

05

Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке

© О.В. Толочко, Д.-В. Ли, Ч.-Дж. Чой, Д. Ким, Мохаммад Ариф

С.-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: oleg@ftim.spbstu.ru, arif@ftim.spbstu.ru

Korean Institute of Machinery and Materials 66, Sangnam-Dong, Changwon,
Kyungnam 641-010, South Korea

Поступило в Редакцию 17 мая 2005 г.

На базе анализа структуры и распределения размеров наночастиц обсуждены результаты обобщения полученных авторами экспериментальных данных по изучению характеристик магнитного гистерезиса наночастиц железа в оксидной оболочке среднего размера от 6 до 75 nm, синтезированных методом осаждения наночастиц из газовой фазы.

Введение. В настоящее время исследования, посвященные методам получения ферромагнитных наноматериалов, а также изучению их структуры и свойств, привлекают все большее внимание. Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа — магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), однако металлические наночастицы на основе железа являются несомненно более перспективным материалом для использования их в качестве магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем доставки лекарств и др. [1–3].

Материалы и методика эксперимента. Наночастицы были получены методом химической конденсации пара по обычной методике, подробно описанной, например, в [4]. Инертный газ (Ar или He) с регулируемым расходом подавался в термостат с жидким пентакарбонилем железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), находящийся при температуре испарения. Пары $\text{Fe}(\text{CO})_5$, захватываемые потоком газа, попадали в реактор, нагретый до более высокой температуры, где в результате пиролиза карбонила образовывался пересыщенный пар железа и монооксид углерода (CO). Металлические наночастицы образовывались при кон-

денсации паров железа. Температура в реакторе регулировалась в пределах 400–1100°C. Ввиду пирофорности свежеполученных частиц, их поверхность подвергалась пассивации (медленному окислению) в атмосфере инертного газа, содержащего до 10^{-4} vol.% O₂.

Исследование структуры и фазового состава частиц проводилось методом рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН 2.0 в FeK α монохроматизированном излучении просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2000FXII при ускоряющем напряжении 200 kV, мессбауэровской спектроскопии. Исследования магнитных свойств проводились в полях напряженностью до 10 kOe методом вибрационной магнитометрии.

Для определения размера частиц сначала по данным электронной микроскопии (по фотографии), в результате измерения максимального среднего диаметра не менее чем 200 частиц, была построена гистограмма распределения их линейных размеров. Затем на базе полученных данных была рассчитана масса данного размера. Средний размер частиц был получен в результате описания распределения масс частиц нормальной (гауссовской) или логнормальной функцией.

Результаты эксперимента. По данным электронной микроскопии (рис. 1) наночастицы имели сферическую форму и состояли из металлического сердечника и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации и состоящей из магнетика Fe₃O₄, эпитаксиально связанного с кристаллической решеткой сердечника [4]. Толщина оксидной оболочки обычно не превышала 2–3 nm. Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 6 до 75 nm. Распределение частиц по размерам было нормальным (обычно для частиц менее 15 nm) или логнормальным в зависимости от механизма их роста. В случае нормального распределения частиц рост происходит за счет поатомного присоединения железа из газовой фазы, а в случае логнормального — за счет коагуляции уже образовавшихся частиц [5].

Представленные на рис. 1 результаты электронной дифракции показывают, что фазовый состав частиц разного размера фактически не отличается — в обоих случаях наблюдаются размытые кольцевые рефлексы от сердечника и оксидной оболочки, хотя в случае более мелких частиц они сильно размыты, а на частицах размером 19 nm наблюдаются отдельные точечные рефлексы ОЦК фазы железа. Рентгеновский фазовый анализ показывал присутствие на дифрактограммах

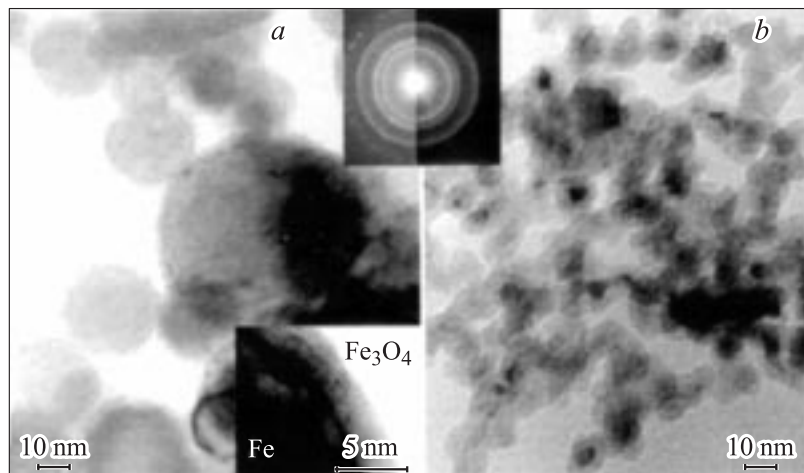


Рис. 1. Микрофотографии исследованных наночастиц среднего размера 19 нм (*a*) и 12 нм (*b*). На вставке — строение межфазной границы металл-оксид.

