

05

## Применение метода мессбауэровской спектроскопии для анализа фазового состава наночастиц на основе железа

© Е.С. Васильева, О.В. Толочко, В.Г. Семенов,  
В.С. Володин, D. Kim

С.-Петербургский государственный политехнический университет  
С.-Петербургский государственный университет  
E-mail: katerina@ftim.spbstu.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2006 г.

Представлены результаты экспериментального исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии фазового состава ультрамалых частиц, полученных методом газофазного синтеза в атмосфере инертного газа с последующей пассивацией поверхности в атмосфере с пониженным содержанием кислорода. Основными фазами в частицах являются ОЦК железа, магнетит и ферригидрид. При уменьшении размеров частиц уменьшается доля ферромагнитных фаз, а толщина оболочки увеличивается с 1.6 до 3 нм. Полученные данные могут служить основой для оценки уровня гистерезисных магнитных свойств наночастиц с учетом доли парамагнитной составляющей.

PACS: 81.20.Rg, 81.07.-b, 75.50.-y, 61.46.-w

В последние годы все больший интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения наноматериалов и изучению их свойств. Благодаря их специфическим особенностям, таким как существенный вклад свойств поверхности, внутренние напряжения, особые магнитные характеристики, возникающие благодаря однодоменности структуры, размерный фактор, определяющий высокий уровень избыточной свободной энергии, высокие каталитические свойства, наночастицы находят все большее число потенциальных применений в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности [1–3].

Целью работы было изучение возможности анализа фазового состава и магнитных свойств наночастиц на основе железа в оксидной оболочке методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной тем-

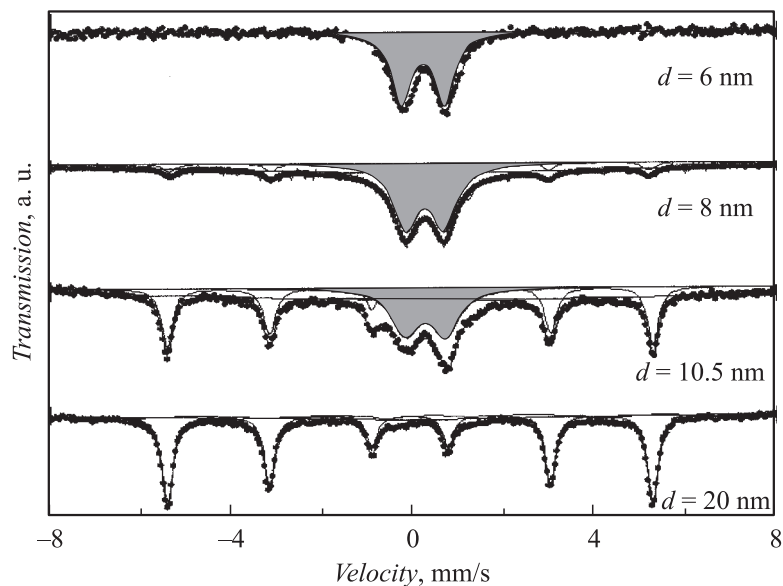
пературе. Выбор метода исследования обусловлен спецификой объекта исследования, а именно, ультрамалыми размерами частиц (единицы, десятки нанометров), что не позволяет получить полную информацию об их фазовом составе более традиционными методами (рентгенофазового анализа, дифракции электронов и др.).

Наночастицы железа в оксидной оболочке были получены методом газофазного синтеза, подробно описанного ранее (см. например, [3,4]), с их последующей пассивацией в атмосфере инертного газа с контролируемым содержанием кислорода, не превышающим  $10^{-4}$  vol.%. В работе исследована серия образцов наночастиц на основе железа со средним размером от 6 до 20 nm. Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре ДРОН 2.0 в монохроматизированном  $\text{FeK}_\alpha$  излучении. Морфология полученных частиц и их распределение по размерам были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ, проведенный на частицах размером 9 nm и более, показал присутствие только одной фазы — твердого раствора на основе  $\alpha\text{-Fe}$ , более мелкие частицы не дают рефлексов от металлической фазы, однако на дифрактограмме наблюдается „гало“, характерное для аморфного состояния. Поэтому для более детального изучения фазового состава был использован метод мессбауэровской спектроскопии.

