

УДК 546.711:538.214

## НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2002 г. Г. Ю. Юрков\*, С. П. Губин\*, Д. А. Панкратов\*\*,  
Ю. А. Кокшаров \*\*, А. В. Козинкин\*\*\*, Ю. И. Спичкин\*\*,  
Т. И. Недосейкина\*\*\*, И. В. Пирог\*\*\*, В. Г. Власенко\*\*\*

\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

\*\*\*Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону

Поступила в редакцию 26.09.2001 г.

Разработан метод получения изолированных наночастиц оксида железа (III) при термораспаде ацетата железа (III) в растворе-расплаве полиэтилена. Методами EXAFS, ЭПР и мессбауэровской спектроскопии исследованы наночастицы оксида железа, стабилизированные в матрице полиэтилена. Показано, что структура ближайшего окружения атомов железа в наночастицах аналогична структуре  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По данным мессбауэровской спектроскопии, материал содержит оксид железа (III) в суперпарамагнитном и ферромагнитном состояниях с параметрами, близкими к  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размер частиц определен с помощью микроскопии высокого разрешения. Выводы согласуются с данными рентгенофазового анализа. В работе также представлена экспериментальная зависимость намагниченности образцов от магнитного поля.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к материалам на основе наночастиц металлов и кластеров, капсулированных в полимерных матрицах, обусловлен широким спектром их применения – от катализа до наноэлектроники. Исследования железосодержащих наночастиц, стабилизированных в полиэтилене, [1] показали, что они имеют сложный состав и строение, которые зависят от концентрации железа в полимерной матрице; в них зафиксированы фазы  $\alpha$ -железа, оксида железа (III) и карбида железа. В дополнение к этому, взаимодействуя с “инертным” полиэтиленом, наночастицы образуют, по видимому, поверхностные металлоорганические соединения [1], которые впоследствии активно окисляются за счет диффузии кислорода воздуха в полиэтилен. В результате основной фазой (до 80%) в составе наночастиц становится оксид железа ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а металлическая фаза остается только в виде ядра и составляет 10–20% [1]. При этом скорость взаимодействия дисперсного металлического железа с кислородом воздуха, по видимому, достаточно велика [2]. В то же время актуальна задача получения наночастиц определенного состава (фазы) с тем, чтобы можно было на таких образцах исследовать изменения строения и реакционной способности веществ при переходе от компактного материала к нанодисперсному – изолированным друг от друга наночастицам того же состава.

Известные методы формирования металлсодержащих наночастиц достаточно хорошо разра-

ботаны для случая получения металлических наночастиц: это различные варианты испарения металлов (вакуумный термический, плазменный, ионно-лучевой) и их последующей конденсации и соконденсации, а также диспергирования металлов (электроискровой, гальванический, механохимический). Методы получения наночастиц оксидов металлов не разработаны столь подробно, имеются лишь отдельные примеры синтеза таких частиц. Так, наночастицы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали окислением Fe-содержащих наночастиц [3], микроэмульсионным методом [4] и с использованием золь-гель-метода [5]. Показано, что состав и строение наночастиц сильно зависят от способа получения. Термораспад солей железа (III) с органическими кислотами является хорошо известным методом получения дисперсных порошков оксида железа [6, 7]. В данной работе термораспад ацетата Fe (III) был организован таким образом, что каждая отдельная капля раствора этого вещества попадала в нагретую гидрофобную среду; все дальнейшие превращения этой капли (испарение растворителя, термораспад, нуклеация) проходят внутри нанореактора, без подвода дополнительного вещества извне. В этом основное отличие использованного в данной работе метода получения материала, содержащего наночастицы состава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получение и исследования наночастиц оксида железа (III) ранее приведены в [4, 8].

Целью данного исследования является разработка метода получения наночастиц оксида желе-

за (III) в полиэтиленовой матрице, определение их состава, строения и взаимодействия с матрицей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец, содержащий наночастицы оксида железа в полиэтиленовой (ПЭ) матрице, был синтезирован по стандартной методике получения материалов “класпол” [9] разложением ацетата железа (III) –  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  в растворе-расплаве полиэтилена в очищенном веретенном масле в атмосфере аргона при  $250^\circ\text{C}$ . Скорость подачи газа регулировалась таким образом, чтобы обеспечить быстрое и полное удаление лигандов и растворителя из реактора. В расплав полиэтилена высокого давления вводили расчетное количество ацетата железа (III) при интенсивном перемешивании. После отмывки масла бензолом в аппарате Сокслетта образец высушивали в вакууме и хранили до начала исследований на воздухе. Полученный материал представлял собой порошок темно-красного цвета; элементный анализ показал, что  $\text{C} = 66.14\%$ ,  $\text{H} = 10.98\%$  и  $\text{Fe} = 13.60\%$ , т.е. количество кислорода в образце достаточно для формирования стехиометрического  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Размеры частиц оксида железа определяли с помощью микроскопии высокого разрешения (ТЕМ) на установке JEM-100В фирмы JEOL. Для этого исследуемый материал подвергали УЗ-диспергированию в этиловом спирте, а диспергированный порошок наносили на углеродную подложку.

Рентгеновские спектры FeK-края поглощения получены на лабораторном EXAFS-спектрометре [10] с фокусирующим кварцевым кристаллом-анализатором. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась острофокусная рентгеновская трубка Mo-BCB21, рабочий режим которой:  $U = 20$  В и  $I = 30$  мА. Поглотители представляли собой смесь тщательно растертого вещества образца с апиэзоном, помещенную между двумя лавсановыми пленками. Толщина поглотителей подбиралась таким образом, чтобы соотношение падающего и поглощенного образцом рентгеновского излучения равнялась трем. Спектры коэффициента поглощения  $\mu(E)$  обрабатывались по стандартной процедуре [11]. Фурье-анализ EXAFS-функций,  $k^2\chi(k)$  для исследованных образцов и соединений-стандартов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проводился в интервале волновых чисел  $k = 2.7\text{--}12.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Необходимые для процедуры подгонки амплитуды рассеяния и фазовые сдвиги были рассчитаны по структурным данным для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (программа FEFF7 [12]). Подгонка первого максимума модуля фурье-преобразований (МФТ) исследуемого образца и соединения стандарта  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проводилась в  $r$ -пространстве в интервалах  $1.1 < r < 1.89 \text{ \AA}$  и  $1.09 < r < 1.81 \text{ \AA}$  соответственно. В процессе подгонки значение суммы ве-

роятности переходов всех электронов в конечное состояние при поглощении фотоэлектрона ( $S_0^2$ ) фиксировалось и составляло 0.8.

