

01.1;01.4;05.2;05.3;06.1

## Изменение температуры Кюри в пористом материале

© А.В. Шишулин<sup>1</sup>, В.Б. Федосеев<sup>1</sup>, А.В. Шишулина<sup>2,3</sup><sup>1</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия<sup>2</sup> Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия<sup>3</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
E-mail: chichouline\_alex@live.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2020 г.

В окончательной редакции 7 апреля 2020 г.

Принято к публикации 9 апреля 2020 г.

Рассмотрена зависимость температур магнитного превращения пористых ферромагнитных материалов от геометрических характеристик (объема и формы) распределенных в материале нанопор. Геометрические особенности нанопор задавались величинами их эффективного радиуса и коэффициента формы, характеризующего степень отклонения формы поры от сферической. Приведенные оценки свидетельствуют о возможности получения макроскопических образцов пористых материалов с пониженной температурой Кюри, величина которой дополнительно снижается при „усложнении“ формы нанопор. Результаты получены в рамках когезионной модели на примере чистых пористых никеля и кобальта.

**Ключевые слова:** наноструктурирование, пористые материалы, ферромагнетизм, магнитные превращения, температура Кюри.

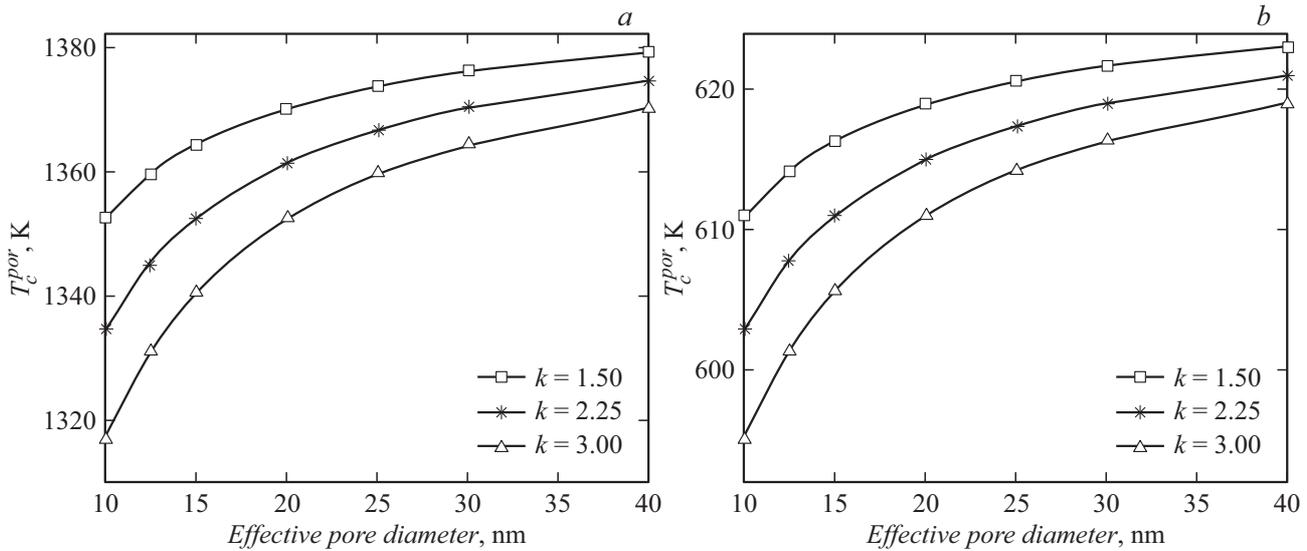
DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49657.18281

Наноструктурированные ферромагнитные материалы являются в настоящее время объектом значительного интереса исследователей [1]. Внимание к таким материалам обусловлено как широким спектром технологических приложений ферромагнитных наноструктур [2], так и массой явлений, представляющих фундаментальный интерес (см., например, [1,3,4]). Одним из параметров, характеризующих устойчивость свойств ферромагнитных материалов, является температура Кюри — температура разрушения магнитной упорядоченности ферромагнетика и его перехода в парамагнитное состояние (фазового перехода второго рода). Известно, что при нанометровых характерных размерах частиц ферромагнитного материала температура Кюри (как и ряд других параметров [4,5]) является функцией их размера [5–8] и формы [7,8], что связано с ростом доли низкосоординированных атомов приповерхностного слоя, обладающего отличными от вещества в „объеме“ магнитными характеристиками (магнитными моментами, значениями обменных интегралов и констант магнитной анизотропии [5]), при уменьшении размера и усложнении формы наночастицы. Учет данных закономерностей возможен в рамках ряда существенно различных подходов [1,5–8].

Следует отметить, что формирование нанопорошкового материала или нанокompозитов, содержащих распределенные в матрице или на подложке ферромагнитные наночастицы [7], не является единственным путем получения материалов с высокой долей атомов приповерхностного слоя. Высокие значения удельных поверхностей достижимы и в материалах с распределенными ансамблями нанопор (до  $500 \text{ м}^3/\text{г}$  [9] или даже до нескольких тысяч  $\text{м}^3/\text{г}$  [10]), при этом сами объекты

могут иметь макроскопические размеры. Формирование такого рода структур возможно, например, на начальных стадиях процессов электроимпульсного или лазерного спекания нанопорошков [11].

