

## Влияние водорода на изменение магнитных характеристик нанокристаллического железа

© А.А. Новакова, О.В. Агладзе, Т.Ю. Киселева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
117234 Москва, Россия

E-mail: aan@runar.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 14 августа 2000 г.)

Проведено комплексное исследование нанокристаллического железа, полученного методом механического диспергирования в атмосфере водорода. Изменяющиеся магнитные характеристики образцов, полученных при разных временах размола (т.е. с уменьшающимся размером зерна) выявлялись магнитными измерениями, а происходящие структурные изменения, ответственные за эти эффекты, изучались методами рентгенографии, мессбауэровской спектроскопии и термогравиметрии. Обнаружено вхождение водорода в граничную зону между однодоменными частицами консолидированного нанокристаллического железа, которое влияет на рост коэрцитивной силы. Выявлена наведенная деформацией магнитная анизотропия, приводящая к изменению хода температурной зависимости намагниченности насыщения в нанокристаллическом железе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16603).

Одной из актуальных проблем физики твердого тела является исследование нанокристаллического состояния вещества, которое значительно отличается от поликристаллического и аморфного состояний своим атомным упорядочением [1]. Как показали многочисленные эксперименты, с уменьшением размера частиц вещества до  $\sim 10$  nm резко меняются такие его свойства, как теплоемкость, магнитные, электрические и механические характеристики [2]. Это особенно наглядно проявляется в экспериментах на изолированных частицах. В частности, в ферромагнитных нанокристаллических (НК) частицах изменяются такие магнитные свойства, как величина магнитного момента, температура Кюри, коэрцитивная сила.

Существенно иная картина изменения этих свойств наблюдается в консолидированных НК ферромагнетиках. Их необычные физические свойства могут быть обусловлены как малыми размерами кристаллитов (зерен), так и тем, что граничная область (межзеренная граница) может содержать от 10 до 50% общего количества атомов. С уменьшением размера зерна ориентационные несоответствия между нанокристаллитами не только уменьшают атомную плотность в зоне границ, но вызывают также поля напряжений, простирающиеся от границы в глубь зерна. Эти поля напряжений сдвигают атомы из их идеальных положений в решетке, изменяя конфигурации ближайших атомов-соседей. Все это может привести к изменению энергии магнитного обменного взаимодействия, так как существует предельная длина ферромагнитного обмена (для  $\alpha$ -Fe она по разным оценкам составляет 25–30 nm). Кроме того, в зависимости от метода получения нанокристаллического состояния химический состав граничной области может отличаться от такового в кристаллитах. Поэтому одной из основных задач при исследовании консолидированного нанокристаллического состояния является разделение вкладов

в наблюдаемые физические эффекты от атомов, принадлежащих зерну, и от атомов, находящихся в области поверхности раздела. Для этого требуется получить экспериментальные данные о взаимосвязи структуры и физических свойств в наноматериалах с правильно оцененным размером зерна.

В настоящей работе было проведено такое комплексное исследование структурных и магнитных характеристик образцов НК железа, полученного самым эффективным и распространенным в настоящее время методом — механическим диспергированием в высокоэнергетической шаровой мельнице. Однако в отличие от стандартной инертной атмосферы получения нанокристаллического вещества в объеме мельницы была создана атмосфера водорода. Как показали наши предыдущие исследования [3], присутствие водорода в атмосфере механического размола не только изменяет кинетику процесса измельчения вещества, но и создает условия механического синтеза, т.е. влияет на механизм фазообразования, происходящего в граничной зоне соприкасающихся частиц.

Известно, что при комнатной температуре водород в твердой фазе железа не растворяется. В работах группы Понятовского [4,5] было показано, что для образования гидрида железа FeH необходимо создать давление водорода до 7 GPa при температуре около 250°C. Полученный гидрид железа нестабилен — при повышении температуры выше 150 K переходит в  $\alpha$ -Fe — и неустойчив при механических воздействиях: водород чрезвычайно легко выходит из него. Но растворимость водорода в железе зависит не только от давления газовой фазы и температуры, но и от чистоты металла, дефектности его структуры и характера распределения дислокаций. Как было показано в работах [6–11], водород активно взаимодействует с такими дефектами структуры, как микротрещины, дислокации, скопления дефектов, межзеренные границы.

