

05;06;12

Суперпарамагнетизм частиц магнетита в порошковом фуллерите C_{60}

© Э.А. Петраковская, В.Г. Исакова, О.А. Баюков, Д.А. Великанов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: rsa@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 23 августа 2004 г.)

Получен новый магнитный материал на основе порошкового фуллерита C_{60} , допированного наночастицами магнетита Fe_3O_4 . Материал образуется в процессе термического взаимодействия фуллерита с ацетилацетонатом железа (III). Проведенное исследование полученного материала показало, что он обладает суперпарамагнитными свойствами. Установлено наличие связи поверхности частиц с фуллеритом.

Физические и, следовательно, функциональные свойства наноматериалов зависят как от геометрических размеров наночастиц, так и специфических свойств материала матрицы. Приоритетной является задача получения наночастиц определенного состава с использованием технологий одностадийного синтеза. В качестве матрицы для магнитных наноматериалов можно использовать фуллерит. Такие материалы относятся к числу весьма перспективных. Целью настоящей работы является исследование резонансных и магнитных свойств впервые полученного порошкового материала на основе фуллерита C_{60} с включенными наночастицами магнетита Fe_3O_4 . Материал образуется в процессе термической реакции C_{60} с летучим трис-ацетилацетонатом $Fe(acac)_3$, при этом наночастицы магнетита попадают в магнитно-нейтральную, но химически активную матрицу



Исследуемые образцы магнитного материала MC_{60} и M^*C_{60} (M — магнетит) получены по ранее разработанной методике [1] нагреванием твердофазной смеси состава: $Fe(acac)_3 : C_{60} = 1 : 2$ при $\sim 300^\circ C$ до начала визуально наблюдаемой реакции горения $Fe(acac)_3$. Затем процесс протекает самопроизвольно на воздухе без подведения тепла (образец MC_{60}). При получении образца M^*C_{60} тигель с реакционной массой дополнительно охлаждали водой (при температуре $\sim 10-15^\circ C$).

Процесс нагревания исследован методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Установлено, что в присутствии C_{60} распад $Fe(acac)_3$ происходит с образованием $Fe(acac)_2$ и радикала $(acac)$ и последующим пиролизом $Fe(acac)_2$ без заметной газификации C_{60} .

Убыль массы соответствует количественному превращению $Fe(acac)_3$ в Fe_3O_4 .

Состояние железа определялось с помощью мессбауэровских измерений, выполненных с источником $Co^{57}(Cr)$. Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) получены на спектрометре ЭПР X-диапазона SE/X-2544 с азотной термоприставкой. Для характеристики спектров использовались параметры: эффективная ширина линии резонанса ΔH (peak-to-peak), определяемая по производной линии поглощения, и положение максимума линии поглощения H_0 , полученной интегрированием производной. Магнитные измерения проводились на сквид-магнетометре. Для фуллерита C_{60} , синтезированного А.В. Елецким, РФА регистрирует стандартный набор пиков, характерных для гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки C_{60} при 300 К. Для него наблюдается электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) радикала C_{60} с параметрами $g = 2.0017$ и $\Delta H = 0.08$ мТ. В рентгеновских спектрах продуктов термической реакции смеси $C_{60}/Fe(acac)_3$ сохраняются рефлексии C_{60} .

Мессбауэровские измерения установили наличие частиц магнетита в синтезированном материале [2–4]. Параметры спектра для образца MC_{60} даны в таблице. Параметры сверхтонкой структуры получены в результате подгонки модельного спектра к экспериментальному в предположении лоренцевой формы линий поглощения. Измерения показали три явно наблюдаемые неэквивалентные позиции железа, представленные в спектре секстетом, дублетом и синглетом. Судя по величине сверхтонкого поля на ядре и изомерного сдвига, секстет можно отнести к дефектам магнетита, подрешетки которого не разрешаются из-за плохой статистики спектра. Размер частиц не более 18 nm [3].

Мессбауэровские параметры образца MC_{60}

Секстет	δ , mm/s	H , 10^5 A/m	ε , mm/s	Γ , mm/s	S
1	0.45 ± 0.05	490 ± 10	0.33 ± 0.08	1.66 ± 0.08	0.45 ± 0.1
2	0.36 ± 0.05	0	0.79 ± 0.08	0.58 ± 0.08	0.41 ± 0.1
3	0.08 ± 0.05	0	0	1.72 ± 0.1	0.13 ± 0.1

П р и м е ч а н и е. δ — изомерный химический сдвиг относительно αFe , ε — квадрупольное расщепление, H — сверхтонкое поле на ядре железа, Γ — ширина линии на половине высоты, S — долевая заселенность позиций железом.

