НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2014, том 50, № 12, с. 1–4

УДК 539-022.532;621.38;537.6;544.3.01;544.226;544.3.03;53.043;615.011;539.2-022.532.

# МАГНИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРИМЕСИ ГАДОЛИНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛАХ МАГНЕТИТА

**© 2014 г. В. Н. Никифоров*, **, Б. Л. Оксенгендлер*****

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

***Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова, Москва*

****Институт физики и химии полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент*

Поступила в редакцию 25.04.2012 г.

Экспериментально обнаружено вхождение ионов гадолиния в наночастицы магнетита. Рост процентного содержания гадолиния значительно (на два порядка) уменьшает магнитный момент наночастиц магнетита. Данное явление обсуждается в рамках известных моделей изменения растворимости примеси в нанокристалле в зависимости от его размера, т.е. от количества входящих атомов. Проведенные магнитометрические эксперименты на системе наночастиц оксида железа, легированного гадолинием, показали непротиворечивость и качественное согласие эксперимента с имеющимися моделями.

**DOI:** 10.7868/S0002337X14120173

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования, проведенные к настоящему времени, выявили большое количество разнообразных эффектов [1, 2], главной особенностью которых является зависимость свойств нанообъектов от их характерного размера. В свою очередь одно из ведущих мест в физикохимии объектов нанотехнологии [3] занимает проблема легирования наночастиц различными примесями. Это явление интересно как для понимания особенностей вхождения в нанообъект, так и с прикладной точки зрения [4]. Проблема легирования наночастиц изучалась с точки зрения особенностей вхождения примесей в зависимости от размера наночастиц [5–7]. Анализ вхождения примесей и дефектов в наночастицу актуален [8–12], однако теоретические работы носят в основном модельный характер.

Если суммировать экспериментальные результаты по легированию наночастиц, их можно представить в следующем виде:

1. обнаружен эффект изменения растворимости примесей в нанокристаллах по сравнению с объемными материалами;

2. эффект возрастает с уменьшением радиуса наночастицы;

3. эффект тем больше, чем меньше растворимость в объемном материале;

4. эффект относительного увеличения растворимости примесей в наночастице по сравнению с объемным материалом уменьшается с ростом температуры.

Эта проблема изучалась в ряде работ [9–12]. В статье [9] излагается возможность применения к нанообъектам идеи Оствальда о том, что концентрация $C$ над уединенной частицей $B$, находящейся в ограниченной среде $A$, экспоненциально растет по мере роста отношения поверхность ($S$)/объем ($V$), т.е. с уменьшением размера частицы $A$. В работе [12] это положение было развито в статистико-термодинамическом аспекте исходя из двух фундаментальных свойств наночастиц: квантового конфайнмента элементарных возбуждений в наночастице [1, 3, 13] и факта соизмеримости в ней числа поверхностных и объемных состояний[1, 3]. В результате удалось ввести две функции: $f(S/V)$, характеризующую либо уменьшение, либо увеличение поверхностной энергии при вхождении примеси в наночастицу $B$, и $g(C)$, характеризующую изменение энергии когезии при растворении примеси в наночастице B. Отметим, что в работе [12], в отличие от результатов [9], функцию $f(S/V)$ удалось выразить через физические параметры системы. Результат, суммированный математически в виде трансцендентного уравнения, приведен ниже (рис. 1):

$$C = A_0\exp\{2\gamma C/kT\}, \quad (1)$$

где $A_0$ и $\gamma$ являются параметрами фаз $A$ и $B$ соответственно, причем первый из параметров является функцией отношения поверхности и объема $S/V$, а второй может быть как положительным, так и отрицательным [14].

Уравнение (1) удобно решать графически (рис. 1), однако для малых $\gamma$ получается простое аналитическое решение:

$$C = (A_0)/(1 - A_0 2\gamma/kT). \quad (2)$$

Видно, что концентрация $C$ резко зависит от радиуса наночастицы, равного $3(S/V)^{-1}$, и сверхэкспоненциально возрастает при уменьшении размера наночастицы. Очевидно, что при $\gamma > 0$ и $\beta > 0$

