

УДК 537.6;537.611.2;537.6/.8;546.03

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГГЕМИТА

© 2014 г. В. Н. Никифоров^{1,2}, А. Е. Гольдт¹, Е. А. Гудилин¹, В. Г. Средин², В. Ю. Ирхин³

E-mail: nvn@lt.phys.msu.ru

С использованием метода пиролиза аэрозолей, который дает химически однородные однофазные материалы в высокодисперсном состоянии, были получены магнитные частицы маггемита (шпинелей $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Выполнено исследование их магнитных свойств с помощью сквид-магнитометра в широком температурном интервале от гелиевых температур до комнатных и выше. Проведено сравнение экспериментальных кривых с результатами расчета по методу Монте-Карло. В наночастицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ установлено уменьшение значения температуры Кюри по сравнению с массивными образцами. Оценен ряд параметров материала путем сопоставления экспериментальных данных с результатами расчета.

DOI: 10.7868/S0367676514100147

ВВЕДЕНИЕ

Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — ферримагнитный материал со структурой шпинели, который обладает сильным магнетизмом и высокой остаточной намагниченностью. Он кристаллизуется в структуре шпинели, где полностью окисленные ионы железа Fe^{3+} находится в тетраэдрической кристаллографической позиции. Маггемит относится к распространенным на поверхности Земли и по крайней мере на поверхности Марса минералам. В наноструктурном и ультрадисперсном виде он обнаруживается в продуктах коррозии и белках, используется в медицине в качестве агента доставки лекарственных препаратов [1], в ядерной магнитно-резонансной томографии [2] и применяется как магнитный носитель информации [3].

Маггемит неустойчив: при повышении температуры он теряет свои магнитные свойства и превращается в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (при нагревании они образуют непрерывный метастабильный магнитный твердый раствор). Температура превращения зависит от предыстории: в слегка окисленных образцах ее значение находится около 300°C , в то время как в более окисленных — выше 450°C [4]. На величину температуры превращения также влияют размер частиц, содержание воды и стехиометрия [5–9].

Распространенными способами получения синтетического маггемита являются дегидрата-

ция лепидокрокита или окисление магнетита Fe_3O_4 при температурах ниже 300°C . Существующие химические методы синтеза дают возможность получить различные формы маггемита: микроразерна, пленки или наночастицы при достаточно высоких температурах [8, 9], однако для всех указанных методов существует проблема, связанная с необходимостью отделения маггемита от других сопутствующих фаз оксида железа. Новые химические методы синтеза дают возможность получить маггемит высокого качества в микроразернах, пленках или наночастицах при достаточно высоких температурах.

В силу описанных факторов измерение собственной температуры Кюри маггемита затруднительно. Однако исследования с использованием синтетических образцов в условиях быстрого нагрева [10] показали, что частично стабильному маггемиту можно приписать температуру Кюри около 645°C . Существующая проблема может быть решена при разработке новых методов синтеза наночастиц маггемита, позволяющих получать стабильную форму этого материала. Обычно для этих целей применяются разнообразные поверхностные покрытия, что требует решения сопутствующей задачи — изучение свойств магнитного ядра пассивированных наночастиц.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе использованы частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные методом пиролиза аэрозолей, который дает химически однородные и однофазные материалы в высокодисперсном состоянии [11]. Для предотвращения агрегации полученных наночастиц и стабилизации их поверхности использован метод инкапсулирования наночастиц в соляную капсулу из хлористого натрия, который позволяет хранить магнитные наночастицы в неаг-

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

² Автономная некоммерческая организация Научно-инновационный центр ракетно-космических технологий, Москва.

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург.