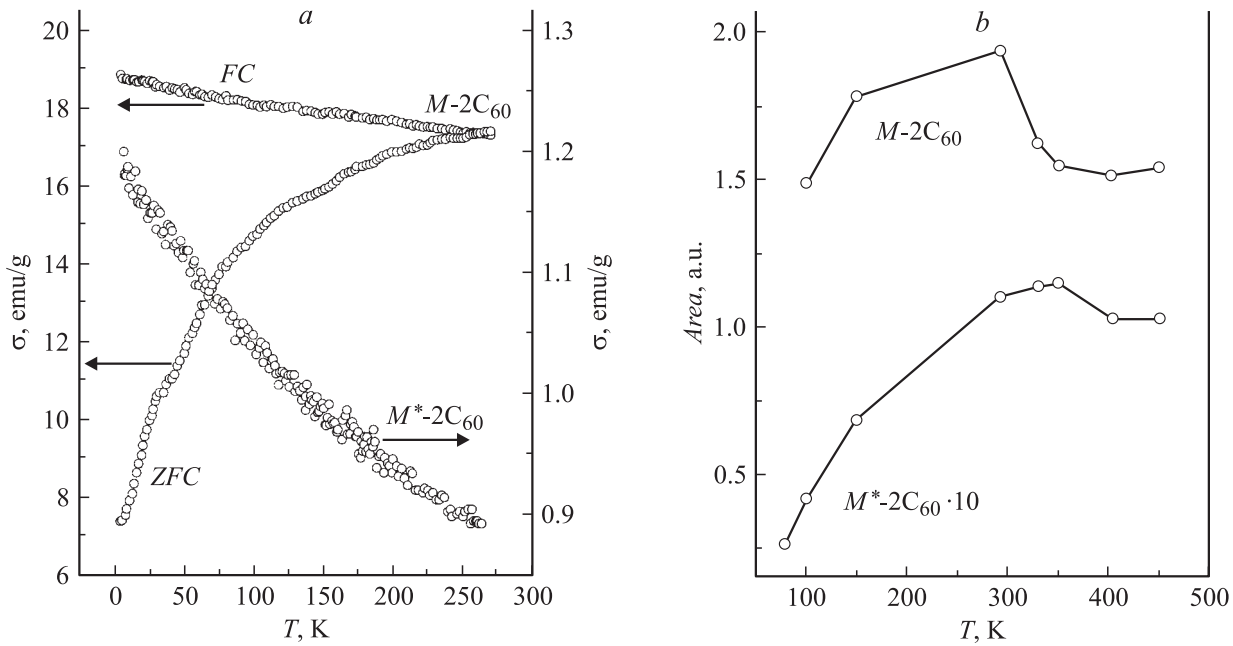


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности.

Изомерный сдвиг дублета характерен для оксидного соединения трехвалентного железа, которое можно отнести к суперпарамагнитным частицам магнетита меньшего размера ~ 13 nm. Величина изомерного сдвига синглета характерна для сплавов железа, в том числе для сплавов железа с углеродом [2]. Возможно, это железо находится на поверхности частиц магнетита и химически связано с фуллереном.

На рис. 1, *a* приведены температурные зависимости намагниченности образца MC_{60} при охлаждении в магнитном поле 20 мТ (FC) и в отсутствие поля (ZFC). Наблюдаемые закономерности характерны для суперпарамагнитного поведения. В образце M^*C_{60} намагниченность уменьшается приблизительно на порядок, но различие в поведении ее при охлаждении в поле и без поля сохраняется (на рис. 1, *a* показана только намагниченность FC). Используя данные ДТА и количественного анализа, которые не показывают потерь массы железа и ауллереа при термическом синтезе, мы рассчитали намагниченность, приходящуюся на 1 г железа. В образце MC_{60} при 300 К она составляет 17.6 emu/g, что согласуется с данными для частиц магнетита в углеродной матрице 19–45 emu/g [4].

Спектры ЭМР для температур 500–80 К приведены на рис. 2. В M^*C_{60} присутствует линия ЭПР радикала C_{60} . В образце MC_{60} она заметна лишь при записи в узком диапазоне магнитных полей и значительно уширена. Такое поведение соответствует увеличению намагниченности вещества. Интенсивность линии поглощения образца M^*C_{60} примерно на порядок меньше, чем MC_{60} . Это также согласуется с данными, полученными для намагниченности.