При механическом размоле железа образуются многочисленные границы с высоким содержанием дефектов и, на наш взгляд, создается благоприятная возможность для внедрения водорода, образующего атмосферу размола, именно в граничную область нанокристаллического железа.

В настоящей работе исследованы изменения магнитных характеристик образцов НК железа, полученных в атмосфере водорода при разном времени размола (т.е. с разным размером зерна), и выявлены происходящие при этом структурные изменения, ответственные за наблюдаемые эффекты.

## 1. Методика эксперимента

Образцы НК железа были получены путем размола высокочистого карбонильного железа (с суммарной примесью кислорода и углерода меньше 0.01%) в высокоэнергетичной шаровой мельнице планетарного типа с соотношением масс шаров и порошка железа 20:1. Размол осуществлялся в атмосфере водорода в течение 2 и 8 h. Для сравнения с таким же временем размола были получены образцы НК железа в инертной атмосфере (аргон).

Структурный анализ образцов (параметр решетки, размер областей когерентного рассеяния, уровень напряжений в решетке) проводился с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku-D/MAX с использованием монохроматора и излучения  $\text{Cu}(K_\alpha)$ .

Мессбауэровские спектры снимались в геометрии поглощения на спектрометре "Мессбауэровская лаборатория" производства Венгрии. В качестве источника  $\gamma$ -излучения служил изотоп  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  активностью 50 mCi. Калибровка спектрометра осуществлялась по стандартному поглотителю  $\alpha\text{-Fe}$ . Математическая обработка полученных спектров была проведена с помощью пакета программ UNIVEM.

Термоаналитические исследования по определению количества адсорбированного водорода проводились на термоанализаторе STA-409 фирмы "NEZTSCHE", который позволяет проводить исследования методом термогравиметрии (ТГ). Измерения осуществлялись в диапазоне температур 20–800°C со скоростью нагрева 20°/min в атмосфере осушенного гелия.

Магнитные измерения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения образцов проводились на вибрационном анизометре с чувствительностью в режиме работы магнетометра до  $5 \cdot 10^{-8} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$  в диапазоне рабочих полей  $\pm 10 \text{ kOe}$ .

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость намагниченности насыщения от приложенного внешнего поля для исследуемых образцов, а рассчитанные из кривых основные магнитные параметры приведены в табл. 1.

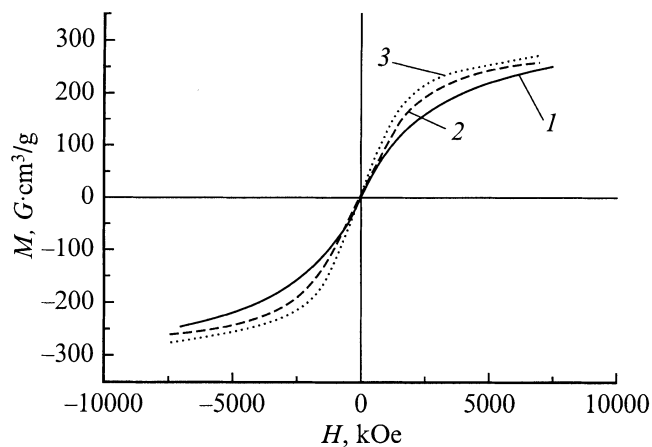


Рис. 1. Зависимость намагниченности насыщения от внешнего поля: 1 — исходное поликристаллическое железо, 2, 3 — НК железо, размолотое в водороде 2 и 8 h.

Как видно из рис. 1, достижение максимального значения намагниченности насыщения для обоих образцов размолотого в водороде НК железа наблюдается в меньших полях по сравнению с исходным поликристаллическим железом. Само значение намагниченности насыщения  $\sigma$  для размолотого в водороде НК железа (табл. 1) с ростом времени размола в пределах ошибки сохраняется таким же, как для поликристаллического железа.

