

# Мессбауэровская спектроскопия магнитных наночастиц

И.С. Любутин

*Институт кристаллографии Российской академии наук, Москва 119333, Россия*

E-mail: [lyubutin@ns.crys.ras.ru](mailto:lyubutin@ns.crys.ras.ru)

Магнитные наночастицы и их ансамбли находят широкие применения во многих областях науки и инженерии. В последнее время уделяется большое внимание исследованию магнитных наночастиц из-за их необычных свойств, которые делают их привлекательными как с точки зрения фундаментальных свойств, так и для потенциального применения в различных технологических областях, таких как средства магнитной записи информации, сенсоры на эффекте гигантского магнитосопротивления, магнитные затворы, магнитные холодильники, ферро-жидкости, электромагнитные экраны, биотехнология и медицина. Например, наночастицы магнитных оксидов железа (маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) находят применения в таких областях как технология разделения отходов, целенаправленная доставка лекарств, гипертермическая обработка раковых клеток, магнитные накопители, фотонные кристаллы и другие. Поэтому простые и экономичные методы воспроизводимого производства наночастиц различных материалов являются чрезвычайно важными для развития нанотехнологии.

Мессбауэровская спектроскопия ядер  $^{57}\text{Fe}$  является исключительным инструментом для исследования наноструктурированных соединений железа. Этот метод, в отличие от рентгеновских методов, не ограничивается исследованием хорошо закристаллизованных материалов, но применим и к аморфным веществам и к материалам с любым размером кристаллитов. Он даёт информацию не только о статических свойствах, таких как фазовый состав, кристаллическая структура, магнитные свойства, валентные состояния, но также и о динамических свойствах, таких как электронный обмен, суперпарамагнитная релаксация, диффузия, колебания атомом и т.п.. Мессбауэровские методы характеристики и контроля на различных этапах процесса приготовления наноструктурированных материалов и их эволюции при различных обработках могут быть успешно применены в нанотехнологии. Мессбауэровская спектроскопия может дать ценную информацию о суперпарамагнитном поведении наночастиц оксидов железа. Определяя магнитный момент, частоту и тепловые колебания можно оценить объём частицы с помощью формулы  $t = t_0 \exp(KV/kT)$ , где  $t$  и  $t_0$  времена релаксации магнитного момента,  $V$  объём частицы и  $K$  магнитная анизотропия. Температурное поведение мессбауэровских спектров можно описать распределением статических магнитных сверхтонких полей и оценить температуру блокирования (замораживания)  $T_b$  спинов. Температура блокирования есть эффективная мера суперпарамагнитного энергетического барьера, который определяется произведением  $KV$ .

Наночастицы имеют большую часть атомов на поверхности. Когда размер частицы становится меньше 10 нм в диаметре структура и свойства поверхности начинают играть существенную роль, и мессбауэровская спектроскопия может дать селективную информацию о свойствах внутренней части и поверхности наночастиц. Установлено, что мессбауэровская температура блокирования очень чувствительна к характеристикам поверхности частиц. Хорошо известно, что в малых магнитных частицах вклады поверхности и напряжений в параметр  $K$  доминируют, и могут создавать магнитную анизотропию на два порядка больше, чем магнитокристаллическая анизотропия в соответствующих объёмных материалах. Поэтому мессбауэровская спектроскопия может дать весьма ценную информацию об эффектах поверхности.

В настоящем докладе будет дано много примеров плодотворного применения мессбауэровской спектроскопии к исследованию магнитных, структурных, электронных и окислительных состояний ионов железа в наночастицах различных оксидов железа. Будут также представлены данные о фазовых состояниях и магнитных свойствах частиц железа,

расположенных внутри углеродных нанотрубок. Одной из важных проблем в процессе синтеза частиц оксидов железа является идентификация и разделение фаз вюститита FeO, гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Если вюстит имеет кубическую кристаллическую структуру, а гематит – структуру типа корунда, то оба магнетит и маггемит имеют структуру типа шпинели и поэтому не могут быть различимы рентгеновским методом. В докладе будет показано, что параметры сверхтонкого взаимодействия мессбауэровских спектров могут быть очень полезны для разрешения этой важной проблемы в нанотехнологии этих материалов.

В наших исследованиях было синтезировано несколько серий наночастиц оксидов железа методом термического разложения порошков гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гидроксида Fe(OH) в растворах кислот с высокой точкой кипения. Эволюция фазового состава в процессе синтеза наночастиц анализировалась и контролировалась с помощью мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и магнитными измерениями. Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что в зависимости от типа растворителя и время реакции могут быть получены монодисперсные частицы с формой шара диаметром от 5 до 20 нм. Установлено, что в монодисперсных частицах размером 19.2 и 12.1 нм содержание фаз Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в соотношении 0.60 : 0.40. Однако частицы размером 10.6 и 8.8 нм являются однофазными, и в них присутствует только фаза маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В температурном интервале 77-300 К мессбауэровские спектры этих частиц демонстрируют типичное суперпарамагнитное поведение. В этих частицах обнаружено два значения температуры спинового блокирования  $T_b$ , которые отвечают внутренней части и поверхностному слою частиц. Из площади линий мессбауэровского резонанса оценены вклады поверхности и внутренней части в магнитные свойства частиц и оценена толщина поверхностного слоя.

В немонодисперсных наночастицах обнаружено, что шпинельная фаза, образующаяся при термическом разложении гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, принадлежит наночастицам магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. На каждом этапе термохимической обработки материала оценено количественное содержание фаз гематита и магнетита. Исследованы процессы электронного обмена между ионами Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в октаэдрических узлах и фазовый переход Вервея. Установлено, что в наночастицах магнетита размером 40 нм не все ионы железа в октаэдрических узлах принимают участие в электронном Fe<sup>2+</sup> ↔ Fe<sup>3+</sup> обмене выше температуры Вервея  $T_V$ . Из площади мессбауэровских линий и параметров сверхтонкого взаимодействия установлено, что распределение зарядов в этих наночастицах имеет следующий вид:  $(Fe^{3+})_{tet} [Fe_{0.925}^{2+} \square Fe_{0.925}^{3+}]_{oct} [Fe_{0.15}^{3+}]_{oct} O_4$ . Это может быть выражено в форме  $(Fe^{3+})_{tet} [Fe_{1.85}^{2.5+} Fe_{0.15}^{3+}]_{oct} O_4$ . Обнаруженный эффект диспропорции заряда может быть объяснён наличием вакансий или/и эффектом поверхности.

Было также синтезировано и исследовано несколько серий углеродных нанотрубок, содержащих внутри каналов частицы железа. Нанокластеры железа внутри трубок образуют форму магнитных нанопроволок или/и отдельных частиц со средним размером 40 нм. Мессбауэровские спектры обнаружили, что железо может находиться в четырёх различных фазовых состояниях  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C и  $\gamma$ -Fe. Установлено относительное содержание каждой компоненты и изучено их магнитное поведение. Показано, что применение метода мессбауэровской спектроскопии к изучению фазовых состояний и магнитных свойств таких систем является очень эффективным и даёт информацию, недоступную другим методам.