

05

Ядерный магнитный резонанс в нанокристаллическом железе

© В.В. Матвеев, А.Д. Бреган, В.С. Володин,
С.А. Лавров, И.В. Плешаков, Г.Э. Фолманис

Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт физики им. В.А. Фока. Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: vmatveev@esr.phys.spbu.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2008 г.

В работе впервые наблюдался ядерный магнитный резонанс (ЯМР) ^{57}Fe в порошке железа с размером металлической сердцевинки частиц порядка 10 нм. Были измерены времена релаксации, которые существенно отличаются от соответствующих величин в объемном материале, а также получены зависимости амплитуды сигнала спинового эха от магнитного поля. Предполагается, что особенности сигнала ЯМР могут быть объяснены монодоменностью нанокристаллитов. С помощью ядерного гамма-резонанса (ЯГР), использованного в качестве дополнительной методики, оценено соотношение оксидной и металлической фаз в образце. Показано, что данные ЯМР и ЯГР согласуются с результатами электронной микроскопии, и подтверждают наноструктурный характер исследованного вещества.

PACS: 75.50.Vb, 75.50.Tt

Ультрадисперсные металлы весьма перспективны для применений в различных областях. Они используются в порошковой металлургии и в катализе, многообещающим является их возможное применение в медицине и сельском хозяйстве, а также во многих других отраслях [1]. Их свойства порой очень заметно отличаются от свойств соответствующих материалов в объемном состоянии, что особенно касается наноструктур — систем с частицами размером порядка единиц и десятков нанометров. В связи с этим металлические наноматериалы в настоящее время интенсивно исследуются различными физическими и физико-химическими методами. Одно из основных мест среди них занимает ЯМР, который может давать важную информацию о локальных магнит-

ных свойствах образцов. В последние десятилетия это подтверждено весьма широкими исследованиями ультратонких пленок, мультислоев и наночастиц кобальта (см., например, [2] и цитированные там работы). Однако на железе, вследствие малости магнитного момента ядра ^{57}Fe и незначительной природной распространенности этого изотопа (около 2%), сигнал ЯМР значительно слабее. До сегодняшнего дня наблюдать его не удавалось, хотя подобное исследование отличалось бы особым преимуществом — возможностью сравнить мессбауэровские спектры (спектры ЯГР) с радиоспектроскопическими данными.

Целью настоящей работы была регистрация сигнала ЯМР ^{57}Fe в наноструктурном железе и изучение его основных параметров, а также проведение дополнительных экспериментов по получению ЯГР-спектров в этом же материале.

Измерения проводились на образце (далее для краткости называемого „наножелезом“), синтезированном в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Этот материал, основные свойства и методика получения которого подробно описаны в [1], представлял собой систему кристаллитов с размерами 10–20 нанометров. Для сравнения в экспериментах использовался порошок обычного железа с размерами частиц около нескольких десятков микрон. Оба образца имели природное содержание изотопа ^{57}Fe .

Поскольку ЯМР в таких объектах ранее не исследовался, точное значение резонансной частоты заранее известно не было. (Здесь следует отметить, что в магнетиках частота и ряд других характеристик сигнала ЯМР определяется не внешним полем, а магнитными параметрами вещества, [3]). Поэтому образцы предварительно были изучены методом ЯГР-спектроскопии, который позволяет определить величину сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe , непосредственно связанную с данной частотой. Кроме того, метод ЯГР дает информацию о состоянии железа (магнитоупорядоченном или парамагнитном) как в металлической, так и в оксидной фазах.

ЯГР-спектр наножелеза, показанный на рис. 1, включает в себя секстет, соответствующий магнитоупорядоченному металлическому железу, а также дополнительный дублет, наличие которого свидетельствует о присутствии в образце оксида, парамагнитного при комнатной температуре. Наблюдаемая картина является достаточно типичной для наноструктурного вещества, поскольку естественно считать, что металлические кристаллиты должны быть покрыты оксидной оболочкой. Для

