

УДК 537.634.2

*Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов,  
В.И. Нижанковский, Н.И. Поречная*

## **МАГНИТОСТРИКЦИЯ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ**

*Е.Ю. Koroleva<sup>1,2</sup>, А.А. Naberezhnov<sup>1,2,3</sup>,  
V.I. Nizhankovskii<sup>3</sup>, N.I. Porechnaya<sup>4</sup>*

<sup>1,4</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

<sup>1,2</sup> Ioffe Physical Technical Institute,  
26 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia.

<sup>2,3</sup> International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,  
Gajowicka 95, 53-421 Wroclaw, Poland.

## **MAGNETOSTRICTION AND MAGNETIZATION OF FERRIFEROUS GLASSES**

Определены полевые зависимости коэффициентов продольной, поперечной и объемной магнитострикции для железосодержащих щелочноборосиликатных стекол, содержащих в порах внедренный сегнетоэлектрик  $\text{KNO}_3$ . Получена полевая зависимость намагниченности исходного магнитного непористого стекла, на базе которого изготавливались образцы, и определена величина коэрцитивного поля.

**МАГНИТОСТРИКЦИЯ. НАМАГНИЧЕННОСТЬ. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.**

The field dependencies of transverse, longitudinal and volume magnetostrictions for ferriferous alkali boron silicate glasses with  $\text{KNO}_3$  ferroelectric embedded into the pores have been determined. The magnetization dependence on applied magnetic field for initial nonporous ferriferous glasses was obtained and the coercive force was determined.

**MAGNETOSTRICTION. MAGNETIZATION. NANOCOMPOSITE MATERIALS.**

В последние годы пристальное внимание уделяется созданию новых многофункциональных материалов, в первую очередь мультиферроиков, сочетающих в себе сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения. Такие материалы актуальны, в первую очередь, для спинтроники, и в настоящее время создан ряд двумерных (2D) и трехмерных (3D) структур на основе либо чередующихся тонких пленок с сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочениями, либо 3D-столбчатых структур, в которых переключение поляризации используется для управления спиновым состоянием в магнитной системе [1 – 3]; разработаны

сегнетоэлектрические транзисторы с колоссальным магнитосопротивлением [4]. В работах [5 – 7] описано переключение магнитной системы в модельном мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  под воздействием электрического поля. В подобных структурах взаимодействие между подсистемами осуществляется, в основном, благодаря стрикционным явлениям на границе раздела; таким образом, увеличение этого интерфейса становится приоритетной задачей. Один из способов ее решения – создание нанокompозитных материалов с одновременно существующими, пространственно разделенными сегнетоэлектрической и маг-



нитной подсистемами; их основой служат пористые матрицы, обладающие высокой сквозной пористостью. Средний диаметр пор можно контролировать и варьировать в широких пределах от единиц до сотен нанометров, а само распределение пор по диаметрам оказывается достаточно узким (до 10 – 15 %). Недавно были получены железосодержащие пористые стекла [8], и показано, что внутри каркаса матрицы образуются наночастицы магнетита [9]. Наличие явно выраженных магнитных свойств у этих матриц было установлено в работе [10]. Пустые поры этих матриц предполагается заполнять сегнетоэлектриком, что открывает возможность детально исследовать взаимодействие пространственно разделенных сегнетоэлектрической и магнитной подсистем через упругие деформации самой матрицы при приложении внешнего магнитного и/или электрического полей. Следует отметить, что данные наноконпозиции аналогичны разрабатываемым в настоящее время пленочным (горизонтальным) многослойным гетероструктурам, в которых чередуются слои сегнетоэлектрика и ферритмагнетика, или вертикальных наноструктур из несмешиваемых фаз (например, шпинели и перовскита [11]), в которых колонки (стержни) одной фазы внедряются в матрицу другой. В наноконпозитивных материалах на основе пористых стекол обеспечивается большое отношение интерфейса к объему, т. е. именно тот параметр, который необходим для взаимодействия через упругие напряжения, причем на характерном масштабе единиц и десятков нанометров при соответствующем выборе среднего диаметра пор. Для определения величины ожидаемых упругих деформаций каркаса магнитной матрицы при приложении внешнего магнитного поля в данной работе и были проведены измерения магнитоупругости для микропористых (со средним диаметром пор  $5 \pm 2$  нм и пористостью около 15 % [9]) стекол, приготовленных одностадийным травлением из исходных стекол, имевших состав  $60\% \text{SiO}_2 \cdot 15\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  [8] и любезно предоставленных для исследования

сотрудниками Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН).

