

05

## Мессбауэровское исследование наночастиц маггемита

© И.Н. Захарова, М.А. Шипилин, В.П. Алексеев, А.М. Шипилин

Ярославский государственный технический университет

E-mail:amship@mail.ru

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 30 июня 2011 г.

Проведено мессбауэровское исследование маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) различной дисперсности („массивного“ и нанодисперсного со средним размером частиц 20 и 15 nm). Получена и проанализирована информация о глубине поверхностной области этих наномангнитных частиц и особенностях их магнитного состояния. Методика исследования актуальна для изучения большого ряда наномангнетиков.

Отличительной особенностью свойств наночастиц является то, что объем поверхностного слоя такой частицы сравним с ее общим объемом. Изучение магнитного состояния этого слоя и отработка методики его мессбауэровского исследования проводились нами на примере  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — одного из наномангнетиков, используемых в медицинских и технических целях [1–6]. Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии для исследованных образцов определен средний размер частиц  $d$ . Исследованы обр. № 1 — „массивный“ маггемит с  $d \sim 1 \mu\text{m}$  и два порошка маггемита, синтезированных методом электрохимического осаждения [7], с  $d = 20 \text{ nm}$  (обр. № 2) и с  $d = 15 \text{ nm}$  (обр. № 3). Тот факт, что обр. № 1–3 представляют собой маггемит, установлен на основе рентгеновских данных.

**Таблица 1.** Изомерный сдвиг ( $\delta$ ), квадрупольное смещение компонент спектра ( $\varepsilon$ ), эффективное магнитное поле ( $H_n$ ) и относительная интенсивность секстета ( $I$ ) — параметры мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ );  $\Delta r$  — толщина поверхностного слоя частицы

№ секстета	Массивный обр. № 1				Дисперсный обр. № 2 (средний размер $d = 20 \text{ nm}$ )				
	$\delta$ , mm/s	$\varepsilon$ , mm/s	$H_n$ , kOe	$I$ , %	$\delta$ , mm/s	$\varepsilon$ , mm/s	$H_n$ , kOe	$I$ , %	$\Delta r$ , nm
1	0.36 $\pm 0.1$	0	$502 \pm 1$	47.5 $\pm 1.0$	0.32 $\pm 0.01$	-0.002 $\pm 0.001$	$503 \pm 1$	47.2 $\pm 0.1$	0.75
2	0.47 $\pm 0.1$	0	$490 \pm 2$	52.5 $\pm 1.4$	0.34 $\pm 0.01$	-0.002 $\pm 0.001$	$488 \pm 1$	33.8 $\pm 0.1$	
3					0.44 $\pm 0.02$	0.000 $\pm 0.001$	$455 \pm 3$	9.6 $\pm 0.2$	
4					0.45 $\pm 0.02$	0.001 $\pm 0.001$	$414 \pm 3$	5.8 $\pm 0.2$	
5					0.45 $\pm 0.03$	0.000 $\pm 0.001$	$359 \pm 4$	3.6 $\pm 0.3$	

Мессбауэровские спектры образцов регистрировались при температурах  $T = 100$  и  $300 \text{ K}$  в геометрии пропускания, источник излучения —  $^{57}\text{Co}$  в матрице Cr. Путем обработки экспериментальных данных с помощью программы „Spectr“ определялись изомерный сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольное смещение компонент спектра  $\varepsilon$ , эффективное магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $H_n$  и относительная интенсивность мессбауэровской линии  $I$  (табл. 1). По данным о мессбауэровском спектре с помощью программы „Distri“ была получена функция распределения эффективных магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $p(H_n)$  и определены величины  $H_n$  — значения полей, на которые приходятся максимумы функции  $p(H_n)$ , а также величины  $S$  — относительные площади под этими максимумами (табл. 2).

