

05

## Полимернеорганический композит, содержащий ультрадисперсные частицы гадолиния

© И.А. Александров,<sup>1</sup> И.Ю. Метленкова,<sup>1</sup> С.С. Абрамчук,<sup>2</sup>  
С.П. Солодовников,<sup>2</sup> А.А. Ходак,<sup>2</sup> С.Б. Зезин,<sup>3</sup> А.И. Александров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
117393 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
117813 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
117813 Москва, Россия

e-mail: aleks@ispm.ru

(Поступило в Редакцию 3 ноября 2012 г.)

Исследованы композиты на основе полистирола и ультрадисперсных частиц (в том числе и наночастиц) металлического Gd и SiO<sub>2</sub>. Композиты получали обработкой в шаровой мельнице исходных веществ при комнатной температуре и исследовали методами ферромагнитного резонанса, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции на отражение. Установлено, что магнитная система композитов сформирована магнитными нанокластерами — кристаллитами Gd с диаметром  $30 \pm 10$  nm, которые обладают объемной и поверхностной магнитной анизотропией и при температуре  $(210 \pm 10)$  K переходят в суперпарамагнитное состояние. Установлено, что наиболее близко к количественному согласию с экспериментом по наблюдению ферромагнитного резонанса суперпарамагнитных металлических наночастиц приводит уравнение Ландау–Лифшица с затуханием в форме Ландау–Лифшица.

### Введение

Поведение магнитных ультрадисперсных частиц (в том числе и наночастиц) в полимерных матрицах представляет огромный интерес, обусловленный электронными, оптическими и магнитными свойствами таких систем [1–3]. Значительный интерес проявляется к наночастицам гадолиния, что связано с их использованием в качестве контрастного агента в магнитной ядерной томографии, а также с хранением и использованием водорода. Однако количество исследований, посвященных получению наночастиц гадолиния, весьма ограничено. К настоящему времени исследованы жидкофазное восстановление GdCl<sub>3</sub> натрием [4], высокотемпературное испарение металлического гадолиния [5] и разрушение наноразмерных многослойных пленок мощным радиоизлучением [6].

Ранее методами твердофазной механохимии были синтезированы наночастицы Fe, Co, Ni непосредственно в полимерных матрицах из солей указанных металлов и установлено стабилизирующее влияние полимерной матрицы на получаемые наночастицы [7–9]. Недостаток подобного метода получения ферромагнитных наночастиц заключается в том, что исходные реактивы не полностью превращаются в конечный продукт и остаются в полимерной матрице.

Именно поэтому в представленной работе рассмотрена возможность получения композиционного полимерного материала, содержащего ферромагнитные ультрадисперсные частицы гадолиния, методами механохимии при измельчении исходного металла.

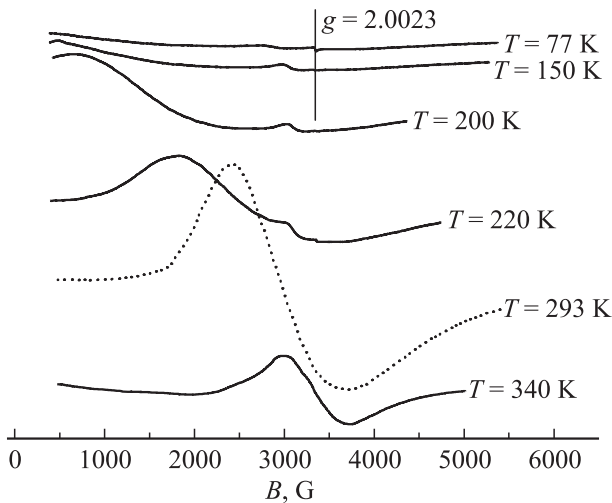
### Экспериментальная часть

Для получения ультрадисперсных частиц гадолиния применялись механохимические методы воздействия на смесь частиц металлического Gd с размером около 0.3 mm (Aldrich, Gadolinium, 99.99%) и порошка SiO<sub>2</sub> (Aldrich, Silicon dioxide — 325 megh ( $44 \mu\text{m}$ ), 99.6%). Металлы совместно с SiO<sub>2</sub> обрабатывали в вибромельнице Pulverizette 0 Fritsch GmbH (Германия) с агатовой размольной гарнитурой (ступа и шар). Полученную смесь (SiO<sub>2</sub>–частицы Gd) вводили в полимерную матрицу — полистирол (ПС) от Aldrich (Polystyrene, average  $M_w$  230 000, average  $M_n$  140 000, 1.04 g/ml 25 C,  $T_g = 94$  C) также с помощью вибромельницы, после 10 min обработки при 77 K получали порошкообразный продукт, из которого путем прессования при 150 C изготавливали образцы полимернеорганического композиционного материала (ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd).

