

05,16

Особенности кристаллической структуры и магнитных свойств наночастиц Al_2O_3 по данным ЯМР ^{27}Al

© К.Н. Михалев¹, А.Ю. Гермов¹, А.Е. Ермаков¹, М.А. Уймин¹,
А.Л. Бузлуков¹, О.М. Саматов²

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: mikhalev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2016 г.)

Измерена намагниченность при комнатной температуре, получены спектры ЯМР ^{27}Al в серии наночастиц Al_2O_3 с разным размером частицы. Полевая зависимость намагниченности свидетельствует о наличии у небольшой части образца дальнего ферромагнитного порядка при комнатной температуре, однако относительный объем этого вклада очень мал (меньше 1%) и, вероятно, это связано с примесной фазой. В спектрах ЯМР отсутствует линия от металлического алюминия, наличие которого в этих наноксидах ранее предполагалось в поверхностном слое наночастиц по данным других методик. Получены данные о фазовом составе и зарядовом распределении в различных фазах наночастиц Al_2O_3 . Изменение среднего размера частиц ($v \sim 3$ раза) лишь незначительно изменяет их фазовый состав.

Работа выполнена в рамках государственной программы, тема „Спин“ № 01201463330 с финансовой поддержкой по проектам РФФИ № 16-02-00416 и 14-02-00032. Измерения намагниченности выполнены в рамках темы „Магнит“ № 01201463228.

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44160.309

1. Введение

Нанооксид алюминия, Al_2O_3 , является одним из наиболее интенсивно исследуемых наноматериалов, так как широко применяется в промышленности [1,2]. Этот нанооксид достаточно тверд, прозрачен, химически инертен и устойчив к коррозии, стабилен на высоких температурах, изолятор с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью [3,4]. Оксид алюминия применяется как адсорбент, материал для покрытия поверхности, высокочастотный диэлектрик, каталитический компонент в химических процессах и т.д. [2,5,6]. Для изучения его разнообразных физических свойств необходимо использовать весь арсенал современных экспериментальных методик как традиционных (электросопротивление, магнитная восприимчивость, рентгеновская дифракция), так и современных локальных (ЭПР, ЯМР, ...).

Нанооксид Al_2O_3 может быть синтезирован несколькими способами, наиболее часто применяются золь-гель метод [7] и размол шаровыми мельницами [8]. Реже используются лазерное распыление [9] и распыление в газовом потоке [10]. Микроструктура и фазовый состав полученных наночастиц в значительной степени зависят от способа синтеза.

Структура этого оксида весьма разнообразна, основными структурными модификациями являются: α -фаза (гексагональная), γ -фаза (кубическая), θ -фаза (моноклинная), δ -фаза (тетрагональная) [11]. При синтезе наночастиц, обычно, наблюдаются многофазные образцы со значительной концентрацией структурных дефектов,

например, вакансий в кислородной подрешетке. Принято считать, что концентрация структурных дефектов максимальна вблизи поверхности наночастиц. В последних работах высказывается гипотеза, что в поверхностном слое наночастиц степень окисления алюминия может значительно уменьшаться вплоть до появления металлического алюминия [9,12]. Однако до настоящего времени никаких других экспериментальных свидетельств этого необычного пространственного расслоения в литературе не появилось. С другой стороны имеются основания утверждать, что избыточная концентрация дефектов может быть аккомодирована путем образования периодических структур с участием дефектов, в том числе и вакансий. Этот способ аккомодирования дефектов (вакансий) хорошо известен и наблюдается, например, в оксидах TiO_2 со структурой рутила при образовании фаз Магнели, примером которых является, в частности, формирование сверхструктуры Ti_4O_7 [13]. При этом вакансии, несмотря на высокую нестехиометрию, могут полностью отсутствовать, но в результате, из-за условия электронейтральности, появляются разновалентные состояния титана в матрице TiO_2 , формирующие периодические сверхструктуры или фазы Магнели. Можно предполагать, что дефекты в Al_2O_3 также могут образовывать протяженные структуры [14], с изменением валентного состояния катионов и нет необходимости вводить гипотезу о появлении металлического алюминия в нестехиометрическом Al_2O_3 наносостоянии.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Образцы наночастиц Al_2O_3 и поликристаллического Al_2O_3	Средний размер по данным рентгеновской дифракции [nm]	Кристаллическая структура	Метод синтеза
L1	13	Кубическая γ -фаза	Лазерное распыление
L2	3.8	То же	» »
G3	9	ГЦК-металлич. Al, кубическая γ -фаза	Газофазный
P4	2000	α -ГПУ	Химический