Объектом моделирования является пористый материал с заданной объемной долей пор  $\alpha$ . Поры могут иметь достаточно сложную геометрическую конфигурацию [12,13], для описания которой воспользуемся двумя параметрами: эффективным диаметром поры  $d_{eff}$ , численно равным диаметру сферы, объем которой равен объему рассматриваемой поры, и коэффициентом формы  $k$ , равным отношению площади поверхности рассматриваемой поры  $A$  к площади поверхности сферы равного объема  $A_0$ :  $k = A/A_0$  (более детально подобный подход описан ранее в [12–15] и не является единственным, см., например, [12,15–17]). Число пор в 1 г материала  $N_{por}$  может быть найдено как  $N_{por} = 6\alpha \cdot 1 \text{ г} / (\rho d_{eff}^3)$ , где  $\rho$  — плотность материала, множитель 1 г введен для согласования размерностей; удельная поверхность  $A_{sp}$  равна  $A_{sp} = N_{por} \pi k d_{eff}^2 = 6\alpha k \cdot 1 \text{ г} / (\rho d_{eff})$ . Для оценки влияния числа и геометрических характеристик нанопор на температуру Кюри воспользуемся простой закономерностью: связью температуры Кюри материала с его энергией когезии [18], полученной в работах [6–8]:  $T_c^{por}/T_c^{bulk} = E_{coh}^{por}/E_{coh}^{bulk}$  (экспериментальная проверка данного соотношения проведена авторами [6], схожий подход использован для описания данного и ряда других типов фазовых превращений авторами [19,20], также продемонстрировано соответствие экспериментальным результатам). Здесь  $E_{coh}^{por}$  и  $E_{coh}^{bulk}$  — энергии когезии пористого и „сплошного“ материалов соответственно,  $T_c^{por}$  и  $T_c^{bulk}$  — температуры



Зависимость температуры Кюри пористого материала  $T_c^{por}$  от эффективного диаметра и коэффициента формы поры  $k$  для кобальта (а) и никеля (б). Температуры Кюри данных металлов для объемных беспористых объектов макроскопического размера составляют 1388 и 627 К соответственно.

Кюри пористого материала и материала в отсутствие пор. В 1 g пористого материала содержится  $N$  атомов:  $N = 6\omega \cdot 1g / (\pi d_{at}^3 \rho)$ , где  $d_{at}$  — диаметр атома,  $\omega$  — плотность упаковки атомов в кристаллической структуре. Из них на стенках пор располагаются  $N_s$  атомов:  $N_s = \eta A_{sp} / \pi d_{at}^2 = 6\alpha\eta k \cdot 1g / (\pi \rho d_{at}^2 d_{eff})$ , где  $\eta$  — плотность упаковки атомов на поверхности материала. Таким образом,

$$N_s = \left( \frac{6 \cdot 1g}{\pi \rho} \right)^{1/3} \frac{\alpha\eta k}{\omega^{2/3} d_{eff}} N^{2/3}. \quad (1)$$

Оценки для энергии когезии пористого материала получим на основе соотношений, предложенных авторами [18]:

$$E_{coh}^{bulk} = \frac{1}{2} \beta N \varepsilon_b, \\ E_{coh}^{por} = \frac{1}{2} \beta \varepsilon_b \left( \frac{1}{4} N_s + (N - N_s) \right), \quad (2)$$

где  $\beta$  — первое координационное число, а  $\varepsilon_b$  — энергия одной связи. Таким образом, из (1), (2) с учетом приведенного выше следует

$$T_c^{por} = T_c^{bulk} \left( 1 - \frac{3}{4} \left( \frac{6 \cdot 1g}{\pi \rho} \right)^{1/3} \frac{\alpha\eta k}{\omega^{2/3} d_{eff}} N^{1/3} \right). \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет получить оценки температуры Кюри материала как функции объемной доли и геометрических характеристик пор. На рисунке приведены зависимости температуры Кюри для пористых кобальта (а) и никеля (б) от величин  $d_{eff}$  и  $k$ . В настоящих расчетах мы ограничились рассмотрением материалов с невысокими в сравнении с объектами исследований [9,10] удельными поверхностями пор, не превышающими  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\alpha = 0.70$ ; величины  $\rho$  и  $d_{at}$  составляют

$8.900 \text{ g/cm}^3$  и  $250 \text{ pm}$  для Co,  $8.902 \text{ g/cm}^3$  и  $248 \text{ pm}$  для Ni соответственно). Кобальт имеет две стабильные полиморфные модификации:  $\alpha$ -Co с гексагональной структурой и  $\beta$ -Co со структурой ГЦК, устойчивой в рассматриваемой области температур (температура полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  составляет  $\sim 427^\circ\text{C}$ ), в свою очередь никель обладает ГЦК-структурой во всей области температур до температуры плавления. Плотность упаковки атомов в объеме для кристаллов с ГЦК-структурой составляет  $\omega \approx 0.74$ ; для плотности упаковки атомов на поверхности для ГЦК-структур в [21] приведена оценка  $\eta \approx 0.91$ , использованная также и в [19].

