

## Краткие сообщения

05;11

### Влияние контактов между наночастицами $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на температуру фазового перехода в них

© В.И. Петин

Институт проблем химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия  
e-mail: petinov@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 11 января 2011 г. В окончательной редакции 17 июня 2011 г.)

Магнитными исследованиями и дифференциальным термическим анализом (ДТА) установлено влияние механических контактов между частицами  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на температуру структурного перехода  $\gamma$ - $\alpha$  в них. Образец, в котором частицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не имели механических контактов между собой, оставался ферромагнитным до  $T_C = 630^\circ\text{C}$  и имел два экзотермических максимума ДТА. Первый максимум практически совпал с температурой Кюри, а второй, отнесенный к структурному переходу  $\gamma \rightarrow \alpha$ , соответствовал  $760^\circ\text{C}$ . У частиц с большим числом контактов между собой магнитный переход затенялся структурным переходом  $\gamma \rightarrow \alpha$ , температура которого понижалась до  $550^\circ\text{C}$ .

Известно, что контактные взаимодействия между наночастицами, основой которых являются ван-дер-ваальсовы силы, способны влиять как на прочностные характеристики агломератов и нанокомпозитов [1], так и на процессы их формирования [2,3]. У магнитных наночастиц, однодоменных по своей природе, ван-дер-ваальсовы контакты усиливаются магнитными взаимодействиями. В результате возникает заметное возмущение их однодоменного состояния, и проявляется оно в магнитных свойствах [4], в частности, на коэрцитивной силе и остаточной намагниченности. Разработанная в работе [4] технология приготовления однородно гомогенизированных ансамблей магнитных наночастиц открыла перспективы в изучении ряда новых явлений, связанных с влиянием контактов между ними, и соответственно в поиске путей стабилизации их свойств.

В настоящей работе изучено влияние контактов между магнитными наночастицами на такие кооперативные явления, как магнитное упорядочение и структурный фазовый переход в них. В качестве объекта исследований были взяты наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, потому что, во-первых, эти частицы широко используются в качестве магнитного материала, давно производятся промышленностью и их свойства хорошо изучены. Во-вторых, кооперативные превращения в частицах  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (магнитный и структурный переходы  $\gamma \rightarrow \alpha$ ) происходят в сравнительно удобной области температур (до  $800^\circ\text{C}$ ), где они еще сохраняют свою химическую инертность на воздухе.

Впервые изменение температуры перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$  ( $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ ) у частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было обнаружено в работе [5] и было объяснено уменьшением их размера и влиянием агломератов. Позднее [6] при изучении уплотненных образцов  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дифференциальным термическим анализом (ДТА) было обнаружено, что максимум ДТА, характерный для структурного перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$ , сдвига-

ется почти на  $40^\circ\text{C}$  в область низких температур после прокатки порошка между полированными валиками. Тогда впервые было высказано предположение о влиянии поверхности и контактов между частицами  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на величину  $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$  [7].

Влияние контактов между частицами  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на  $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$  наблюдалось визуально при исследовании их микроструктуры в электронном микроскопе [8]. Оказалось, что при нагреве частиц электронным пучком структурный переход  $\gamma \rightarrow \alpha$  начинается в первую очередь у частицы, имеющей контакт с другой частицей. При этом фронт кристаллической перестройки двигался вдоль длинной оси частицы со скоростью  $\sim 10 \text{ nm/s}$ , начиная свое превращение от точки контакта. Если частица не имела контакта с соседями, то структурный переход в ней происходил после заметного увеличения интенсивности электронного пучка, т.е. за счет роста температуры.

В работе приводятся результаты сравнительных температурных исследований магнитных свойств и ДТА, которые показывают, что физические контакты между наночастицами действительно влияют на температуру их магнитного разупорядочения, но простекает это из-за активированного контактами структурного перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

В исследовании использован коммерческий порошок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (игольчатые наночастицы: средняя длина 470 nm, средний диаметр 60 nm, размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $\sim 45 \text{ nm}$ ). Образцы отличались по количеству контактов между частицами. Это регулировалось плотностью их упаковки в образцах.

Образец № 1 готовили в виде навески из изолированных друг от друга частиц, и он имел насыпную плотность  $0.45 \text{ g/cm}^3$ . С целью изоляции частиц друг от друга на их поверхность предварительно наносили химически инертный оксид кремния (SiO<sub>2</sub>). Для этого

в водную взвесь частиц добавляли расчетное количество жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), достаточное для формирования на поверхности частиц двух  $\text{SiO}_2$ -монослоев. Затем по методике, описанной в [4], взвесь подвергали гомогенизации и фильтрации через мембранный фильтр. Профильтрованную взвесь распыляли с помощью ультразвука и использовали после сублимационной сушки для приготовления однородно гомогенизированных образцов.

Образец № 2 имел коммерческую насыпную плотность ( $0.75 \text{ g/cm}^3$ ).