Образцы композита (ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd) исследовали с помощью ЭПР-спектрометра „E-12 Varian“ в температурном диапазоне от 77 до 340 K на частоте 9.2 GHz и мощности 2 mW (частота модуляции 100 kHz). Размеры и структуру частиц гадолиния определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке „LEO 912 AB OMEGA“ (Германия), а также анализируя рентгеновские дифрактограммы, полученные на дифрактометре URD-6 (Германия) CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056$  A.

### Результаты и их обсуждение

Для выяснения магнитного состояния полученных описанным выше способом частиц гадолиния в компо-



**Рис. 1.** Спектры ФМР образца ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd в зависимости от температуры измерения.

зитах (ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd) были проведены исследования зависимости спектров ФМР от температуры. На рис. 1 показано, как изменяются спектры от образца (ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd) при изменении температуры от 77 до 340 К. Видно, что основной сигнал при 77 К претерпел огромное уширение и практически не регистрируется. На его фоне заметен сигнал с *g*-фактором  $g_{\text{eff}} = 3.36$ . Повышение температуры до 150 К (рис. 1) приводит к тому, что основной сигнал начинает сужаться. Сигнал, имевший при 77 К  $g_{\text{eff}} = 3.36$ , сдвигается в высокое поле до значения  $g_{\text{eff}} = 2.22$ . Он, видимо, относится к более мелким частицам гадолиния, количество которых мало по сравнению с основной массой частиц. Из рис. 1 видно дальнейшее уменьшение ширины линии основного сигнала, которая с  $\Delta B_{\text{pp}} = 2700 \text{ G}$  при 200 К сужается до  $\Delta B_{\text{pp}} = 1600 \text{ G}$  при 220 К ( $\Delta B_{\text{pp}}$  — ширина линии ФМР pick to pick).

Известно, что ферромагнитная частица будет проявлять свойства суперпарамагнетизма, если время изменения направления намагничивания из-за тепловых флуктуации сопоставимо или меньше характерного времени измерения, в нашем случае это  $\tau = 100 \text{ s}$ . Время инверсии намагниченности однодоменной частицы объемом *V* и с эффективной константой магнитной анизотропии  $K_{\text{eff}}$  определяется соотношением Нееля–Брауна [10]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{V_{\text{nano}} K_{\text{eff}}}{k_B T}}, \quad (1)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, а типичные значения  $\tau_0$  лежат в интервале  $10^{-13} - 10^{-10} \text{ s}$ . Зная температуру блокировки ( $T_{\text{bloc}}$ ) и размер суперпарамагнитной частицы, можно определить ее константу магнитной анизотропии из выражения (1)

$$K_{\text{eff}} = \frac{k_B T_{\text{bloc}}}{V_{\text{nano}}} \ln \left( \frac{100}{\tau_0} \right).$$

Температура блокировки может быть оценена по изменению формы линии ФМР. Как это видно из

рис. 1, в интервале температур 200–220 К происходит существенное сужение резонансной линии ФМР и ее можно уверенно фиксировать в виде широкого синглета. Поэтому мы оценили значение  $T_{\text{bloc}}$  как равное 210 К.

Для выяснения размеров и структуры полученных частиц гадолиния были проведены исследования образцов композита с помощью просвечивающей электронной микроскопии и методом рентгеновской дифракции на отражение.

На рис. 2 представлено изображение частиц гадолиния в порошкообразном композите (ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd), полученное просвечивающей электронной микроскопией. Средний размер частиц порядка  $270 \pm 50 \text{ nm}$ .

Метод рентгеновской дифракции на отражение позволил установить, что при содержании металлического Gd в образцах в количестве 5 вес.% (объемная доля около 1%) дифракционные линии уширены из-за наличия малых кристаллитов в частицах Gd с указанными выше размерами (рис. 3 — линии Gd сняты при большой экспозиции в каждой точке). Оценочные расчеты по уширению линии Gd дают для кристаллитов средний размер около  $30 \pm 10 \text{ nm}$ .

