

Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра

© В.И. Николаев, А.М. Шипилин*, И.Н. Захарова*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

* Ярославский государственный технический университет,
150023 Ярославль, Россия

E-mail: vnik@cs.msu.su

E-mail: shipilin@polytech.yaroslavl.su

(Поступила в Редакцию 16 октября 2000 г.)

Описан метод оценки размеров наночастиц, основанный на реставрации функции распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$ по данным о мессбауэровском спектре ядер ^{57}Fe . Идея метода связана с тем, что благодаря обрыву обменных связей для "поверхностных" атомов можно выделить их вклад в суммарную площадь под кривой $p(H_n)$. В качестве иллюстрации возможностей метода приводятся данные, полученные в опытах с наночастицами магнетита.

Изучение свойств поверхностных слоев наночастиц является, как известно, не только актуальной, но и трудной задачей физики твердого тела. Выбор метода исследований в подобного рода задачах должен быть таким, чтобы он позволил раздельно "увидеть" поверхностные и глубинные слои атомов в составе наночастиц. В данной работе мы хотели бы обратить внимание на то, что с помощью мессбауэровской спектроскопии можно не только получать количественную информацию о свойствах поверхностных слоев, но и оценивать размер частиц.

Идея предлагаемого нами метода основана на реставрации функции распределения p какого-либо одного из параметров в спектре мессбауэровских ядер в системе ультрамалых частиц. Наибольший интерес в связи с этим представляет изотоп ^{57}Fe , для которого вариации параметров спектра, обусловленные изменениями ближайшего окружения ядра, могут быть достаточно надежно зарегистрированы. Особенно удобной для целей исследования оказывается функция распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$ ввиду высокой чувствительности поля H_n к характеру ближайшего окружения ядра ^{57}Fe . Если удастся выделить ту часть S_e суммарной площади $S = S_e + S_i$ под кривой $p(H_n)$, которая соответствует "поверхностным" атомам (S_i — вклад в S от "внутренних" атомов железа), то по этим данным можно оценить размер частиц. Действительно, принимая объемы "поверхностной" и "внутренней" областей равными соответственно $V_e = 4\pi r^2 \Delta r$ и $V_i = 4/3\pi r^3$ (r — радиус частицы, Δr — толщина "поверхностной" области), будем иметь приближенно

$$S_e/S_i = 3\Delta r/r,$$

поскольку $S_e/S_i > V_e/V_i$.

Объектом наших исследований служил ультрадисперсный порошок магнетита, полученный стандартным методом химической конденсации. Средний размер частиц магнетита по данным электронной микроскопии составлял $d(= 2r) \approx 7.5 \pm 0.5$ nm. Мессбауэровские спектры

регистрировались в геометрии поглощения. Толщина образца составляла ~ 0.15 mg $^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$, что соответствует случаю тонкого образца [1]. Источником излучения служил изотоп ^{57}Co в матрице Cr . Для получения функции распределения магнитных полей $p(H_n)$ на ядрах ^{57}Fe в исследуемой системе наночастиц был использован формализм "реставрации и повышения качества изображений" [2] (см. об этом также [1]).

Выбор магнетита для исследований связан с тем, что его кристаллическая и магнитная структуры хорошо изучены. Кроме того, хорошо известны особенности мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в "массивных" частицах этого ферромагнитного окисла. Принималось во внимание, в частности, то, что по мере уменьшения размера частиц магнетита d температура Вервея для них заметно повышается, причем для наночастиц она выше комнатной [3,4], тогда как для "массивных" составляет 119 K.

Как видно из рис. 1, мессбауэровский спектр наночастиц магнетита при комнатной температуре по своему характеру имеет такой же вид, что и для "массивных" частиц магнетита ниже точки Вервея [5]. Это может служить подтверждением того, что в согласии с [3] для исследованных частиц температура вервеевского перехода действительно выше комнатной. Следовательно, как для "внутренних", так и для "внешних" ядер спектр можно рассматривать как суперпозицию трех парциальных спектров: двух близких по своим параметрам секстетов, соответствующих трехвалентным ионам железа в А- и В-местах, $\text{Fe}^{3+}(A)$ и $\text{Fe}^{3+}(B)$, и секстета с несколько меньшим расщеплением от двухвалентных ионов железа в В-местах — $\text{Fe}^{2+}(B)$.

На рис. 2 показана функция распределения эффективных магнитных полей $p(H_n)$, соответствующая этому спектру. На рисунке хорошо видны максимумы при четырех значениях магнитных полей: $H_{n1} = 407$ kOe, $H_{n2} = 431$ kOe, $H_{n3} = 456$ kOe и $H_{n4} = 482$ kOe. Последние два поля, судя по их величине, соответствуют полям для ионов $\text{Fe}^{2+}(B)$, а также для ионов $\text{Fe}^{3+}(A)$ и $\text{Fe}^{3+}(B)$, находящихся во "внутренних" областях частиц.