### **Объекты исследования и методика измерений**

Полученные из ИХС РАН микропористые стекла были заполнены нитратом калия  $\text{KNO}_3$  из расплава под давлением, заполнение составляло примерно 60 % от общего порового пространства. Ранее было показано [12], что при определенных условиях нитрат калия в условиях ограниченной геометрии находится в сегнетоэлектрической фазе вплоть до самых низких температур, поэтому именно этот материал и был выбран для заполнения. Из приготовленных образцов для исследования магнитоупругости была выбрана плоскопараллельная пластина размером  $4,8 \times 4,8 \times 0,54$  мм. Она была тщательно высушена и очищена от остатков нитрата калия на поверхности. Исследования проводились в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша). Относительные удлинения образцов измерялись на емкостном dilatометре при частоте 1 кГц в специально сконструированной ячейке [13], при температуре 4,2 К, по методике, описанной в статье [13], с применением магнитных полей до 14 Тл, создаваемых сверхпроводящим магнитом Oxford Instruments (скорость изменения поля составляла 0,5 Тл/мин). Измерения намагниченности образца исходного магнитного непористого стекла были проведены на вибрационном магнитометре также при температуре 4,2 К. Стабильность температуры при проведении измерений в обоих случаях была не хуже 0,01 К.

### **Результаты и их обсуждение**

Полученные результаты измерения относительного удлинения образца от величины приложенного магнитного поля для двух его направлений (перпендикулярно плоскости пластины и вдоль нее), а также рассчитанное изменение объема образца представлены на рис. 1. Целесообразно сопоставить эти результаты с полученными данными по намагниченности образца. Хо-

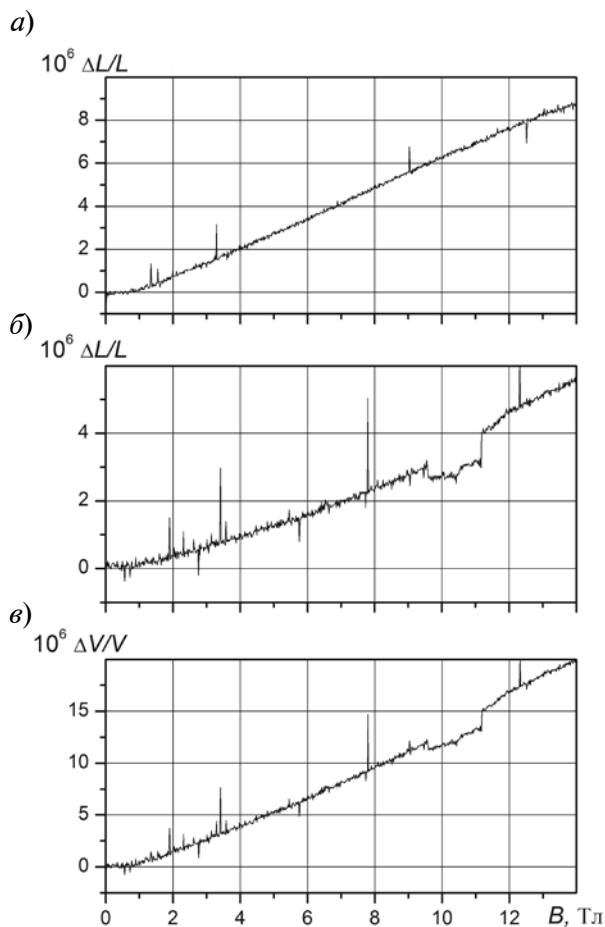


Рис. 1. Экспериментальные величины коэффициента продольной (а) и поперечной (б) магнитострикции, а также коэффициент объемной магнитострикции (в), рассчитанный по данным (а, б), как функции от магнитной индукции приложенного поля для микропористого железосодержащего стекла с нитратом калия, внедренным в поры