рефлексов только от кристаллического ОЦК железа, при размере частиц менее 15 нм наряду с рефлексами ОЦК железа наблюдались следы оксидной фазы, частицы размером менее 8 нм были рентгено-аморфны.

На рис. 2 и 3 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности и коэрцитивной силы частиц от их размеров. На рис. 3 в качестве значений размеров частиц по оси абсцисс приведены максимумы распределения частиц по их массам. Если для малых частиц положение максимумов распределения масс и размеров практически совпадают, то при увеличении размеров, когда распределение становится логнормальным, наблюдаются существенные различия — распределение масс частиц смещено в сторону больших размеров.

Максимальное значение намагниченности до 215 emu/g имеют частицы среднего размера 75 нм. Эта величина практически достигает теоретического значения намагниченности компактного чистого ОЦК железа (~ 225 emu/g). При уменьшении размеров частиц индукция

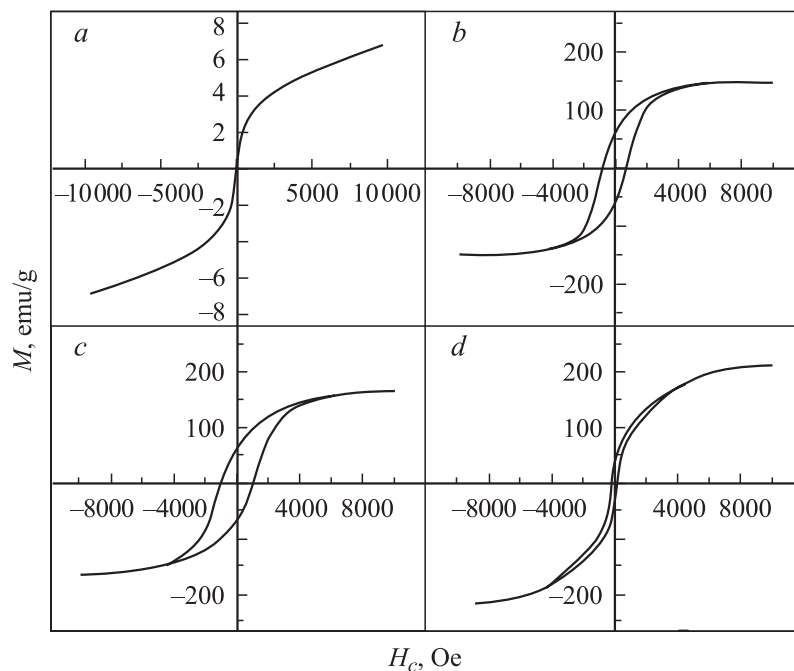


Рис. 2. Петли гистерезиса наночастиц размером: *a* — 7 nm; *b* — 13 nm; *c* — 24 nm; *d* — 75 nm.

насыщения уменьшается, однако ее уменьшение находится в хорошем соответствии со значениями индукции, рассчитанной в предположении о том, что удельная намагниченность насыщения порошка аддитивно складывается из свойств железа и магнетика (~ 90 emu/g). На рис. 3 рассчитанные значения намагниченности представлены в виде заштрихованной области, учитывающей некоторую неопределенность в толщине оксидных оболочек наночастиц, которая может колебаться в интервале 2–3 nm.

Существенные различия между рассчитанными и экспериментальными значениями наблюдаются, когда максимум распределения размеров достигает 10–12 nm и менее. В этой области размеров в общую намагниченность материала начинает вносить вклад заметно увеличи-