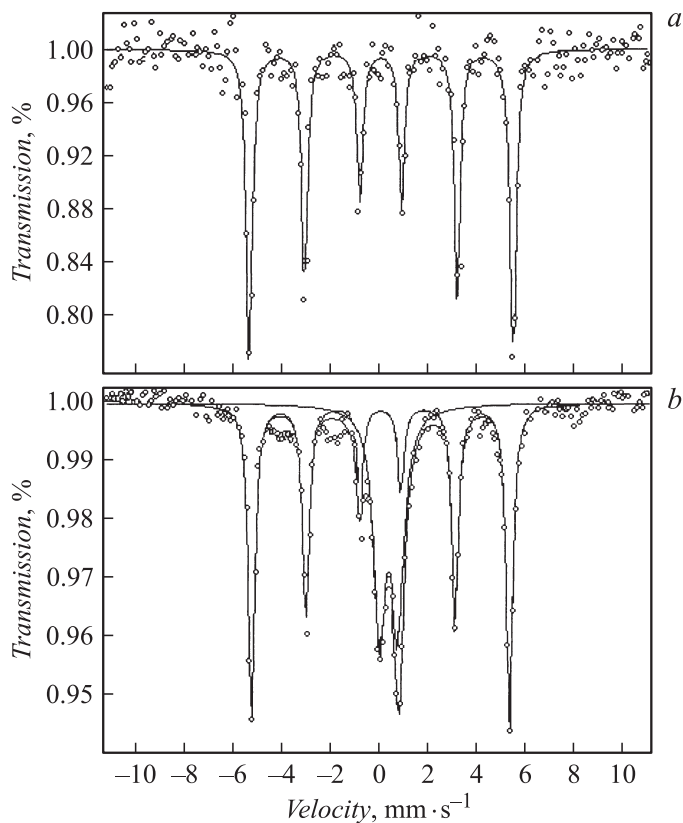


Рис. 1. Спектры ядерного гамма-резонанса объемного железа (*a*) и наножелеза (*b*) при комнатной температуре.

исследованного образца это подтверждено прямыми наблюдениями наночастиц методом электронной микроскопии высокого разрешения, [1]. Как показали расчеты, основанные на сравнении интенсивностей (площадей) под соответствующими кривыми, образец на 60% состоит из металла и на 40% из оксида. Основываясь на результатах электронной микроскопии и полученном соотношении фаз можно утверждать, что собственно металлические частицы имеют размеры порядка десяти нанометров. Сравнение спектров ЯГР на рис. 1, *a, b* позволяет сделать

несколько заключений о свойствах исследуемого материала. Во-первых, распределение интенсивности компонент спектра и величины расщепления в них показывают, что металлическая сердцевина наночастиц имеет такую же структуру, как и объемное кристаллическое железо (отметим, что спектры ЯГР аморфного и кристаллического железа существенно отличаются, [4]). Кроме того, из расположения пиков следует, что сверхтонкие поля в нано- и объемном железе одинаковы. Последнее, в свою очередь, означает, что частоты ЯМР у этих образцов должны совпадать.

Действительно, используя метод спинового эха, мы обнаружили ЯМР ^{57}Fe наноструктурного образца как при температуре жидкого азота, так и при комнатной температуре. Сигнал детектировался в той же области частот, что и в обычном железе, которое ранее неоднократно исследовалось этим методом [5–7]. Следует подчеркнуть, что амплитуда эха в наножелезе была значительно меньше, чем в объемном образце, и для увеличения отношения сигнал/шум потребовалось значительное увеличение числа накоплений. Спектры спинового эха наножелеза и контрольного образца отличались незначительно, однако время поперечной ядерной релаксации (рис. 2, вставка) в наноматериале возросло примерно в полтора раза (2.9 ms у объемного и 4.3 ms у наножелеза). По данным работы [5] такое соотношение характерно для ядер в доменных границах и доменах. Исходя из него, можно предположить, что наночастицы железа находятся в монокристаллическом состоянии. Это подтверждено экспериментально по наблюдению ЯМР во внешнем магнитном поле. На рис. 2 показаны зависимости амплитуды сигнала эха от поля, из которых видно, что с увеличением последнего сигнал в объемном железе быстро спадает, а в наноструктурном железе остается практически неизменным. Данное поведение согласуется с представлением о том, что основным источником отклика ядерной спиновой системы в первом случае являются доменные границы, а во втором — домены.