Таким образом, если считать, что за резонансное поглощение микроволнового излучения ответственны кристаллиты со средним диаметром 30 nm, а температура блокировки этих суперпарамагнитных частиц равна 210 К, то оценочная величина константы магнитной анизотропии для отдельного кристаллита равна

$$K_{\text{eff}} = \frac{k_B T_{\text{bloc}}}{V_{\text{nano}}} \ln \left( \frac{100}{\tau_0} \right) \sim 210 \times \ln \left( \frac{100}{\tau_0} \right),$$

$$K_{\text{eff}} \sim (5.8 - 7.25) \times 10^3 \text{ J/m}^3.$$

Известно, что эффективная константа магнитной анизотропии для наночастицы определяется вкладом двух составляющих — константой объемной магнитной анизотропии  $K_v$  и постоянной поверхностной магнитной анизотропии  $K_s$ , которые связаны формулой [11]

$$K_{\text{eff}} = K_v + \frac{6}{d} \times K_s.$$

Константа  $K_v$  для наночастицы практически совпадает со значением константы магнитной анизотропии макромолекулярного образца с гексагональной плотной упаковкой, которая равна  $K = K_1 + K_2$ , где  $K_1 = -8.5 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^3$ , а  $K_2 = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^3$  [12]. Откуда следует, что  $K_s = (0.62 \pm 0.03) \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^3$ .

Известно, что ширина линии ФМР равна [13,14]

$$\Delta B_{\text{pp}} = \Delta B_{\text{pp}}^{(0)} L(x) G(x), \quad (2)$$

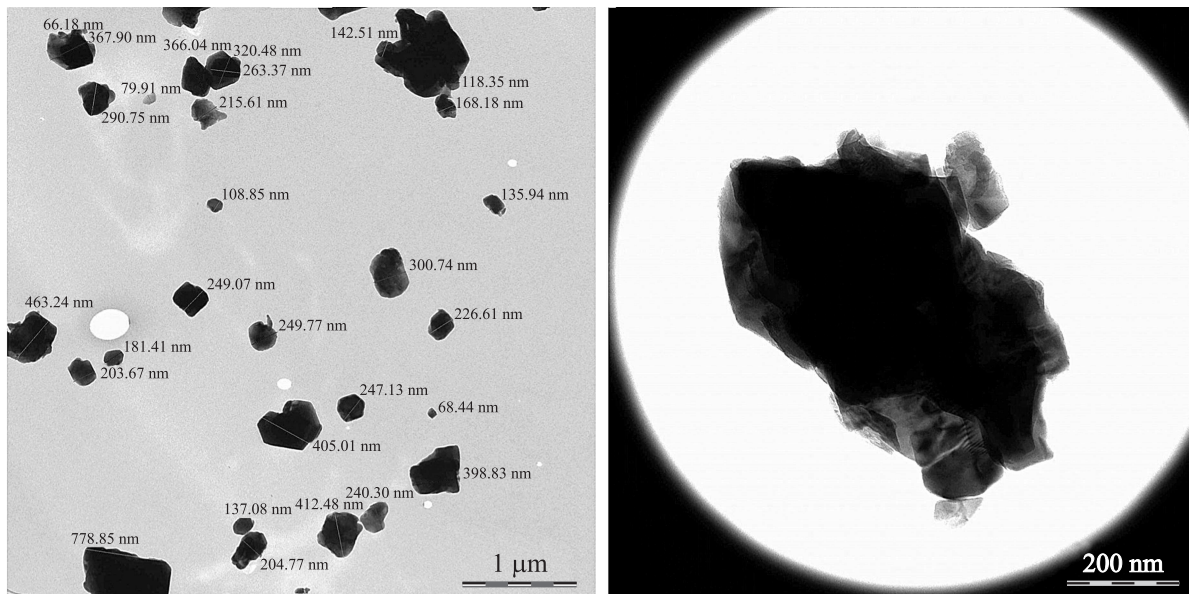
где

$$x = \frac{M_s V_{\text{nano}} B_{\text{eff}}}{k_B T} = \frac{K_{\text{eff}} V_{\text{nano}}}{k_B T},$$