Как показано на рисунке, присутствие пор, увеличение коэффициента формы поры  $k$  и уменьшение эффективного диаметра поры  $d_{eff}$  (рост величины удельной поверхности) приводят к заметному снижению температуры Кюри материала. Отметим, что присутствие, например, жидкости, заполняющей поры, может привести к некоторой коррекции данных оценок (учет наполненности пор возможен в рамках подхода, изложенного в [7]). Предложенная зависимость (3), описывающая эффект понижения температуры Кюри в пористом материале, соответствует приближению распределенных в материале изолированных пор одинакового размера и формы. Дополнительного уточнения полученных оценок можно добиться путем использования при расчете величины удельной поверхности  $A_{sp}$  функций распределения пор по размерам и форме (пример подобных распределений, полученных экспериментально, приведен в [22]), а также учета возможного слияния пор с образованием пор „червеобразной“ структуры, что приводит к некоторому понижению удельной поверхности за счет исчезновения перемычек. Данные уточнения могут привести к некото-

рой коррекции величины температуры Кюри  $T_c^{por}$  за счет изменения поверхности  $A_{sp}$ , но не меняют полученных в работе закономерностей.

Следует также отметить, что широкий спектр технологических приложений пористых материалов включает в себя, например, матрицы нанореакторов с порами, заполняемыми реакционной смесью (см. ссылки в [12]). Для значительного числа приложений представляют интерес магнитокалорические эффекты в ферромагнитных структурах, например хорошо описанный в литературе нагрев ферромагнитных наночастиц-инвазивных агентов в переменных магнитных полях (вследствие гистерезисных потерь, потерь на переориентацию вектора намагниченности и т.д.), служащий терапии раковых опухолей [5], где предел роста температуры частицы задан определяющей морфологией точкой Кюри. В таком случае пористых ферромагнитных материалов принципиальная возможность задания температуры Кюри путем использования объектов с соответствующей объемной долей и морфологией пор позволяет получать матрицы с заданным самоограничением повышения температуры. При этом рассмотренные ферромагнитные материалы отличаются высокой каталитической активностью в ряде широко используемых реакций [20], а в материалах с большей удельной поверхностью пор [9,10] ожидаемо более существенное понижение температуры Кюри вплоть до подобного описанному в [5].

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01356А).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Ferrando R. // Front. Nanosci. 2016. V. 10. P. 245–266.
- [2] Nanomagnetism: fundamentals and applications / Ed. C. Binns. Elsevier, 2014. V. 6. 328 p.
- [3] Здоровейцев А.В., Вихрова О.В., Демина П.Б., Дорохин М.В., Кудрин А.В., Темирязов А.Г., Темирязева М.П. // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 9. С. 1628–1633.
- [4] Столяр С.В., Комогорцев С.В., Чеканова Л.А., Ярославцев Р.Н., Баюков О.А., Великанов Д.А., Волочаев М.Н., Черемискина Е.В., Vairamani M.Sh., Ерошенко П.Е., Исхаков Р.С. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 17. С. 28–30.
- [5] Никифоров В.Н., Игнатенко А.Н., Ирхин В.Ю. // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. В. 2. С. 356–363.
- [6] He X., Zhong W., Au C.-T., Du Y. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. P. 446.
- [7] Cao L.-F., Xie D., Guo M.-X., Park H.S., Fujita T. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 1451–1455.
- [8] Delavari H., Hosseini H.M., Simchi A. // Chem. Phys. 2011. V. 383. P. 1–5.
- [9] Гаев Д.С., Рехвиашвили С.Ш. // ФТП. 2012. Т. 46. В. 2. С. 145–149.
- [10] Chae H.K., Siberio-Pérez D.Y., Kim J., Go Y., Eddaoudi M., Matzger A.J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Nature. 2004. V. 427. P. 523–527.
- [11] Ерофеева И.В., Дорохин М.В., Здоровейцев А.В., Кузнецов Ю.М., Попов А.А., Ланцев Е.А., Боряков А.В., Котомина В.Е. // ФТП. 2018. Т. 52. В. 12. С. 1455–1459.
- [12] Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // J. Mol. Liq. 2019. V. 278. P. 363–367.
- [13] Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 14. С. 10–12.
- [14] Федосеев В.Б., Шишулин А.В. // ФТТ. 2018. Т. 60. В. 7. С. 1382–1388.
- [15] Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В. // ЖТФ. 2019. Т. 89. В. 4. С. 556–561.
- [16] Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В. // ЖТФ. 2019. Т. 89. В. 9. С. 1420–1426.
- [17] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 94–102.
- [18] Agra F., Ayud A. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 324. P. 308–313.
- [19] Guisbiers G. // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 1132–1136.
- [20] Guisbiers G., Abudukelimu G. // J. Nanopart. Res. 2013. V. 15. P. 1431.
- [21] Attarian Shandiz M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. 325237.
- [22] Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Kopylov V.I., Boldin M.S., Vostokov M.M., Gryaznov M.Y., Tabachkova N.Y., Tryaev P. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 14926–14949.