

УДК 54.01

О.В.Толочко, Д.-В.Ли*, Б.-К.Ким*

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, oleg@ftim.spbstu.ru

** Корейский институт машиностроения и материалов, Кёнган, Чангвон, Республика Корея*

Experimental research of main phase transformations of ferromagnetic Fe-based nanoparticles under heat treatment in oxidizing atmosphere was conducted. Methods of electron microscopy, X-ray phase analysis, thermogravimetric analysis, and magnetometry were used to study the structure and properties of the particles. It is shown that low temperature heat treatment can be recommended for improvement of magnetic properties of oxide-coated Fe-based nanoparticles.

Ключевые слова: ферромагнитные наночастицы, низкотемпературная термическая обработка, фазообразование

1. 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 магге-

мита (γ -Fe₂O₃), 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].

При использовании таких наночастиц часто возникает необходимость проведения их термической обработки в окислительной или защитной атмосфере. Например, при создании композиционных материалов на основе полиимидной матрицы необходимо проведение термической обработки таких частиц при температурах до 300°C [4]. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и мессбауэровской спектроскопии показали, что при проведении такой термической обработки в атмосфере воздуха происходит интенсивное окисление наночастиц железа [5]. Уже после выдержки при температуре с 200°C в течение 1 часа наблюдается существенное увеличение количества оксидной фазы, а после окончательной термообработки при температуре 300°C фаза чистого железа составляет уже не более 10%, основной фазой является магнетит.

Целью настоящей работы явилось исследование структурных изменений и магнитных свойств наночастиц на основе железа, полученных методом газофазного синтеза, при их термической обработке в воздушной атмосфере, а также в атмосфере инертного газа (аргона), содержащего до 10⁻⁴% кислорода.

2. Материалы и методика эксперимента

Наночастицы на основе железа были синтезированы методом химической конденсации из пара при использовании пентакарбонила железа Fe(CO)₅ в качестве исходного вещества (прекурсора) и аргона в качестве несущего газа [6]. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Дозированная подача жидкого Fe(CO)₅ в печь 1 осуществлялась с помощью микронасоса. В печи 1 при температуре 150°C происходит испарение пентакарбонила. Его пары захватываются потоком СО из газового баллона 6 и поступают в трубчатую печь 2 длиной 600 мм и диаметром 20 мм. В печи 2 при температурах 400 — 1100°C происходит разложение пентакарбонила по реакции $\text{Fe(CO)}_5(\text{г}) = \text{Fe(г)} + 5\text{CO(г)}$ с последующей конденсацией пересыщенных паров железа. Полученные наночастицы в виде аэрозоли поступали в рабочую камеру 3, откуда, после полного осаждения, и были получены экспериментальные образцы. Эксперимент проводился при атмосферном давлении.

Фазовый анализ осуществлялся на дифрактометре RIGAKU Giegerflex в монохроматизиро-

ванном CuK α излучении. Параметр кристаллической решетки определялся с использованием экстраполяционной функции Нельсона — Тейлора:

$$a = f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right].$$

В этом случае значение и погрешность определения параметра a могут быть определены путем линейной экстраполяции этой функции к нулевому значению аргумента ($\theta = 90^\circ$). Морфология полученных частиц и их распределение по размерам было изучено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при увеличениях $\times 50000$ - 500000 . Средний размер частиц был рассчитан как центр тяжести экспериментально определенного распределения частиц по размерам, которое было построено в результате подсчета максимальных диаметров 300-500 частиц. Исследование магнитных свойств проводили в полях напряженностью до 20 кОэ методом вибрационной магнитометрии с использованием стандартного магнитометра LAKESHORE, 7400.