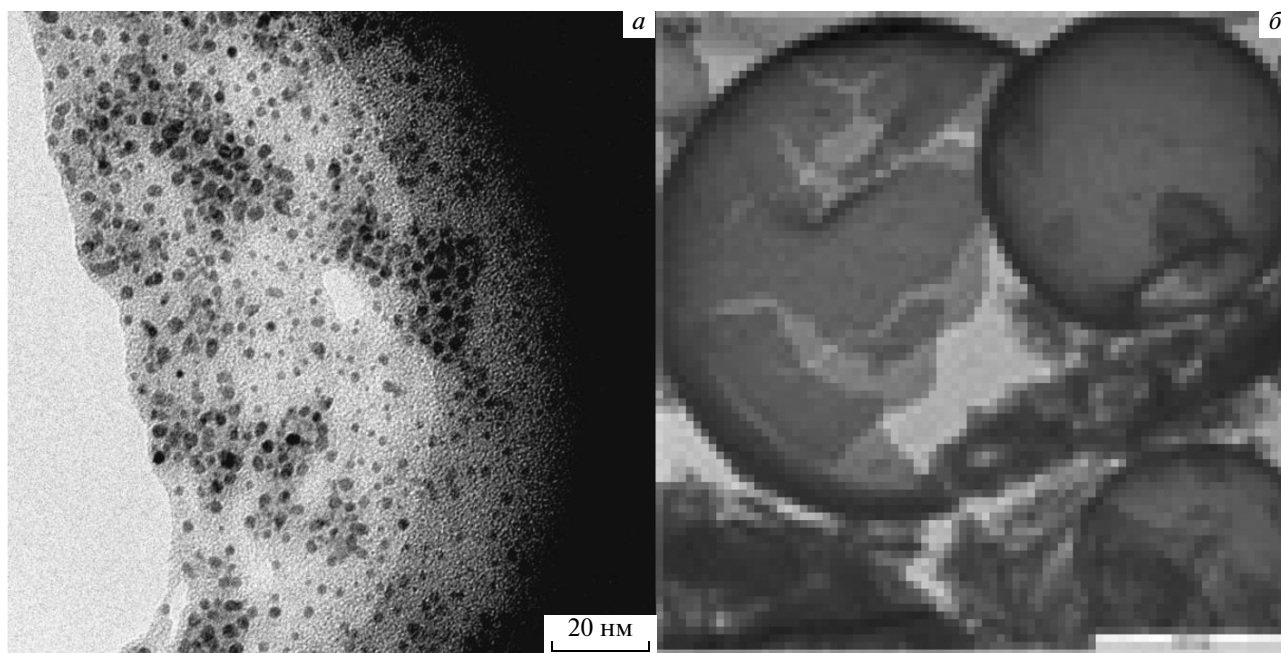


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц в оболочке из хлорида натрия $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-10NaCl}$: *a* – концентрация композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-10NaCl}$ в растворе составляет $200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; на микрофотографиях присутствуют наночастицы с размером менее 5 нм ; *б* – исходная соляная капсула с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

регированном состоянии в течение длительного времени. Для этого использованы растворы нитрата железа и мочевины с добавлением хлорида натрия из расчета от 5 до 20 молей NaCl на 1 моль феррита. Полученная смесь распылялись с использованием ультразвукового ингалятора (частота ультразвуковых колебаний 2.64 МГц , размер генерируемых частиц в аэрозоле $0.5\text{--}5 \text{ мкм}$) в потоке газа-носителя (воздух), который поступал в предварительно разогретую печь со скоростью $1300 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Указанным способом были получены соляные водорастворимые микрокапсулы размером $\sim 1 \text{ мкм}$, которые включали в себя монодисперсные наночастицы размером менее 10 нм . При этом молярное соотношение между NaCl и маггемитом составляло $20 : 1$, $10 : 1$, $5 : 1$ в зависимости от режима синтеза.

Для композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-10NaCl}$ было проведено изучение микроморфологии с помощью ПЭМ, которое показало, что образовавшиеся микро сферы являются полыми и их оболочка состоит из наночастиц практически одного и того же размера менее 10 нм .

При добавлении к исходному раствору инертного нетоксичного разбавителя (хлорида натрия) были получены наночастицы маггемита, инкапсулированные в водорастворимую матрицу. Данные электронной микроскопии (рис. 1) свидетельствуют, что размеры наночастиц маггемита составляют около 4 нанометров . На рис. 1 представлено изображение капсул с наночастицами, синтезирован-

ных описанным выше методом, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, которое показывает, что капсулы являются полыми и их содержимое состоит из наночастиц практически близких размеров менее 10 нм .