Другое интересное явление, которое наблюдается в наночастицах Al_2O_3 , связано с появлением ферромагнитного упорядочения части образца при комнатной температуре (и ниже, $T_c > 300$ К) [7]. В работе [7] было обнаружено, что намагниченность насыщения увеличивалась обратно пропорционально среднему размеру наночастиц и, возможно, этот рост был связан с увеличением концентрации дефектов в кислородной подрешетке (так называемых F-центров) [7]. Следует, однако, отметить, что величина намагниченности насыщения достаточно мала — на 4 порядка меньше, чем намагниченность насыщения оксидов железа (магнетита или маггемита).

Для изучения природы наблюдаемого аномального магнетизма удобно использовать такую локальную методику как ЯМР. Следует отметить, что ядра алюминия являются хорошим ЯМР-зондом с высоким гиромагнитным отношением ($\gamma/2\pi = 11.094$ МГц/Т) и спином ядра $I = 5/2$, что позволяет изучать также и локальное зарядовое окружение. Известно [15–18], что этот метод давно и успешно используется для изучения особенностей кристаллической структуры, зарядового окружения как в поликристаллических образцах Al_2O_3 с различной кристаллической структурой, так и в нанокристаллических образцах.

В данной работе мы исследуем методом ЯМР на ядрах ^{27}Al особенности структуры и зарядового распределения в наночастицах Al_2O_3 с различным размером, синтезированных методом лазерного распыления.

2. Изготовление и аттестация образцов, методика эксперимента

Наночастицы Al_2O_3 были приготовлены путем лазерного воздействия на керамическую мишень (образцы L1, L2 в табл. 1). Содержание кислорода в наноксидах контролировалось методом ядерных реакций [9]. Чтобы исключить возможную ошибку при анализе концентрации кислорода, образцы были обогащены изотопом ^{18}O . Процедура обогащения описана в [9].

Рентгеновские дифрактограммы наночастиц были получены на дифрактометре DiscoverD8 (Bruker), используя $Cu-K\alpha$ излучение ($\lambda = 0.1542$ nm). Средний размер наночастиц оценивался из анализа уширения рентгеновских рефлексов, используя метод Шерера (табл. 1).

Исходный образец P4 — поликристаллический порошок α -фазы Al_2O_3 .

Намагниченность измерялась при комнатной температуре на весах Фарадея в полях до 1.2 Т.

Спектры ЯМР были получены на импульсном спектрометре AVANCE-500 (Bruker) во внешнем магнитном поле 11.747 Т. Статические спектры ЯМР регистрировались с использованием двух-импульсной последовательности с последующим интегрированием половины спинового эха. Спектры ЯМР с вращением образца под магическим углом (MAS) также были записаны с использованием подобной двух-импульсной последовательности. Для каждого анализируемого образца была записана серия спектров MAS с разными частотами вращения (10, 15, 20 kHz). Спектры анализировались при помощи программы dmfit [19].