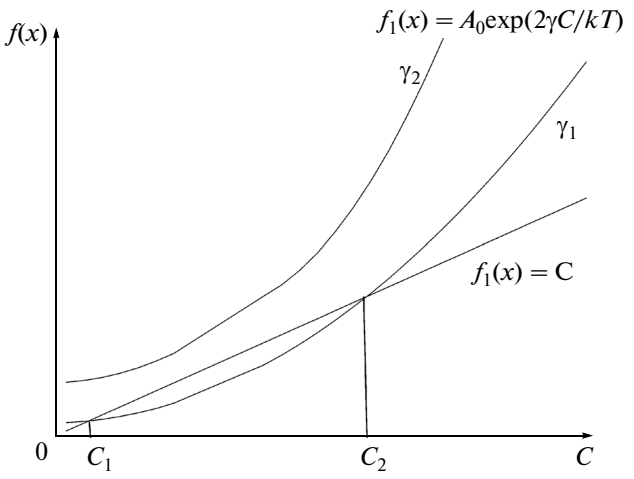


**Рис. 1.** Графическое решение уравнения (1); $\gamma_2 > {}_1$.

(параметр β введен в работах [12, 14]) постулаты 1–4, приведенные выше, удовлетворяются. Отметим, что при $\gamma = 0$ уравнение (2) не сводится к выводам [9], т.к. в модели учтены конечность энергии когезии и ее зависимость от размера наночастиц.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальная проверка эффекта увеличения растворимости легирующей примеси в наночастице при уменьшении ее размера представляет собой нетривиальную задачу. По-видимому, определенную роль здесь могут сыграть методы магнитной нанометрологии [15]. В связи с этим нами проведено экспериментальное исследование магнитных параметров наночастиц оксида железа $Fe_3O_4$, легированного как гадолинием, так и другими примесями, синтезированных методом соосаждения [5, 17]. Стандартная технология химического соосаждения при pH 10–12 была использована для синтеза наночастиц гадолинийзамещенных ферритов. Магнитные свойства измерялись на SQUID-магнитометре и вибромагнетометре. Исследовались ЭПР-спектры данных наночастиц. Средний размер наночастиц $Fe[Gd_xFe_{2-x}]O_4$ составлял ≃8 нм и контролировался с помощью ПЕМ. Температура Кюри данных наночастиц достаточно высока, и с ростом содержания гадолиния удельная намагниченность падает (таблица, рис. 2). Установлено, что легирование Gd слабо влияет на температуру Кюри. Казалось бы, для увеличения намагниченности наночастиц необходимо частично заместить $Fe^{3+}$ ионами с большим магнитным моментом, например $Gd^{3+}$. Однако результат был противоположный (см. таблицу). Рост процентного содержания гадолиния значительно (на два порядка) уменьшил магнитный момент наночастиц (рис. 2).

Магнитные параметры наночастиц $Fe[Gd_xFe_{2-x}]O_4$

| $x$ | $T_C$, K | $M_s$, эме/г | $N = M_s/\mu_{Fe_3O_4}$ |
|---|---|---|---|
| 0.1 | 738 | 29.1 | $7.657 \times 10^{20}$ |
| 0.16 | 873 | 27.1 | $7.124 \times 10^{20}$ |
| 0.71 | 893 | 19.0 | $4.998 \times 10^{20}$ |
| 0.97 | 891 | 15.1 | $3.211 \times 10^{20}$ |
| 1 | 724 | 14.68 | $3.862 \times 10^{20}$ |
| 1.12 | 833 | 12.94 | $3.404 \times 10^{20}$ |
| 1.9 | 626 | 1.36 | $3.590 \times 10^{19}$ |

Отметим, что из-за большой разницы в ионных радиусах трехвалентных ионов гадолиния и железа, гадолиний в объемном образце не может войти в матрицу шпинели. Из данных рентгенофазового анализа следует, что в системе $Fe_2O_3$–$Gd_2O_3$ не образуются твердые растворы [17]. В то же время, при легировании наночастиц, как предварительно было нами показано [5], ситуация обратная. Действительно, на основе измерения магнитных характеристик наночастиц оксида железа с примесью гадолиния удалось показать, что гадолиний замещает ионы железа и оказывается в состоянии $Gd^{3+}$ [5]. Для $Fe_3O_4$, легированного гадолинием, очевидно, что $\gamma < 0$. Таким образом, гадолиний стал тестом для моделей [9–12], удовлетворяя пунктам 1 и 3 (см. выше).