В работе проведены исследования магнитных свойств наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в соляной матрице с помощью сквид-магнитометра. Исследуемый образец помещался в специальную особо чистую кварцевую ампулу диаметром 5 мм и располагался на оси антидьюара в камере, температуру которой можно менять в пределах $2.2\text{--}350 \text{ К}$. Однородное магнитное поле до 20 кЭ создавалось ниобий-титановой трубкой, находящейся в основной гелиевой ванне.

Кривые намагниченности $M(H)$ для наночастиц, синтезированных при температуре горячей зоны печи 650°C , были измерены при температурах 8 и 293 К . Как видно из рис. 2, указанные зависимости демонстрируют поведение, характерное для суперпарамагнитных наночастиц: отсутствие как гистерезиса выше 80 К , так и насыщения зависимости $M(H)$ вплоть до сильных магнитных полей. В наших экспериментах насыщение не наблюдалось вплоть до полей 20 кЭ . Это поведение, характерное для суперпарамагнитных наночастиц, согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии [12], подтвердившей наличие наночастиц маггемита менее 5 нм в тех же образцах, что показывает: при температурах пиролиза (температурах горячей зоны реактора) $650\text{--}700^\circ\text{C}$ об-

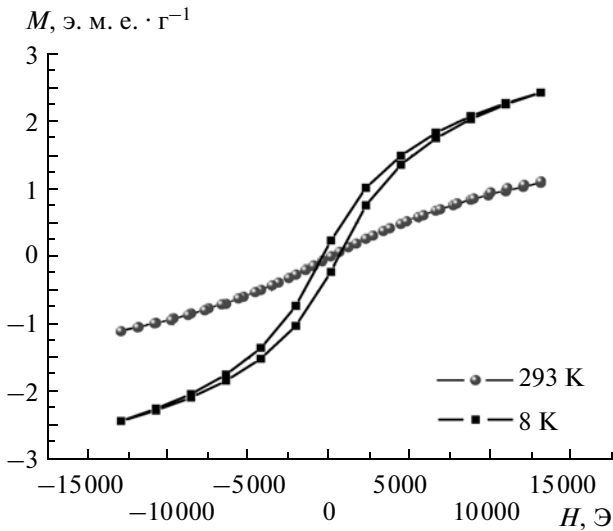


Рис. 2. Магнитопольевые зависимости наночастиц маггемита при комнатной температуре и температуре 8 К.

разуется маггемит. Известно, что проблемой работы с объемным маггемитом является его переход в немагнитную фазу – гематит или α - Fe_2O_3 [4–10]. Тем не менее в ряде работ, в частности геологических, температурные данные намагниченности для маггемита приводятся, и они вполне адекватны [13].

Полученные результаты $M(H)$ позволили нам рассчитать из аппроксимации, согласно [14], по формуле (1) Ланжевена

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \mu_{\text{eff}} / VL (\mu_{\text{eff}} H / kT) = \\ &= M_s [\text{cth}(\mu_{\text{eff}} H / kT) - kT / \mu_{\text{eff}} H], \end{aligned} \quad (1)$$

где V – объем магнитной наночастицы, $L(x)$ – функция Ланжевена, $\mu_{\text{eff}} \sim 10^3 - 10^5$ – магнитный момент, приходящийся на один кластер (наночастицу), а именно $\mu_{\text{eff}} = 5700 \mu_B$. Например, в статье [15], посвященной магнитным свойствам нанокристаллов маггемита (средний размер $d = 6.4$ нм определен по уширению рентгеновских линий), и где обсуждаются схожие проблемы, был получен магнитный момент на один кластер $\mu_{\text{eff}} = 8000 \mu_B$ и определены температуры блокировки $T_B \approx 101$ К для полей $H = 50$ Э, что согласуется с нашими экспериментальными данными. Полученные с помощью сквид-магнетометра экспериментальные результаты $M(T)$ позволили рассчитать температурные зависимости магнитной восприимчивости материала $\chi(T)$ (рис. 3). Аппроксимация формулой Блоха $M(T) = N\mu_s [1 - (kT/A)^{3/2}]$ и зависимостью $M(T) = N\mu_s [1 - (kT/B)^{4/3}]$ позволила оценить значение температуры Кюри T_c путем экстраполяции зависимости $\chi(T)$ к нулю. Для исследуемых наночастиц она оказалась равной $T_c = 545$ К (с погрешностью 10 К), что значительно меньше, чем