Абсорбционные мессбауэровские спектры получали на экспресном мессбауэровском спектрометре MC1101Э. В качестве источников  $\gamma$ -излучения использовали стандартные закрытые источники  $^{57}\text{Co}$  в металлическом родии активностью 10 мКи производства ЗАО “Циклотрон”. Изомерные сдвиги представлены относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Мессбауэровские спектры снимали как при комнатной температуре (без термостатирования), так и при температуре жидкого азота. Полученные спектры обрабатывались с помощью программы “UNIVEM v.4.50” “подгонкой” предполагаемой модели по методу наименьших квадратов.

Рентгенограммы порошкообразных и прессованных образцов получали на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение, скорость сканирования 2 град/мин). Положение линий определяли с точностью до  $\pm 0.05$  град.

Спектры ЭПР измеряли на спектрометре ЭПР X-диапазона Varian E-4 с продувной азотной термодетекторной приставкой Varian – E257. Для характеристики спектров использовали следующие параметры: эффективную ширину  $\Delta H_{pp}$  (peak-to-peak), высоту сигнала  $A_{pp}$  (peak-to-peak height), интенсивность сигнала  $I \approx A_{pp}(\Delta H_{pp})^2$ .

Полевые и температурные зависимости намагниченности измеряли на вибрационном магнитометре Princeton Applied Research (PARC-155)

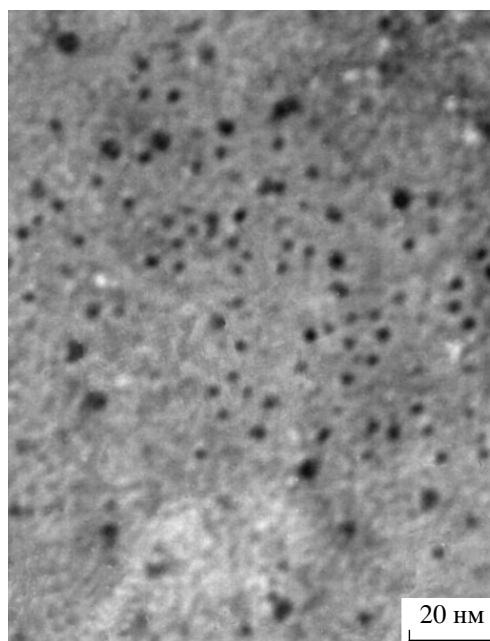


Рис. 1. Микрофотография ТЕМ для образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + ПЭ.

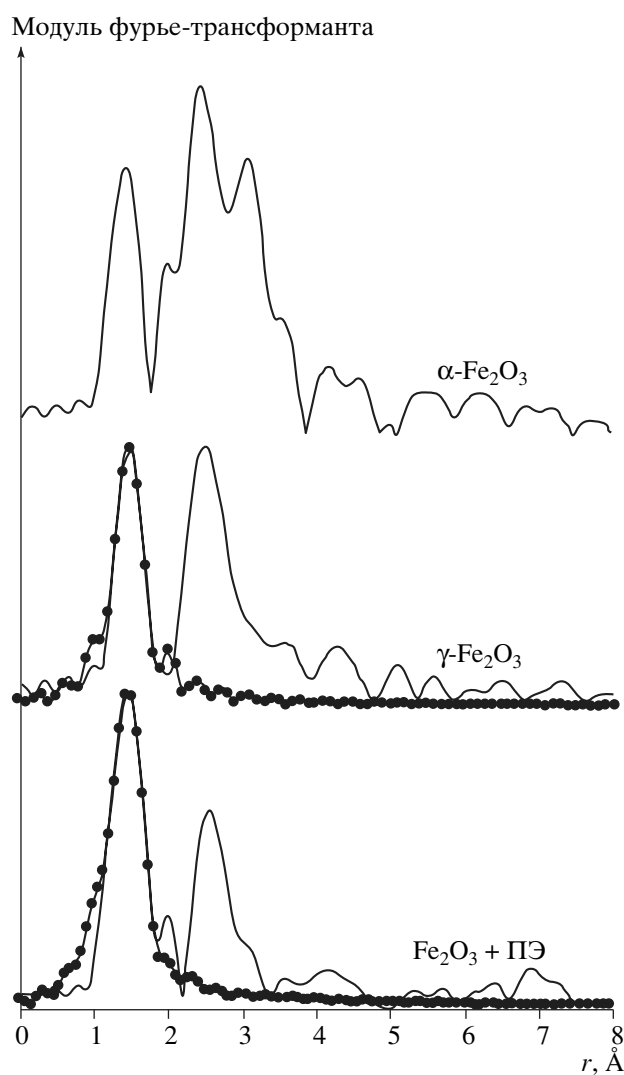


Рис. 2. МФТ нормализованных EXAFS-спектров Fe K-края для  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$  и образцов-стандартов.

в диапазоне температур 4.2–380 К и магнитных полей до 360 кА/м.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения наличия наночастиц в исследуемом материале была использована микроскопия высокого разрешения (рис. 1).

Согласно результатам ТЕМ, размер металлических частиц, находящихся в исследуемых образцах, составляет  $15 \pm 3$  нм.