Мессбауэровские спектры были получены в геометрии на пропускание для идентификации фаз, содержащих железо, в качестве источника использовался изотоп  $\text{Co}^{57}$  в родиевой матрице. Исследования проводились при комнатной температуре, это следует учитывать при количественном анализе полученных данных (поправку на фактор  $F$ , характеризующий смещение температуры Дебая для ультрамалых частиц в область более низких температур, а также разницу температур Дебая для различных фаз). Для анализа фазового состава проводилось сравнение экспериментально определенных значений изомерного сдвига (IS) и квадрупольного расщепления относительно эталона (химически чистое  $\alpha$  железо), с табличными данными и данными работ [5,6]. Характерные спектры для исследованных частиц приведены на рис. 1.

Спектры частиц среднего размера 6 nm характеризуются дублетом дублетными линиями. Дублет с параметрами  $\text{IS}=0.18$  mm/s и  $\text{QS}=0.96$  mm/s соответствует состоянию атомов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в количестве 86.3%. Второй дублет характеризует присутствие атомов железа в состоянии  $\text{Fe}^{2+}$ . Такие дублетные линии характерны как для любой



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры железа в ультрамалых частицах, с различными диаметрами частиц ( $d = 6 \div 20$  nm). Площади под дублетами затемнены для того, чтобы наглядно было продемонстрировано, как доля немагнитной фазы ( $\text{Fe}^{+3}$ ) уменьшается с увеличением диаметра частиц.

магнитнеупорядоченной фазы железа [5], так и для ультрадисперсного магнетита, обладающего суперпарамагнитными свойствами [6]. Параметры дублетов позволяют сделать вывод о том, что часть атомов  $\text{Fe}^{3+}$  формирует фазу  $\gamma\text{-FeOОН}$  на поверхности частиц, а оставшаяся часть атомов железа образует фазу нестехиометричного магнетита в суперпарамагнитном состоянии [6], расположенного ближе к центру частиц. В частицах полностью отсутствует доля атомов железа в состоянии  $\text{Fe}^0$ .

В мессбауэровском спектре ультрамалых частиц Fe с размером 8 nm наблюдается магнитная составляющая: секстет с магнитным расщеплением  $H_{eff} = 33$  T, что свидетельствует о появлении доли (6%) ферромагнитного  $\alpha\text{-Fe}$  в частице. Очевидно, эта доля атомов формирует сердечник в силу того, что образовавшаяся пленка оксидов и гидрок-

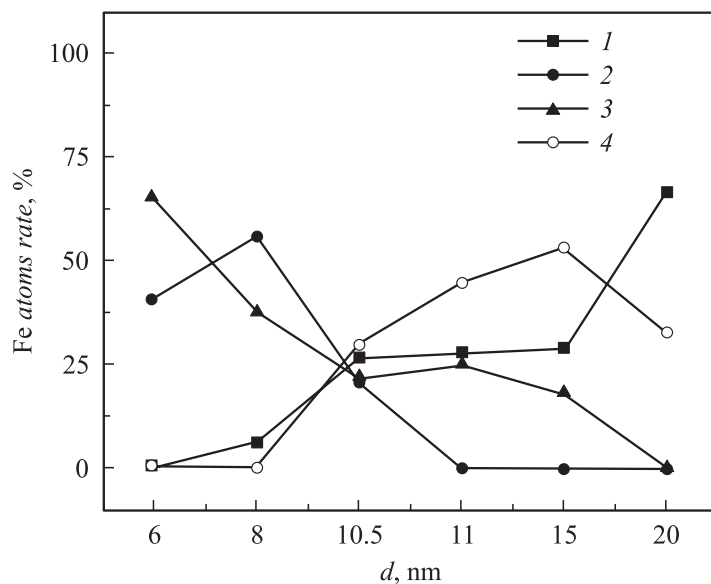
сидов затрудняет доступ кислорода в глубь частицы. Также наличие в частицах сердечника и оболочки подтверждают данные электронной микроскопии.

