено

увеличением содержания ТМДЭСЖ в пленке, так как полосы поглощения в этих областях относятся к асимметричным колебаниям FeO -связей [21].

Методом сканирующей электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 AB OMEGA (Zeiss, Германия)) было установлено, что вводимые наночастицы в полимерной матрице образуют достаточно равномерно распределенные скопления в виде эллипсообразных областей с размерами $20 \times 60 \div 40 \times 100\text{ нм}$ и толщиной около 10 нм (рис. 3а). Методом электронной дифракции установлено, что все полученные композиты имеют аморфную структуру (рис. 3б). Отсюда можно сделать вывод, что ядро синтезированных наночастиц также аморфно, что отражено на рис. 1.

Методом ЭПР (спектрометр Bruker EMX, Германия) установлено, что при комнатной температуре в спектрах имеется интенсивный широкий синглет (шириной 50 мТ) в области $g \approx 2.00$ и слабый сигнал шириной 15 мТ в области $g \approx 4.3$ (рис. 4). При понижении температуры до 77 К широкий сигнал практически исчезает, а низкополевой сигнал увеличивается. Из литературы хорошо известно, что подобные изменения спектра ЭПР иона Fe(III) связаны с изменением его спинового состояния $S = 1/2$ (сигнал в области $g \approx 2.00$) на $S = 5/2$ (сигнал в области $g \approx 4.3$) [17]. Полученный результат свидетельствует о трансформациях спиновых состояний в комплексах Fe(III) на поверхности наночастиц силиказоля.

Также были проведены исследования диэлектрической проницаемости, потерь и проводимости с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм . Зависимости диэлектрических потерь ε'' от частоты при комнатной температуре для композитов [95 вес. % ПС – 5 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] (1) и [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] (2) представлены на рис. 5. Зависимость диэлектрических потерь ε'' от частоты при различных температурах для композита [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] представлена на рис. 6.

В экспериментальной зависимости (см. рис. 5) можно выделить вклад сквозной проводимости $\varepsilon^* = i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega s}$ (1с, 2с) и релаксационный процесс, который описывается функцией Havriliak–Negami (1HN, 2HN)

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta}.$$

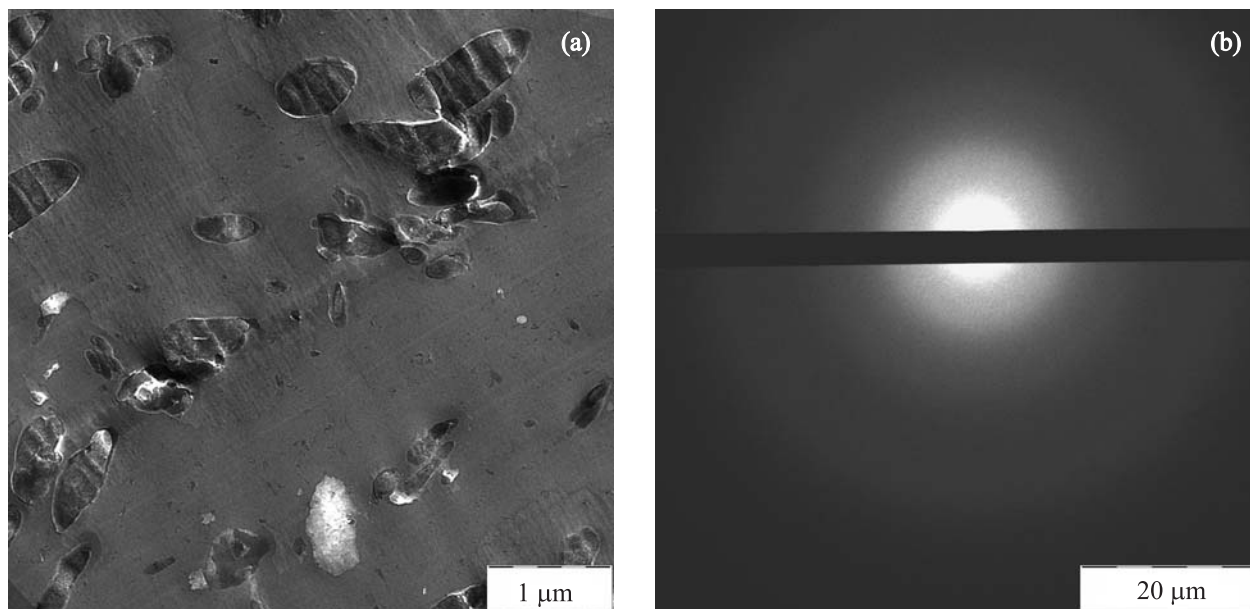


Рис. 3. Микрофотографии композита [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$], полученные методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля (а) и электронной дифракции (б)