МФТ нормализованных EXAFS-спектров исследуемого образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$  и соединений-стандартов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 2. Напомним, что МФТ нормализованного EXAFS-спектра имеет максимумы в точках  $r_j = R_j - \alpha_j$ , где  $R_j$  – среднее межатомное расстояние от поглощающего атома до атомов  $j$ -й координа-

ционной сферы,  $\alpha_j$  – фазовая поправка, которая может быть определена либо путем обработки EXAFS-спектров соединений с известной структурой, либо с использованием теоретических расчетов.

Как видно из рис. 2, МФТ исследуемого образца по своей форме и положениям максимумов аналогичен МФТ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и отличается от  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  положением второго максимума и отсутствием последующих.

Первый максимум на МФТ исследуемого образца находится приблизительно при том же  $r = 1.45$  Å, что и на МФТ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Этот максимум соответствует проявлению первой координационной сферы (КС), состоящей из атомов кислорода. Для стандарта  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , согласно данным [13], в первой КС реализуются два набора межатомных расстояний  $R = 1.94$  Å (3 атома) и  $R = 2.12$  Å (3 атома), что соответствует среднему значению  $R = 2.03$  Å. Согласно [14],  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет структуру шпинели, представляющую собой кубическую плотноупакованную решетку, узлы которой занимают атомы кислорода, а междоузлия – атомы железа. При этом, из 24-х возможных позиций железа статистически заняты только  $21\frac{1}{3} : 16$  атомов железа располагаются в октаэдрических междоузлиях и  $5\frac{1}{3}$  – в тетраэдрических. В результате, в первой координационной сфере, состоящей из атомов кислорода, среднее число ближайших соседей железа примерно равно 5.5. Из-за указанного распределения атомов железа в структуре  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  длины связей Fe–O различны, т.е. первая КС представляет собой набор нескольких сфер с различными радиусами. Это усложняет определение структурных характеристик ближайшего окружения:  $N_j$  – координационного числа  $j$ -й КС,  $R_j$  и  $\sigma_j^2$  – среднеквадратичного отклонения межатомных расстояний от их равновесных значений. Поэтому в работе [4] по исследованию  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводится либо один набор средних значений перечисленных величин, либо два набора и при подгонке первого максимума МФТ используются амплитуды и фазы рассеяния, рассчитанные по структурным данным  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Подгонка первого максимума МФТ осуществлялась по двум моделям. Первая модель предполагает, что максимум отображает только одну КС; вторая – две КС. При подгонке использовались амплитуды и фазы рассеяния  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты подгонки приведены в табл. 1. Там же приведены результаты подгонки первого максимума  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  двусферной моделью. Применение односферной модели в данном случае приводит к

**Таблица 1.** Координационные числа ( $N_j$ ), межатомные расстояния ( $R_j$ ) и среднеквадратичные отклонения атомов ( $\sigma_j^2$ ) для ближайшего кислородного окружения железа

Образец	$N_1$	$N_2$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$R_{\text{ср}}, \text{Å}$	$\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$\sigma_2^2, \text{Å}^2$	$R$ -фактор, %
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.6	2.8	1.91	2.03	1.97	0.0019	0.0069	7
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}^*$	2.8	2.5	1.93	2.03	1.98	0.0025	0.0107	8
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}^{**}$	5	–	1.93	–	1.93	0.0070	–	7

\*Вторая модель.

\*\*Первая модель.

большому значению  $R$ -фактора (среднеквадратичному отклонению рассчитанного МФТ от эксперимента).

Как видно из табл. 1, для исследуемого образца используемые модели дают два различных значения средних межатомных расстояний, одинаковое к.ч. с учетом точности их определения при примерно одном и том же  $R$ -факторе. Это означает, что обе модели имеют право на существование. С одной стороны, характеристики полученные, по односферной модели, близки к полученным в [4], особенно для наночастиц, прошедших температурную обработку при  $900^\circ\text{C}$ . С другой стороны, двусферная модель дает значения, близкие к результатам, полученным нами для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые хорошо согласуются со структурными данными [4] по значению среднего межатомного расстояния  $R_{\text{ср}} = 1.99 \text{ Å}$ .

Второй максимум МФТ исследуемого образца ( $r = 2.60 \text{ Å}$ ) совпадает с максимумом на МФТ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и несколько отличается от положения максимума на МФТ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 2.50 \text{ Å}$ ). Этот максимум соответствует координационной сфере, состоящей из атомов железа. Уменьшение амплитуды максимума на МФТ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$  по сравнению со стандартом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может свидетельствовать об увеличении разупорядоченности атомов в исследуемом образце, что свойственно для образования наноразмерных систем. Этот вывод также подтверждается значениями  $\sigma_{1,2}^2$  (табл. 1), увеличенными по сравнению с соответствующими величинами для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Третий и четвертый максимумы на МФТ исследуемого образца и стандарта  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  отсутствуют, в отличие от  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , для которого максимумы четко проявляются и отображают набор близкорасположенных сфер, состоящих из атомов кислорода и железа.

Таким образом, сопоставление МФТ, а также структурных характеристик ближайшего окружения Fe в исследуемом соединении и соединениях-стандартах свидетельствует об образовании в полиэтиленовой матрице наночастиц со структурой, близкой к  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре, для исследуемого образца представляют собой суперпозицию резонансных линий двух типов: дублета и секстетта (рис. 3).

Согласно данным, полученным мессбауэровской спектроскопией, магнитная часть спектра может быть описана (табл. 2) комбинацией двух секстеттов с параметрами близкими как к  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [15] (по величине изомерного сдвига и квадрупольного расщепления), так и к  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [15] (по величине магнитного поля). С учетом того, что наблюдаемые параметры спектров относятся к наноразмерным частицам, структура которых очевидно, плохо сформирована, расхождение величин изомерного сдвига и квадрупольного расщепления с литературными данными для компактного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вполне приемлемо. Подтверждением образования  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является регистрация двух секстеттов, соответствующих атомам железа в двух различных подрешетках, что характерно для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в отличие от  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Наблюдаемый при комнатной температуре дублет соответствует суперпарамагнитному состоянию оксида железа, что, согласно данным [16], характерно для частиц размером менее  $100 \text{ нм}$ .