Окислительная термообработка частиц среднего размера от 11,8 до 25 нм проводилась в рабочей ячейке прибора для термогравиметрического анализа при нагревании со скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха или аргона. При определенных температурах опыта с интервалом в 100°C нагрев останавливался и проводилось изучение фазового состава, структуры и морфологии наночастиц.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Структура исходных наночастиц

Характерные микрофотографии частиц приведены на рис.2. Видно, что частицы имеют структуру нанокapsул и состоят из металлического сердечника, заключенного в оболочку, которая эпитаксиально связана с сердечником [6]. На рис.3 изображены характерные рентгенограммы для частиц со средним размером по распределению 19, 12 и 8 нм.

При размере частиц менее 8 нм исчезают рефлексы от металлической фазы, а на месте возможных пиков железа присутствует гало, характерное для аморфной фазы. Параметр кристаллической решетки для таких частиц рассчитать невозможно, и более информативными являются результаты просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый состав наночастиц среднего размера более 8 нм соответствует твердому раствору на основе ОЦК-железа, оксидной или карбидной фаз по результатам рентгеновского анализа не обнаруживается.

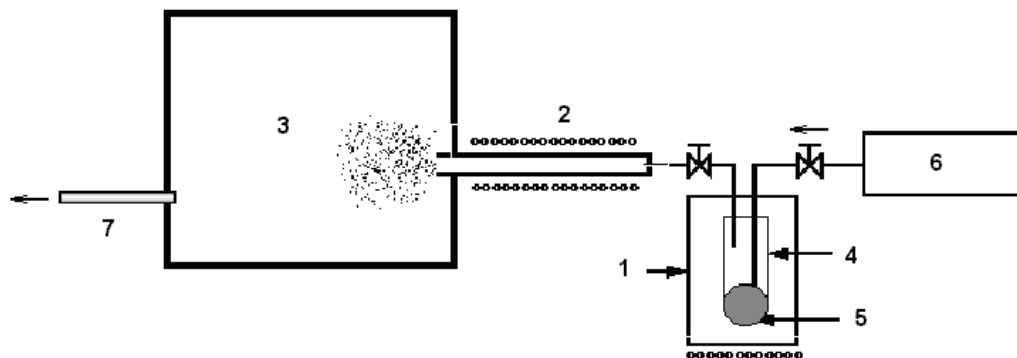


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1 — термостат; 2 — трубчатая печь; 3 — рабочая камера; 4 — испаритель; 5 — прекурсор; 6 — баллон с газом; 7 — фильтр

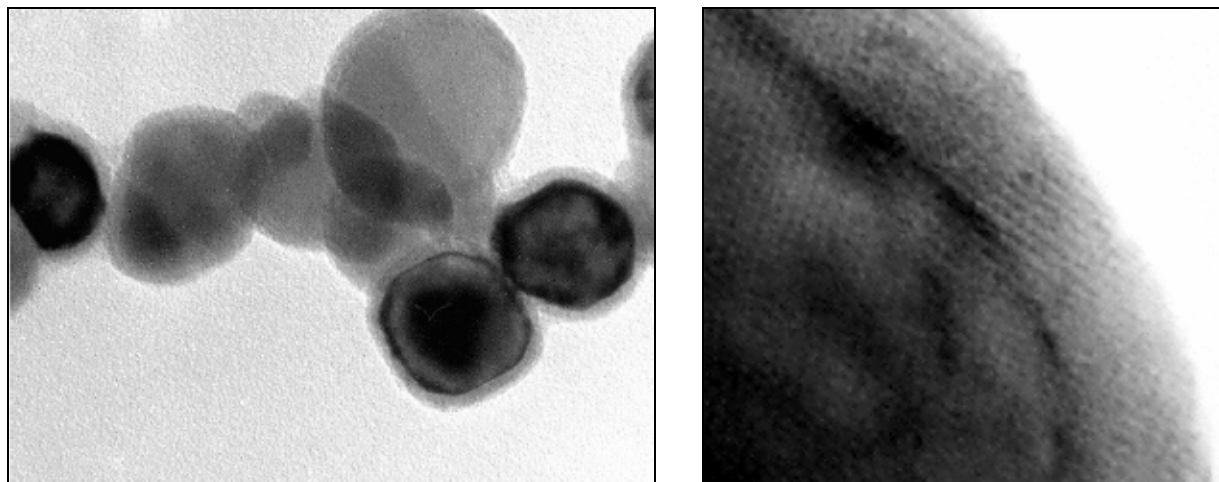


Рис.2. Микрофотография частицы железа в оксидной оболочке и строение межфазной границы между оболочкой и сердечником