Температурное поведение спектров ЭМР типично для суперпарамагнитного состояния оксидов железа [5–7]. Изменения параметров спектра даны на рис. 3. Известно, что в температурной области 250–256 К, в результате структурного фазового перехода I рода решетка фуллерита C_{60} становится примитивной кубической. Резонансные характеристики исследуемого материала имеют особенности в этом температурном интервале: для ширины линии ЭМР и резонансного поля наблюдается изменение угла наклона температурных зависимостей (рис. 3, *a*). Такое поведение подтверждает наличие связи между поверхностью частиц и фуллеритом.

Сужение линии ЭМР при повышении температуры связано с усредняющим действием тепловых флуктуаций намагниченности. Согласно расчету [3], фактор уширения линии ЭМР для частиц одного вида пропорционален отношению их объемов. В экспериментальных спектрах наблюдаются широкая и узкая линии поглощения, отличающиеся положением в магнитном поле, что более заметно в M^*C_{60} (рис. 2, *b*). Существует, по-видимому, некоторое статистическое распределение размеров частиц около двух значений подобно [6]. Это отмечено и в мессбауэровских спектрах. Компьютерное моделирование спектров ЭМР наиболее успешно получено с помощью суммы двух резонансных линий формы Гаусса (рис. 2). Такая форма линии, видимо, является следствием значительного вклада неоднородной магнитной анизотропии в наночастицах магнетита, распределенных в фуллерите. В мессбауэровских спектрах это сказывается на их разрешении. Для образца MC_{60} во всем диапазоне температур ΔH_1 широкой компоненты спектра меньше ΔH_1^* образца M^*C_{60} , а ре-

зонансные поля $H_1 > H_1^*$ соответственно. Узкие компоненты, напротив, имеют: $\Delta H_2 > \Delta H_2^*$ и $H_2 > H_2^*$. Такие соотношения обеспечивают более разрешенный дублет для спектров M^*C_{60} . Для образца MC_{60} температурная зависимость параметров резонансных линий подгонки спектра приведена на рис. 3. При 300 К ширины линий и их резонансные поля образца MC_{60} соответственно равны $\Delta H_1 = 81.6$ мТ, $H_1 = 310.4$ мТ и $\Delta H_2 = 151.5$ мТ, $H_2 = 281.7$ мТ. Для образца M^*C_{60} $\Delta H_1 = 59$ мТ, $H_1 = 316$ мТ и $\Delta H_2 = 224$ мТ, $H_2 = 265$ мТ. Для калиброванных частиц магнетита ширины линии ЭМР при 300 К приводятся в работе [8]. Сравнивая их с нашими данными, мы получили два характерны линейных размера частиц магнетита в MC_{60} : 9 и 15 нм. Эти результаты сопоставимы с размерами частиц, полученными на основе Мессбауэра. Соответствующие размеры частиц магнетита образца M^*C_{60} 6 и 21 нм.

На размер частиц в образце M^*C_{60} повлияло изменение условий синтеза. В данном случае процесс проходил с отводом тепла. Это уменьшило скорости парообразования и радикального распада $Fe(acac)_3$. Поэтому часть комплексов железа могла находиться в виде расплава. Очевидно, в таких условиях синтезируются более крупные частицы. Уменьшение намагниченности и укрупнение частиц могут быть связаны с агломерированием нанокристаллитов и уменьшением их плотно-

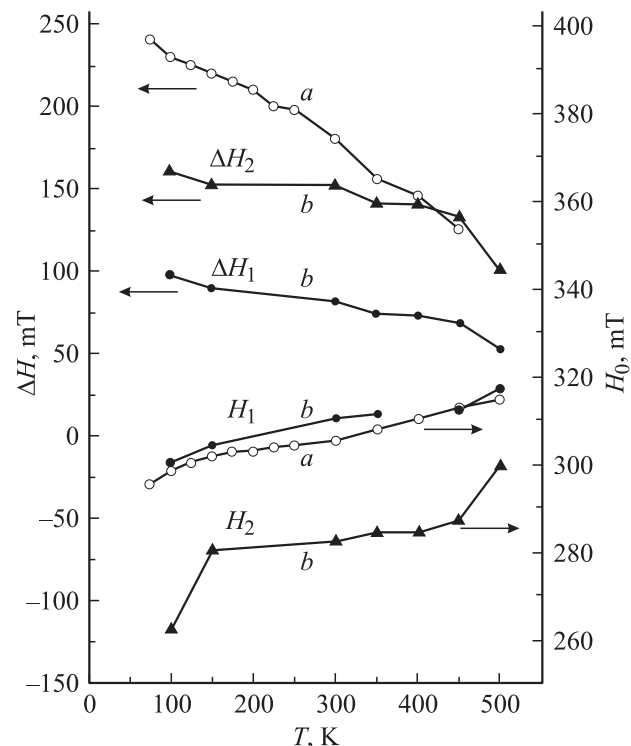


Рис. 3. Температурная зависимость параметров спектров ЭМР образца MC_{60} экспериментальных (a) и моделированных спектров (b).