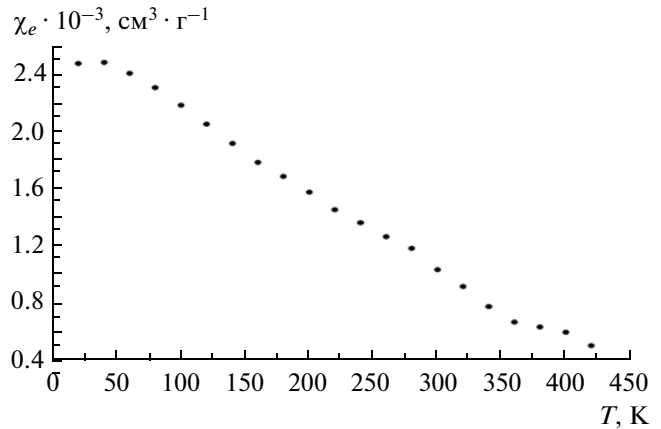


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости наночастиц маггемита.

для объемного маггемита – 918 К [10]. Зависимость $M(T)$ при низких температурах практически близка к линейной, при температурах выше 250 К переходит в степенную. При этом данная зависимость не демонстрирует резкого перехода ферри-магнетик–парамагнетик вблизи температуры Кюри, типичный для объемных образцов.

Значительное уменьшение температуры Кюри в наночастицах маггемита размерами порядка нескольких нанометров, отмеченное ранее для магнетита [16], обусловлено, по-видимому, конкуренцией сверхобменных взаимодействия между ионами Fe^{3+} на тетраэдрических и октаэдрических кристаллографических позициях в условиях сверхмалых размеров – порядка нескольких атомных слоев, что подтверждается также расчетами методом Монте-Карло [17].

Исследованные образцы γ - Fe_2O_3 в соляной матрице отличались соотношением между молярными массами ферримагнетика ($M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$) и соляной капсулы (M_{NaCl}) (рис. 1б), т.е. покрытием наночастиц, что отразилось на их магнитных свойствах. На рис. 4, 5 представлены результаты сквид-магнетометрии наночастиц γ - Fe_2O_3 в соляной матрице при различных соотношениях между $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ и M_{NaCl} . Экспериментальные данные $M(T)$ получены в двух режимах измерения, а именно: охлаждения во внешнем магнитном поле (FC) и в нулевом магнитном поле (ZFC). Характерная особенность для FC-кривых – наличие “плато” ниже температуры блокировки T_B , которая соответствует “замораживанию” суперпарамагнитных моментов магнитных наночастиц малых размеров, подобное спин-стеклольному состоянию в аморфных магнетиках. Вид температурных зависимостей магнитного момента наночастиц γ - Fe_2O_3 при низких температурах подтверждает суперпарамагнитное поведение указанных наночастиц (рис. 4). Температура максимума на зависимости магнит-

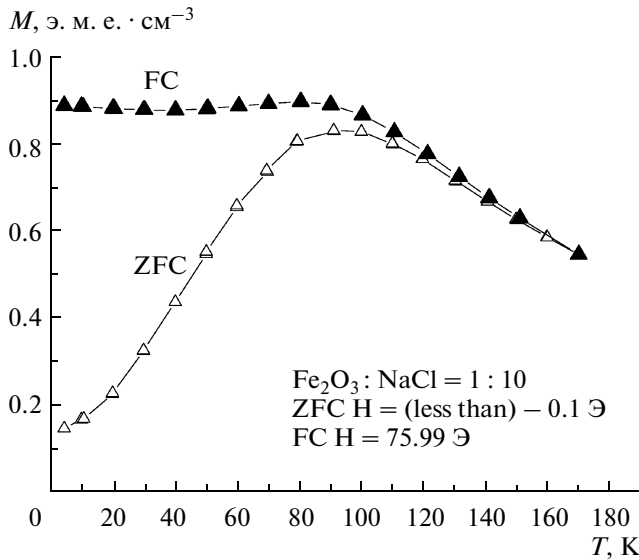


Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости магнитного момента наночастиц маггемита с соотношением Fe_2O_3 к NaCl 1 : 10, полученные в режиме охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) и в режиме охлаждения в постоянном магнитном поле (FC) с напряженностью 76 Э.