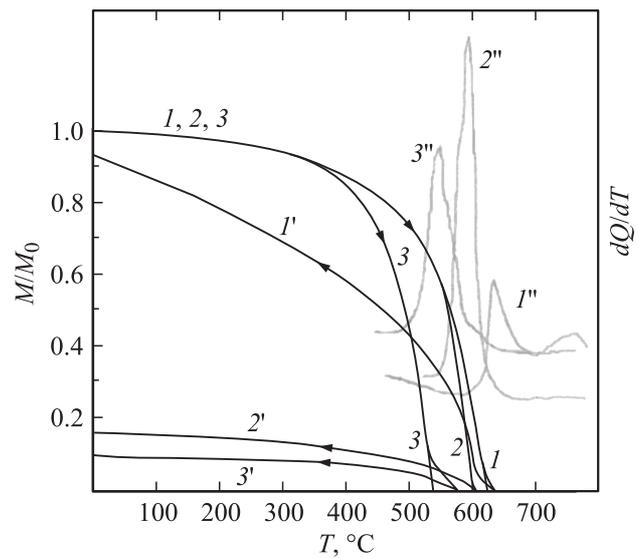
В образце № 3 частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были уплотнены до насыпной плотности около  $1 \text{ g/cm}^3$ . Для этого водноспиртовую взвесь частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вначале также подвергали гомогенизации и фильтрации через мембранный фильтр в соответствии с процедурой, описанной в работе [4]. Затем эту профильтрованную взвесь частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  помещали в градиентное магнитное поле ( $\sim 8 \cdot 10^3 \text{ G/cm}$ ) и при периодическом воздействии ультразвука частицы осаждались. Затем производилась сублимационная сушка частиц при подогреве их осадка до  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ . После воздействия небольшого давления с помощью ручного пресса насыпная плотность высушенных образцов колебалась от  $1.04$  до  $1.07 \text{ g/cm}^3$ .

Для выявления причин перехода магнитных частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при росте температуры в немагнитное состояние использовали температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_S$  и теплоемкости  $dQ/dT$  для всех трех образцов. Это позволило в некоторых случаях отделить магнитное разупорядочение вблизи температуры Кюри от структурного перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Измерения температурной зависимости намагниченности насыщения образцов  $M_S$  проводили с помощью вибрационного магнитометра в постоянном магнитном поле  $0.9 \text{ T}$ . ДТА осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре. В обоих случаях образцы размещали в тонкостенных платиновых стаканчиках, герметизированных плотно закрывающимися крышечками. Они предварительно заполнялись гелием под давлением  $\sim 1 \text{ atm}$ .

На рисунке представлены результаты экспериментальных исследований фазовых переходов в виде зависимостей  $M_S/M_0$  ( $M_0$  — намагниченность насыщения образца при комнатной температуре до его нагрева) и ДТА от  $T$ . Скорость изменения температуры во всех исследованиях была  $5^\circ$  в мин. Цифрами 1, 2 и 3 обозначены изменения  $M_S/M_0$  при увеличении температуры для образцов № 1, 2 и 3. Обозначения 1', 2' и 3' соответствуют обратному температурному ходу  $M_S/M_0$  в зависимости от  $T$ , а 1'', 2'' и 3'' являются зависимостями  $dQ/dT$  от  $T$  в области температур разрушения магнитного порядка.

Как видно из сравнения зависимостей  $M_S/M_0$  от температуры для всех исследуемых образцов, только образец № 1 при обратном температурном ходе сохраняет свою намагниченность. У этого образца при понижении температуры зависимость  $M_S/M_0$  от  $T$  постепенно,



Влияние контактов между частицами  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на температуру фазового перехода: 1, 2, 3 — зависимости  $M_S/M_0$  при росте температуры для образцов № 1, 2 и 3, сведения о которых приведены в работе; 1', 2' и 3' — зависимости  $M_S/M_0$  при понижении температуры; 1'', 2'' и 3'' — кривые ДТА соответственно для указанных трех образцов.

хотя и со значительным гистерезисом, приближается к значению  $M_S/M_0 = 1$ . Незначительное снижение отношения  $M_S/M_0$  этого образца относительно единицы при охлаждении его до комнатной температуры обусловлено тем, что небольшая доля частиц ( $\sim 7\%$ ) все-таки успела перейти в  $\alpha$ -фазу при нагреве их до  $630^\circ\text{C}$ . Исходя из этого можно считать, что у этого образца  $T_C = (630 \pm 7)^\circ\text{C}$  действительно является температурой Кюри  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Отметим, что среди экспериментально установленных значений  $T_C$ , опубликованных ранее, для частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеется большой разброс: от  $470$  до  $675^\circ\text{C}$  [9]. На точность ее определения часто влиял структурный переход  $\gamma \rightarrow \alpha$  и примеси в частицах [9,10].