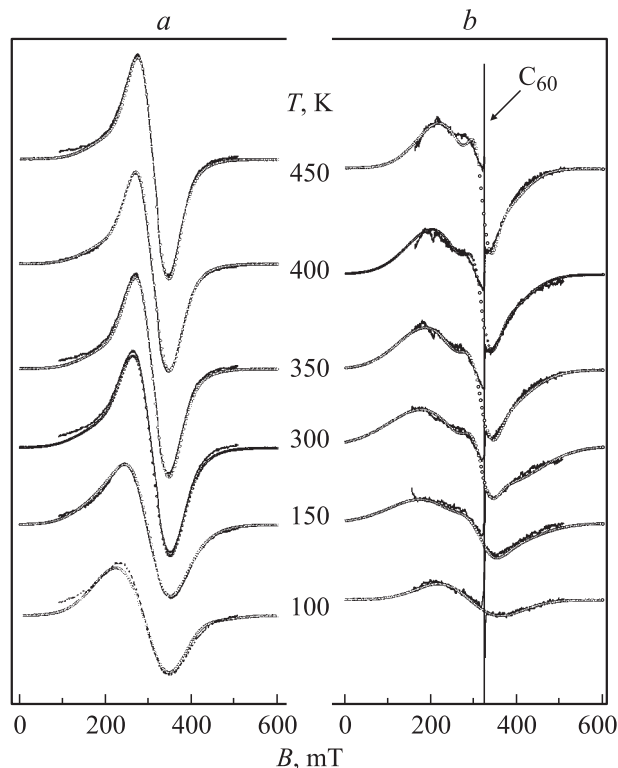


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ЭМР: a — MC_{60} , b — M^*C_{60} радикала C_{60} ; o — компьютерное моделирование спектров с помощью суммы двух линий гауссовой формы. ЭПР радикала C_{60} — линия, помеченная стрелкой в центре спектров b.

сти, а также с адсорбированными поверхностью частиц органическими продуктами распада лиганда. Мелкие частицы образуются при газофазном распаде $Fe(acac)_3$ на поверхности расплава. Их линейные размеры, напротив, уменьшились, поскольку процесс парообразования в этих условиях был менее активным.

Температурный ход намагниченности MC_{60} и ее зависимость от условий охлаждения позволяют сделать заключение, что наблюдается блокировка намагниченности в наночастицах. Наличие размерного распределения приводит к тому, что процесс захватывает широкий диапазон температур. Резонансный метод подкрепляет этот результат. На рис. 1, b представлена температурная зависимость интегральной интенсивности спектров ЭМР. Ее величина пропорциональна намагниченности вещества. Согласно общим представлениям [9], характер зависимости полностью соответствует блокировке намагниченности MC_{60} и M^*C_{60} , в последнем — при более высокой температуре. Это связано с увеличением размера крупных наночастиц второго образца.

Новый магнитный материал: наночастицы Fe_3O_4 в порошковом фуллерите C_{60} является суперпарамагнетиком. Процесс блокировки намагниченности наночастиц начинается вблизи комнатной температуры. Их магниторезонансные свойства чувствительны к структурным изменениям в фуллерите. Наблюдаемые эффекты имеют прикладное значение.

Список литературы

- [1] *Исакова В.Г., Петраковская Э.А., Балаев А.Д.* и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76. С. 597.
- [2] *Чекин В.* Мессбауэровская спектроскопия сплавов железа, золота и олова. М.: Энергоиздат, 1981.
- [3] *Суздалев И.П.* Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979.
- [4] *Aharoni S.M., Litt H.M.* // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. P. 352.
- [5] *Sharma V.K., Waldner F.* // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. P. 298.
- [6] *Kliava J., Berger R.* // JMMM. 1999. Vol. 205. P. 328.
- [7] *Nagara K., Ishihara A.* // JMMM. 1992. Vol. 104–107. P. 1571.
- [8] *Aharoni A.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 177. P. 793.
- [9] *Berger R., Bissey J.-C., Kliava J.* et al. // JMMM. 2001. Vol. 234. P. 535.