ного момента (рис. 4) в режиме охлаждения в нулевом поле (ZFC) позволяет оценить средний размер наночастиц. Температура блокировки [18] связана с размером магнитных наночастиц. Следует отметить, однако, что этот метод не учитывает вклад поверхности в намагниченность.

На рис. 5 показаны кривые ZFC и FC, измеренные для образцов с разным молярным соотношением между Fe_2O_3 и NaCl , а именно 1 : 5 и 1 : 10, при этом масса магнитного материала (маггемита) в образцах была одинаковой. В этом случае различие зависимостей может объясняться наличием межчастичных взаимодействий, изменяющих температуру блокировки частиц, а также небольшим различием размеров, обусловленным спецификой их синтеза.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для анализа полученных результатов была использована математическая модель, основанная на работе [19]. Для монодисперсного распределения магнитных наночастиц, результирующий магнитный момент (2) для ZFC- и FC-процессов в супермагнитном приближении

$$M_{ZFC} = \begin{cases} \frac{M_s^2 H}{3K}, & T < T_b \\ M_s L\left(\frac{M_s V N}{kT}\right), & T > T_b. \end{cases} \quad (2)$$

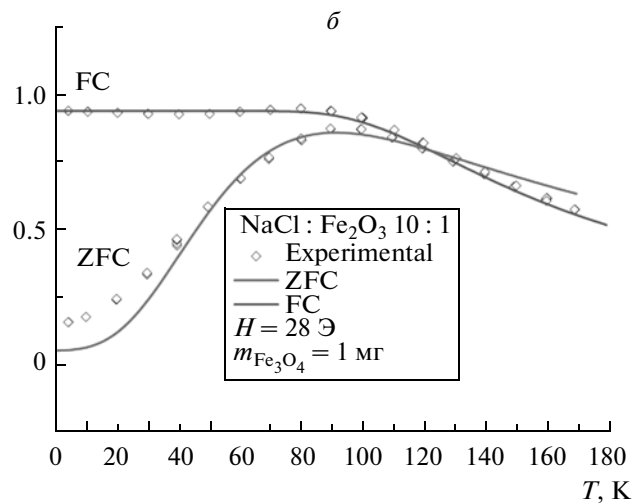
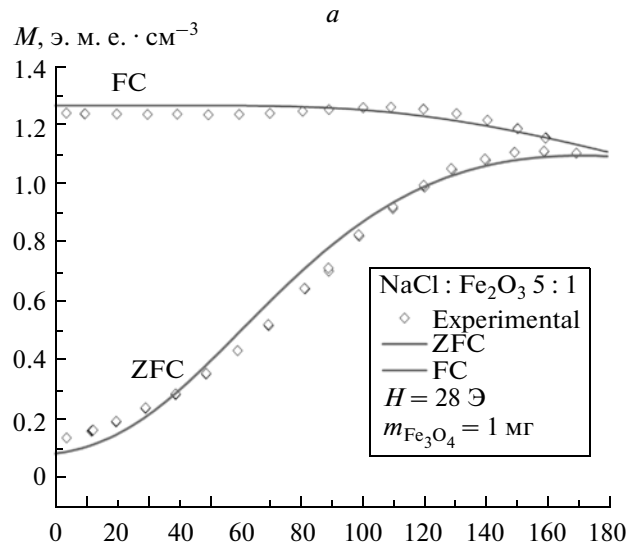


Рис. 5. Точки – экспериментальные значения магнитного момента, кривые – результаты математической обработки температурных зависимостей в режимах ZFC и FC для образцов с молярным соотношением Fe_2O_3 к NaCl 1 : 5 (а) и 1 : 10 (б).