Экспериментальный результат, представленный на рис. 2, можно трактовать следующим образом. Основной вклад в формирование тотального магнитного момента в ансамбле наночастиц дают однодоменные малые наночастицы. Представленные на рис. 2 кривые намагничивания имеют суперпарамагнитный характер, т.е. вклад в формирование магнитного момента ансамбля наночастиц дают малые однодоменные частицы с радиусом $R < 8$ нм. Тот факт, что растворение гадолиния "ухудшает" магнитные свойства, т.е. уменьшает полный магнитный момент ансамбля, доказывает, что основное растворение гадолиния происходит именно в малых наночастицах. Что касается самого микроскопического механизма изменения магнитных свойств однодоменных малых частиц, то, возможно, здесь играет роль "облегченный" механизм образования дислокаций, вакансий и других дефектов в малых и ультрамалых наночастицах, обнаруженный в работах [8, 19, 20]. Большое различие радиусов ионов $Fe^{3+}$ и замещаемых ионов $Gd^{3+}$ вызывает критическое напряжение [18].

В случае сильного отличия размеров атомов легирующей примеси и замещаемых атомов нанокристалла гипотетически возможна реализация

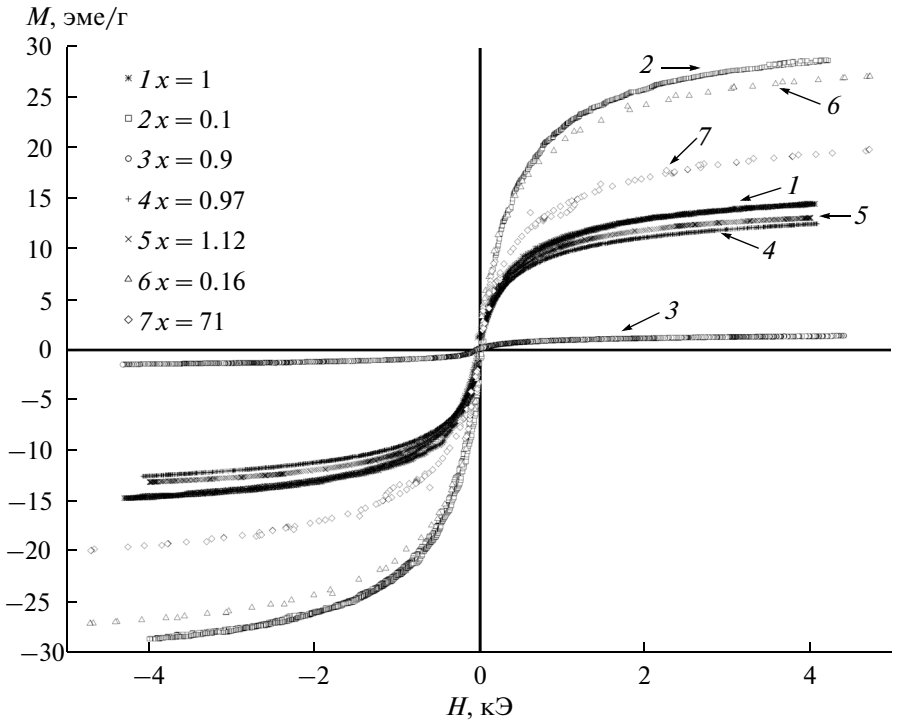


**Рис. 2.** Эффект уменьшения удельной намагниченности в наночастицах $Fe[Gd_xFe_{2-x}]O_4$ при введении гадолиния.

другого пути понижения свободной энергии системы нанокристалл + примесь, а именно – спонтанное образование дислокаций несоответствия с ядром из атома примеси. Аналогичное явление известно в физике гетероэпитаксии – образование дислокаций Ван дер Мерве [20]. Дислокации в малых частицах ($R$ < 8 нм) обладают значительно меньшей упругой энергией согласно формуле [21]: $U_{упр} \sim Gb^2\ln(R/a^*)$, где $G$ – упругий модуль сдвига , $b$ – вектор Бюргерса дислокации несоответствия, $a^*$ – размер атома примеси. Поскольку линейный размер нанокристалла $R$ гораздо меньше линейного размера объемных образцов $L$, энергия образования дислокации несоответствия в нанокристалле будет намного меньше, чем в объемном кристалле, что делает возможным вхождение легирующей примеси в нанокристалл. Этот же механизм, по-видимому, реализуется при попадании легирующей примеси в нанокристалл в виде ультрамалого кластера. В случае вхождения в матрицу нанокристалла магнитной, флуоресцентной, плазмонной и др. меток их концентрация и количество, приходящиеся на одну наночастицу, напрямую, согласно формуле (1), связаны с размером $R$ наночастицы и, следовательно, могут служить репером для определения метрологических параметров наночастицы. Необходимо отметить, что имеются эксперименты, свидетельствующие не только об увеличении растворимости в наночастицах, но и об ее уменьшения [22], таким образом, по-видимому, имеет смысл говорить как о “нанорастворимости”, так и о “наносегрегации”.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаружено вхождение ионов гадолиния в наночастицы магнетита. Зарегистрировано изменение более чем на два порядка величины магнитного момента при легировании гадолинием. Данное явление не противоречит известным моделям изменения растворимости примеси в нанокристалле в зависимости от его размера, т.е. от количества входящих атомов.