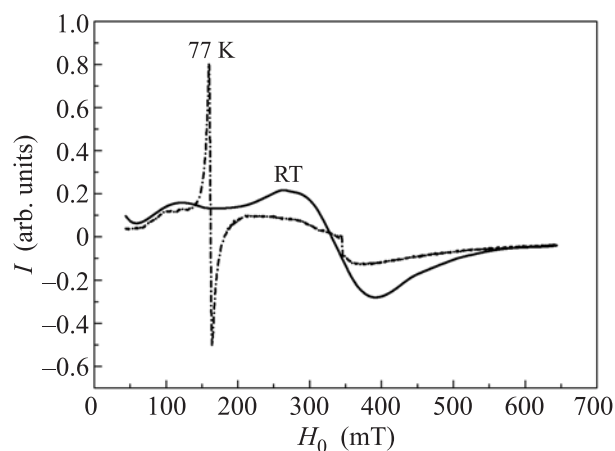


Рис. 4. Спектры ЭПР композита [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] при комнатной температуре (RT) и при 77 K

Для обоих композитов частота максимума (время релаксации) и форма пика практически одинаковы, различаются лишь интенсивности – более чем на порядок. Данный релаксационный процесс обусловлен наличием наночастиц $[80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3]$, его интенсивность растет с увеличением их концентрации. Как следует из рис. 6, положение пика, т.е. время релаксации зависит от температуры и подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации 0.285 эВ.

Электропроводность на частоте 10 Гц также зависит от температуры, согласно уравнению Ар-

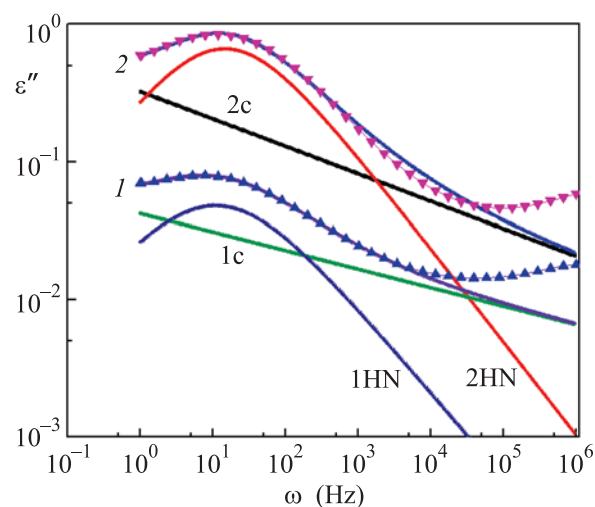


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости диэлектрических потерь ϵ'' от частоты при комнатной температуре для композитов [95 вес. % ПС – 5 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] (1) и [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] (2). 1с, 2с – вклад проводимости; 1HN, 2HN – релаксационный процесс, который описывается функцией Havriliak–Negami. Для 1, 2 – символы – экспериментальные данные, линии – результат аппроксимации

рениуса, с энергией активации 0.31 эВ. Близость энергии активации проводимости и релаксационного процесса означает их взаимную обусловленность. Большое время релаксации и то, что ин-

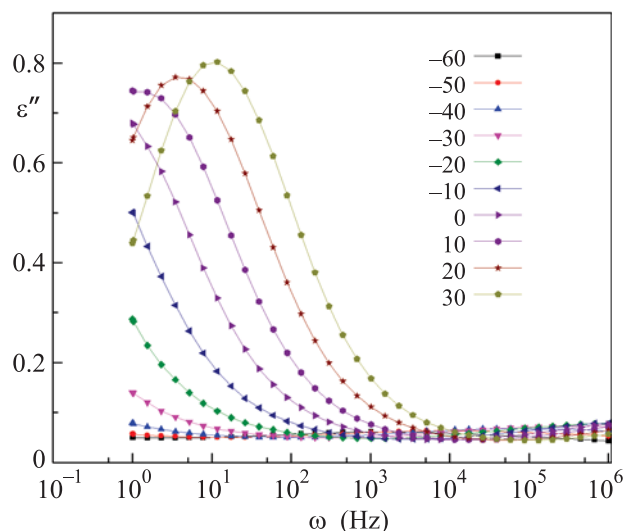


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость диэлектрических потерь ε'' от частоты при различных температурах для композита [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$]