Параметры дублета свидетельствуют о присутствии в оболочке частиц  $\gamma$ -FeOОН, при этом его доля уменьшилась до 38%. Сигнал от атомов железа, находящихся в магнитоупорядоченном состоянии, может быть описан сильно уширенным синглетом. Последнее связано, вероятно, с тем, что, при окислении ультрамалых частиц, оксидная пленка представляла собой рыхлую, дефектную фазу, в которую впоследствии свободно проникли азот, углекислый газ и другие газы из воздуха, а также монооксид углерода, образовавшийся при пиролизе пентакарбонила железа.

При увеличении размера частиц до 12 nm доля секстета резко увеличивается и содержание атомов Fe<sup>0</sup> достигает 27%. Появление в спектре второго секстета с магнитным полем 47.0 Т подтверждает формирование в оболочке магнитной фазы нестехиометрического магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Отсутствие синглета указывает на то, что окисленная оболочка имеет уже более упорядоченную, по сравнению с мелкими (менее 8 nm) частицами, уплотненную структуру, в которую затруднен доступ реагентов из атмосферного воздуха.

Дальнейшее увеличение размеров частиц не приводит к существенным изменениям фазового состава, однако увеличивается доля секстета  $\alpha$ -Fe и относительное количество магнетита в оболочке. При размере частиц 20 nm немагнитные состояния железа практически полностью исчезают. Содержание атомарного Fe достигает  $\sim 67 \pm 2\%$ . Два других секстета соответствуют ионам Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, формирующим подрешетки магнетита, соотношение их площадей 2:1 свидетельствует о стехиометричности фазы.

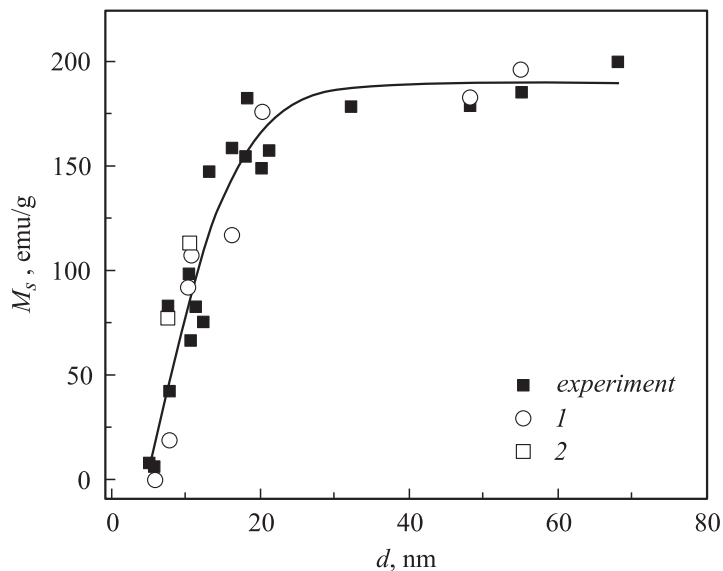
Обобщение результатов исследования фазового состава наночастиц представлено на рис. 2 в виде зависимости процентного соотношения количества атомов железа, находящихся в различных состояниях, от среднего размера частиц. Из совместного анализа полученных данных и распределения частиц по размерам можно утверждать, что частицы размером менее 6 nm практически полностью окислены и в пределах погрешности эксперимента не содержат металлической фазы. Оболочка из кристаллического магнетита формируется только при увеличении их размеров более 10 nm.