3. Результаты и их обсуждение

Полевая зависимость намагниченности для образца L1 (рис. 1) при комнатной температуре типична для ферромагнетика и близка к ранее опубликованным данным [7] для наночастиц оксида алюминия, синтезированных золь-гель методом. Однако величина намагниченности насыщения чрезвычайно мала — на 4 порядка меньше, чем намагниченность насыщения железа или

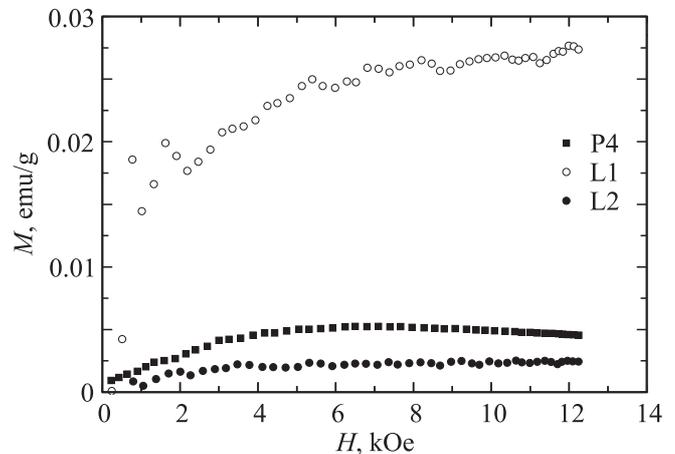


Рис. 1. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для наночастиц Al_2O_3 (образцы L1, L2, P4) при $T = 300$ К.

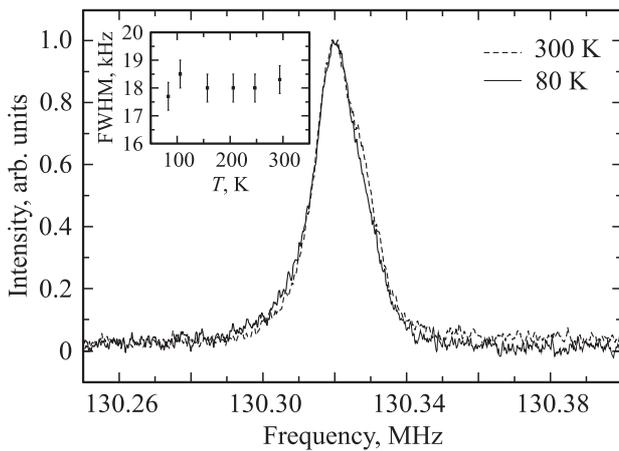


Рис. 2. Характерные спектры ЯМР ^{27}Al в наночастицах Al_2O_3 (образец L1), полученные во внешнем магнитном поле 11.747 Т в диапазоне температур 80–300 К. На вставке показана температурная зависимость ширины линии на половине высоты.

его магнитных оксидов, следовательно, это может быть намагниченность примеси, содержащей соединения с железом (или другими магнитными ионами), концентрация которой меньше, чем 10^{-4} . Эта примесь могла содержаться в исходных компонентах для синтеза поликристаллического Al_2O_3 . Более того, если в работе [7] наблюдаемый ферромагнетизм связывают с дефектами в подрешетке кислорода и намагниченность насыщения растет с уменьшением размера частиц (увеличением концентрации дефектов), то в нашем случае (рис. 1) такой закономерности не наблюдается. Наоборот, намагниченность насыщения образца L2, средний размер частиц которого в ~ 3 раза меньше наночастиц образца L1, значительно меньше, чем намагниченность образца L1.

Характерные спектры ЯМР ^{27}Al наночастиц (рис. 2) представляют собой одиночные линии с некоторой особенностью на высокочастотном плече. Дополнительные линии в спектре, связанные с взаимодействием квадрупольного момента с градиентом электрического поля (ГЭП) не видны, что может быть связано как с симметрией ближайшего окружения (кубическая кристаллическая решетка) [8,20], так и с уменьшением относительного объема α -фазы в наночастицах с большим количеством дефектов структуры, уширяющих квадрупольные спутники.

При понижении температуры до 80 К ширина (и форма) линии центрального перехода ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) ЯМР ^{27}Al образца L1 не меняется (рис. 2). Не меняется, также, и сдвиг линии (рис. 2).