Поскольку маггемит имеет структуру шпинели, естественно считать, что в его мессбауэровском спектре должна присутствовать суперпозиция секстетов, обусловленных вкладами ионов железа, принадлежащих магнитоупорядоченным частицам, находящимся в различных кристалло-

**Таблица 2.** Эффективное магнитное поле ( $H_n$ ) и относительная площадь под максимумом ( $S$ ) — параметры функции распределения, соответствующей мессбауэровскому спектру обр. № 3;  $\Delta r$  — толщина поверхностного слоя частицы

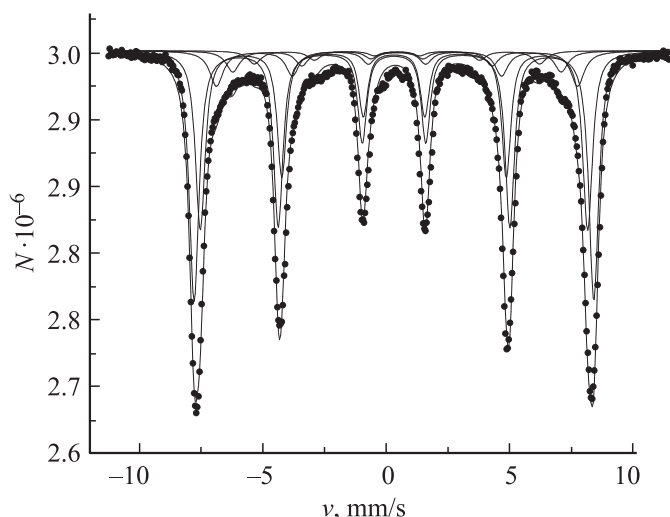
№ максимума	Средний размер частиц — $d = 15$ nm		
	$H_n$ , кОе	$S$ , %	$\Delta r$ , nm
1	484	71	0.70
2	442	23	
3	384	6	

графических состояниях. В спектре массивного маггемита виден практически один секстет, очевидно, вследствие того, что параметры вкладов от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в А- и В-местах шпинельной структуры маггемита близки по величине.

Спектр обр. № 2 (рис. 1) имеет сложный характер, обусловленный, видимо, тем, что вклад в него ядер „поверхностных“  $\text{Fe}^{3+}$ , „обедненных“ обменными связями, является значительным. Очевидно, этот вклад еще существенней для обр. № 3 с меньшим размером частиц (рис. 2). Спектр последнего имеет, в отличие от обр. № 2, центральный дублет, соответствующий, по-видимому, наиболее мелким частицам маггемита, находящимся в суперпарамагнитном состоянии. Частица магнитоупорядоченного материала проявляет суперпарамагнитные свойства, если ее размер меньше некоторой критической величины, эта величина уменьшается при понижении температуры [1]. В спектре обр. № 3, полученном при  $T = 100$  К, отсутствует названный дублет, что подтверждает соответствие дублета в спектре на рис. 2 суперпарамагнитным частицам.

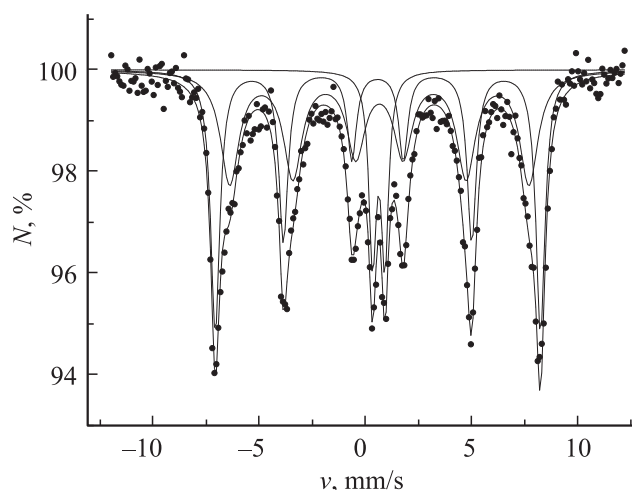
В табл. 1 сопоставлены параметры спектров массивного и нанодисперсного маггемита (обр. № 2). Расшифровка спектра образца № 2 (рис. 1) с использованием программы „Sрeсtr“ показала, что наилучшим образом он описывается как суперпозиция пяти секстетов. Анализ величин эффективных магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $H_n$  позволяет считать поля  $H_{n1} = 503$  кОе и  $H_{n2} = 488$  кОе полями на ядрах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в А- и В-внутренней области частицы. Остальные три поля относятся, по-видимому, к „обедненным“ обменными связями ионам железа, принадлежащим к поверхностной области частицы. Заметим,