тенсивность процесса растет с увеличением концентрации $[80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3]$, позволяет определить его как процесс межфазной поляризации (процесс Максвелла–Вагнера) – накопление и релаксация носителей заряда на границе раздела полимер – частица $[80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3]$. Проводимость на постоянном токе при этом равна $\sim 10^{-13} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Проводимость на переменном токе слабо зависит от частоты и пропорциональна $\omega^{0.25}$, что указывает на скачкообразный характер проводимости между наночастицами $[80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3]$ в объеме полимера. Поэтому можно предположить, что воздействие на данные наночастицы переменным электрическим полем вызовет изменение геометрии связей в окружении ионов $\text{Fe}(\text{III})$ и, соответственно, изменение спиновой плотности $\text{Fe}(\text{III})$. Также можно предположить, что воздействие на спин-переменную систему переменным магнитным полем вызовет электрическую поляризацию ядра наночастицы посредством $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ связей. Таким образом, данный композит с большой вероятностью должен обладать динамическим магнитно-электрическим эффектом.

Для измерений были приготовлены образцы композита [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] толщиной 150 мкм и диаметром 12 мм, на которые нанесли электроды из алюминиевой фольги. Образцы помещались в пучность магнитного поля катушек Гельмгольца, расположенных на месте резонатора

в ЭПР-спектрометре SE/X Radiopan. К катушкам Гельмгольца и к электродам на образце попеременно (в зависимости от типа эксперимента) подключали осциллограф Tektronix MSO 2012 и (или) генератор синусоидального сигнала АКИП 3402. В полимерном композите [60 вес. % ПС – 40 вес. % $\{80\text{SiO}_2 \cdot 20(\text{Fe}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3\})$] был обнаружен динамический магнитно-электрический эффект (МЭЭ). Когда на образец подавали синусоидальное электрическое поле $E = E(\omega)$ с амплитудой 10 В (ω_E изменялось от 0 до 50 МГц), а возникающее переменное магнитное поле регистрировали с помощью катушек Гельмгольца, величина $\mu_H = H(\omega)/E(\omega)$ изменялась в зависимости от ω_E так, как показано на рис. 7. Спектр 1 принадлежит образцу композита,

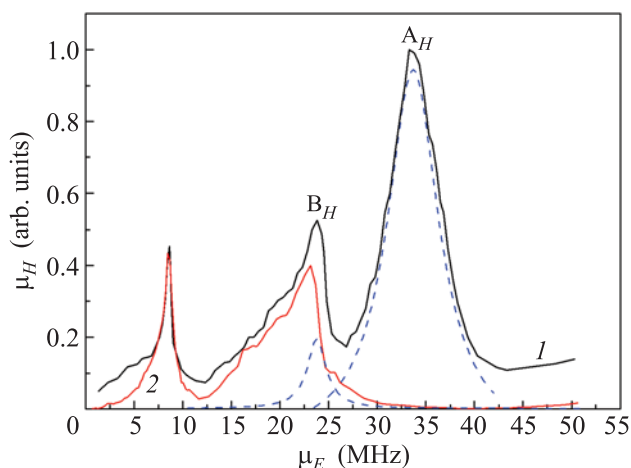


Рис. 7. (Цветной онлайн) Изменение магнитно-электрического коэффициента μ_H в зависимости от ω_E – частоты переменного электрического поля, подаваемого на образец при значении постоянного магнитного поля $H_0 = 0$

а спектр 2 – полимерной матрицы (полистирола). Видно, что при данном виде воздействия в композите возникают дополнительные полосы поглощения A_H и B_H с максимумами при 34.8 и 23.8 МГц соответственно.

Установлено, что положение максимумов полос A_H , B_H не зависит от внешнего магнитного поля H_0 от 0 до 600 мТл, в то время как интенсивность этих полос в максимумах поглощения изменяется. На рис. 8 показано изменение интенсивности полосы A_H в максимуме поглощения в зависимости от значения H_0 (для полосы B_H подобная зависимость не приводится, поскольку интенсивность ее достаточно мала, а сама полоса наложена на сигнал от полимерной матрицы). Все значения нормированы к максимальным значениям, которые достигаются