Неоднородное магнитное состояние в наночастицах оксида алюминия, где часть образца является ферромагнетиком, должно было бы привести к резкому изменению сдвига линии ЯМР, уширению линии и (или) появлению дополнительной линии в спектре со сдвигом, значительно больше наблюдаемого (см. рис. 2), аналогично

данным в [21]. Мы искали дополнительные линии в области больших частот (до 150 МГц), но не нашли никаких признаков этих линий. Более того, были записаны спектры ЯМР ^{27}Al в исследуемых образцах (при $T = 300$ К) в разных внешних магнитных полях 2 Т, 9.28 Т и 11.747 Т. Оказалось, что ширина линии значительно возрастает при уменьшении внешнего магнитного поля. В случае, если бы имело место неоднородное уширение линии, или форма линии определялась бы распределением магнитных сдвигов (сверхтонких полей), ширина линии должна была бы возрастать пропорционально внешнему полю, т. е. результат был бы противоположный.

Следовательно, если в части наночастиц Al_2O_3 и имеет место дальний магнитный порядок, то относительный объем этой части очень мал — меньше 1% по данным ЯМР и меньше 0.01% по данным намагниченности. Таким образом, наиболее вероятно, что наблюдаемые зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля (рис. 1) связаны с примесной фазой. Это объясняет также и отсутствие систематической зависимости этого вклада (величины намагниченности насыщения) от среднего размера частиц (рис. 1), в отличие от данных [7].

Полные спектры ЯМР ^{27}Al для всех исследуемых образцов со структурной формулой Al_2O_3 (включая

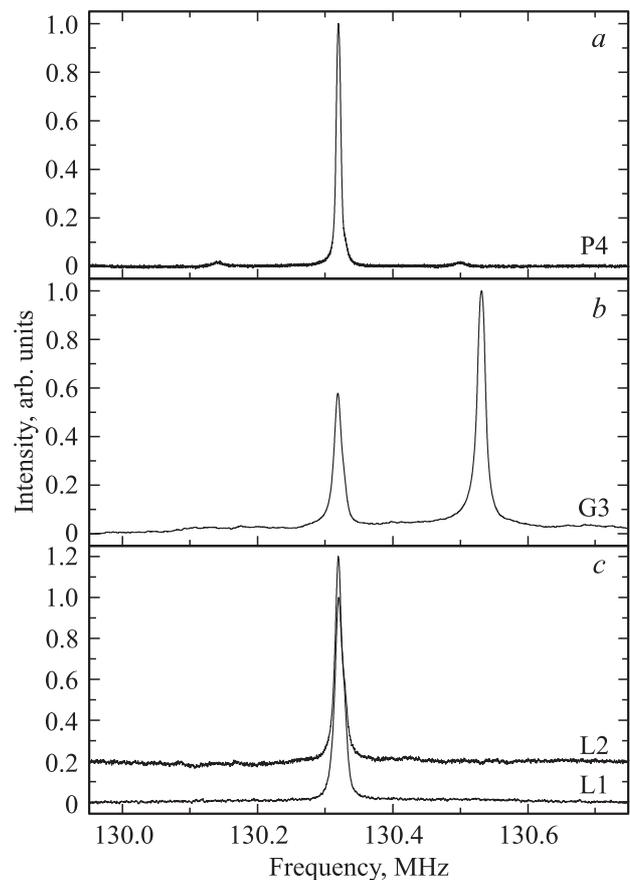


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al в наночастицах Al_2O_3 (образцы L1, L2, G3) и в поликристаллическом Al_2O_3 (α -фаза, образец P4) при $T = 300$ К в поле 11.747 Т.