$\Delta B_{\text{pp}}^{(0)}$  — ширина линии ФМР при  $T = 0 \text{ K}$ ,  $L(x)$  — формула Ланжевена,  $G(x)$  — суперпарамагнитный усредняющий коэффициент. Они равны

$$G(x) = \frac{1}{L(x)} - \frac{10}{x} + \frac{35}{L(x) \times x^2} - \frac{105}{x^3}, \quad (3)$$

$$L(x) = \text{cth}(x) - \frac{1}{x}. \quad (4)$$

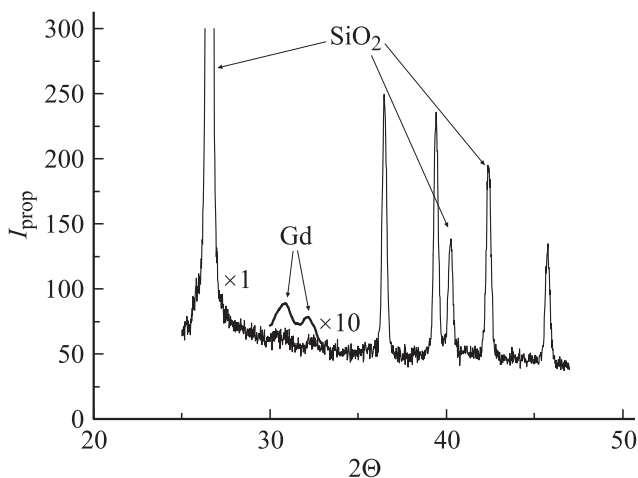


**Рис. 2.** Фотографии порошкообразного образца из смеси ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

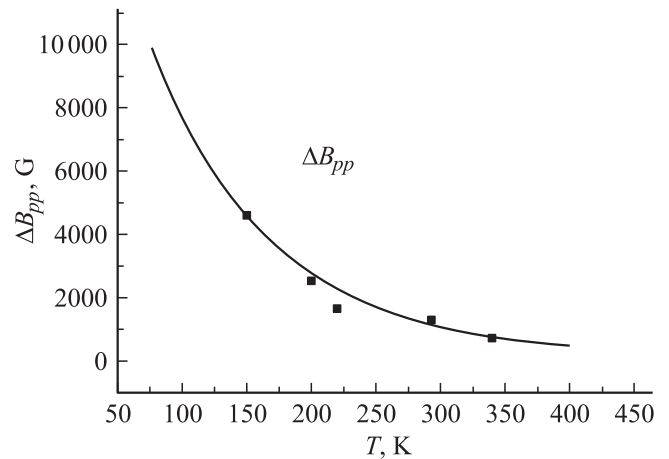
Используя формулу (2), получили достаточно хорошее совпадение теоретической кривой с экспериментальными значениями (что видно из рис. 4) при значениях  $\Delta B_{pp}^{(0)} = 22\,000\text{ G}$  и при  $K_{\text{eff}}V_{\text{nano}} = (M_s V_{\text{nano}})B_{\text{eff}} = \mu_{\text{nano}}B_{\text{eff}} = 1000k_B$ .

Таким образом, можно допустить, что магнитная система образца (ПС–SiO<sub>2</sub>–Gd) сформирована магнитными нанокластерами–кристаллитами Gd с диаметром  $30 \pm 10\text{ nm}$ , которые обладают объемной и поверхностной магнитной анизотропией и при температуре  $(210 \pm 10)\text{ K}$  переходят в суперпарамагнитное состояние.

Было интересно выяснить, возможно ли реализовать моделирование магнитной динамики подобной системы в рамках уже известных моделей, описанных в рабо-



**Рис. 3.** Спектры рентгеновской дифракции на отражение от образцов из системы ПС–SiO<sub>2</sub>–частицы Gd, снятые при различных экспозициях.



**Рис. 4.** Теоретические (—) и экспериментальные (■) зависимости ширины линии  $\Delta B_{pp}$  от температуры.

тах [13,14], и провести анализ формы линии ФМР для ансамбля подобных частиц.