рошо видно, что при значениях магнитной индукции до 2 Тл (малые поля), где еще не происходит полной намагниченности образца (рис. 2), наблюдается область нелинейного роста относительного удлинения (см. рис. 1), однако в полях, превышающих 2 Тл, т. е. когда намагниченность практически достигает насыщения, значения коэффициентов продольной, поперечной и объемной магнитострикции растут линейно. Поскольку исходное распределение магнитных частиц в скелете матрицы является случайным и изотропным, то не ожидалось разницы между коэффициентами

поперечной и продольной магнитострикции, однако в эксперименте такая разница наблюдалась. Наиболее логично объяснить этот экспериментальный факт появлением некоторой анизотропии в процессе травления. Напомним, что сквозное травление для получения пористых матриц проводилось на тонких плоских пластинах; при этом процесс активно развивался перпендикулярно поверхности, а не вдоль узких торцов образца.

Полученные значения коэффициентов линейной ( $8,8 \cdot 10^{-6}$  и  $5,6 \cdot 10^{-6}$ ) и объемной ( $2,0 \cdot 10^{-5}$ ) магнитострикции сравнимы с коэффициентами линейной магнитострикции для большинства материалов (они находятся в пределах  $(2 - 9) \cdot 10^{-5}$ ). Полученная информация о величинах коэффициентов магнитострикции и об их полевой зависимости позволяет провести оценку диапазона необходимых магнитных полей для изучения влияния магнитного поля на сегнетоэлектрическую подсистему в подобных магнитных нанокompозитных материалах. Ранее в работе [9] было показано, что в подобных стеклах существуют частицы магнетита с характерным размером 15 – 17 нм. Если учесть, что сферические частицы магнетита размером около 130 нм уже являются однодоменными (см. работу [14]), а методом компьютерного моделирования [15] было показано, что наночастицы

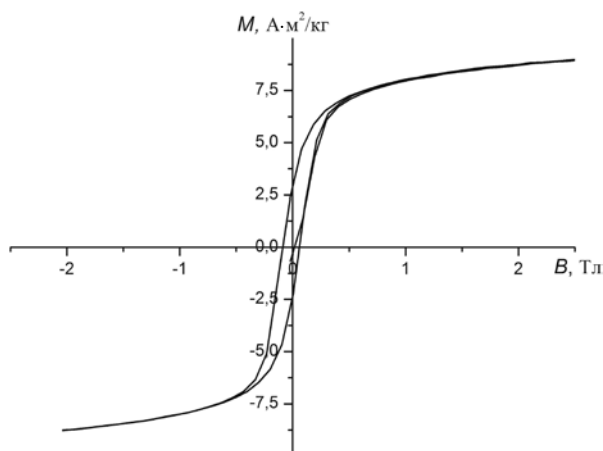


Рис. 2. Зависимость намагниченности от индукции приложенного магнитного поля для исходного непористого стекла



магнетита размером меньше 24 нм обладают суперпарамагнитными свойствами, то полевая зависимость намагниченности (см. рис. 2) не вызывает удивления, так как она характерна для ансамбля «независимых» суперпарамагнитных частиц. Из приведенных кривых было получено значение коэрцитивного поля ( $H_c = 69,25$  кА/м = 870 Э), которое хорошо совпадает с величиной, полученной ранее из исследования магнитного отклика методом магнитно-силовой микроскопии [10].

Итак, в работе впервые получены полевые зависимости коэффициентов магнитострикции при 4,2 К в магнитных полях с индукцией до 14 Тл для нанокompозитно-

го материала на основе железосодержащего пористого стекла, содержащего в порах сегнетоэлектрик – нитрат калия.

Полученная разница для коэффициентов продольной и поперечной (относительно направления приложенного поля) магнитострикции связана, скорее всего, с появлением анизотропии магнитных свойств в процессе приготовления пористых стекол.