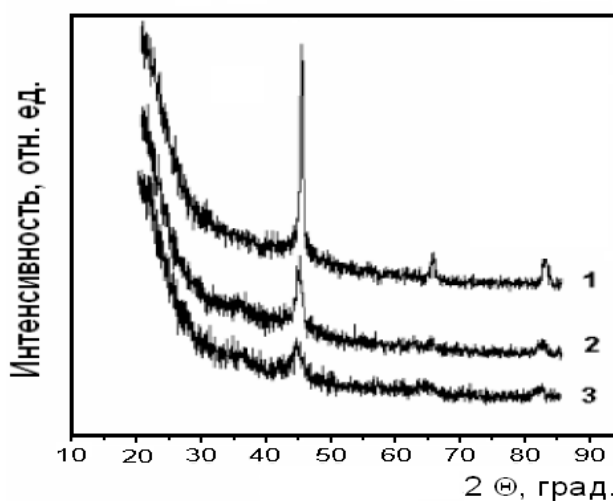


Рис.3. Рентгенограммы образцов порошка с размерами частиц 19 нм (1), 12 нм (2), 8 нм (3)

Параметр кристаллической решетки существенно увеличивается при уменьшении размера частиц. Расчеты параметра элементарной ячейки показывают, что значение параметра решетки частиц размером более 25 нм в пределах погрешности эксперимента равно табличному значению параметра решетки чистого железа ($a_{\text{bcc-Fe}} = 2,8664 \text{ \AA}$), а для частиц размером 8 нм он больше приблизительно на 0,5 %. Это может быть объяснено тем, что кристаллографические плоскости ОЦК-Fe сердечника когерентно связаны с плоскостями оксидной оболочки, (состоящей, по данным мессбауэровской спектроскопии, преимущественно из магнетита [5]), а межплоскостное расстояние элементарной ячейки ОЦК железа материала сердечника меньше, чем соответствующее ему расстояние у магнетита, составляющего оболочку сердечника, следовательно, в этом случае возникают растягивающие напряжения, искажающие кристаллическую решетку α -Fe.

3.2. Окислительная термическая обработка наночастиц в воздушной атмосфере

Первым этапом работы было исследование основных стадий окисления частиц методом термогра-

виметрического анализа. Также методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии было исследовано влияние температуры окислительной термической обработки на размер, форму и фазовый состав наночастиц.

На рис.4. приведены результаты термогравиметрического анализа (ТГА) образцов при нагревании со скоростью 10 К/с со средним размером частиц 11,8, 19,6 и 25 нм (образцы 1, 2, 3, соответственно) в воздушной атмосфере. ТГА показал, что на начальных стадиях нагрева при температурах до 120°C происходит некоторая потеря веса образцов, сопровождаемая эндотермической реакцией, что обусловлено испарением влаги.

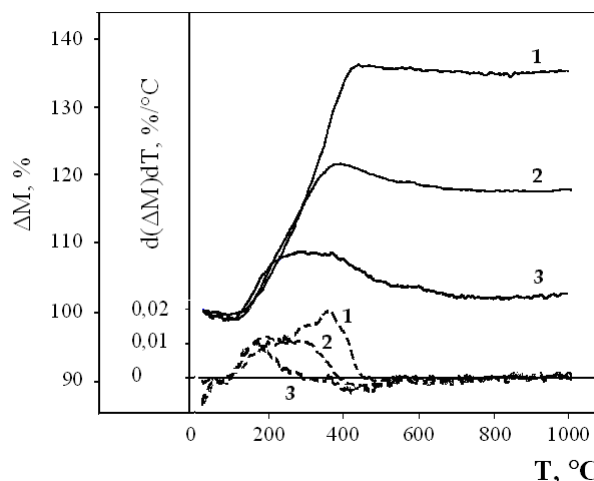


Рис.4. Кривые изменения массы и скорости изменения массы образцов 1, 2, 3 при нагревании в окислительной атмосфере со скоростью 10 К/мин

