

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

ПРОКОПЬЕВ Дмитрий Андреевич

**МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ И СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ
3d – МЕТАЛЛОВ (Fe, Ni, Co) ПО ДАННЫМ ЯМР и ЯГР**

Специальность: 1.3.12. Физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Михалёв Константин Николаевич

Екатеринбург – 2024

Оглавление

Оглавление.....	2
Список сокращений и условных обозначений, использованных в диссертации .	5
Введение.....	6
1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ	14
1.1 Наноматериалы	14
1.2 Наночастицы в оболочке	15
1.3 Наночастицы на основе металлов группы железа	16
1.3.1 Наночастицы на основе железа	16
1.3.2 Наночастицы на основе никеля	17
1.3.3 Наночастицы из железо-кобальтовых сплавов	18
1.4 Методы синтеза наночастиц	20
1.4.1 Диспергационные методы.....	21
1.4.2 Конденсационные методы	21
1.4.3 Аэрозольный или газофазный синтез	23
1.5 Методы исследования наночастиц.....	24
1.5.1 Традиционные методы	24
1.5.2 Ядерный магнитный резонанс	26
1.5.3 Ядерный гамма резонанс	27
1.6 Размерные эффекты	28
1.6.1 Поверхностные и размерные эффекты	28
1.6.2 Размагничивающее поле	29
1.6.3 Суперпарамагнетизм.....	32
2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	36
2.1 Газофазный синтез	36

2.2	Механический синтез	39
2.3	Методы аттестации образцов.....	40
2.3.1	Методы БЭТ.....	40
2.3.2	Кривые перемагничивания.....	42
2.3.3	Рентгеновская дифракция	43
2.3.4	Электронная микроскопия	44
2.3.5	Ядерный гамма резонанс.....	45
2.4	Ядерный магнитный резонанс	46
2.4.1	Регистрация спектров ЯМР.....	47
3	МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ Ni	50
3.1	Данные аттестации исследуемых наночастиц	50
3.2	Фазовый состав наночастиц Ni@C по данным ЯМР ^{61}Ni и ^{13}C	56
3.3	Влияние поверхности на размерный эффект по данным ЯМР ^{61}Ni	62
3.4	Выводы к Главе 3	65
4	МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В НАНОЧАСТИЦАХ НА ОСНОВЕ Fe	66
4.1	Данные аттестации наночастиц на основе Fe	66
4.2	Фазовый состав наночастиц Fe@C (Bu) в магнитоупорядоченной фазе по данным ЯМР ^{57}Fe	77
4.3	Наноразмерный эффект в наночастицах Fe@C, полученных в этиленовой среде.....	80
4.4	ЯМР ^{57}Fe в наночастицах Fe_3C	86
4.5	Выводы к Главе 4.	89
5.	ЯМР И ЯГР В НАНОЧАСТИЦАХ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$	90
5.1	Описание образцов	90
5.2	Аттестационные данные для системы FeCo@C.....	92

5.3	Ядерный гамма резонанс.....	96
5.4	Ядерный магнитный резонанс в наночастицах FeCo@C	101
5.3.1	Зависимость величины локального поля от ближайшего окружения наночастиц FeCo@C по данным ЯМР ^{59}Co	101
5.3.2	Атомное окружение Co по данным ЯМР ^{57}Fe	105
5.5	Выводы по Главе 5.....	106
	ВЫВОДЫ.....	108
	СПИСОК РАБОТ АВТОРА	110
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114

**Список сокращений и условных обозначений, использованных в
диссертации**

ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера.

ЯГР – ядерный гамма резонанс.

НС – наноструктура.

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая решётка.

КПД – коэффициент полезного действия.

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

ВЧ – высокочастотное поле.

ПЦМ – планетарная центробежная мельница.

ЧДА – чистый для анализа.

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка.

ТГА – термогравиметрический анализ.

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решётка.

ICP – индуктивно-связанная плазма.