С понижением температуры до  $78 \text{ K}$  наблюдаемый дублет вследствие магнитного упорядочения частично расщепляется на набор секстеттов сложной формы, характерной для наноразмерных частиц. Анализ функции распределения полей (рис. 4) позволил описать релаксационную часть спектра набором четырех секстеттов (рис. 3, табл. 2). Несмотря на то что для секстетта с максимальной величиной поля полученные параметры хорошо согласуются с данными для  $\beta\text{-FeOОН}$  [15], отнесение их к оксидной фазе в виде наноразмерных частиц не противоречит наблюдениям других авторов [4].

Полученные рентгенограммы для изучаемых образцов в малоугловой области содержат в основном интенсивные линии, отвечающие полиэтилену (в табл. 3 не приведены). Рефлексы собственно железосодержащей фазы имеют небольшую интенсивность и значительную ширину, что характерно для высокодисперсных материалов.

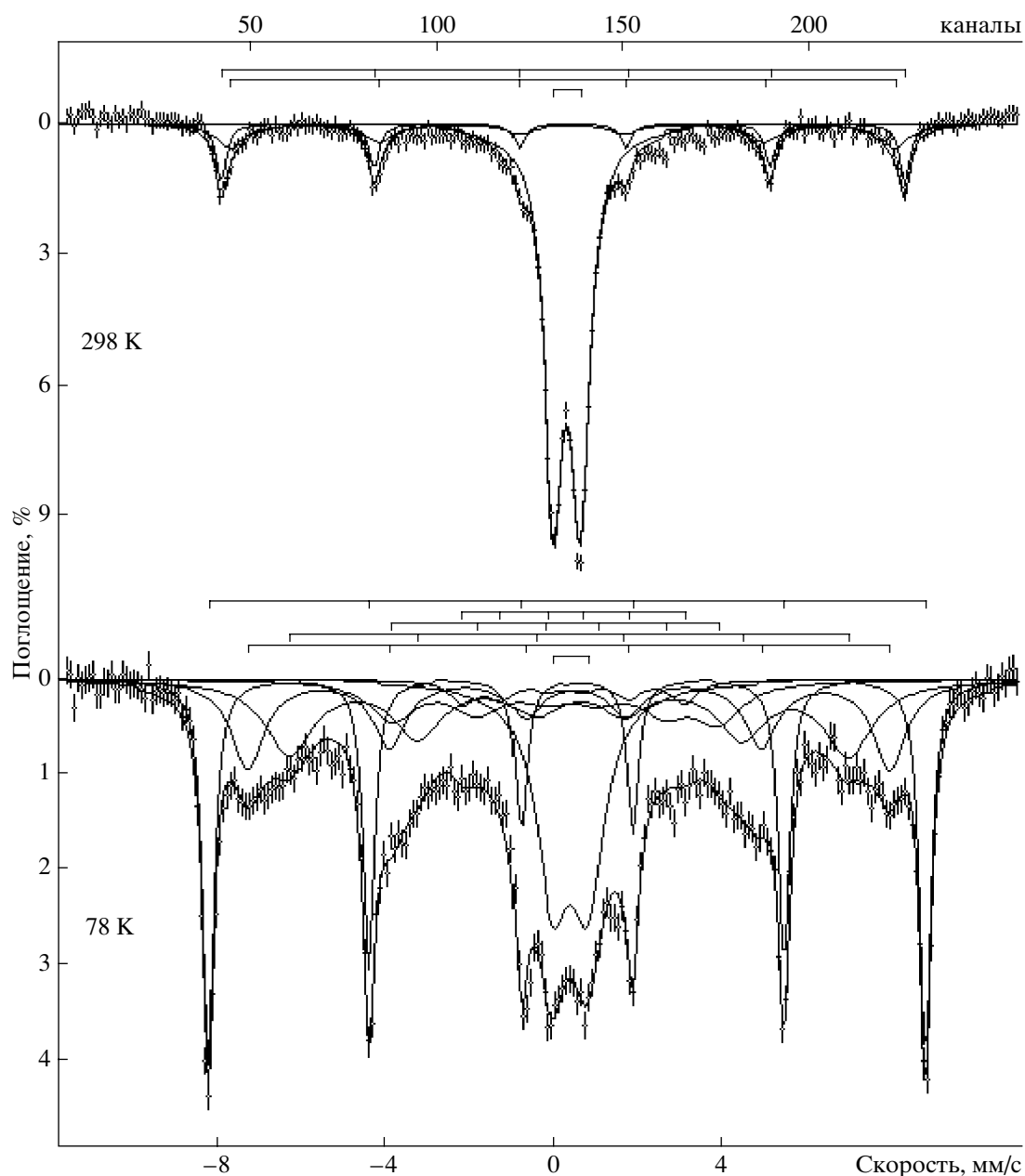


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$ .

Сравнение экспериментальных данных с литературными для поликристаллических веществ (табл. 3) показывает, что на основании рентгенофазового анализа нельзя однозначно отнести рефлексы к той или иной кристаллической фазе, даже если допустить неоднородность изучаемого образца. Учитывая большую дефектность наноразмерных частиц, следует допустить значительные отклонения их рентгенографических параметров (соотношение интенсивностей, межплоскостных расстояний) от соответствующих величин для “компактных” материалов. Однако, как видно из данных табл. 3, полученные

рентгенографические данные не противоречат данным EXAFS и мессбауэровской спектроскопии.