Обратим внимание на еще одно обстоятельство. Приведенные выше времена релаксации ядерной намагниченности в металлическом железе достаточно велики. Поскольку они фактически являются характерными временами измерительного процесса, в наноструктурной фазе мог бы проявиться суперпарамагнитный характер движения ферромагнитного момента, сопровождающийся появлением особенностей на спаде эхо-сигнала. Этого, однако, не наблюдается, следовательно, происходит

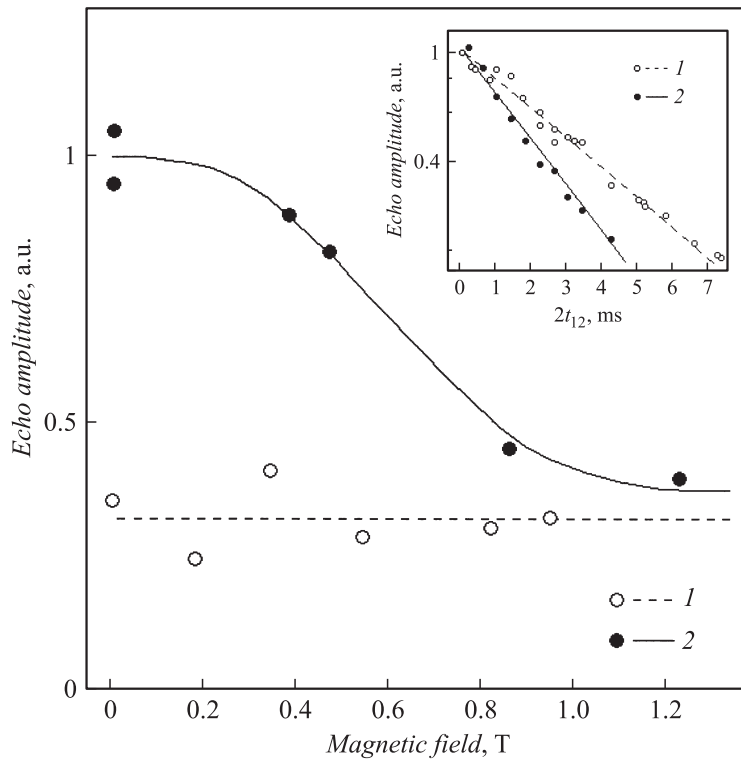


Рис. 2. Зависимость амплитуды спинового эха ^{57}Fe от внешнего магнитного поля при комнатной температуре. 1 — наножелезо, 2 — объемное железо. На вставке: зависимость амплитуды эха от удвоенного времени задержки между импульсами возбуждающей последовательности при 77 К. Линии — экспоненциальная подгонка.

фиксация моментов отдельных кристаллитов неким взаимодействием, механизм которого сейчас не совсем ясен. По нашему предположению, он может быть связан с близким расположением наночастиц в образуемых ими агломератах. Взаимодействие между частицами в этих образованиях, тем не менее, должно быть слабее обменного, поскольку, как было показано выше, они разделены оксидной оболочкой.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружен и исследован ЯМР ^{57}Fe в наноструктурном железе, данные которого сопостав-

лены с результатами, полученными методом ЯГР-спектроскопии. Измеренные характеристики сигнала ЯМР позволяют сделать вывод о том, что частицы находятся в монокристаллическом состоянии. Некоторые данные указывают на возможное формирование многочастичных комплексов, существование которых не нарушает, однако, наноструктурного характера изученного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 05-03-32902.

Список литературы

- [1] Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Биологически активные нанопорошки железа. М.: Наука, 2006. 125 с.
- [2] Matveev V.V., Baranov D.A., Yurkov G.Yu., Akatiev N.G., Dotsenko I.P., Gubin S.P. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 422. N 4–6. P. 402–405.
- [3] Kurkin M.I. // Physics of Metals and Metallography. 2000. V. 89. Suppl. 1. P. S48–S57.
- [4] Bjarman S., Kamal R., Wappling R. // J. Magn. Magn. Materials. 1980. V. 15–18. Part 3. P. 1389–1390.
- [5] Dho J., Kim M., Lee S. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. N 3. P. 1362–1367.
- [6] Dho J., Lee S. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 13. P. 7835–7838.
- [7] Butler M.A., Wertheim G.K., Buchanan D.N.E. Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 3. P. 990–996.