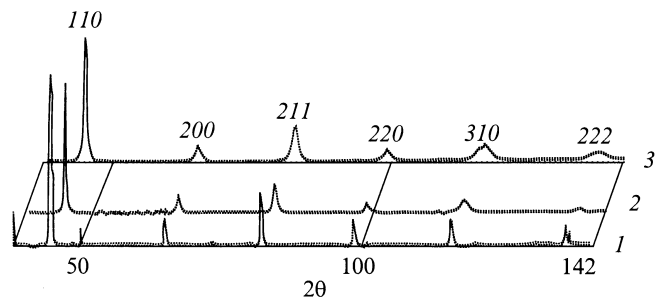
Значение коэрцитивной силы  $H_c$ , характеризующее остаточную намагниченность железа, для исходного карбонильного железа равно 1.8 Oe и растет со временем размола. После 8 h размола происходит резкое (более чем в 7 раз) увеличение коэрцитивной силы:  $H_c = 13.2$  (табл. 1). Следует заметить, что соответствующее значение коэрцитивной силы в образце НК железа, размолотого в течение 8 h в атмосфере аргона, увеличилось только в 1.5 раза.

Для объяснения изменений магнитных характеристик в образцах НК железа, полученного методом механического диспергирования в атмосфере водорода, были проведены их структурные исследования. Дифрактограммы всех образцов приведены на рис. 2. Дифракционные линии размолотого железа шире и менее интенсивны по сравнению с линиями на дифрактограмме исходного карбонильного железа.

По данным рентгendifракционного анализа был проведен расчет и сравнение структурных характеристик — размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и

Таблица 1. Намагниченность насыщения  $\sigma$  и коэрцитивная сила  $H_c$  для поликристаллического карбонильного железа и для НК железа, полученного в атмосфере водорода

Состояние образца	$\sigma, \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$	$H_c, \text{ Oe}$
Исходное карбонильное Fe	$240 \pm 50$	$1.8 \pm 0.2$
Размол Fe в $\text{H}_2$ 2 h	$270 \pm 55$	$1.9 \pm 0.2$
Размол Fe в $\text{H}_2$ 8 h	$270 \pm 55$	$13.2 \pm 0.2$



**Рис. 2.** Дифрактограммы ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) исходного состояния карбонильного железа (1), железа, полученного механическим размолотом в водороде в течение 2 (2) и 8 h (3).

уровня напряжений для НК железа (табл. 2). Как видно из таблицы, размеры ОКР, являющиеся фактически размерами кристаллитов, уменьшаются со временем размолотом до 20 нм для железа после 2 h и до 13 нм для железа после 8 h размолотом. Процесс механического измельчения железа в водороде сопровождается также ростом уровня напряжений в структуре: после 2 h размолотом напряжения в структуре увеличиваются в 1.5 раза, а после 8 h размолотом — в 6 раз до значения  $(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ . Все это свидетельствует об увеличении степени дефектности структуры.

Метод рентгеновской дифракции не позволяет разделить граничные и размерные эффекты в наноструктурном состоянии вещества. Поэтому для проведения такого раздельного исследования структурных компонентов НК железа в настоящей работе была использована мессбауэровская спектроскопия.

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры железа в исходном состоянии и после измельчения в водороде в течение 2 и 8 h. Спектр исходного состояния железа описан одним секстетом со значениями сверхтонкого магнитного расщепления  $H_{\text{eff}} = 330 \text{ kOe}$ , изомерным сдвигом  $\delta = 0 \text{ mm/s}$  и шириной линии  $\Gamma = 0.26 \text{ mm/s}$ . Эти значения соответствуют сверхтонким параметрам поликристаллического  $\alpha\text{-Fe}$  (рис. 3, а). Спектр НК железа, размолотого в водороде в течение 2 h, можно описать суммой двух секстетов, один из которых со значениями сверхтонкого магнитного расщепления  $H_{\text{eff}} = 330 \text{ kOe}$ , изомерным сдвигом  $\delta = 0 \text{ mm/s}$ , шириной линии  $\Gamma = 0.27 \text{ mm/s}$  и величиной резонансной площади  $S = 88\%$  соответствует зерну, а другой с параметрами