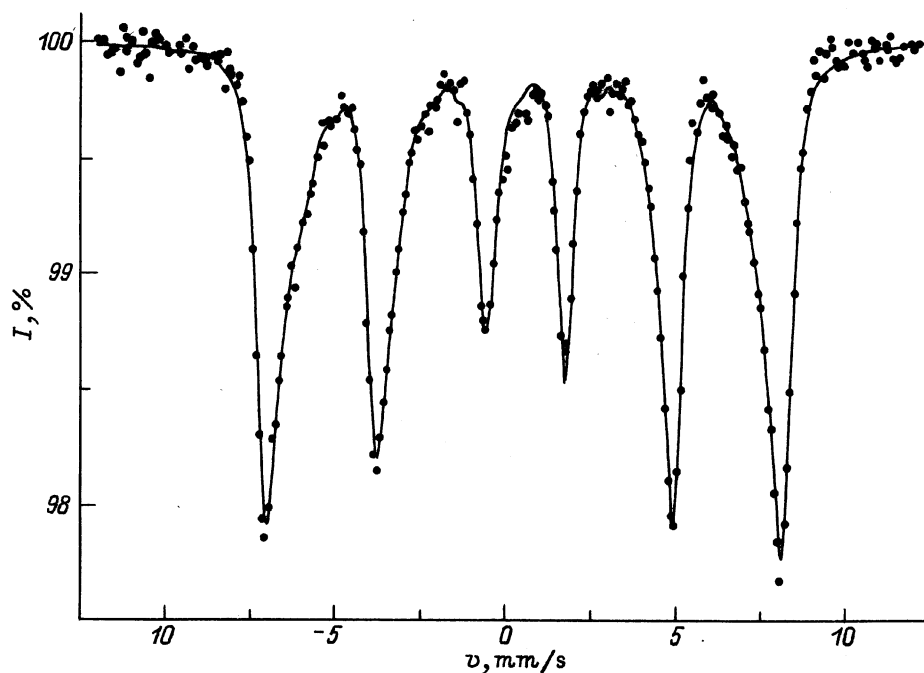


Рис. 1. Мессбауэровский спектр наночастиц магнетита при комнатной температуре.

Что касается полей H_{n1} и H_{n2} , их естественно считать аналогами H_{n3} и H_{n4} , относящимися к ионам железа в "поверхностной" области частицы. К этой области с учетом кристаллической структуры магнетита можно отнести два "наружных" слоя ионов железа, окружение которых отличается от окружения "внутренних" ионов железа. Уменьшение эффективных магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для "поверхностных" ионов $\text{Fe}^{3+}(A)$, $\text{Fe}^{3+}(B)$ и $\text{Fe}^{2+}(B)$ составляет ~ 50 кОе. Это уменьшение связано с различным числом косвенных обменных связей для "внутренних" и для "поверхностных" ионов железа, которые лишены значительной части таких связей.

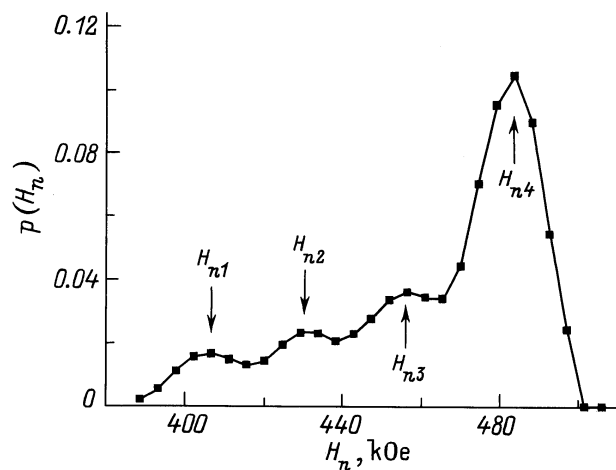


Рис. 2. Функция распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$, соответствующая спектру, приведенному на рис. 1.

В работах [6,7] на основе метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей были сделаны оценки вкладов в эффективное магнитное поле от каждой из косвенных обменных связей для иона Fe^{3+} в структуре шпинели. Эти вклады для A - и B -мест составили соответственно 8 и 12 кОе. Поскольку для иона $\text{Fe}^{3+}(A)$ в ближайшем катионном окружении находятся 12 ионов железа в B -местах, а для иона железа в B -месте — 6 ионов железа в A -местах, отсутствие половины связей должно привести к уменьшению эффективных магнитных полей на несколько десятков кОе, что согласуется с нашими экспериментальными данными.

По данным о функции $p(H_n)$ можно оценить площади под каждым из максимумов, а следовательно, и отношение объемов "поверхностной" и "внутренней" областей — V_e и V_i . По нашим оценкам для исследованных частиц магнетита $V_e/V_i \approx 0.3$. Если взять в качестве Δr толщину "поверхностного" слоя, равную длине обменной связи $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ ($\Delta r \approx 0.4$ нм), то в соответствии с приведенным выше равенством для отношения S_e/S_i получим $r \approx 4$ нм. Согласие полученного результата с данными электронной микроскопии следует считать вполне удовлетворительным, учитывая приближенный характер расчетов.

Результаты проведенных нами исследований показывают, таким образом, что с помощью мессбауэровской спектроскопии можно получать важную информацию о "размерных эффектах" в ультрамалых магнитных частицах.

Список литературы

- [1] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мессбауэровские исследования ферритов. Изд-во МГУ, М. (1985).
- [2] Ю.П. Пытьев. ДАН СССР **245**, 315 (1979).
- [3] Ю.Ф. Крупянский, И.П. Суздаев. ЖЭТФ **67**, 736 (1974).
- [4] В.И. Николаев, А.М. Шипилин. ФТТ **42**, 109 (2000).
- [5] W. Kündig, R.S. Hargrove. Solid State Commun. **7**, 223 (1969).
- [6] G.A. Sawatzky, C. Boekema, F. van der Woude. Proc. Int. Conf. Magnetism. Dresden (1971). P. 239.
- [7] F. van der Woude, G.A. Sawatzky. Ibid. P. 335.