Спектр ЭПР, измеренный при комнатной температуре (рис. 5), типичен для наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в суперпарамагнитном состоянии. Спектр можно представить в виде суперпозиции двух линий – узкой и широкой, что может свидетельствовать о бимодальном распределении частиц как по размерам, так и по форме (размагничивающим факторам) [17]. Для более точного анализа требуется достаточно сложная компьютерная симуляция спектров. Отсутствие гистерезиса спектров ЭПР

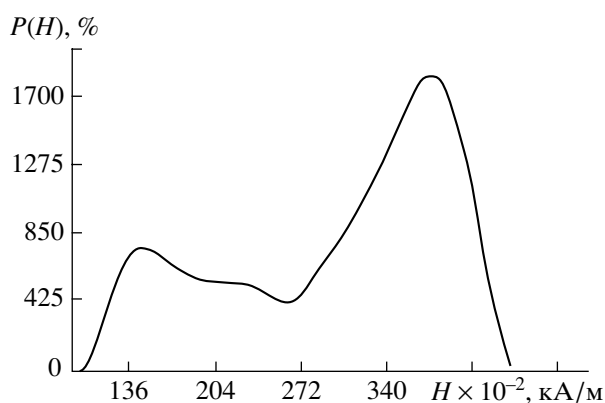


Рис. 4. Распределение полей релаксационной части спектра наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ПЭ при 78 К.

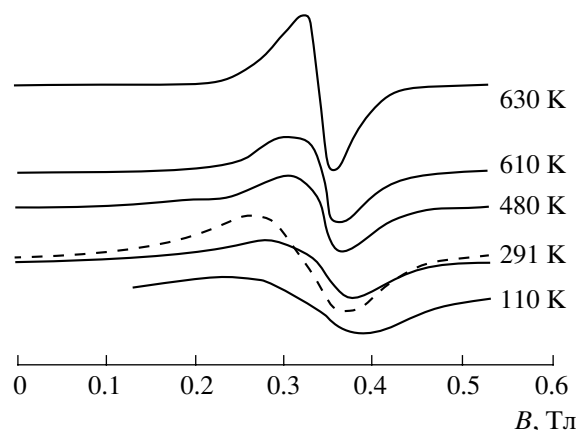


Рис. 5. Спектры ЭПР для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ПЭ при различных температурах.

образца при сканировании из немагнитного состояния до поля  $\approx 240$  кА/м и обратно до нулевого поля свидетельствует об отсутствии остаточной намагниченности [18]. Это означает, что практически все наночастицы при комнатной температуре находятся выше температуры блокировки.

На рис. 5 показаны спектры ЭПР при различных температурах. При измерениях образец охлаждали от 291 К до 110 К, затем нагревали до 630 К, после чего снова охлаждали до 291 К. Спектр состоит из одной широкой несимметричной линии вблизи  $g = 2$ . При понижении температуры ширина линии существенно возрастает, величина сигнала падает. При нагревании образца выше комнатной температуры тенденция обратная – линия сужается и увеличивается по амплитуде. Нагрев до высоких температур необратим: форма, ширина, величина сигнала от образца, подвергнувшегося воздействию высоких темпера-

тур, заметно изменяются (пунктирная линия на рис. 5). Если охлаждение образца вести в магнитном поле, его спектры становятся анизотропными. На рис. 6 представлены спектры для образца, нагретого до 730 К, а затем охлажденного в постоянном магнитном поле  $H_{\text{намагн}} \approx 480$  кА/м до комнатной температуры. Сплошной линией на рис. 6 показан спектр образца сразу после охлаждения, штриховая показывает спектр образца после поворота на 90°.

На рис. 7 показана температурная зависимость ширины линии ЭПР при нагреве образца (стрелками показано направление изменения температуры). Вплоть до 450 К линия сужается, затем до 600 К следует область слабой зависимости от температуры, выше 600 К линия опять начинает заметно сужаться. На рис. 8 приведено изменение амплитуды сигнала ЭПР при последовательном нагреве и охлаждении (стрелками показано на-

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров исследуемого образца и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

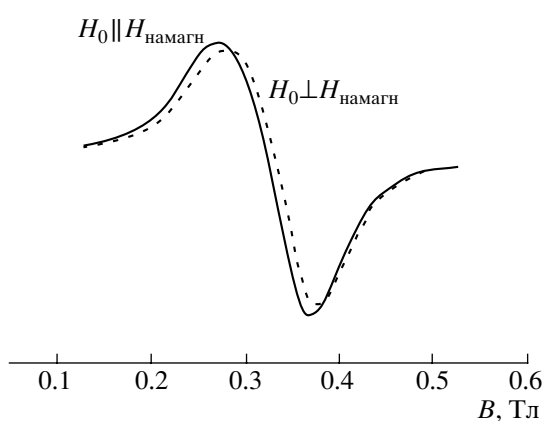
Образец	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$H$ , кА/м	$\Gamma_{\text{эксп}}$ , мм/с	Площадь, %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ПЭ (298 К)	0.37 ± 0.01	-0.21 ± 0.01	40480 ± 80	0.25 ± 0.04	10
	0.37 ± 0.01	-0.23 ± 0.03	39520 ± 240	0.46 ± 0.05	13
	0.35 ± 0.01	0.64 ± 0.01		0.51 ± 0.01	77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ПЭ (78 К)	0.46 ± 0.01	-0.23 ± 0.01	42320 ± 80	0.32 ± 0.01	26
	0.47 ± 0.02	-0.16 ± 0.04	37920 ± 160	0.93 ± 0.09	18
	0.52 ± 0.03	-0.26 ± 0.06	32960 ± 240	1.37 ± 0.11	22
	0.26 ± 0.06	-0.37 ± 0.09	19200 ± 400	1.35 ± 0.21	11
	0.40 ± 0.08	0.22 ± 0.10	13040 ± 320	0.71 ± 0.22	4
	0.42 ± 0.09	0.85 ± 0.01		0.98 ± 0.05	19
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (300 К) [12]	0.30	0.0	40240		
	0.33	0.0	39280		
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (77 К) [12]	0.53	0.03	42080		
	0.32	-0.02	41920		
	0.33	-0.12	40480		