Исследована полевая зависимость намагниченности исходного непористого магнитного стекла в магнитных полях с индукцией до 14 Тл при температуре 4,2 К и определено значение коэрцитивного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и РФФИ (грант 12-02-00230).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Garcia, V.** Ferroelectric control of spin polarization [Text] / V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher [et al.] // Science. – 2010. – Vol. 357. – P. 1106–1110.
2. **Niranjan, M.K.** Magnetoelectric effect at the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  (001) interface: a first-principles study [Text] / M.K. Niranjan, J.P. Velev, C.-G. Duan [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 104405 (8 p.).
3. **Duan, C.-G.** Predicted magnetoelectric effect in  $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3$  multilayers: Ferroelectric control of magnetism [Text] / C.-G. Duan, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymlal // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 97. – P. 047201 (4 p.).
4. **Zhao, T.** Colossal magnetoresistive manganese-based ferroelectric field-effect transistor on Si [Text] / T. Zhao, S.B. Ogale, S.R. Shinde [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – № 5. – P. 750–752.
5. **Benatmane, N.** Voltage-dependent ferromagnetic resonance in epitaxial multiferroic nanocomposites [Text] / N. Benatmane, S.P. Crane, F. Zavaliche [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – P. 082503 (3 p.).
6. **He, Q.** Electrically controllable spontaneous magnetism in nanoscale mixed phase multiferroics [Text] / Q. He, Y.-H. Chu, J.T. Heron [et al.] // Nature Commun. – 2011. – Vol. 2. – P. 225 (4 p.).
7. **Baek, S.H.** Ferroelastic switching for nanoscale non-volatile magneto-electric devices [Text] / S.H. Baek, H.W. Jang, C.M. Folkman [et al.] // Natur. Mater. – 2010. – Vol. 9. – P. 309–314.
8. **Столяр, С.В.** Новые двухфазные железосодержащие натриевоборо-силикатные стекла для получения нанопористых материалов с магнитными свойствами [Текст] / С.В. Столяр, И.Н. Анфимова, И.А. Дроздова, Т.В. Антропова // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т. 9. – № 2. – С. 433–440.
9. **Антропова, Т.В.** Structure of magnetic nanoclusters in ferriferous alkali borosilicate glasses [Text] / T.V. Antropova, I.N. Anfimova, I.V. Golosovsky [et al.] // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54. – № 10. – P. 2106–2111.
10. **Поречная, Н.И.** Топография и магнитный отклик железосодержащего стекла по данным магнитно-силовой микроскопии [Текст] / Н.И. Поречная, С.А. Плясов, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2010. – № 4 (109). – С. 113–117.
11. **Zheng, H.** Multiferroic  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanostructures [Text] / H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 303. – P. 661–663.
12. **Naberezhnov, A.** Dielectric response and crystal structure of nanocomposites  $\text{KNO}_3$ -porous glasses [Text] / A. Naberezhnov, E. Koroleva, A. Sysoeva, S. Vakhrushev [et al.] // Abstracts of 6<sup>th</sup> International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications. – 2010. – Spain, Madrid, September, 7 – 10. – 126 p.
13. **Nizhankovskii, V.I.** Magnetostriction of terbium molybdate in high magnetic field [Text] / V.I. Nizhankovskii // Europ. Phys. J. – B. – 2009. – Vol. 71. – P. 55–57.
14. **Brown, W.F.** Magnetic interactions of superparamagnetic particles [Text] / W.F. Brown // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38. – № 3. – P. 1017–1018.
15. **Лютюев, А.А.** Моделирование магнитных

свойств наночастиц оксидов железа для систем очистки [Электронный ресурс] / А.А. Лютоев, Ю.Г. Смирнов // VI Междунар. сем. «Компьютерное моделирование электромагнитных

процессов в физических, химических и технических системах». — Воронеж, 30.06–01.07. 2012. — Режим доступа: <http://www.vorstu.ru/conferences/82/89/557/>

---

**КОРОЛЕВА Екатерина Юрьевна** — кандидат физико-математических наук, доцент Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

**НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич** — кандидат физико-математических наук, доцент Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

**НИЖАНКОВСКИЙ Виктор Игнатьевич** — доктор физико-математических наук, профессор Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур.

53-421, г. Вроцлав, Польша, Гайовицка ул., 95  
nizhan@alpha.ml.pan.wroc.pl

**ПОРЕЧНАЯ Надежда Ивановна** — аспирантка кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29  
nadezhdaporechnaya@gmail.com