В полидисперсной системе при увеличении температуры все больше заблокированных частиц переходит в суперпарамагнитное состояние и возникает конкуренция двух факторов: разблокировки частиц (дальнейшее увеличение намагниченности) и релаксация намагниченности уже разблокированных (суперпарамагнитных) частиц. В момент, когда ZFC достигает T_{max} , темпы релаксации намагниченности суперпарамагнитных частиц начинают превалировать над темпом роста намагниченности от новых разблокирующихся частиц, и намагниченность уменьшается при дальнейшем увеличении температуры. Именно эта зависимость наблюдается на рис. 4 и 5.

Параметры наночастиц маггемита

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{NaCl}$	$\langle d \rangle$, нм	σ	M_s , эме · см ⁻³	$\langle d_{Tmax} \rangle$, нм	$\langle d_{Keff} \rangle$, нм	M_{sKeff} , эме · см ⁻³	$\langle d_{ПЭМ} \rangle$, нм
1 : 5 ZFC/FC	26	0.13	19/15	30	12.7	53/42	10
1 : 10ZFC/FC	21.8	0.11	23/19	25	10.7	61/49	
1 : 20ZFC/FC	21.6	0.13	23/19	27	10.5	65/53	
1 : 10M(H)	10	0.06	19				

В полидисперсной системе наночастиц необходимо учитывать распределение наночастиц по размерам, в результате чего (2) преобразуется в (3):

$$M_{ZFC}(T) = \frac{M_s^2 H^2}{3K_V} \int_{V_b}^{\infty} V f(V) dV + \frac{M_s^2 H^2}{3kT} \int_0^{V_b} V^2 f(V) dV. \quad (3)$$

Для монодисперсной системы получено [15]

$$M_{FC} = \begin{cases} 30 \times \frac{M_s^2 H^2}{3K}, & T < T_b \\ M_s L\left(\frac{M_s V H}{kT}\right), & T > T_b, \end{cases} \quad (4)$$

в то время как для полидисперсной системы по аналогии с (3)

$$M_{FC}(T) = 30 \times \frac{M_s^2 H^2}{3K_V} \int_{V_b}^{\infty} V f(V) dV + \frac{M_s^2 H^2}{3kT} \int_0^{V_b} V^2 f(V) dV. \quad (5)$$

Из сравнения (2)–(5) следует, что всегда $M_{FC} \geq M_{ZFC}$. Знак равенства соответствует ситуации, когда все частицы выходят из “блокированного” состояния.

Параметрами нашей модели являются M_s , $\langle r \rangle$ и σ_r (намагниченность насыщения частицы, средний ее размер и его дисперсия) для изотермической кривой намагничивания (рис. 2), и M_s , $\langle V \rangle$, σ_V (намагниченность насыщения, средний объем наночастицы, дисперсия объема) для кривых ZFC и FC (рис. 5). Указанные параметры рассматривались в качестве подгоночных. Наилучшее совпадение расчетных кривых (2), (4) и экспериментальных результатов (рис. 5) достигался при значениях параметров, представленных в таблице.

Для сравнения в этой же таблице представлены значения среднего размера частиц, полученные из температурной зависимости магнитного момента в режиме ZFC по положению ее максимума $\langle d_{Tmax} \rangle$. В этом случае температурные зави-

симости намагниченности $M(T)$ для ZFC-режима и FC-режима существенно различаются. ZFC-намагниченность монотонно увеличивается с ростом температуры, в то время как FC-намагниченность меняется слабо, и расщепление ZFC–FC-кривых намагничивания достигает максимальных значений в области температуры блокировки T_b . Температура блокировки T_b позволяет оценить размер магнитных наночастиц [18], исходя из соотношения $K = 25k_B T_b / V$, где k_B – постоянная Больцмана, V – объем одной наночастицы. Определенные таким образом значения V позволяют вычислить $\langle d_{Tmax} \rangle$, которые и приведены в таблице. В нее включены также размеры частиц $\langle d_{ПЭМ} \rangle$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии и лазерной корреляционной микроскопии.