**Таблица 3.** Данные рентгенофазового анализа для кислородных соединений железа

№	$d, \text{Å}$		$I, \%$		$d, \text{Å}$		$I, \%$		$d, \text{Å}$		$I, \%$	
	экспериментальные данные		литературные данные									
			$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (39-1346)*		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (33-664)		$\beta\text{-FeOOH}$ (34-1266)		$\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (29-712)			
1	3.7065	24	3.740	5	3.684	30	3.728	5				
2	3.4470	100	3.411	5			3.333	100				
3	3.1041	17										
4	2.8224	14	2.953	35								
5	2.7069	17	2.6435	2	2.700	100	2.6344	25				
6	2.5307	17	2.5177	100	2.519	70	2.5502	55	2.5	100		
							2.3559	9				
7	2.2224	13	2.2320	1	2.207	20	2.2952	35	2.21	80		
							2.1038	7				
							2.0666	7				
8	2.0136	8	2.0886	16	2.0779	3	1.9540	20	1.96	80		
						1.8406	40					
9	1.7164	12	1.7045	10	1.6941	45	1.7557	15	1.72	50		
						1.6033	5	1.6434	35			
			1.6073	24	1.5992	10						
10	1.5086	9	1.5248	2	1.4859	30	1.5155	9	1.51	70		
							1.5034	5				
11	1.4742	10	1.4758	34	1.4538	30	1.4456	15	1.48	80		
						1.3115	10					
						1.3064	6					
12	1.2765	5	1.2730	5	1.2592	8						

\* Номер карточки JCPDS.

правление изменения температуры). Так же как и ширина линии, амплитуда сигнала ЭПР демонстрирует температурный гистерезис. До 450 К амплитуда сигнала растет, затем вплоть до 600 К уменьшается, а при дальнейшем нагреве снова начинает расти.



**Рис. 6.** Спектры ЭПР при комнатной температуре для двух ориентаций текстурированного образца ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$ ) после охлаждения в поле  $H_{\text{намагн}} = 480 \text{ кА/м}$  от температуры 730 К.

Интенсивность сигнала ЭПР как функция температуры показана на рис. 9. Уменьшение интенсивности с ростом температуры продолжается до 450 К, затем до 600 К следует участок постоянной интенсивности, при дальнейшем нагреве интенсивность вновь начинает уменьшаться (стрелками показано направление изменения температуры). Интенсивность сигнала ЭПР после нагрева образца заметно выше интенсивности до нагрева (рис. 9). Интенсивность линии считается равной произведению высоты линии ЭПР и квадрата ее ширины.

Наночастицы оксидов железа в различных матрицах изучались резонансными методами, в том числе с помощью ЭПР, начиная с конца 60-х годов, и особенно активно в последнее десятилетие [19–34]. Поскольку магнитные наночастицы являются суперпарамагнетиками, спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) для них имеют особенности, не характерные ни для ЭПР-, ни для спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) объемных образцов. Простая теория ЭМР в наночастицах [24, 25] предсказывает уменьшение ширины резонансной линии с ростом температуры из-за уменьшения влияния суперпарамагнитных флуктуаций. Как правило, такое поведение

ние и наблюдается в эксперименте [27, 30, 32–34]. Одновременно с уширением линии ЭМР при понижении температуры следует ожидать смещения резонанса в область низких полей [35]. Поскольку уширение линии резонанса и ее смещение связаны друг с другом определенными соотношениями [35], по их выполнимости можно судить о наличии в системе фазовых переходов [33]. В наших экспериментах выявлена область температур (450–600 К), для которой нарушается обычно наблюдаемое поведение спектров ЭПР в системах суперпарамагнетиков. Это может быть связано, во-первых, с плавлением полиэтиленовой матрицы; во-вторых, с изменением структуры, размеров и т.п. самих наночастиц. По-видимому, реализуется и то и другое, поскольку наблюдается температурный гистерезис характеристик спектров ЭПР. Небольшой рост ширины линии в интервале 450–600 К может быть связан с дополнительным механизмом уширения, появляющимся в жидкой (или слабвязкой) матрице. Действительно, в твердой матрице флуктуации магнитных моментов происходят по механизму Нееля, в жидкой матрице дополнительно проявляется броуновский механизм релаксации, так как легкие оси намагничивания отдельных частиц получают возможность двигаться. Быстрое сужение линии ЭПР выше 600 К может свидетельствовать либо об изменении внутренней структуры частиц, либо об их укрупнении. Последний фактор должен приводить к уменьшению роли суперпарамагнитных флуктуаций, обуславливающих уширение сигнала ЭПР.

Появление анизотропии сигнала ЭПР после нагрева в магнитном поле свидетельствует о частичном упорядочении осей легкого намагничивания наночастиц, сохраняющемся после затвердевания матрицы. Образец после нагрева становится частично текстурированным.

На рис. 10 представлена экспериментальная зависимость намагниченности от магнитного поля исследуемого образца при комнатной температуре (290 К) (жирная линия), а также зависимости  $M(H)$ , типичные для парамагнетика (штриховая линия) и для гистерезисного магнитоупорядоченного состояния (в частности, состояния блокировки, наблюдаемого в системах, содержащих магнитные наночастицы) – штрих-пунктирная линия. Как видно, экспериментальная зависимость нелинейна и не обнаруживает насыщения в поле 376 кА/м. На экспериментальной кривой не наблюдается также какого-либо гистерезиса – намагниченность при измерениях, проведенных при двух противоположных направлениях поля, спадает до нуля при уменьшении поля до нуля, коэрцитивная сила отсутствует.