**Рис. 2.** Измерение фазового состава в зависимости от размеров наночастиц на основе железа. 1 — секстет  $\text{Fe}^0$ , 2 — магнитонеупорядоченные фазы, 3 —  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 4 — секстет  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Если в первом приближении рассматриваемые частицы считать сферическими, то, на базе полученных данных, можно рассчитать отношение долей масс металлического железа и оксида и оценить толщину оболочки, образовавшейся при пассивации частиц. Толщина оксидной оболочки монотонно увеличивается с уменьшением размера частиц от 1.6 до 3 nm. Уменьшение толщины оболочки может быть объяснено лучшим теплоотводом в объем металла для больших частиц.

По полученным данным был произведен расчет удельной намагниченности насыщения в зависимости от среднего размера наночастиц. Принимая во внимание, что намагниченность материала определяют на единицу массы образца, распределение частиц по размерам было уточнено с учетом массы частиц. Учитывая долю атомов, находящуюся в ферромагнитном и суперпарамагнитном состоянии (для более мелких



**Рис. 3.** График зависимости максимальной намагниченности наночастиц на основе Fe в оксидной оболочке ( $M_s$ ) от размера ( $d$ ) в поле 10 кА/м. На графике представлены экспериментальные точки и полученные в результате расчета (1 — с учетом, что синглет формируют суперпарамагнитные частицы; 2 — аморфный магнетит).

частиц), можно рассчитать весовой процент и массовую долю основных соединений железа в частицах.

Данные мессбаэровских спектров позволили выделить две ферромагнитные составляющие:  $\alpha$ -Fe как сердечник, и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в основном формирующий оболочку;  $\gamma$ -FeOOH является немагнитной составляющей в оболочке, полагаем, что оставшаяся доля атомов железа участвует в формировании суперпарамагнитных частиц и аморфной фазы магнетита в оболочке. Для расчета использовались следующие значения максимальной удельной намагниченности отдельных компонентов в поле 10 кОе: для железа  $M_s = 225$  emu/g, для магнетита  $M_s = 90$  emu/g, для суперпарамагнитной составляющей  $M_s(\text{Fe}) = 8$  emu/g. Для частиц, в спектре которых наблюдался синглет, были рассчитаны два значения

намагниченности, которые могут рассматриваться как крайние. В одном случае считалось, что синглетную линию полностью формируют суперпарамагнитные частицы, а в другом — магнетит в аморфном состоянии. Как видно из рис. 3, результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, т.е. анализ магнитных свойств на базе данных мессбауэровской спектроскопии позволяет довольно точно оценить значения удельной намагниченности для ультрамалых частиц.

Полученные результаты показали, что мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов для исследования фазового состава ультрамалых частиц на основе железа. Частицы размером более 19 nm состоят из железного сердечника в оболочке из стехиометричного магнетита. Уменьшение диаметра частиц ведет к понижению стехиометричности продуктов окисления Fe в оксидной оболочке и к увеличению ее толщины. При уменьшении размера частиц до 6 nm и менее наблюдается практически полное окисление частиц и преобладание фазы  $\gamma$ -FeOOH, однако в глубине частиц подтверждается существование доли магнетита. Полученные данные позволяют проводить расчет удельной намагниченности ультрамалых частиц и могут быть использованы при обсуждении магнитных свойств изученных наночастиц с учетом их фазового состава.

## Список литературы

- [1] Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Б. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
- [2] Bomati-Miguel O., Morales M.P., Tartaj P., Ruiz-Cabello J., Bonville P., Santos M., Zhao X., Veintemillas-Verdaguer S. // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 5695–5703.
- [3] Choi C.-J., Kim B.-K., Tolochko O., Li D. // Reviews on Advanced Materials Science. 2003. V. 5. N 5. P. 487–492.
- [4] Choi C.J., Tolochko O., Kim B.K. // Materials Letters. 2002. V. 56. P. 289–294.
- [5] Современные физические методы в геохимии / Под ред. В.Ф. Барабанова. Л.: ЛГУ, 1990. 245 с.
- [6] Goya G.F., Berquo T.S., Fonseca F.C., Morales M.P. // Journal of Appl. Phys. 2003. V. 94. N 5. P. 3520–3528.