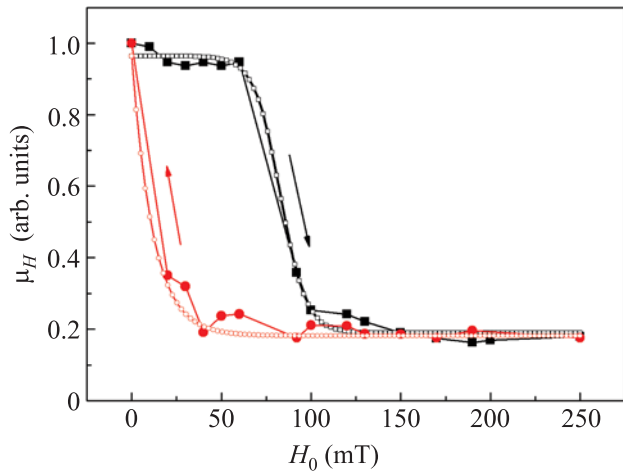


Рис. 8. (Цветной онлайн) Изменение магнитно-электрического коэффициента μ_H для полосы A_H в максимуме поглощения (частота переменного электрического поля 34.8 МГц) в зависимости от значения постоянного магнитного поля H_0 на образце (■, ● – экспериментальные данные, □, ○ – результат аппроксимации)

для полосы A_H . Также установлено, что величина $\mu_H = H(\omega)/E(\omega) \approx 1.7$ в максимуме полосы A_H при изменении амплитуды $E = E(\omega)$ от 0.2 до 10 В.

Нами был исследован динамический магнитно-электрический эффект, когда при различных значениях H_0 на образец подавали переменное магнитное поле $H = H(\omega)$, с изменением частоты от 0 до 50 МГц. При этом измеряли переменное электрическое поле, возникающее на образце $E(\omega) = U(\omega)/\delta$, где $U(\omega)$ – переменное напряжение на алюминиевых электродах, а δ – толщина образца. Установлено, что магнитно-электрический коэффициент $\mu_E = E(\omega)/H(\omega)$ зависит от ω_H и H_0 . На рис. 9 представлены закономерности изменения μ_E от ω_H для образца композита (кривая 1) и для полимерной матрицы (кривая 2) при магнитном поле $H_0 = 0$. Установлено, что в спектре 1 композита на фоне базовой линии (спектр 2) возникают две дополнительные полосы поглощения A_E и B_E соответственно с максимумами при 32.3 и 23.0 МГц и, вероятно, третья широкая полоса с максимумом ≤ 48 –50 МГц.

Также установлено, что интенсивность полос A_E и B_E в максимумах поглощения меняется с изменением H_0 от 0 до 600 мТл. На рис. 10 показано изменение интенсивности полосы A_E в максимуме поглощения в зависимости от H_0 (для полосы B_E подобная зависимость не приводится, поскольку интенсивность ее достаточно мала, а сама полоса наложена на сигнал от полимерной матрицы). Все значения на

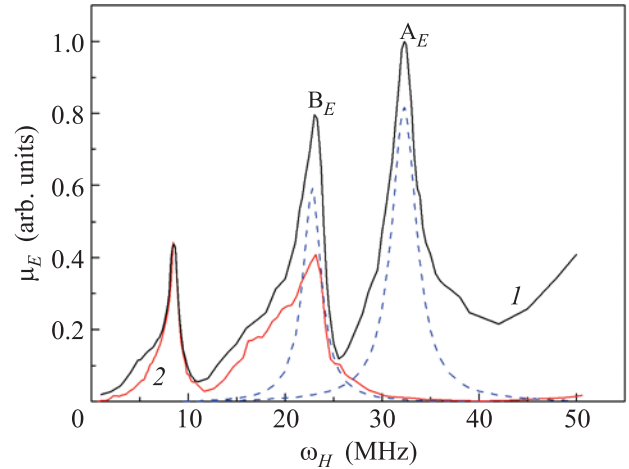


Рис. 9. (Цветной онлайн) Изменение магнитно-электрического коэффициента μ_E в зависимости от ω_H – частоты переменного магнитного поля, подаваемого на образец при значениях постоянного магнитного поля $H_0 = 0$