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Магнитные наночастицы группы железа представляют особый интерес из-за их низкой стоимости и простоты использования, а также обладают уникальными магнитными и каталитическими свойствами [1 - 5]. Большое количество работ посвящено получению и исследованию металл-углеродных нанокомпозитов на основе Fe, Co, Ni с целью разработки новых катализаторов [6], магнитных материалов на их основе, газовых сенсоров [3], а также магнитных носителей лекарственных веществ с возможностью магнитно-управляемой доставки в органы мишени [1, 2, 6]. Однако стоит отметить, что, в сравнении с массивными образцами, наночастицы 3d металлов имеют меньшее значения намагниченности насыщения. Теоретический расчёт этой характеристики для наночастиц, с учётом немагнитного углеродного покрытия, даёт значения отличные от экспериментальных. Данные расхождения могут быть связаны как с поверхностными эффектами, так и указывать на гетерофазный состав ядер наночастиц.

Фундаментальные исследования чистых металлов группы железа в наносостоянии сталкиваются со значительными техническими трудностями [7], например, из-за невозможности избежать окисления поверхности при взаимодействии с окружающей средой. Это затрудняет отделение химически обусловленных поверхностных эффектов от фундаментальных физических свойств, связанных с размером.

Углеродное покрытие, создаваемое в нанокомпозитах на основе переходных металлов, предохраняет, с одной стороны, сами наночастицы от воздействия агрессивной внешней среды, а с другой – биологические ткани от токсичных металлов группы железа [8 - 10]. Важно контролировать не только толщину, но и микроструктуру этого покрытия, так как тонкие углеродные слои могут содержать двумерные углеродные структуры (графен), которые вредны для живых тканей [11]. В работах [9, 12] были предприняты попытки определения

структуры углеродного слоя, однако результаты исследований показали противоречивые результаты. Так, в работе [12] говорится, что покрытие представляет собой многослойный графен, однако в работе [9] утверждается, что шаровой слой вокруг металлического ядра состоит из аморфного стеклоподобного углерода.

Традиционные методы исследования фазового состава и кристаллической структуры наночастиц, такие как дифракция рентгеновских лучей и нейтронов, не всегда применимы. Так, для магнитных наночастиц с размером меньше 10 нм, рентгенограмма идентифицирует только одну основную фазу [8, 13]. Резонансные методы, такие как ядерный магнитный и гамма резонанс, успешно используются для изучения магнитного состояния наночастиц [8, 13 - 18] и позволяют в некоторых случаях определять состав ядер и оболочки. Однако, в большинстве работ, например, [16-20], посвященных ЯМР и ЯГР исследованиям магнитных наночастиц и магнитоупорядоченных соединений, наблюдается существенные противоречия, в частности, по данным о наведённых полях.

В литературе не раз отмечалось, что при уменьшении размера ниже некоторого критического значения, происходит изменение свойств образца, называемое размерным эффектом. Так, в работе [21] авторы связывают изменение положения частоты максимума центрального перехода в спектрах ЯМР наночастиц железа с переходом в однодоменное состояние. Стоит отметить, что размер исследуемых частиц составлял 1-4 мкм, что во много раз превосходит критическое значение размера однодоменности для железных частиц и присутствие однодоменных частиц в образце можно поставить под сомнение.

Целью работы является определение структуры и магнитного состояния наночастиц на основе 3d металлов: Ni, Fe, Co и их сплавов методами ядерного магнитного резонанса и ядерного гамма резонанса (ЯГР ^{57}Fe).

Задачи настоящей работы состояли в следующем:

1. Получить данные о распределениях наведённых магнитных полей для наночастиц на основе Ni или Fe и $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) из анализа спектров ЯМР (совместно с данными ЯГР ^{57}Fe).

2. Определить природу изменения распределения наведённых полей в зависимости от размера наночастиц по данным ЯМР.

3. На основе детального анализа спектров ЯМР (совместно с данными ЯГР ^{57}Fe), определить фазовый состав ферромагнитных наночастиц.

4. Выяснить причины изменения магнитных свойств наночастиц и выделить образцы с наибольшим значением намагниченности насыщения.

5. Определить концентрацию парамагнитных и суперпарамагнитных частиц в образцах с содержанием Fe по данным ЯГР ^{57}Fe .

Объектами исследования являются наночастицы на основе Fe или Ni и $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$).

Предметом исследования является магнитное состояние и распределение локальных магнитных полей наночастиц на основе Fe или Ni и $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$).

Методология и методы исследования.

Наночастицы $\text{Me}@C$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$ и Co) были синтезированы газофазным методом в лаборатории прикладного магнетизма Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук. Образцы карбида железа Fe_3C были получены методом механоактивации в этой же лаборатории.