1\* Письма в ЖТФ, 2012, том 38, вып. 2



**Рис. 1.** Мессбауэровский спектр наночастиц  $\gamma$ -оксида железа при  $T = 300\text{ K}$  ( $d = 20\text{ nm}$ ).

что в первом приближении можно говорить о двух типах таких ионов. Первый тип (1) — „внешние“ ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , состояние которых отличается от катионов внутренней области вследствие частичного отсутствия соседних ионов. Второй тип (2), тоже отличающийся от внутренних катионов, это близкие к поверхности частицы катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , у которых наличествуют все обменные связи, однако часть последних осуществляются с „внешними“, т. е. относящимися к типу (1), катионами. В дальнейшем пространственные области наночастицы, содержащие названные выше два типа поверхностных катионов, будем условно называть слоями (1) и (2). Можно предположить, что эффективные магнитные поля  $H_{n3} = 455\text{ kOe}$  и  $H_{n4} = 414\text{ kOe}$  соответствуют принадлежащим поверхностному слою (2) ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в А- и В-местах кристаллической решетки маггемита, а поле  $H_{n5} = 359\text{ kOe}$  соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$  поверхностного слоя (1) магнитной частицы. Анализ данных табл. 1 показывает, что поля  $H_{n1}$  и  $H_{n2}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  во внутренней области наночастицы для обр. № 2 в пределах погрешности совпадают с аналогичными полями для массивного образца маггемита.

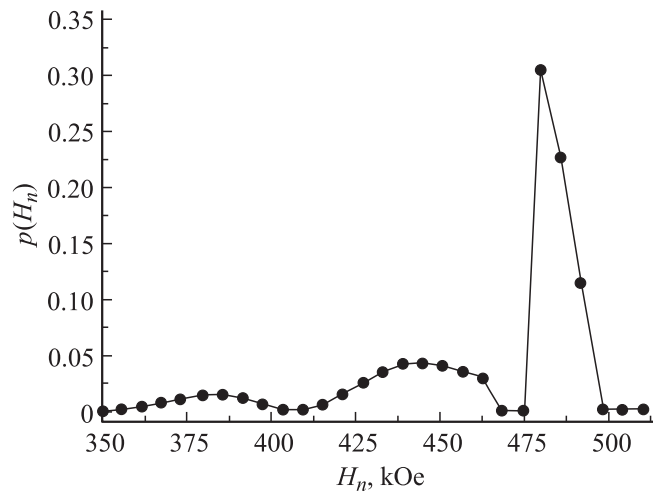


**Рис. 2.** Мессбауэровский спектр наночастиц  $\gamma$ -оксида железа при  $T = 300$  К ( $d = 15$  nm).

По сравнению с ними величины  $H_n$  на ядрах железа в поверхностной области существенно снижены.

Данные об интенсивности парциальных спектров (табл. 1) позволяют провести для обр. № 2 оценку размеров поверхностной области наночастицы, а также составляющих ее пространственных областей, содержащих катионы типов (1) и (2). Считая, что суммарная интенсивность секстетов, относящихся к поверхностной области, ( $I_5 + I_4 + I_3$ ), выраженная в долях от общей площади спектра, равна величине  $V_e/V = 3\Delta r/r$ , где  $V = 4/3\pi r^3$  — общий объем наночастицы,  $V_e = 4\pi r^2\Delta r$  — объем всей ее поверхностной области,  $r$  — радиус частицы,  $\Delta r$  — толщина всей поверхностной области, и учитывая  $d = 2r = 20$  nm, получим  $\Delta r = 0.75$  nm. Аналогично, зная величину  $I_5$ , оценим  $\Delta r_{el} = 0.12$  nm — толщину поверхностного слоя (1), и, далее, толщину поверхностного слоя (2)  $\Delta r_{e2} = \Delta r - \Delta r_{el} = 0.63$  nm.

Диагностика магнитных особенностей наночастиц проводилась нами также путем анализа функций распределения эффективных магнитных полей на ядрах железа  $p(H_n)$ , полученных, как указано выше, с использованием программы „Distri“, не требующей предварительного