Таблица 2. Результаты обработки спектров MAS ЯМР

Фаза	Сдвиг (ppm)	Окружение Al	C_Q (MHz)	Доля фазы (%)	
				L1	L2
α	71	AlO_4	2.4	3	6
α	14	AlO_6	2.4	9	11
γ	43	AlO_5	0.06	9	5
γ	63	AlO_4	0.06	19	14
γ	7	AlO_6	0.06	35	30
η	-6	AlO_6	0.08	25	34

первую пару квадрупольных сателлитов) приведены на рис. 3, *a*. Спектр исходного поликристаллического образца с гексагональной структурой α — Al_2O_3 приведен для сравнения. Он характеризуется наиболее узкой линией центрального перехода (ширина линии на половине высоты $\Delta\nu_{1/2} = 9(1)$ kHz). На рис. 3 четко видна первая пара сателлитных линий, обусловленных взаимодействием квадрупольного момента ядра алюминия с градиентом электрического поля (ГЭП) окружения в первом порядке теории возмущений [20]. Полученные данные по сдвигу линии и компонентах тензора ГЭП совпадают с литературными [8]. Спектры на образцах наночастиц (образцы L1, L2, G3) существенно отличаются от спектра поликристаллического образца: значительно (почти в 2 раза) возрастает ширина линии на половине высоты (рис. 2,3), размываются квадрупольные сателлиты. Интересно отметить, что ширина и форма линии существенно не меняются для образцов L1 и L2, при значительном уменьшении среднего размера наночастиц (рис. 3, *c*).

На рис. 3, *b* также приведен спектр образца G3, который был синтезирован газофазным способом [10] так, чтобы в наночастицах осталась часть металлического алюминия, что было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. В спектре четко видна дополнительная линия от металлического алюминия со значительно большим сдвигом [22]. Как видно из спектров образцов наночастиц (образцы L1, L2), синтезированных методом лазерного распыления, никаких дополнительных линий в этой области частот не наблюдается. Таким образом, с точностью до 1% мы не наблюдаем каких либо следов металлического алюминия в этих образцах. Возможно, те слои „недоокисленного“ алюминия в оксиде, появление которых ранее было предсказано в расчетах из первых принципов [12], значительно отличаются по кристаллической и электронной структуре от металлического алюминия, либо их относительный объем очень мал.

Для сужения линии центрального перехода, мы воспользовались методом вращения образца под магическим углом (MAS) при регистрации спектров ЯМР. Этот метод ранее показал ряд преимуществ по сравнению с другими традиционными методиками (рентгеновская

дифракция и др.) при анализе структуры и фазового состава оксидов алюминия [23]. Спектр MAS ЯМР ^{27}Al в образце L1 представлен на рис. 4, *a*. Для образца L2 (рис. 4, *b*) спектр по форме близок к спектру образца L1, имеет место только небольшое перераспределение интенсивности двух линий, каждая из которых соответствует определенному окружению алюминия в структуре. Это либо октаэдрическое окружение (6 атомов кислорода в вершинах октаэдра), либо — тетраэдрическое окружение (4 атома кислорода) [23]. Для каждого анализируемого образца была записана серия спектров MAS с разными частотами вращения (10, 15, 20 kHz).

Результаты анализа спектров приведены в табл. 2. Суперпозицию линий в каждом спектре можно описать тремя фазами: α -фаза (гексагональную структура), γ -фаза (кубическая структура), η -фаза (кубическая структура) — в последних двух может быть две неэквивалентных позиции алюминия. Следует отметить, что данные по сдвигам линий, которые соответствуют этим фазам взяты из надежных литературных источников [6,15,23], а все параметры, полученные из анализа одного спектра (пример — рис. 4) для одного образца хорошо подходят для описания формы всех 3 спектров с разными частотами вращения для этого образца, что свидетельствует о достоверности этих результатов. Сравнивая объемные доли этих фаз для образцов L1 и L2, можно сказать, что качественно они подтверждают результаты рентгеновского анализа этих образцов [9], уменьшение среднего размера наночастиц от 13 до 3.8 nm приводит к увеличению относительного объема разупорядоченной кубической фазы (табл. 2).

Следует отметить, что в спектрах ЯМР MAS образца L2 не видно значительного уширения каких-либо линий в спектрах, что следовало бы ожидать при высокой степени дефектности этого образца, где структура, по рентгеновским данным [9], близка к аморфному состоянию.