Кривые  $M(H)$  аналогичного характера при комнатной температуре наблюдались ранее в системах, содержащих магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

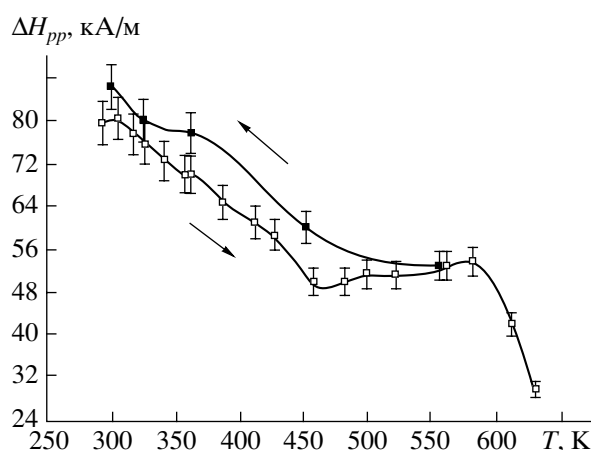


Рис. 7. Температурная зависимость ширины линии ЭПР при нагреве образца ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$ ) от комнатной температуры и последующем охлаждении.

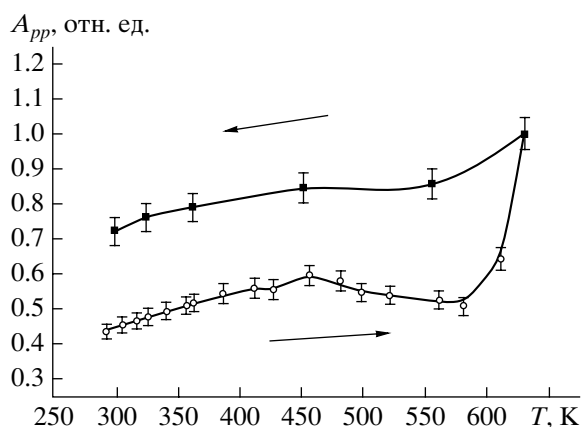


Рис. 8. Температурная зависимость величины сигнала ЭПР (“амплитуды”) при нагреве образца ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$ ) от комнатной температуры и последующем охлаждении.

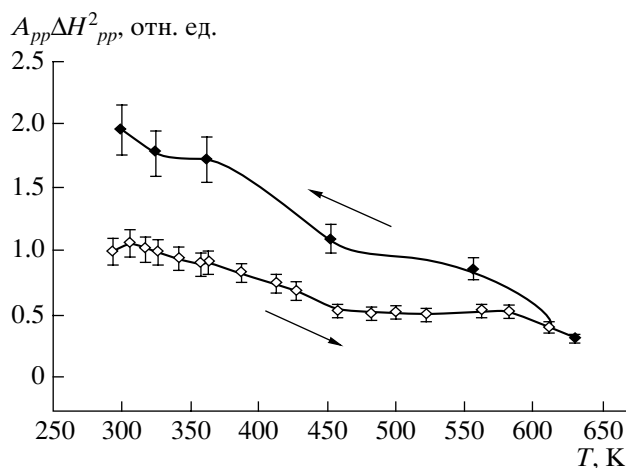
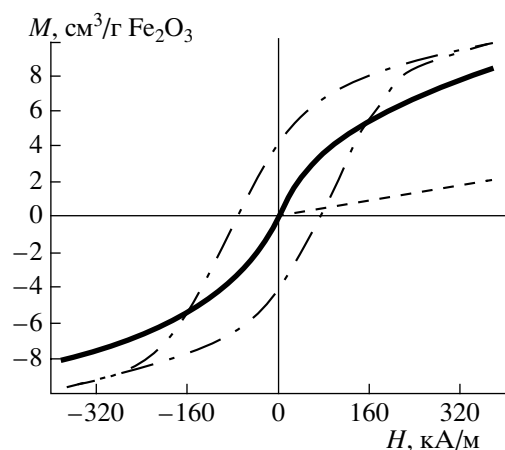


Рис. 9. Температурная зависимость интенсивности линии ЭПР при нагреве образца ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$ ) от комнатной температуры и последующем охлаждении.





**Рис. 10.** Экспериментальная зависимость намагниченности (на грамм  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) исследованного образца от магнитного поля, измеренная при 290 К (пояснения в тексте).

[36, 37]. Так, в работе [36] исследовалась толстая (800 мкм) магнитная пленка, содержащая наночастицы (5 нм)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (концентрация железа 2,6 мас. %), в диблок-сополимере  $[\text{NORCOOH}]_{30}[\text{MTD}]_{300}$  (NORCOOH – 2-норборнадиен-5,6-дикарбоновая кислота; MTD – метилциклодецен). Температура блокировки такой пленки, определенная из температурных измерений коэрцитивной силы, составила 16 К. На температурных зависимостях намагниченности, измеренных в присутствии магнитного поля и без поля, ниже 200 К наблюдался гистерезис, характерный для заблокированного состояния.

Из рис. 10 видно, что экспериментальная кривая  $M(H)$  исследуемого в данной работе образца по своему характеру занимает промежуточное положение между зависимостями  $M(H)$  для парамагнетика и заблокированного состояния. Основываясь на полученных экспериментальных результатах и литературных данных, можно утверждать, что исследуемый образец обнаруживает магнитные свойства и в области комнатных температур испытывает переход из парамагнитного (точнее, суперпарамагнитного, так как система невзаимодействующих магнитных наночастиц должна проявлять суперпарамагнитное поведение) в заблокированное состояние.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов получен материал, представляющий собой полиэтиленовую матрицу, содержащую изолированные магнитные наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  размером  $15 \pm 3$  нм, строение которых наиболее близко соответствует строению компактного оксида  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-03-32955, грант 01-03-32783) и проек-