Последующий нагрев ведет к увеличению веса образцов, которое связано с последовательным окислением частиц. Увеличение веса образцов происходит в две стадии как для больших, так и для маленьких частиц. Для больших частиц (размером 25 нм) увеличение массы достигает 37%, тогда как для частиц размером 11,6 нм оно гораздо меньше. Зная исходных состав и количество железа в частицах в за-

висимости от состава, провели оценочный расчет изменения веса частиц разного размера при их окислении с учетом того, что конечной стадией является полное окисление как сердечника (Fe), так и оболочки (Fe_3O_4) до Fe_2O_3 . Получено хорошее соответствие расчетных данных экспериментально наблюдаемому увеличению массы частиц.

При дальнейшем нагреве для всех частиц наблюдается некоторое уменьшение массы, возрастающее с уменьшением размера частиц. Это может происходить при существенном уменьшении площади свободной поверхности частиц при их коагуляции из-за десорбции газов с поверхности [7].

Скорость процесса окисления выше для частиц с наименьшим размером при низких температурах, тогда как с увеличением температуры обработки она резко увеличивается для более крупных частиц.

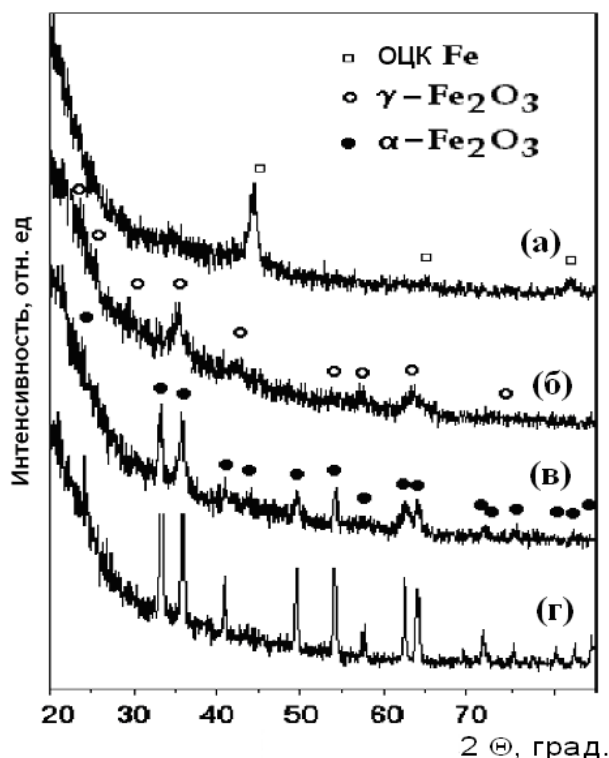


Рис.5. Рентгенограммы наночастиц на основе железа после получения (а) и после термообработки при температурах до 400°C (б), 500°C (в), 700°C (г)

Более детальное изучение процесса окисления было проведено методами РФА и ПЭМ. Характерные дифрактограммы для частиц среднего размера 11,8 нм представлены на рис.5. Микрофотографии частиц среднего размера 11,8 нм до и после нагрева до 250°C представлены на рис.6.

При нагреве частиц до 250°C толщина оксидной оболочки увеличивается, однако других структурных изменений, а также и коагуляции частиц не происходит. При этой температуре для мелкой фракции частиц (размером менее 10 нм) начинают формироваться внутренние полости (рис.6в), рентгеновские рефлексы от металлической фазы исчезают. При нагревании до температур 400°C такую внутреннюю полость имеют практически все частицы. Это вероятно связано с тем, что рост оболочки создает сильные внутренние растягивающие напряжения — и для частиц такого размера они достаточны, чтобы произошел разрыв сердечника.