Методы спектроскопии ЯМР на ядрах ^{61}Ni , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{13}C являются основными в данной работе. Высокая чувствительность метода к локальным магнитным полям на ядрах-зондах позволяет определить магнитное состояние образца, отделить сигналы многодоменного и однодоменного состояний, получить детальную картину атомного распределения в подрешётке в магнитоупорядоченных фазах. Сигналы ЯМР регистрировались методом спинового эха на спектрометре фирмы «Bruker» AVANCE III – 500 во внешнем магнитном поле (ЯМР ^{13}C) и в локальных (внутренних) полях - на ядрах $3d$ ионов.

В качестве вспомогательных методов для магнитной и структурной аттестации образцов использовались следующие: метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), измерение кривых перемагничивания, измерение восприимчивости на переменном токе, термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеновская дифракция (Empyrean 2 в K_{α} -Cu излучении), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (Теспаі G30) и метод ядерного гамма резонанса (ЯГР) на ядрах ^{57}Fe (спектрометр MS-2201).

Научная новизна.

Комплексные исследования наночастиц на основе Ni или Fe и $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@\text{C}$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) методами ЯМР на ядрах ^{61}Ni , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{13}C и ЯГР ^{57}Fe позволили определить магнитное состояние и структуру образцов. Изучены особенности влияния размеров и типов оболочки наночастиц на состав и магнитные свойства образцов.

В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие **новые научные результаты и положения:**

1. При приближении размера ферромагнитных наночастиц к критическому размеру однодоменности, максимум линии ЯМР сдвигается в область больших частот (полей) на величину поля размагничивания.

2. Размерный эффект зависит только от размера и формы частиц ферромагнитного материала.

3. Показано, что ядра наночастиц $\text{Fe}@\text{C}$ и $\text{Ni}@\text{C}$ являются гетерофазной системой и состоят из основных фаз ОЦК-Fe и ГЦК-Ni, соответственно, и примесных метал-углеродных фаз.

4. Отжиг наночастиц при высоких температурах приводит к гомогенизации металлического ядра и уменьшает степень их дефектности.

5. Доля парамагнитной фракции с ГЦК структурой и фракции суперпарамагнитных частиц в отожжённых образцах $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@\text{C}$ суммарно не превышают 7 ат. %.

Научная и практическая значимость работы.

1. Полученные в настоящей работе результаты дополняют и развивают современные представления об особенностях формирования, строения, а также магнитном состоянии наночастиц на основе 3d металлов (Ni, Co, Fe), в том числе покрытых углеродным слоем.

2. Продемонстрирована эффективность использования метода ЯМР и ЯГР для изучения и определения магнитного состояния наноразмерных магнитных частиц.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированных методов регистрации спектров ЯГР, ЯМР. Аттестация исследуемых образцов производилась несколькими методами. Точность результатов обеспечена использованием эталонов, стандартного оборудования и высокой повторяемостью результатов. Обработка экспериментальных данных проводилась автором и его коллегами независимо с последующим согласованием.

Личный вклад автора.

Постановка цели и задач исследования проведена диссертантом Прокопьевым Д.А. совместно с научным руководителем и коллегами из лаборатории кинетических явлений. Автор лично проводил регистрацию спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{61}Ni и ^{13}C для наночастиц на основе Fe или Ni и $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$, занимался обработкой и моделированием спектров ЯМР. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, изложенных в диссертации, в формулировке ее основных положений и выводов, в обобщении и опубликовании полученных результатов. Обсуждения всех результатов исследований были выполнены автором совместно с научным руководителем доктором физико-математических наук Михалёвым К.Н., а также кандидатом физико-математических наук Гермовым А.Ю., кандидатом физико-математических наук Уйминым М.А., доктором физико-математических наук Ермаковым А.Е. и сотрудниками лабораторий кинетических явлений и прикладного магнетизма Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук. Материалы диссертации неоднократно были представлены автором лично на международных и российских конференциях.

Апробация результатов.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI VII VIII IX X Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2019, 2020, 2021, 2022, 2023) Екатеринбург: ФГАОУ ВО УрФУ; VII, VIII Euro-Asian Symp. «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019, 2022) Екатеринбург 2019, Казань 2022; XXI International Youth Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application» Казань 2019; XXXVIII Межд. зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXVIII» Верхняя Сысерть 2020; XXI, XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21, 22) Екатеринбург 2021, 2022; The International Conference “Modern development of magnetic resonance” Казань 2021; XVI International Conference Mossbauer Spectroscopy and its Applications (ICMSA-2022) Екатеринбург 2022; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» Екатеринбург 2022.