Известно, что эффективное поле  $B_{\text{eff}}$ , которое действует на однодоменную частицу, равно [13,14]

$$B_{\text{eff}} = B_{\text{app}} + B_a + B_d, \quad (5)$$

где  $B_{\text{app}}$  — это постоянное поле измерительного прибора,  $B_a$  — поле магнитной анизотропии,  $B_d$  — размагничивающее поле. Также известно [13,14], что из нескольких уравнений движения для намагниченности ферромагнетика в постоянном и микроволновом полях, наиболее близко приводящих к количественному согласию с экспериментом по наблюдению ФМР в металлических наночастицах, оказывается уравнение Ландау–

Лифшица с затуханием в форме Ландау–Лифшица:

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_{\text{eff}} - \frac{\lambda}{|\mathbf{M}|^2} \wedge (\mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_{\text{eff}}), \quad (6)$$

где  $M$  — магнитный момент наночастицы,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\lambda > 0$  — коэффициент затухания. Линеаризованное решение уравнения (6) позволяет найти диагональную компоненту тензора высокочастотной магнитной восприимчивости. Мнимая часть этой компоненты имеет вид уравнения (7)

$$\chi'' = \frac{1}{\pi} \times \frac{MB_{\text{eff}}^2 \Delta B_{\text{pp}} [(B_{\text{eff}}^2 + \Delta B_{\text{pp}}^2) B^2 + B_{\text{eff}}^4]}{[B_{\text{eff}}^2 (B - B_{\text{eff}})^2 + \Delta B_{\text{pp}}^2 B^2] [B_{\text{eff}}^2 (B + B_{\text{eff}})^2 + \Delta B_{\text{pp}}^2 B^2]}, \quad (7)$$

где  $B$  — изменяющееся в процессе эксперимента постоянное поле прибора. Уравнение (7) включает как правополярную (резонансную), так и левополярную (антирезонансную) составляющие переменного поля [13–15]. В формуле (7)  $\Delta B_{\text{pp}}$  характеризует ширину линии спектра однодоменной частицы в предположении, что ширина линии не является узкой, т.е. при предположении, что суммарная резонансная линия ФМР есть аддитивная сумма резонансных кривых отдельных доменов [13,14]. При этом фиксируемая в эксперименте линия ФМР есть первая производная по полю от  $\chi''$ , т.е. в эксперименте фиксируем  $\frac{d\chi''}{dB}$ .

Расчет  $\chi''$  по формуле Ландау–Лифшица (7) в настоящей работе преследовал цель добиться совпадения теоретической линии ФМР с полученной из эксперимента линией ФМР за счет варьирования только значения  $B_{\text{eff}}$  (таблица), а  $\Delta B_{\text{pp}}$  при этом выбирались как значения  $\Delta B_{\text{pp}}^{\text{theor}}$  (см. таблицу), так как  $\Delta B_{\text{pp}}^{\text{theor}}$  практически совпадают с  $\Delta B_{\text{pp}}^{\text{exp}}$ , за исключением значения при 220 К. В таблице сведены данные  $\Delta B_{\text{pp}}^{\text{exp}}$ ,  $\Delta B_{\text{pp}}^{\text{theor}}$ ,  $B_{\text{rez}}^{\text{exp}}$ ,  $B_{\text{eff}}$ .

Видно (см. рис. 5), что экспериментальные спектры ФМР, снятые при температурах 200, 220, 293 и 340 К, достаточно хорошо совпадают со спектрами, полученными в виде первой производной  $\frac{d\chi''}{dB}$  полуэмпирическим методом, описанным выше.

Из таблицы видно, что  $B_{\text{rez}}^{\text{exp}}$  и  $B_{\text{eff}}$  различаются по своей величине. Эта разница, вероятно, является результатом суммарного вклада от  $B_a$  и  $B_d$  в величину  $B_{\text{eff}}$ , описываемую формулой (5).

Экспериментальные и теоретические параметры спектров ферромагнитного резонанса

T, K	$\Delta B_{\text{pp}}^{\text{exp}}, G$	$\Delta B_{\text{pp}}^{\text{theor}}, G$	$B_{\text{rez}}^{\text{exp}}, G$	$B_{\text{eff}}, G$	$B_a + B_d, G$
340	725	787	3345	3470	130
293	1300	1171	3045	3470	435
220	1600	2290	2245	3165	705
200	2700	2780	1445	2800	1356
150	4600	4600	845	—	—