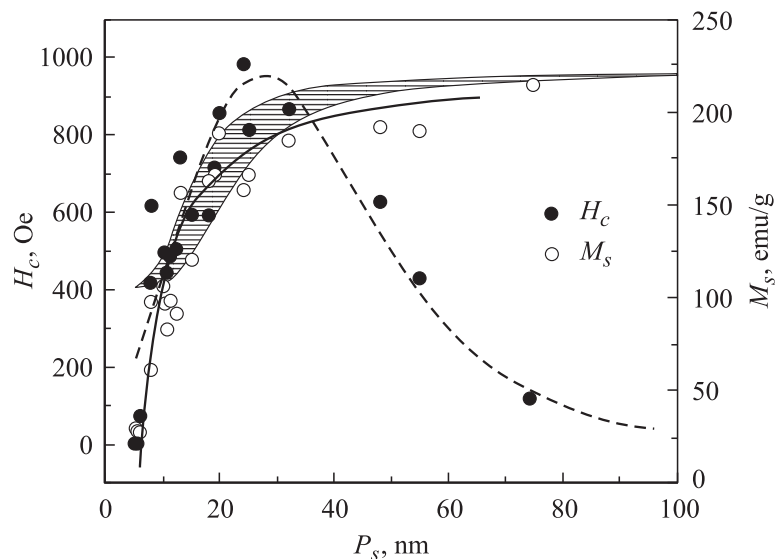


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) и намагниченности насыщения (M_s) от среднего размера частиц. Заштрихованная область показывает рассчитанные значения намагниченности насыщения для железных частиц в оксидной оболочке толщиной 2–3 nm.

вающаяся доля суперпарамагнитных частиц, размером менее 6–7 nm, измеренная намагниченность которых не превышает 10 emu/g. Однако отметим, что в использованном экспериментальном диапазоне измерительных полей намагниченность насыщения для суперпарамагнитных частиц не достигается (рис. 2, а).

Полученная размерная зависимость коэрцитивной силы подтверждает теоретическую зависимость — при уменьшении размера частиц она достигает максимального значения, а затем уменьшается до нуля [6]. Считается, что максимум коэрцитивной силы соответствует максимальной доле однодоменных частиц. Экспериментально определенная наибольшая величина коэрцитивной силы (до 1000 Oe) наблюдается при среднем размере частиц 20–25 nm (при этом средний диаметр металлического сердечника не менее, чем 14–19 nm).

Размер домена в магнитных материалах пропорционален фактору: $A^{1/2}/M_s$, где A и M_s — константа обменной энергии и теоретическая максимальная намагниченность соответственно [1]. В отличие от ферритов или редкоземельных материалов обменная энергия металлического железа мала, что ведет к размеру домена, не превышающему 10 nm [7]. Однако максимальное значение коэрцитивной силы, полученное экспериментально, соответствует размеру частиц, существенно превышающему 10 nm, т.е., вероятно, максимум коэрцитивной силы определяется взаимодействием между металлом сердечника и оксидной фазой либо взаимодействием между частицами. Отметим также, что значение коэрцитивной силы, полученное при исследовании однодоменных сферических частиц магнетита [6], существенно (в 3–4 раза) меньше. Дальнейшее уменьшение размеров ведет к быстрому падению коэрцитивной силы практически до нуля из-за увеличения доли суперпарамагнитных частиц. При среднем размере частиц менее 7 nm порошок становится полностью суперпарамагнитным, что подтверждается также результатами мессбауэровской спектроскопии, при этом частицы состоят более чем на 85% из неметаллических фаз магнетита и β -FeOOH.

Заключение. Исследование характеристик петли магнитного гистерезиса наночастиц на основе железа среднего размера 5–75 nm в оболочке из магнетита толщиной 2–3 nm показало, что намагниченность насыщения монотонно увеличивается с увеличением размера частиц и практически достигает максимальной намагниченности для чистого железа в компактном состоянии. Коэрцитивная сила приближается к максимальному значению 1000 Oe при размере частиц 20–25 nm. Это значительно превышает размер однодоменных частиц железа, таким образом, вероятно, высококоэрцитивное состояние определяется в большей степени взаимодействием между металлическим сердечником и оксидной оболочкой. Полностью парамагнитные частицы получены при среднем размере частиц менее 7 nm. При этом максимальный размер частиц по распределению их масс не превышает 10 nm, т.е. для суперпарамагнитных частиц размер железного сердечника должен быть менее 6 nm. Полученные частицы могут быть использованы для создания постоянных магнитов, магнитных жидкостей, а также в качестве магнитных носителей информации.

Список литературы

- [1] *Kodama R.H.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. P. 359–372.
- [2] *Hu L., Chen M.* // *Materials Chemistry and Physics.* 1996. V. 43. P. 212–219.
- [3] *Ultra-Fine Particles: Exploratory, Science and Technology* / Ed. by C. Hayashi, R. Ueda, A. Tasaki. 1997. Noyes Publ. Westwood, NJ. USA. 447 p.
- [4] *Choi C.J., Tolochko O., Kim B.K.* // *Materials Letters.* 2002. V. 56. P. 289–294.
- [5] *Fine Particles—Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth* / Ed. by T. Sugimoto, Marcel Dekker. New York, 1996.
- [6] *Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C., Morales M.P.* // *Journal of Applied Physics.* Sept. 1. 2003. V. 94. Issue 5. P. 3520–3528.
- [7] *Gong W., Zhao H., Li Z., Chen J.* // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 5119–5121.