Формирование маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — фазы, обладающей высокой поверхностной энергией, происходит при температурах до 400°C. Это сопровождается коагуляцией наночастиц с образованием непрерывной структуры в виде волокон и изменением цвета порошка. Отметим, что фазы магнетит и маггемит имеют очень похожую кристаллическую структуру и свойства, поэтому довольно трудно различимы при исследовании обычными дифракционными методами. Один из способов идентификации этих фаз — это наблюдение изменения цвета порошка: черный цвет соответствует магнетиту, а светло-коричневый — фазе маггемита. Так, при нагреве в интервале температур 300°—400°C порошок изменял цвет от черного до светло-коричневого.

Основные процессы роста наночастиц наблюдались при более высоких температурах. После термической обработки при 500°C практически невозможно точно определить размер и форму отдельных частиц по микрофотографиям (см. рис.7б). Основной же фазой является гематит. Частицы формируют непрерывные структуры в форме нитей и имеют минимальное количество изолированных частиц.

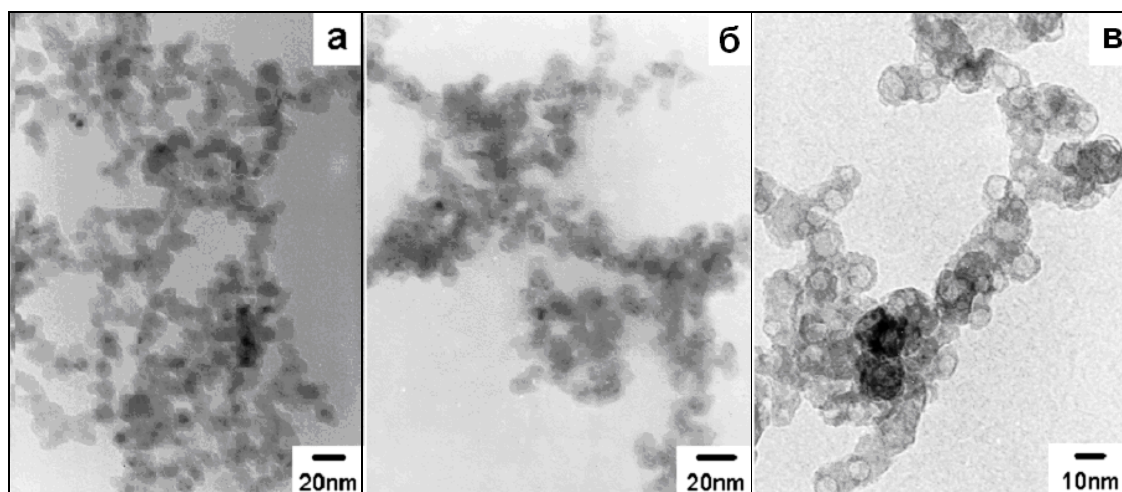


Рис.6. Микрофотографии наночастиц среднего размера 11,8 нм до (а) и после нагрева до 250°C (б,в)