Как видно из таблицы, полученные значения среднего размера частиц из ZFC/FC-измерений примерно в 2 раза превосходят данные просвечивающей электронной микроскопии $\langle d_{ПЭМ} \rangle$. Вероятная причина этого – наличие поверхностной анизотропии частиц, которая не была учтена при математической обработке по (2), (4). В то же время для изотермической кривой намагниченности величина поверхностной анизотропии не имеет значения, так как в случае измерений при комнатной температуре все частицы суперпарамагнитны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрировано существенное различие магнитных свойств маггемита в виде наночастиц и объемного материала. Температурная зависимость намагниченности наночастиц маггемита размерами около 4 нм имеет практически линейный спадающий характер, при этом экстраполяция дает значения температуры Кюри около 545 К, что значительно меньше, чем в объемных образцах. Этот эффект обусловлен, по-видимому, конкуренцией сверхобменных взаимодействия между ионами Fe^{3+} на тетраэдрических и октаэдрических кристаллографических позициях в условиях сверхмалых размеров: порядка нескольких атомных слоев, что подтверждается расчетами методом Монте-Карло [17]. Магнитопольные зависимости, описывающие температурные зависимо-

сти намагниченности при различных условиях охлаждения образцов, приводят к разумной оценке размеров наночастиц.

Работа частично поддержана грантами УРО РАН “Квантовая макрофизика и нелинейная динамика” (12-Т-2-1001), РФФИ “Физические и химические механизмы взаимодействия наночастиц” (14-02-92019) и Президиума РАН “Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры” (12-П-2-1041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skaat H., Margel S.* // Biochem Biophys. Res. Commun. 2009. V. 386. № 4. P. 645.
2. *Никифоров В.Н.* // Наука и технологии в промышленности. 2011. № 1. С. 90. 2011.
3. *Jorgensen F.* The Complete Handbook of Magnetic Recording. N.Y.: McGraw–Hill, 1996. 223 p.
4. *Keefer C.M., Shive P.N.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 1980. V. 51. P. 199.
5. *Keefer C.M., Shive P.N.* // J. Geophys. Res. 1981. V. 86. P. 987.
6. *Dunlop, D.J., Özdemir Ö.* Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers. Cambridge Stud. Magn. V. 3. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 1997. 573 p.
7. *Gendler T.S., Shcherbakov V.P., Dekkers M.J. et al.* // Geophys. J. Int. 2005. V. 160. P. 815.
8. *Özdemir Ö., Banerjee S. K.* // Geophys. Res. Lett. 1984. V. 11. P. 161.
9. *Özdemir Ö.* // Phys. Earth and Planetary Interiors. 1990. V. 65. P. 125.
10. *Liu X.M., Shaw J., Jiang J.Z. et al.* // Sci. China Earth Sci. 2010. V. 53. P. 1153.
11. *Chekanova A.E., Sorkina T., Nikiforov V.N.* // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 1.
12. *Чеканова А.Е.* Биосовместимые магнитные наноматериалы на основе оксида железаIII: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Химический факультет МГУ, 2008. 23 с.
13. *Bowles J.F., Howie R.A., Vaughan D.J., Zussman J.* Rock-forming minerals. V.5. Non-silicates: oxides, hydroxides and sulphides (Second edition). L.: Geological Society of London, 2011. P. 488.
14. *Nikiforov V.N., Oxengendler B.L., Turaeva N.N. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. 012009.
15. *Manivannan A., Seehra M.S., Shah N., Huffman G.P.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. 174428.
16. *Nikiforov V.N., Koksharov Yu.A., Polyakov S.N. et al.* // J. Alloys and Comp. 2013. V. 569. P. 58.
17. *Restrepo J., Labaye Y., Greneche J.M.* // Revista de la Sociedad Colombiana de Física. 2006. V. 38. P. 1559.
18. *Губин С.П., Кокушаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* // Успехи химии. 2005. V. 74. № 6. С. 539.
19. *Sappey R., Vincent E., Hadacek N.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 22. P. 14551.