Авторы благодарят профессора Н.А. Брусенцова, РОНЦ им. Н.Н.Блохина за поддержку, обсуждение результатов и предоставление образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант 14-02-92019.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Суздалев И.П.* Физикохимия нанокластеров, наноструктур наноматериалов. М.: Ком. Книга, 2006. 592 с.
2. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // УХН. 2005. Т. 74. С. 539–574.
3. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2007. 376 с.

4. *Nikiforov V.N., Filinova E.Yu.* Biomedicical Application of Magnetic Nanoparticles. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009. P. 393–455.
5. *Brusentsova T.N., Brusentsov N.A., Kuznetsov V.D., Nikiforov V.N.* Synthesis and Investigation of Magnetic Properties of Gd-Substituted Mn–Zn Iron Oxides // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 293. № 1. P. 298–302.
6. *Зубков А.И., Ильинский А.И., Подгорная О.А., Севрук В.И., Сокол-Прусский Я.Г.* О возможности старения быстрозакаленных сплавов Cu–Mo // Физика металлов и металловедение. 1990. № 10. С. 197–199.
7. *Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O., Wurschum R.* Nanocrystalline Materials: A Way to Solids with Tunable Electronic Structures and Properties // Acta Mater. 2001. V. 49. № 4. P. 737–745.
8. *Qi W.H., Wang M.P.* Size Dependence of Vacancy Formation Energy of Metallic Nanoparticles // Physica B: Condensed Matter. 2003. V. 334. P. 432–435.
9. *Кошкин В.М., Слезов В.В.* Легирование наночастиц // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 9. С. 38–43.
10. *Narayan J.* Critical Size for Defects in Nanostructured Materials // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 034309.
11. *Wesselinowa J.M., Apostolova I.* Size, Anisotropy and Doping Effects on the Coercive Field of Ferromagnetic Nanoparticles // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 406235.
12. *Oksengendler B.L., Nikiforov V.N., Sredin V.G., Turaeva N.N., Maksimov S.E.* Effect of abnormal High Solubility of Impurity in Nanocrystalls and Its Metrological Aspects // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. 012010. P. 1–6.
13. *Cen C., Thiel S., Mannhart J., Levy J.* Oxide Nanoelectronics on Demand // Science. 2009. V. 323. № 5917. P. 1026–1030.
14. *Maksimov S.E., Ashurov K.B., Nikiforov V.N., Oksengendler B.L., Turaeva N.N.* Doping and Segregation of Impurities in Nanoparticles // Low-Dimensional Nanoscale Systems / Ed. Nakamura K., 2011. P. 126–137.
15. *Никифоров В.Н., Средин В.Г., Никифоров А.В.* Новые методы характеризации магнитных наночастиц // Второй Международный форум по нанотехнологиям. М., 2009. С. 245–247.
16. *Брусенцова Т.Н., Кузнецов В.Д., Никифоров В.Н.* Синтез и исследование наночастиц ферритов для магнитной гипертермии // Медицинская физика. 2005. № 3. С. 58–68.
17. *Music S., Ilakovac V., Ristic M., Popovic S.* Formation of Oxide Phases in the System $Fe_2O_3$–$Gd_2O_3$ // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 1011–1015.
18. *Obaidat I.M., Mohite V., Issa B., Tit N., Haik Y.* Predicting a Major Role of Surface Spins in the Magnetic Properties of Ferrite Nanoparticles // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. № 5. P. 489–494.
19. *Qin S., Liu D., Liu H., Zuo Z.* Size-Dependent Selective Etching Mechanism: Cavity Formation on Barium Titanate Nanocubes // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 44. P. 17171–17174.
20. *Jain Harker A.H., Cowley R.A.* Misfit Strain and Misfit Dislocations in Lattice Mismatched Epitaxial Layers and Other Systems // Philos. Mag. A. 1997. V. 75. № 6. P. 1461–1515.
21. *Косевич А.М.* Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наук. думка, 1981. 328 с.
22. *Дроздов Ю.Н., Красильник З.Ф., Кудрявцев К.Е.* Сравнительный анализ фото- и электролюминесценции многослойных структур с самоформирующимися островками Ge(Si)/Si(001) // ФТП. 2008. Т. 42. № 3. С. 291–295.