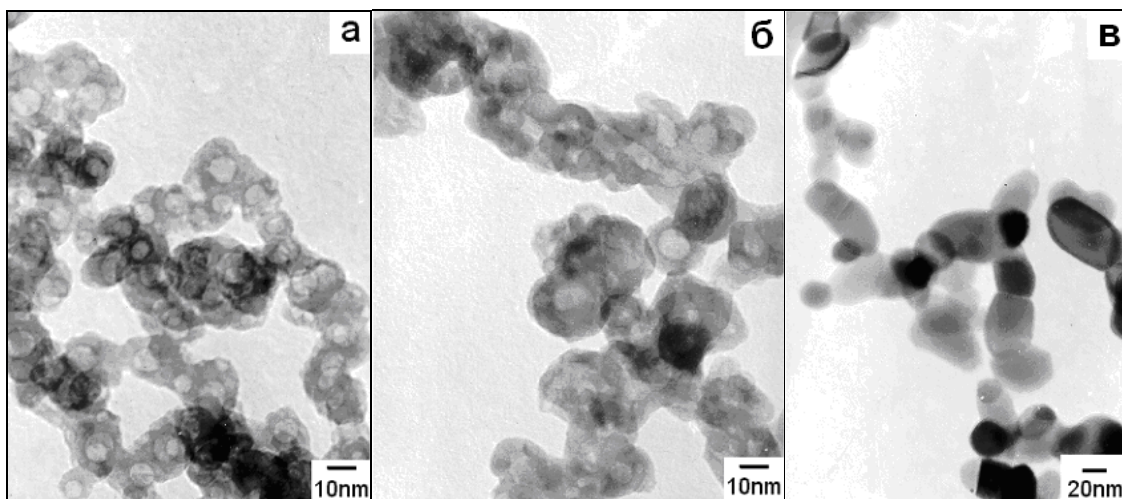


Рис.7. Электронно-микроскопические фотографии наночастиц среднего размера 11,8 нм после термической обработки в окислительной атмосфере при 400, 500 и 700°C

Дальнейшее увеличение температуры нагрева приводит к формированию новых, более крупных частиц с новой структурой гематита, не имеющих сердечника и оболочки. Увеличение температуры нагрева образца до 500-600°C приводит к катастрофическому увеличению среднего размера наночастиц, которое становится все менее значительным в течение всего периода нагрева. Термообработка при 700°C показывает почти мгновенное увеличение размера наночастиц до 31 нм, который в дальнейшем уже не меняется. Средний размер новых образовавшихся частиц гематита зависит от их первоначального размера, например, для образца 2 (исходный размер 19 нм) частицы гематита имеют средний размер 48 нм. Дальнейший нагрев до 1000°C приводит к сфероидизации и равномерному увеличению размеров частиц гематита, но уже менее значительному.

3.3. Низкотемпературная термическая обработка в атмосфере аргона

С практической точки зрения наибольший интерес представляют начальные стадии окисления наночастиц и связанные с этим изменения их свойств. Нами была проведена термическая обработка наночастиц в атмосфере аргона, содержащего до 10^{-4} об.% кислорода. Для исследования были использованы более крупные частицы среднего размера 25 нм, имеющие высокую коэрцитивную силу, которые планировалось использовать в качестве наполнителя полимерного материала.

Кривые термогравиметрического анализа представлены на рис.8. Сравнение изменения массы образца при нагреве в аргоне и на воздухе показывает, что до температур 1000°C окисление происходит практически полностью. Наблюдаются две четко выраженные стадии окисления: до температур порядка 370°C происходит полное окисление материала сердечника до магнетита, а дальнейшее окисление происходит при более высоких температурах и заканчивается полностью при температурах выше 1000°C. Очевидно, что скорость окисления на первой стадии существенно меньше, чем при нагреве в атмосфере воздуха.