**Таблица 2.** Структурные характеристики железа до и после размолотом в водороде, рассчитанные по данным рентгенодифракционных измерений с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения

Состояние образца	$D, \text{ nm}$	$\eta \cdot 10^{-3}$	$a, \text{ nm}$
До размолотом	$42 \pm 2$	$0.7 \pm 0.2$	$2.867 \pm 0.002$
Размолотом в $\text{H}_2$ 2 h	$20 \pm 2$	$1.2 \pm 0.2$	$2.863 \pm 0.002$
Размолотом в $\text{H}_2$ 8 h	$13 \pm 2$	$4.3 \pm 0.2$	$2.863 \pm 0.002$

Примечание.  $D$  — размер ОКР,  $\eta$  — уровень напряжений.

$H_{\text{eff}} = 320 \text{ kOe}$ ,  $\delta = 0.11 \text{ mm/s}$ ,  $\Gamma = 0.4 \text{ mm/s}$  и  $S = 12\%$  — граничной области. С ростом времени размолотом до 8 h доля подспектра границы увеличивается уже до 16%. Вместе с ростом площади подспектра границы изменяются и его параметры — значения сверхтонкого магнитного расщепления и изомерного сдвига — уменьшаются соответственно до  $314 \text{ kOe}$  и  $0 \text{ mm/s}$  параллельно с ростом ширины линии подспектра границы до  $0.55 \text{ mm/s}$ . Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров железа до и после размолотом в водороде на разных стадиях размолотом приведены в табл. 3.

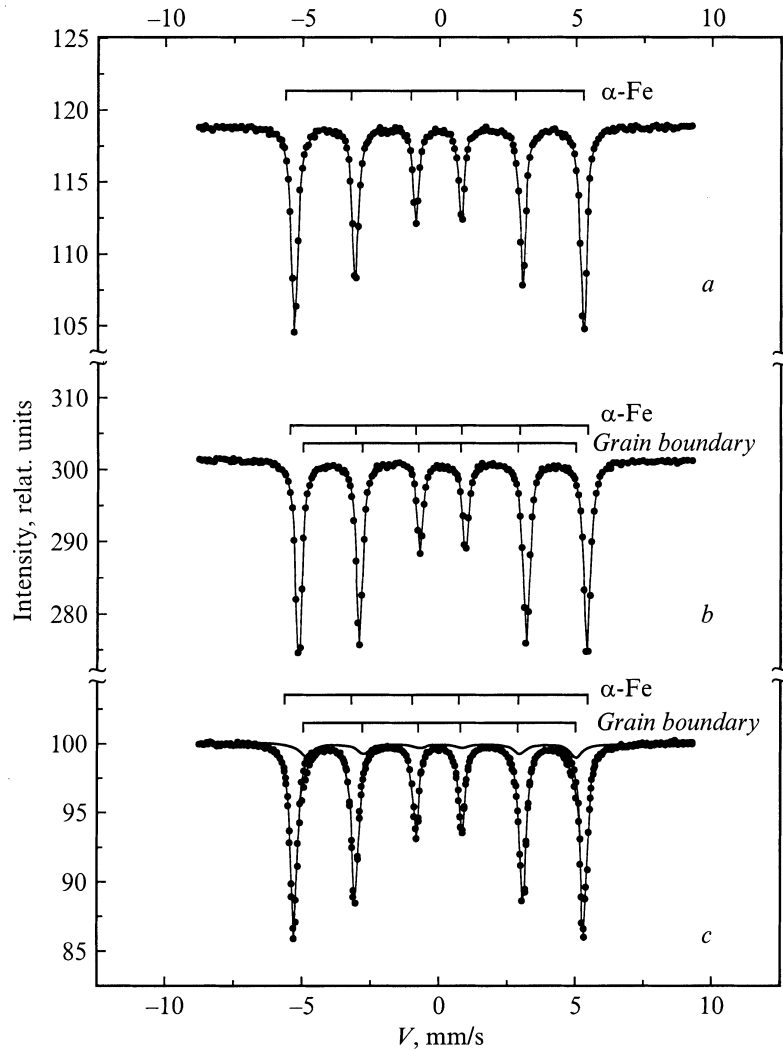
Увеличение со временем размолотом значения ширины линии подспектра границы до значения  $2\Gamma_{\text{exp}}$  можно объяснить тем, что в граничной области образовались различные расстояния между атомами Fe, каждому из которых соответствует свое значение эффективного магнитного поля. Именно наличие распределения значений эффективных магнитных полей приводит к уширению спектральных линий граничной области. Усредненные значения эффективных магнитных полей уменьшаются с ростом времени размолотом до  $320 \text{ kOe}$  в железе, размолотом 2 h, и до  $314 \text{ kOe}$  в железе после 8 h размолотом. Это можно объяснить формированием в процессе размолотом в граничной области набора ближайших расстояний между атомами железа, больших, чем в металлическом железе, что согласуется с представлениями об уменьшении плотности граничной области [12].