Как видно из хода зависимости  $dQ/dT$  (кривая 1'') для образца № 1, ее первый максимум при  $T = (640 \pm 10)^\circ\text{C}$  практически совпадает с температурой Кюри ( $T_C = (630 \pm 7)^\circ\text{C}$ ). Его можно рассматривать как скачок теплоемкости в фазовом переходе ферромагнетик–парамагнетик, который в принципе должен иметь форму  $\lambda$ -точки. Однако из-за присутствия в области  $760^\circ\text{C}$  второго, достаточно широкого максимума произошло заметное искажение первого. Второй экзотермический максимум несомненно связан со структурным переходом  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Хотя переход начинается практически с  $T_C$ , его максимум сдвинут в область высоких температур относительно  $T_C$ , больше чем на  $100^\circ\text{C}$ .

Совершенно иная картина проявляется у образцов № 2 и 3, в которых множество контактов было сделано искусственно путем достижения насыпной плотности  $1.06 \text{ g/cm}^3$ . Как видно из хода зависимостей 2 и 3,  $M_S(T)/M_0$  образца № 2 начинает отклоняться от аналогичной зависимости для образца № 1 вблизи  $T = 550^\circ\text{C}$ ,

а у образца № 3 при температуре 360°C. Необратимое магнитное разупорядочение, связанное с переходом  $\gamma \rightarrow \alpha$ , у образца № 2 наступает вблизи 600°C, а у образца № 3 — при 570°C. Это подтверждается как резким спадом намагниченности  $M_S$  после охлаждения образцов до комнатной температуры (зависимости 2' и 3') по сравнению с  $M_0$ , так и наличием только одного ДТА максимума у кривых 2'' и 3'' соответственно в области 600 и 570°C.

Таким образом, следует признать, что у образцов № 3 и 2, в которых частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  контактируют друг с другом, резкое падение их намагниченности после прогрева до 700°C действительно обусловлено структурной перестройкой их магнитной  $\gamma$ -фазы в немагнитную  $\alpha$ -фазу.

Удельная теплота структурного перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$  у образцов № 2 и 3, как и у исследованных трех других коммерческих образцов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , имеющих по одному экзотермическому максимуму ДТА, была практически одинаковой и соответствовала  $(23 \pm 3)$  cal/g.

Причина понижения температуры структурного перехода в наночастицах  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при наличии контактов между ними, вероятно, вызвана особенностью физического состояния поверхностных кристаллических слоев. Из-за нарушения симметрии связей поверхностные слои кристаллов обладают повышенной колебательной подвижностью. В области контакта между частицами возникает квазитрехмерная кристаллическая область с высокой колебательной подвижностью кристаллических слоев, которая в принципе могла быть зародышем новой высокотемпературной кристаллической фазы.

Следует отметить, что механические напряжения в области контактов между частицами  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , порождаемые магнитным взаимодействием, в принципе способны влиять на температуру фазового перехода в таких наносистемах. Кроме того, на температуру фазового перехода наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ -фазу может влиять и их предыстория, связанная с образованием  $\gamma$ -фазы при высокотемпературном окислении частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (см., например, [4]). Однако, во-первых, температура окисления наночастиц обычно не превышает 300°C, т.е. области температур, где ход зависимостей  $M_S(T)/M_0$  для всех исследуемых образцов был обратимым. Во-вторых, исследуемые в данной работе образцы отличались только плотностью упаковки и имели одинаковую предысторию.

В заключение автор благодарит В.В. Марченкова, З.С. Белоконь, А.В. Петинову и М.И. Размерову за помощь в исследованиях.

## Список литературы

- [1] Филоненко В.П., Хвостанцев Л.Г., Баграмов Р.Х., Трусов Л.И., Новиков В.И. // Порошковая металлургия. 1992. № 4. С. 16–21.
- [2] Agnolin I., Roux J.-N. // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 76. P. 061 302.
- [3] Болтачёв Г.Ш., Волков Н.Б. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 17. С. 96–103.
- [4] Кулаков А.Б., Лаврентьев И.П., Петинов В.И. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 82–88.
- [5] Bando Y., Kiyama M., Takada T., Kachi S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1965. Vol. 4. P. 240.
- [6] Marchenkov V.V., Belokon Z.S., Petinova A.V., Vasenkova E.N., Rasmerova M.V. // Digests of Intern. Conf. MRM-89. Rimini, Italy, 1989. P. 24.
- [7] Marchenkov V.V., Belokon Z.S., Petinova A.V., Vasenkova E.N., Rasmerova M.V. // Preprint on Institute of Chemical Physics USSR Academy of Science. 1990. Chernogolovka. P. 1–9.
- [8] Кульницкий Б.А., Петинов В.И. // Кристаллография. 1994. Т. 79. № 1. С. 147–149.
- [9] Morrish A.N. In: Crystals. V. 2. Ed. Freghardt Y.C. Berlin, N.Y.: Springer-Verlag, 1980. P. 189.
- [10] Ferromagnetic Materials / Ed. Wohlfarth. Amsterdam–NY–Oxford. N-Holland Publ. Co. Vol. 2. 1980. P. 435.