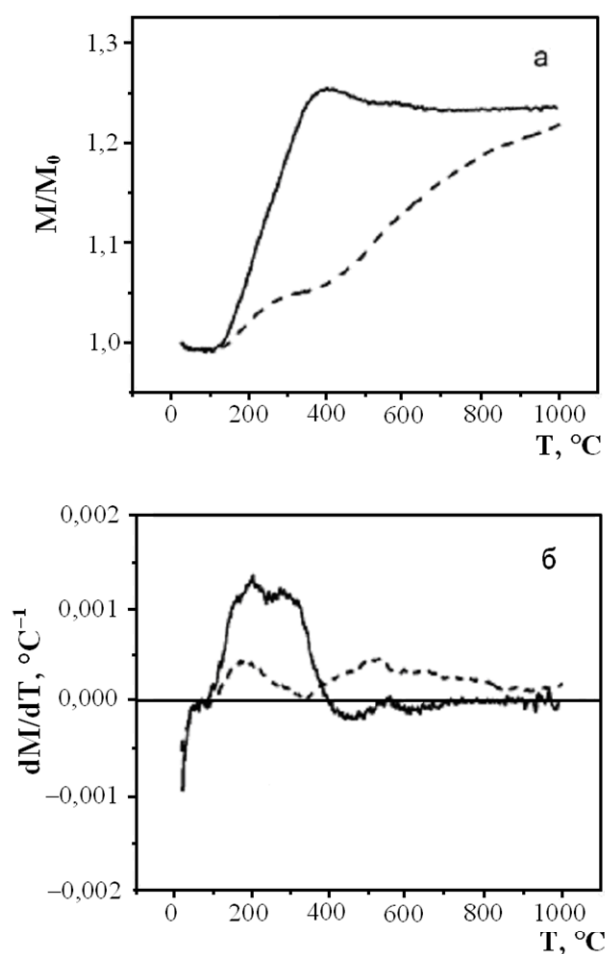


Рис.8. Относительное изменение массы (M/M_0) (а) и скорости изменения массы (б) на воздухе (сплошная линия) и в аргоне (пунктир)

Наиболее детальное изучение изменений структуры и гистерезисных магнитных характеристик на начальных стадиях окисления проводилось до температуры 300°C. Результаты РФА и микроструктура частиц показаны на рис.9,10. Видно, что в этом температурном интервале фазовый состав частиц остается неизменным, однако наблюдается существенный рост оксидной оболочки. На дифрактограмме

также видно увеличение количества оксидной фазы (магнетита).

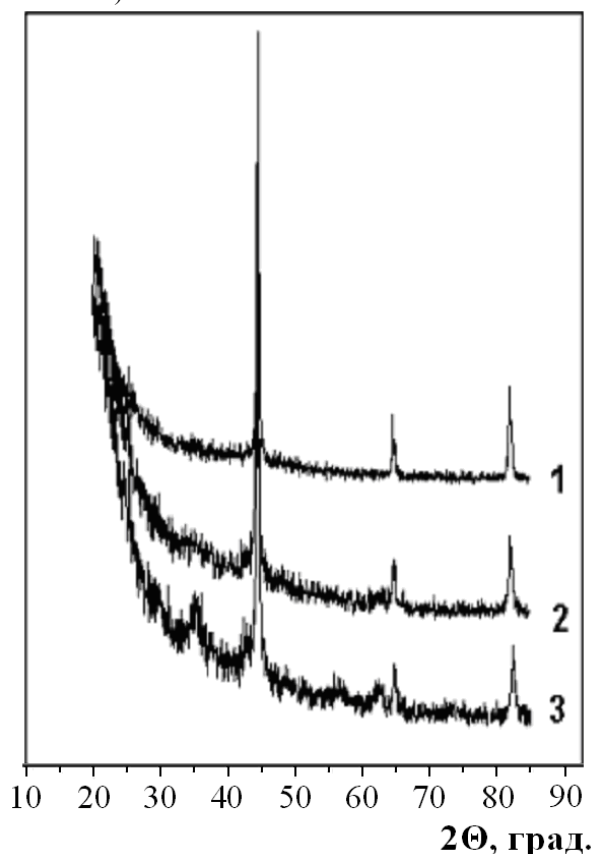


Рис.9. Рентгенограммы образцов разного размера после термообработки

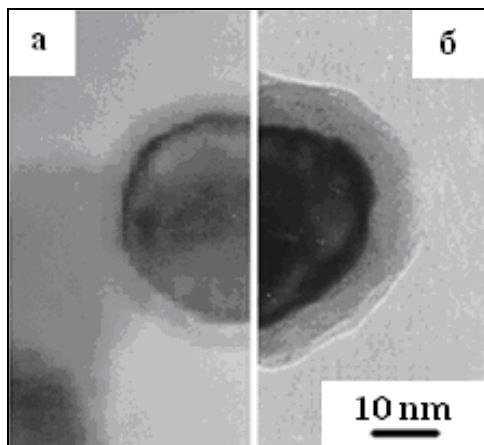


Рис.10. Микрофотография наночастицы железа до термообработки (а) и после термообработки при 220°C (б) в атмосфере аргона