Если предполагать, что основное количество дефектов структуры сосредоточено в поверхностном слое наночастицы толщиной ~ 0.48 nm [9], то для образца L2, где средний диаметр частицы ~ 3.8 nm (табл. 1), относительный объем шарового „дефектного“ слоя, предпола-

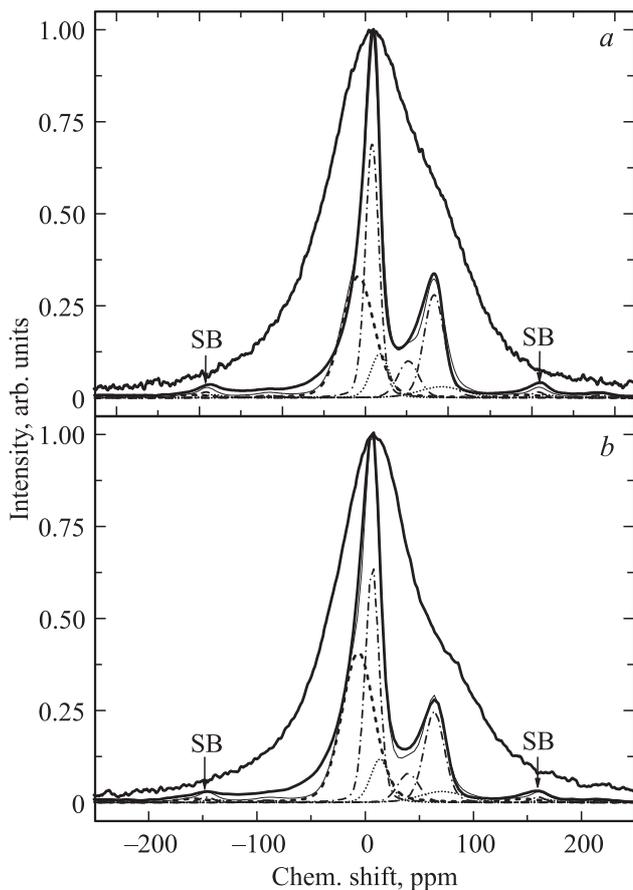


Рис. 4. Спектры MAS и статические (для сравнения) ЯМР ^{27}Al в наночастицах Al_2O_3 (образцы L1, L2) при $T = 300\text{ K}$ в поле 11.747 T , частота вращения 20 kHz : *a*) образец L1, *b*) образец L2. Сплошными толстыми линиями показаны экспериментальные спектры: статический спектр (более широкий, для сравнения) и MAS. Тонкими сплошными линиями показаны расчетные спектры MAS (суперпозиция линий в спектре, которые относятся к разным фазам). Символами SB обозначены сателлиты вращения. Линии в спектре, соответствующие разным фазам, обозначены следующим образом: γ -фаза (штрихпунктирная линия); η -фаза (штриховая линия); α -фаза (пунктирная линия).

гая сферическую форму частицы, будет равен $\sim 58\%$ от среднего объема частицы, а этот слой, как предполагают в [9], в основном заполнен металлическим алюминием. Таким образом, на рентгенограмме на фоне аморфного пьедестала должны были бы наблюдаться четкие рефлексы кубической ГЦК — фазы металлического алюминия. Однако этого не наблюдается [9]. Возможно, распределение дефектов по объему частицы в этом образце более равномерно, чем полагают в работе [9]. С другой стороны, при переходе от образца L2 к образцу L1 относительный объем этого шарового слоя будет уменьшаться на $\sim 38\%$. Это должно было бы приводить к такому же уменьшению интегральной интенсивности какой-то из линий в спектре MAS ЯМР для образца L1, а этого также не наблюдается (табл. 2).

4. Выводы

1. Впервые исследованы методами ЯМР образцы наночастиц Al_2O_3 , синтезированные методом лазерного распыления.

2. Обнаруженный ферромагнитный вклад в намагниченность образцов связан, вероятно, с примесной фазой (предположительно — оксид железа).

3. Металлический алюминий в исследуемых образцах (образцы 1,2) по данным ЯМР ^{27}Al не обнаружен. Фаза неокисленного алюминия по данным рентгеновского анализа также отсутствует.