**Рис. 3.** Функция распределения эффективных магнитных полей на ядрах железа, соответствующая спектру на рис. 2.

разложения сложного экспериментального спектра на секстеты. График функции  $p(H_n)$  для массивного маггемита (обр. № 1) имеет один максимум, отвечающий близким эффективным магнитным полям на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в А- и В-местах кристаллической решетки  $H_n \sim 490\text{--}500$  кОе. График функции  $p(H_n)$  для обр. № 3 (рис. 3) имеет три максимума, соответствующих полям  $H_{ni} = 484$  кОе,  $H_{ne2} = 442$  кОе и  $H_{ne1} = 384$  кОе. Можно предположить, что эти максимумы относятся к разным областям наночастиц. максимум, приходящийся на поле  $H_{ni} = 484$  кОе, соответствует, вероятно, ионам железа в А- и В-местах кристаллической решетки, принадлежащим внутренней области частиц обр. № 3, причем даже для этой области, возможно, имеется незначительное снижение  $H_n$  по сравнению со случаем более крупных частиц. Максимумы при более низких полях  $H_{ne1}$  и  $H_{ne2}$  соответствуют, предположительно, „обедненным“ обменными связями ионам  $\text{Fe}^{3+}$  типов (1) и (2), принадлежащим „поверхностной“ области наночастиц.

Считая площади максимумами графика  $p(H_n)$  пропорциональными объемам соответствующих пространственных областей, мы определили отношение объема всей поверхностной области наночастицы  $V_e$  к ее

общему объему  $V$ , и изложенным выше способом оценили размер всей поверхностной области частицы  $\Delta r = 0.70$  nm. Аналогично можно оценить размер области, содержащей катионы типа (1)  $\Delta r_{el} = 0.15$  nm. Заметим, что изложенная выше интерпретация мессбауэровских данных и сделанные количественные оценки согласуются с существующими представлениями теории магнетизма. Так, в работе [8], где рассматривается случай идеальной кристаллической решетки и предельно малой температуры, приведены оценки вкладов от каждой из косвенных обменных связей в эффективное магнитное поле на ядре иона  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре шпинели, сделанные на основе метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей; для А- и В-мест они составляют соответственно 8 и 12 kOe. Т.е., отсутствие у катиона половины таких связей должно снижать  $H_n$  на  $\sim 40-50$  kOe (для В- и А-мест). Для ионов железа, находящихся в поверхностной области наночастицы, снижение эффективных магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  по сравнению с  $H_n$  для „внутренней“ области частицы нельзя, по видимому, оценить путем простого подсчета отсутствующих обменных связей, поскольку для любого „поверхностного“ иона железа состояние соседних катионов также отличается от состояния в „массивном“ образце и, кроме того, вблизи поверхности должны иметь место существенные искажения кристаллической решетки. Однако для исследованных магнетиков разница полученных значений эффективных магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , относящихся к разным областям наночастицы (табл. 1, 2), согласуется по порядку величины с оценками [8]. Можно заметить также, что полученная для образцов № 2 и 3 общая глубина „поверхностной“ области наночастицы  $\Delta r$ , составляющая 0.75 и 0.70 nm соответственно, сопоставима с длиной обменной связи  $\sim 0.4$  nm, что кажется достоверным с учетом представлений о структуре феррита-шпинели. При этом полученная в наших оценках толщина „внешнего слоя“, содержащего катионы типа (1),  $\Delta r_{el}$  оказалась сравнимой с размерами этих ионов.

Таким образом, на основании анализа параметров мессбауэровских спектров исследованных образцов, в также вида функции распределения эффективных магнитных полей  $p(H_n)$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в этих магнетиках получена важная информация о размерах поверхностной области наночастиц, об особенностях их магнитного состояния, об эффективных магнитных полях на ядрах железа в различных областях частицы. Полученные результаты согласуются с существующими теоретическими представлениями.

## Список литературы

- [1] *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- [2] *Губин С.П., Кокищаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
- [3] *Shylesh S., Schweizer J., Ulber R., Thiel W., Schunemann V.* // J. Phys.: Conf. series. 2010. V. 217. P. 012114.
- [4] *Urszula Laska, Christopher G. Frost, Gareth J. Price and Pawel K. Plucinski* // Journal of Catalysis. Volume 268. Issue 2. 10 December 2009. Pages 318–328.
- [5] *Bertorelle F., Wilhelm C., Roger J. et al.* // Langmuir. 2006. V. 22(12). P. 5385–5381.
- [6] *Петрова О.* // Межд. научн. журнал „Альтернативная энергетика и экология“ АЭЭ. 2007. № 1 (45).
- [7] *Калаева С.З., Ерехинская А.Г., Макаров В.М., Захарова И.Н., Шипилин А.М., Шипилин М.А.* // Экология и промышленность России, сентябрь 2009. С. 16–17.
- [8] *Николаев В.И., Русаков В.С.* Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 223 с.