та “Металлические наночастицы в полимерных матрицах” комплексной программы Российской академии наук “Наноматериалы и супрамолекулярные системы”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козинкин А.В., Власенко В.Г., Губин С.П. и др. Кластеры в полимерной матрице. 2. Исследование состава и строения железосодержащих кластеров в полиэтиленовой матрице // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 4. С. 422–428.
2. Панкратов Д.А., Юрков Г.Ю., Кособудский И.Д., Перфильев Ю.Д. Окисление композитных материалов типа “Класпол” // Тез. докл. междунар. конф. “Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика”. Казань, 2000. С. 117.
3. Griffiths G.H., O'Horo M.P., Smith T.W. The Structure, Magnetic Characterization, and Oxidation of Colloidal Iron Dispersion // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 11. P. 7108–7115.
4. Lin Guo, Zhonghua Wu, Tao Liu, Shihe Yang. The Effect of Surface Modification on the Microstructure and Properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles // Physica E. 2000. V. 8. P. 199–203.
5. Zhang L., Papaefthymiou G.C., Ying J.Y. Size Quantization and Interfacial Effect on a Novel  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Magnetic Nanocomposite Via Sol-Gel Matrix-Mediated Synthesis // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 10. P. 6892–6900.
6. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203–240.
7. Розенберг А.С. Формирование высокодисперсных частиц в гетерогенных реакциях: Дис. ... докт. хим. наук. Черноголовка: ИХФ РАН, 1997. 446 с.
8. Corrias A., Ennas G., Mountjoy G., Paschina G. An X-ray Absorption Spectroscopy Study of the Fe K Edge in Nanosized Maghemite and in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Nanocomposites // Phys. Chem. 2000. V. 2. P. 1045–1050.
9. Кособудский И.Д., Губин С.П. Новый тип металл-полимеров – металлические кластеры в полимерных кластерах // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27. № 3. С. 689–695.
10. Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Любезнова Т.А. Спектрометр-приставка к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-3 для исследования структуры ближайшего окружения атомов в кристаллических и неупорядоченных системах // ПТЭ. 1988. № 3. С. 234–237.
11. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замаев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод исследования структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 303 с.
12. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. Multiple-Scattering Calculation of X-ray Absorption Spectra // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2995–3009.
13. Blake R.L., Nessevick R.E., Zoltai T., Finger L.W. Refinement of the Hematite Structure // Am. Mineral. 1966. V. 51. P. 123–129.
14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. 696 с.

15. *Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E.* Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel // *Hyperfine Interact.* 1998. V. 112. P. 59–64.
16. *Суздаев И.П.* Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
17. *Kliava J., Berger R.* Size and Shape Distribution of Magnetic Nanoparticles in Disordered Systems: Computer Simulations of Superparamagnetic Resonance Spectra // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 205. P. 328–342.
18. *Кокшаров Ю.А., Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И.* Гистерезис микроволнового поглощения в поликристаллах ферромагнетиков // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 10. С. 1862–1866.
19. *Петров Ю.И., Русин Б.А., Федоров Ю.А.* Ферромагнитный резонанс в малых частицах никеля, кобальта и железа // *Физика металлов и металловедение.* 1967. Т. 23. С. 504–507.
20. *Суздаев И.П.* О суперпарамагнетизме ультрамалых частиц антиферромагнетиков // *ФТТ.* 1970. Т. 12. № 4. С. 988–990.
21. *Крупянский Ю.Ф., Суздаев И.П.* Магнитные свойства ультрамалых частиц окиси железа // *ЖЭТФ.* 1973. Т. 65. С. 1715–1725.
22. *Петраковский Г.А., Пискорский В.П., Соснин В.М., Кособудский И.Д.* Электронный парамагнитный резонанс суперпарамагнитных частиц переходных металлов в полимерных матрицах // *ФТТ.* 1983. Т. 25. № 11. С. 3256–3260.
23. *Aharoni S., Litt M.* Superparamagnetism and Exchange Anisotropy in Microparticles of Magnetite Embedded in an Inert Carbonaceous Matrix // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. № 1. P. 352–356.
24. *Sharma V.K., Waldner F.* Superparamagnetic and Ferromagnetic Resonance of Ultrafine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Particles in Ferrofluids // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. № 10. P. 4298–4301.
25. *De Biasi R.S., Devezas T.C.* Anisotropy Field of Small Magnetic Particles as Measured by Resonance // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 49. № 4. P. 2466–2470.
26. *Patel J.M., Vaidya S.P., Mehta R.V.* Electron Spin Resonance of Certain Magnetic Fluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 65. P. 273–276.
27. *Ibrahim M.M., Edwards G., Seehra M.S. et al.* Magnetism and Spin Dynamics of Nanoscale  $\text{FeOOH}$  Particles // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 10. P. 5873–5877.
28. *Zysler R., Fiorani D., Dormann J.L., Testa A.M.* Magnetic Properties of Ultrafine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Antiferromagnetic Particles // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. V. 133. P. 71–73.
29. *Gazeau F., Bacri J.C., Gendron F. et al.* Magnetic Resonance of Ferrite Nanoparticles: Evidence of Surface Effects // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 186. P. 175–183.
30. *Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C. et al.* Magnetic Resonance of Nanoparticles in a Ferrofluid: Evidence of Thermofluctuation Effects // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 202. P. 535–546.
31. *Bulte J.W.M., Brooks R.A., Moskowitz B.M. et al.* Relaxometry, Magnetometry and EPR Evidence for Three Magnetic Phases in the MR Contrast Agent MION-46L // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 194. P. 217–225.
32. *Koksharov Yu.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D. et al.* Low-Temperature Electron Paramagnetic Resonance Anomalies in Fe-Based Nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 1. P. 587–592.
33. *Koksharov Yu.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D. et al.* Electron-Paramagnetic-Resonance Spectra near Spin-Glass Transition in Iron-Oxide Nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 12407–12410.
34. *Koksharov Yu.A., Pankratov D.A., Gubin S.P. et al.* Electron Paramagnetic Resonance of Ferrite Nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. № 4. P. 2293–2298.
35. *Nagata K., Ishihara A.* ESR of Ultrafine Magnetic Particles // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 104–107. P. 1571–1573.
36. *Sohn B.H., Cohen R.E., Papaefthymiou G.C.* Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoclusters within Microdomains of Block Copolymers // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 182. P. 216–224.
37. *Zhang L., Papaefthymiou G.C., Ying J.Y.* Size Quantization and Interfacial Effects on a Novel  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Magnetic Nanocomposite Via Sol-Gel Matrix-Mediated Synthesis // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 10. P. 6892–6900.