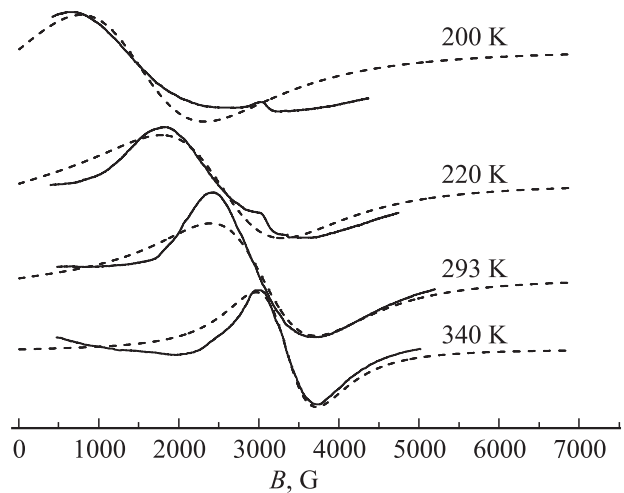


Рис. 5. Экспериментальные (—) и теоретические (---) спектры ФМР.

Приведенный выше расчет показывает, что использование формулы Ландау–Лифшица эффективно даже в случае рассматриваемых частиц металлического Gd, которые представляют собой кластеры, состоящие из ансамбля отдельных кристаллитов. Однако адекватно описывать подобную систему возможно только при переходе ее свойств в суперпарамагнитное состояние. То есть только тогда, когда тепловые флуктуации достаточно сильны, чтобы можно было пренебречь взаимодействием суперспина частицы с окружением.

## Заключение

Механическим воздействием на твердофазные смеси органических (полимерных) и неорганических веществ (в частности, частиц металлического Gd с размером около 100 нм) реализовано физико-химическое превращение исходного металла в частицы со средним размером порядка  $270 \pm 50$  нм, состоящие из кристаллитов размером  $30 \pm 10$  нм. Проведенное исследование показало, что реализовать получение отдельных нанокристаллитов металла, внедренных в полимерную оболочку и обладающих суперпарамагнитными свойствами в определенном интервале температур, требует применения последующих воздействий, к которым с большой долей вероятности можно отнести ультразвуковое воздействие. Очевидно также и то, что при этом в состав исходных веществ необходимо вводить добавки, способствующие распаду ультрадисперсных частиц металла на отдельные нанокристаллиты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 09-03-00758.

## Список литературы

[1] Ziolo R.F., Giannelis E.P., Weinstein B.A., O'Horo M.P., Gamguly B.N., Mehrotra V., Russel M.W., Huffman D.R. // Science. 1992. Vol. 257. P. 219.

- [2] *Beecroft L.L., Ober C.K.* // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 1302.
- [3] *Corbierre M.K., Cameron N.S., Sutton M., Mochric S.G.J., Lurio L.B., Rühm A., Lennox R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 10411.
- [4] *Yan Z.C., Huang Y.H., Zhang Y., Okumura H., Xiao J.Q., Stoyanov S., Skumzyev V., Hadjipanayis G.C., Nelson C.* // Phys. Rev. 2003. Vol. 67. P. 054403.
- [5] *Nelson J.A., Bennett L.H., Wagner M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. N 12. P. 2979.
- [6] *Aruna Mehta B.R., Malhotra L.K., Shivaprasad S.M.* // Advanc. Function. Mater. 2005. Vol. 15. N 1. P. 131.
- [7] *Rakhimov R.R., Jackson E.M., Hwang J.S., Prokof'ev A.I., Alexandrov I.A., Karmilov A.Y., Aleksandrov A.I.* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 7133.
- [8] *Александров А.И., Кармилов Ф.Ю., Александров И.А., Чвалун С.Н., Метленкова И.Ю., Тальянова Е.В., Оболонкова Е.С., Прокофьев А.И.* // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46. С. 1105.
- [9] *Rakhimov R.R., Hwang J.S., Solodovnikov S.P., Alexandrov I.A., Karmilov A.Yu., Shevchenko V.G., Obolonkova E.S., Aleksandrov A.I.* // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 09N504.
- [10] *Brown W.F.* // Phys. Rev. B. 1963. Vol. 30. P. 1677.
- [11] *Bodker F., Morup S., Linderoth S.* // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. N 2. P. 282.
- [12] *Graham C.D.* // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 33. P. 1341.
- [13] *Berger R., Bissey J.-C., Kliava J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. Vol. 12. P. 9347.
- [14] *Berger R., Bissey J.-C., Kliava J., Daubric H., Estournes C.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. Vol. 234. P. 535.
- [15] *Landau L., Lifshitz E.* // Sow. Phys. 1935. Vol. 8. P. 153.