Другим важным спектральным параметром, свидетельствующим о структурном состоянии граничной области, является изомерный сдвиг. Как известно, изомерный сдвиг в мессбауэровском спектре определяется следующим образом,

$$\delta \approx \partial R/R \left\{ |\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right\},$$

где  $|\Psi(0)|_s^2$  и  $|\Psi(0)|_a^2$  — плотности  $s$ -электронов на ядре для источника и поглотителя, а  $\partial R/R$  определяет различия в радиусе ядра в основном и возбужденном состоянии. Для ядра  $\text{Fe}^{57}$  величина  $\partial R/R = -1.8 \cdot 10^{-3}$ , следовательно, увеличение электронной плотности на ядре в исследуемом образце приводит к уменьшению величины  $\delta$ .

Как видно из табл. 3, в железе, размолотом в течение 2 h в водороде, изомерный сдвиг подспектра границы увеличивается до  $0.11 \text{ mm/s}$  (для поликристаллического железа  $\delta = 0 \text{ mm/s}$ ), что совпадает с данными работы [12], где было отмечено увеличение изомерного сдвига для граничной области наночастиц железа с уменьшением размера зерна. Такое увеличение может быть объяснено уменьшением плотности граничной области. Однако на мессбауэровском спектре образца НК железа после 8 h размолотом изомерный сдвиг подспектра границы неожиданно опять уменьшается до  $0 \text{ mm/s}$ . Такое поведение изомерного сдвига, свидетельствующее об увеличении плотности  $s$ -электронов в граничной области, не согласуется с представлениями об уменьшении ее плотности. Но его можно объяснить внедрением в граничную область водорода.



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры образцов НК железа: *a* — карбонильное железо в исходном состоянии, *b, c* — размол карбонильного железа в водороде в течение 2 и 8 h соответственно.

При уменьшении размеров кристаллитов размеры граничной области и количество дефектов в ней увеличиваются. Поэтому понятно, что с увеличением времени размола железа создаются все более удобные условия для поглощения водорода. В железе размолотом до размера зерна 13 nm, ширина граничного слоя с высоким содержанием дефектов, определенная для таких материалов методом электронной микроскопии высокого

разрешения [1], имеет размер примерно до 1 nm, поэтому создается благоприятная возможность для захвата водорода дислокационными петлями и трехмерными дефектами в граничных стыках. Кроме того, внедрению водорода в граничную область способствуют происходящие при механическом размолу локальные вспышки давлений до  $15 \cdot 10^8$  Pa и температур до  $10^3$  K [13]. Внедряясь между атомами железа, находящимися