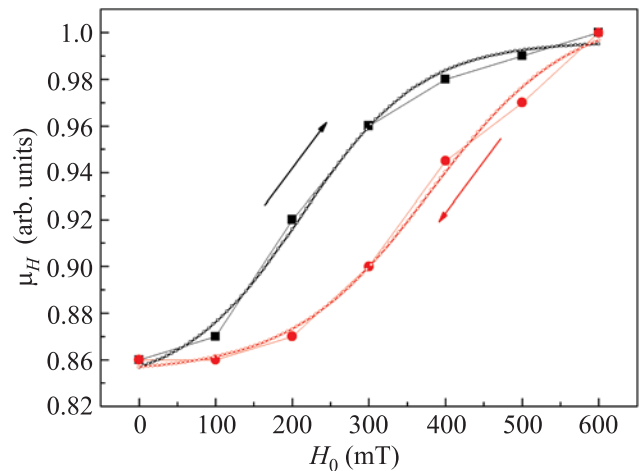


Рис. 10. (Цветной онлайн) Изменение значений магнитно-электрического коэффициента μ_E для полосы A_E в максимуме поглощения (частота переменного магнитного поля, подаваемого на образец 32.3 МГц) в зависимости от постоянного магнитного поля H_0 (■, ● – экспериментальные данные, □, ○ – результат аппроксимации)

рис. 10 нормированы к максимальному значению, которое достигается для полосы A_E . Также установлено, что величина $\mu_E = E(\omega)/H(\omega) \approx 1.7$ в максимумах полос A_E и B_E при изменении амплитуды $H(\omega)$ от 0.5 до 12.5 мТл.

Таким образом, приведенные данные демонстрируют возможность создания нового класса высокотемпературных мультиферроиков – полимерных композитов на основе наноразмерных частиц ядро–

оболочка, где в качестве ядра выступают кремнеземные наночастицы, а в качестве оболочки – спин-переменные ионы Fe(III).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 15-03-02659а.

1. L. Neel, *Ann. Phys.* **4**, 243 (1949).
2. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, *ЖЭТФ* **31**, 579 (1956).
3. I. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
4. Т. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
5. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **37**, 881 (1959).
6. Д. Н. Астров, *ЖЭТФ* **38**, 984 (1960).
7. Т. Н. O'Dell, *The Electrodynamics of Magnetoelectric media*, Pergamon Press, Amst.-L. (1970), p. 176.
8. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **122**, 593 (2012).
9. А. Р. Акбашев, А. Р. Кауль, *Успехи химии* **80**, 1211 (2011).
10. B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, C. Cimon, and I. Bakaimi, *Phys. Rev. B* **81**, 224434 (2010).
11. S. R. Singamaneni, J. T. Prater, and J. Narayan, *Appl. Phys. Rev.* **3**, 031301 (2016).
12. C. Lu, W. Hu, Y. Tian, and T. Wu, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 021304 (2016).
13. D. Makarov, M. Melzer, D. Karnaushenko, and O. G. Schmidt, *Appl. Phys. Rev.* **3**, 011101 (2016).
14. А. И. Александров, И. А. Александров, В. Г. Шевченко, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 581 (2016).
15. A. I. Aleksandrov, I. A. Allexandrov, A. I. Prokof'ev, S. P. Solodovnikov, J. S. Hwang, N. Noginova, T. Chisholm, A. Andreyev, R. Bah, and R. R. Rakhimov, *J. Appl. Phys.* **101**, 09G508 (2007).
16. И. А. Александров, О. Т. Гриценко, Е. В. Гетманова, Е. С. Оболонкова, О. А. Серенко, В. Г. Шевченко, А. И. Александров, А. М. Музафаров, *Журнал Техн. Физ.* **81**, 62 (2011).
17. M. S. Gruzdev, N. E. Domracheva, A. I. Aleksandrov, V. P. Osipova, U. V. Chervonova, A. M. Kolker, T. V. Pashkova, and D. V. Barakhtenko, *J. Struct. Chem.* **53**, 1062 (2012).
18. V. V. Kazakova, E. A. Rebrov, V. D. Myakushev, T. V. Strelkova, A. N. Ozerin, L. A. Ozerina, T. B. Chenskaya, S. S. Sheiko, E. Yu. Sharipov, and A. M. Muzafarov, *ACS Symposium Book Series* **503**, 729, Chapter 34 (2000).
19. А. М. Музафаров, Н. А. Тебенева, Е. А. Ребров, Н. Г. Василенко, М. И. Бuzин, Н. В. Николаева, *Функциональные полиметаллосилоксаны. Патент RU 2293746*.
20. E. Doelsch, W. E. E. Stone, S. Petit, A. Masion, J. Rose, J.-Y. Bottero, and D. Nahon, *Langmuir* **17**, 1399 (2001).
21. B. Johnson, B. K. Sudhakar, N. Rama Krishna Chand, K. Rayapa Reddy, and G. Srinivasa Rao, *J. of Non-Crystalline Solids* **404**, 151 (2014).