4. Показано, что значительное изменение размера наночастиц (в три раза!) приводит к перераспределению фазового состава. Признаков существенного роста степени дефектности вблизи поверхности наночастиц не обнаружено.

5. Показано, что методы ЯМР весьма эффективны при анализе фазового состава сильно разупорядоченных нанообъектов на основе оксидов алюминия, когда структура по данным рентгеновского анализа близка к аморфной.

Авторы выражают благодарность В.Г. Выходцу и Т.Е. Куренных (ИФМ УрО РАН) за обсуждение экспериментальных результатов, а также А.И. Медведеву (ИЭФ УрО РАН) за рентгеноструктурный анализ полученных образцов.

Список литературы

- [1] C. Noguera, J. Goniakovski. *Chem. Rev.* **113**, 4073 (2013).
- [2] J. Gantmar, K.K. Dey. *Adv. Mat. Lett.* **2**, 402 (2011).
- [3] B.K. Gupta, D. Naranath, S. Saini, V.N. Singh, V. Shanker. *Nanotechnology* **21**, 055607 (2010).
- [4] J. Zhang, S. Wei, J. Lin, J. Luo, S. Liu, H. Song, E. Elawad, X. Ding, J. Gao, S. Qi, C. Tang. *J. Phys. Chem. B* **110**, 21680 (2006).
- [5] H. Li, Yu. Li, J. Jiao, H.-M. Hu. *Nature Nanotechnol* **6**, 645 (2011).
- [6] S. Wang, A.Y. Borisevich, S.N. Rashkeev, M.V. Glazoff, K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides. *Nature Mater.* **3**, 143 (2004).
- [7] G. Yang, D. Gao, J. Zhang, Z. Shi, D. Hie. *J. Phys. Chem.* **115**, 16814 (2011).
- [8] V. Sabarinahan, S. Ramasamy, S. Ganapathy. *J. Phys. Chem.* **114**, 1775 (2010).
- [9] V. Vykhodets, E.A.A. Jarvis, T.E. Kurennykh, I.V. Beketov, S.I. Obukhov, O.M. Samatov, A.I. Medvedev, A.E. Davletshin. *Surf. Sci.* **630**, 182 (2014).
- [10] В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико. *ФТТ* **50**, 916 (2008).
- [11] J. Gangwar, B.K. Gupta, S.K. Tripathi, A.K. Srivastava. *Nanoscale* **7**, 13313 (2015).
- [12] E.A.A. Jarvis, E.A. Karter. *NanoLett.* **6**, 505 (2006).
- [13] Y. Le Page, M. Marezio. *J. Sol. State Chem.* **53**, 13 (1984).
- [14] D. van Heijnsbergen, K. Demyk, M.A. Duncan, G. Meijer, G. von Helden. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2515 (2003).

- [15] C. Pecharroman, I. Sobrados, J.E. Iglesias, T. Gonzalez-Carreno, J. Sanz. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6160 (1999).
- [16] H.J. Jakobsen, J. Skibsted, H. Bildsbe, A.C. Nielsen. *J. Magn. Res.* **85**, 173 (1989).
- [17] A.T. Woo. *Bull. Cor. Chem. Soc.* **20**, 1205 (1999).
- [18] M. Choi, K. Matsunaga, F. Oba, I. Tanaka. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3869 (2009).
- [19] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Zh. Gan, G. Hoatson. *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70 (2002).
- [20] Ч. Сликтер. Основы теории магнитного резонанса. Мир, М. (1981). 448 с.
- [21] A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, A. Gerashenko, P. Monod, K. Kumagai, K. Mikhalev, A. Buzlukov, Z. Litvinova, O. Gorbenko, A. Kaul, M. Kartavtzeva. *Phys. Rev. B* **79**, 214414 (2009).
- [22] G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan. *Metallic shifts in NMR*. Pergamon Press. (1977). 347 с.
- [23] S.K. Lee, S.B. Lee, S.Y. Park, Y.S. Yi, C.W. Ahn. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 095501 (2009).