**Таблица 3.** Параметры мессбауэровских спектров карбонильного железа до и после размола в водороде

Состояние образца	Подспектр	$\delta$ , mm/s	$H$ , kOe	$\Delta$ , mm/s	$\Gamma$ , mm/s	$S$ , %
До размола	зерно	0	$330 \pm 2$	—	$0.26 \pm 0.02$	100
	граница	—	—	—	—	—
Размол в водороде 2 h	зерно	0	$330 \pm 2$	—	$0.27 \pm 0.02$	88
	граница	$0.11 \pm 0.02$	$320 \pm 2$	—	$0.40 \pm 0.02$	12
Размол в водороде 8 h	зерно	0	$331 \pm 2$	—	$0.27 \pm 0.02$	84
	граница	0	$314 \pm 2$	—	$0.55 \pm 0.02$	16

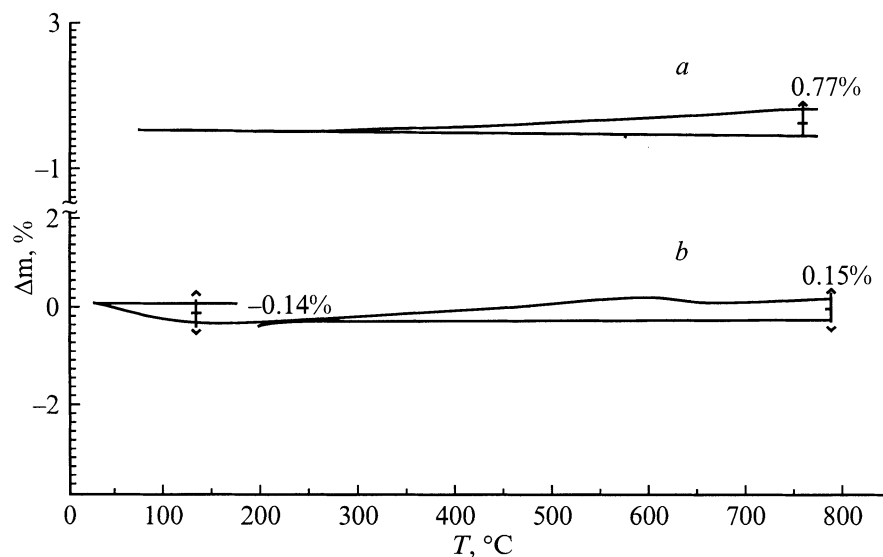


Рис. 4. Термогравиметрические кривые образцов железа, полученного механическим размолом в водороде в течение 2 (a) и 8 h (b).

в граничной области, атомы водорода отдают в общую зону проводимости свои электроны, что должно увеличивать плотность  $s$ -электронов на ядрах железа и соответственно уменьшать изомерный сдвиг. Таким образом, уменьшение изомерного сдвига в подспектре границы нашего образца является косвенным свидетельством внедрения водорода именно в граничную область железа при его размолу в атмосфере водорода в течение 8 h. Следует отметить, что в спектрах НК железа, размолотого 8 h в атмосфере аргона, уменьшения изомерного сдвига подспектра граничной области не наблюдается, что также подтверждает наше предположение.

Для непосредственного подтверждения вхождения водорода в структуру граничных областей НК железа был проведен термогравиметрический анализ наших образцов. На рис. 4 представлены температурные зависимости изменения массы образцов НК Fe. В образце восьмичасового размола (в отличие от двухчасового размола) в диапазоне температур 100–200°C наблюдается потеря массы на 0.14 весовых %. Уменьшение веса в этом диапазоне температур характерно для высвобождения (удаления) водорода. Для теоретической оценки возможного количества водорода, входящего в структуру межзеренной области, были использованы полученные нами структурные данные: размер зерна в этом образце составляет 13 nm, ширина межзеренной зоны достигает примерно 1 nm, а из расчета параметров мессбауэровского спектра этого образца (табл. 3) следует, что доля атомов железа, находящихся в межзеренной зоне, составляет ~16% от общего количества. Доля возможного весового количества водорода, вошедшего в эту зону, с учетом атомных весовых коэффициентов дает значение ~0.15%, что хорошо согласуется с данными ТГ. Таким образом, для образца, в котором мы наблюдали резкое увеличение уровня напряжений и неожиданное уменьшение изомерного сдвига в мессбауэровском спектре его

граничной области, что косвенно свидетельствовало о внедрении в межзеренную область водорода, это внедрение экспериментально обнаружено методом термогравиметрии.