Изменение параметра кристаллической решетки железа и гистерезисных магнитных характеристик в зависимости от температуры термической обработки показано на рис.11. Начиная с температуры 200°C наблюдается уменьшение параметра решетки. При этом происходит некоторый рост максимальной намагниченности частиц в поле 20 кЭ, несмотря на увеличение количества оксидной фазы. После нагрева до температур, превышающих 300°C, максимальная намагниченность и коэрцитивная сила существенно уменьшаются.

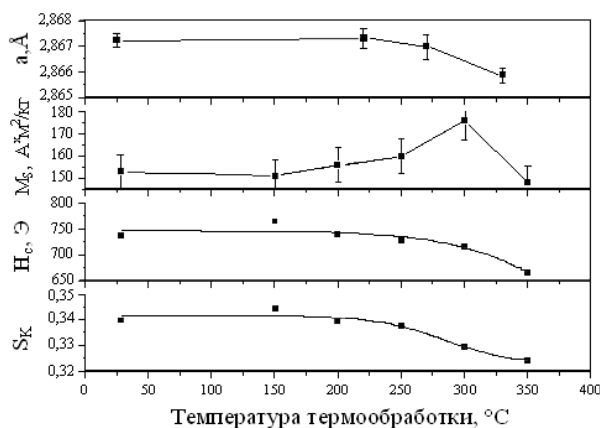


Рис.11. Зависимости параметра кристаллической решетки сердечника (а), максимальной намагниченности (M_s), коэрцитивной силы (H_c) и прямоугольности петли гистерезиса (S_k) от температуры нагрева в атмосфере аргона

Выше было показано, что металлический сердечник наночастиц находится под действием растягивающих напряжений, появляющихся при эпитаксиальном росте магнетита оболочки. Такое поведение магнитных свойств и параметра кристаллической решетки при нагреве можно объяснить срывом когерентности на межфазной границе Fe/Fe₃O₄ при росте оксидной оболочки в процессе медленного окисления. Это ведет к частичному снятию напряжений на границе раздела фаз, сопровождающемуся уменьшением параметра решетки и некоторым увеличением максимальной намагниченности в узком температурном интервале.

Нагрев до температуры 370°C ведет к полному исчезновению рефлексов от ОЦК фазы железа на дифрактограммах, а намагниченность резко падает до значений, характерных для крупных частиц магнетита (90 A·m²/kg).

4. Заключение

Установлено, что при термической обработке в окислительной атмосфере происходит последовательное формирование оксидных фаз, включая обязательное формирование маггемита (γ -Fe₂O₃). При нагреве наночастиц в атмосфере аргона до температур, не превышающих 300°C, наблюдается существенное уменьшение параметра кристаллической решетки альфа железа с ростом максимальной магнитной индукции частиц до 15%. Это может быть связано со срывом когерентности на межфазной границе металл-оксид при росте оксидной оболочки и с релаксацией внутренних напряжений.

1. Kodama R.H. // J. Magn. Mater. 1999. Vol.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. Westwood, N.J., USA: Noyes Publ., 1997. 447 p.
4. Попова Е.Н., Диденко А.Л., Светличный В.М., Юдин В.Е. и др. // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79. №8. С.1334-1336.
5. Васильева Е.С., Толочко О.В., Семенов В.М., Володин В.С., Ким Д. // Письма в ЖТФ. 2007. Т.33. Вып.1. С.81-87.
6. Choi C.J., Tolochko O., and Kim B.K. // Materials Letters. 2002. V.56. No3. P.289-294.
7. Fine Particles — Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth / Ed. by T.Sugimoto. N.Y.: Marcel Dekker, 1996. P.235-240.