

О тепловом расширении наночастиц

© В.И. Николаев, А.М. Шипилин*

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

* Ярославский государственный технический университет,
150023 Ярославль, Россия

E-mail: Shipilin.phys@staff.ystu.yar.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 3 июня 1999 г.)

Проведены мессбауэровские исследования наночастиц магнетита со средним размером частиц 7.5 nm в температурном интервале 100–300 К. На основании экспериментальных данных о температурной зависимости сдвигов парциальных спектров ядер ^{57}Fe в подрешетках с использованием формализма метода молекулярных орбиталей сделана количественная оценка коэффициента линейного теплового расширения ультрадисперсных частиц магнетита в исследованном интервале температур $\alpha = (1.2 \pm 0.2) 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Наночастицами обычно называют частицы, размеры которых менее 40 nm. По имеющимся данным (см., например, [1–4]), физические свойства таких частиц (магнитные характеристики, теплоемкость, твердость и др.) существенно отличаются от свойств "массивных" частиц. Главная причина этого отличия в том, что в случае малых частиц поверхностный слой составляет заметную долю объема частицы.

В данной статье излагаются результаты предпринятой авторами попытки использования возможностей мессбауэровской спектроскопии для изучения теплового расширения наночастиц. Идея примененного метода количественной оценки коэффициента теплового расширения наночастиц основана на использовании формализма метода молекулярных орбиталей для расчета зависимостей изомерного сдвига парциальных спектров ядер ^{57}Fe в регулярной структуре от межатомных расстояний.

Для опытов был выбран ультрадисперсный порошок магнетита Fe_3O_4 , полученный стандартным методом химической конденсации. По данным электронной микроскопии средний размер частиц в образце составлял $d \approx (7.5 \pm 0.5) \text{ nm}$. Мессбауэровские спектры регистрировались в геометрии поглощения. Толщина образца составляла $\sim 0.15 \text{ mg } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$, что соответствовало случаю "тонкого" образца [5]. Источником γ -излучения служил изотоп ^{57}Co в матрице Sr .

Для обработки и расшифровки спектров весьма существенно, что для малых частиц магнетита ($d \leq 9 \text{ nm}$) температура Вервея выше комнатной [6]. Это, впрочем, подтверждается и наличием характерных "деталей" в спектре исследованного нами образца при комнатной температуре (рис. 1). Модельная расшифровка спектров проводилась поэтому в предположении о наличии трех парциальных зеемановских секстетов: один соответствует ионам Fe^{3+} в *A*-позициях шпинельной структуры, два других — ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} в *B*-позициях.

В связи с целями нашего исследования наибольший интерес представляют данные о температурной зависимости сдвигов парциальных спектров δ^A и δ^B , соответ-

ствующих ионам Fe^{3+} в *A*- и *B*-позициях (рис. 2). Дело в том, что именно для случая ионов Fe^{3+} , чьи волновые функции достаточно хорошо изучены, формализм метода молекулярных орбиталей позволяет установить количественную взаимосвязь между изомерным сдвигом δ_I и межатомными расстояниями [5,7] через величины электронных зарядовых плотностей в области расположения мессбауэровского ядра. Более того, по разности сдвигов $\delta_I^B - \delta_I^A$ можно определить величину свободного параметра шпинельной структуры — так называемого кислородного параметра u [5]. Последнее обстоятельство важно в связи с тем, что в случае ферритов — шпинелей — тепловое расширение (и связанное с ним изменение параметра решетки a) может сопровождаться изменением кислородного параметра u , а значит, дополнительными изменениями сдвигов δ_I^B и δ_I^A [8]. Обратим внимание на то, что перестройка шпинельной структуры, связанная с изменением кислородного параметра, приводит к различным по знаку изменениям расстояний r между катионами и лигандами для *A*- и *B*-катионов, как

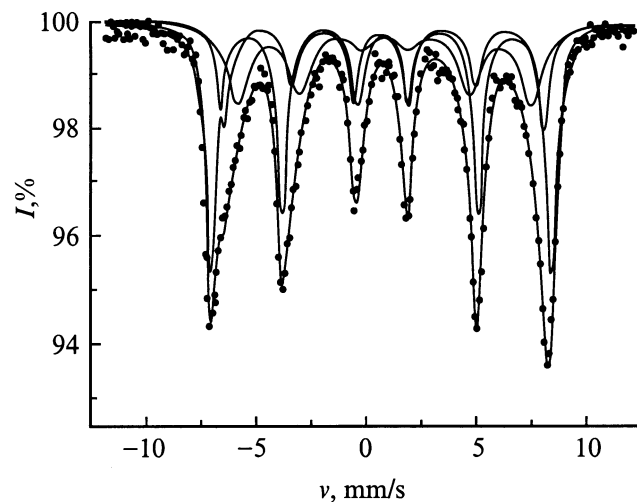


Рис. 1. Мессбауэровский спектр наночастиц магнетита при комнатной температуре.