Проведенное комплексное исследование образцов НК железа, полученного методом механического размола в атмосфере водорода показало, что при увеличении времени размола до 8 h, водород начинает внедряться в богатую дефектами межзеренную зону НК железа. Следует отметить, что именно для этого образца наблюдалось резкое увеличение коэрцитивной силы, которое на основании полученных структурных данных можно объяснить следующим образом. Средний размер зерна в этом образце (13 nm) указывает на существование в зернах НК железа однодоменного состояния. Внедрение водорода в межзеренные границы увеличивает их плотность и затрудняет движение доменной стенки, что и приводит к увеличению коэрцитивной силы.

При анализе соотношения интенсивностей линий компонент сверхтонкой магнитной структуры в мессбауэровских спектрах размолотых в водороде образцов обнаружено отклонение от обычного соотношения, характерного для изотропного поликристаллического железа,  $I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : 2 : 1$ , при котором угол  $\theta$  между направлением среднего магнитного момента и падающим пучком  $\gamma$ -квантов составляет 54°. Таким образом, в образцах, размолотых 2 и 8 h в водороде, зафиксировано выделенное направление магнитных моментов под углом к направлению пучка  $\gamma$ -квантов (соответственно  $\theta = 66$  и 59°), т.е. обнаружена магнитная текстура. Сравнение этих данных с микрофотографией исследуемых образцов, полученной методом растровой электронной микроскопии [14], позволили сделать вывод о наведенной деформацией магнитной анизотропии в исследуемых образцах. Расчет зависимости интегральной ширины рентгеновских рефлексов от тангенса угла дифракционного отра-

жения показал, что направлением анизотропии в образцах является направление  $\langle 011 \rangle$ , совпадающее с осью легчайшего намагничивания в железе. Следовательно, именно обнаруженная анизотропия приводит к изменению хода полевой зависимости намагниченности насыщения в образцах размолотого в атмосфере водорода НК железа по сравнению с изотропным поликристаллом железа.

Авторы благодарят сотрудника Института новых химических проблем РАН Б.П. Тарасова за приготовление образцов нанокристаллического железа и Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] H. Gleiter. *Progress in Material Science* **3**, 223 (1998).
- [2] А.И. Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. НИСО УрО РАН, Екатеринбург (1998).
- [3] A.A. Novakova, O.V. Agladze, B.P. Tarasov, G.V. Sidorova, R.A. Andrievsky. *Materials Science Forum* **269–272**, 127 (1998).
- [4] В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский, В.И. Ширяев. *ДАН СССР* **252**, 6, 1384 (1980).
- [5] V.E. Antonov, I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii. *Scripta Metal.* **16**, 20, 203 (1982).
- [6] L.S. Darken, R.P. Smith. *Corrosion* **5**, 1 (1949).
- [7] D.M. Allen-Booth, J. Newitt. *Acta Metall.* **22**, 171 (1975).
- [8] M.L. Hill, E.W. Johnson. *Trans. AIME* **215**, 717 (1959).
- [9] R.A. Oriani. *Acta Metall.* **18**, 147 (1970).
- [10] M.A. Whiteman, A.R. Triano. *Phys. Stat. Sol.* **7**, K109 (1964).
- [11] J.E. Newman, L.L. Shreir. *J. Iron Steel Inst.* **207**, 1369 (1969).
- [12] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser, H. Gleiter. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 8, 472 (1987).
- [13] А.Г. Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск (1986).
- [14] А.А. Новакова, О.В. Агладзе, Р.С. Гвоздовер, Т.Ю. Киселева, Б.П. Тарасов. *Поверхность* **12**, 27 (2000).