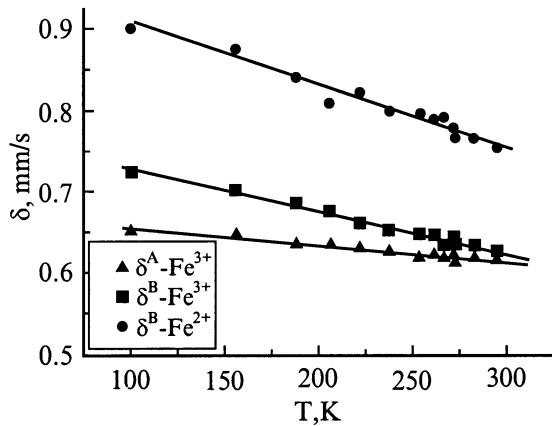


Рис. 2. Температурная зависимость сдвигов парциальных спектров для наночастиц магнетита.

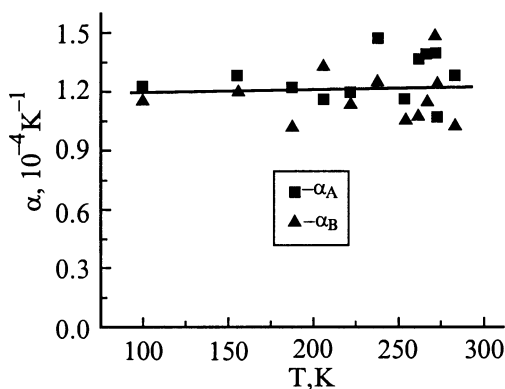


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения для наночастиц магнетита по данным о сдвигах парциальных спектров.

это видно из известных формул

$$r^A = \sqrt{3} a(u - 1/4),$$

$$r^B = a \sqrt{(5/8 - u)^2 + 2(3/8 - u)^2}.$$

В частности, с ростом u (при $a = \text{const}$) расстояние r^A растет, тогда как r^B уменьшается.

Для получения количественных оценок коэффициента линейного теплового расширения $\alpha = (1/a)(\partial a/\partial T)_p$ были внесены две поправки в исходные данные о зависимостях $\delta^A(T)$ и $\delta^B(T)$: поправки на зависимость $u(T)$ ¹ и на температурный сдвиг мессбауэровской линии $\delta_T(T)$. Температурный сдвиг рассчитывался в однопараметрическом приближении, причем эффективная дебаевская температура принималась одинаковой для А- и В-позиций и равной $\vartheta_D = 300(\pm 30)$ К в соответствии с данными о температурной зависимости площади спектра $S(T)$. Что касается учета температурного изменения параметра u ,

¹ Ввиду относительной малости эффектов изменения изомерного сдвига δ_i , связанных с температурными изменениями параметров a и u , их можно рассматривать в первом приближении как независимые.

то выяснилось, что с изменением температуры параметр u действительно изменяется, уменьшаясь от 0.384 при комнатной температуре до 0.382 при 100 К.

На рис. 3 показаны результаты оценок коэффициента теплового расширения наночастиц магнетита по данным о температурных зависимостях сдвигов парциальных спектров, соответствующих ионам Fe^{3+} в А- и В-позициях. Как видно из рисунка, в исследованном интервале температур величина коэффициента сохраняется практически неизменной. Обнаруживается также согласие результатов определения коэффициента α отдельно по данным о сдвигах δ^A и δ^B . Такого согласия, естественно, не было бы в отсутствие соответствующей поправки на температурное изменение кислородного параметра u . Заслуживает внимания необычно большая величина коэффициента линейного теплового расширения: $\alpha = (1.2 \pm 0.2) 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

В заключение заметим, что изложенный выше метод определения коэффициента теплового расширения по данным о сдвигах ядер ^{57}Fe в наночастицах может быть легко обобщен и на случай коэффициента сжимаемости K_T для таких частиц. В качестве исходных экспериментальных данных в этом случае потребуются зависимости сдвигов парциальных мессбауэровских спектров от давления P , а в роли аналога коэффициента теплового расширения α будет выступать коэффициент сжимаемости K_T .

Список литературы

- [1] E. Tronc. Nuovo Cimento D **18D**, 2–3, 163 (1996).
- [2] E. Murad. Phys. Chem. Mineral. **23**, 4–5, 248 (1996).
- [3] А.И. Гусев. УФН. **168**, 1, 34 (1998).
- [4] G.A. Sawatzky, F. van de Woude. J. Colloid. **35**, 47 (1974).
- [5] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мессбауэровские исследования ферритов. Изд-во МГУ, М. (1985).
- [6] В.И. Николаев, В.С. Русаков, А.М. Шипилин. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **27**, 6, 65 (1986).
- [7] В.И. Николаев, Н.Н. Олейников, В.С. Русаков, А.М. Шипилин. О температурном изменении кислородного параметра шпинельной структуры. Кристаллография **33**, 2, 518 (1988).
- [8] Ю.Ф. Крупянский, И.П. Суздальев. ЖЭТФ **67**, 2, 736 (1974).