Соответствие Паспорту специальности.

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам 1 «Изучение взаимодействий веществ и их структурных элементов (атомов, их ядер, молекул, ионов, электронов), обладающих магнитным моментом, между собой или с внешними магнитными полями; явлений, обусловленных этими взаимодействиями»; 3 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием,

выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий»; 4 «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств»; 5 «Исследование явлений, связанных с взаимодействием различного рода электромагнитных излучений и потоков элементарных частиц с магнитными моментами вещества или его структурных составляющих: атомов, атомных ядер, электронов (парамагнитный, ферромагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма резонансы и др.)» Паспорта специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Публикации по результатам работы.

Результаты, обсуждаемые в данной диссертационной работе, изложены в 7 печатных работах [A1 – A7], в том числе в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и RSCI. Материалы работы были представлены на 15 российских и международных конференциях [A8 – A22].

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 155 наименований. Полный объем работы составляет 133 страниц, включая 12 таблиц и 43 рисунка.

В **первой главе** приведён краткий обзор основных особенностей наночастиц и их применения. Рассмотрены наиболее распространённые методы получения и исследования наноразмерных объектов. Описаны различные механизмы, влияющие на изменения магнитных свойств наночастиц, проявление которых может отразиться на результатах исследования локальными методами. Проанализированы особенности методов изучения наночастиц на основе 3d металлов, сформулированы задачи исследования.

Во **второй** главе даётся описание условий синтеза наночастиц на основе Ni или Fe и $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). Приведено описание оборудования, используемого в данной работе. Подробно излагаются условия регистрации спектров ЯМР.

В **третьей** главе приведены и проанализированы результаты аттестации исследуемых наночастиц и нанокмполитов, а также проведен анализ спектров ЯМР на ядрах ^{61}Ni , ^{13}C для образцов на основе Ni, с различным составом оболочки. По данным ЯМР (совместно с данными ТГА) оценено значение намагниченности насыщения для наночастиц в углеродной оболочке. Определена структура углеродного покрытия. Изучено влияние состава оболочки на распределение наведённых локальных полей.

В **четвёртой** главе обсуждаются результаты предварительной аттестации и полученные спектры ЯМР на ядрах ^{57}Fe , ^{13}C для наночастиц на основе Fe. Исследовано влияние высокотемпературного отжига на магнитные свойства образцов. Проведён анализ распределения частиц по размерам. На спектрах ЯМР ^{57}Fe обнаружено изменение распределения наведённых полей для наночастиц, меньше размера однодоменности. Совместно с данными ЯГР проведён анализ фазового состава образцов.

Пятая глава посвящена изучению наночастиц $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). Приведены результаты анализа спектров ЯМР и ЯГР, совместно с данными аттестации. По данным ЯМР ^{57}Fe , ^{59}Co определено распределение наведённых локальных полей, в зависимости от ближайшего атомного окружения. Анализ спектров ЯГР позволил выделить долю суперпарамагнитных и парамагнитных частиц. Рассмотрено влияние отжига на фазовый состав и магнитные свойства образца.

Основные результаты работы изложены в **выводах** в конце каждой главы и обобщены в заключении.

1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

1.1 Наноматериалы

К наноструктурным (НС) материалам относятся все объекты, размер которых не превышает 100 нанометров, как минимум в одном из направлений [22, 23]. Они представляют огромный интерес, так как обладают уникальными электрическими, каталитическими, структурными и магнитными свойствами. Такие особенности могут существенно усовершенствовать имеющиеся технологии в электронике, медицине и других областях.

Некоторые наноматериалы встречаются в природе, однако большинство из них разрабатывают в лабораторных условиях, чтобы добиться определенных свойств, необходимых в той или иной области. Одной из причин необычных свойств НС материалов, является уникальный тип беспорядка с низкоэнергетическими областями (кристаллитами), сосуществующими с высокоэнергетическими граничными или межграничными областями. В литературе подобный тип упорядочения назвали гетерогенным беспорядком [23, 24]. Наноматериалы могут иметь минимальный размер (менее 100 нм) в одном из трёх направлений, при этом другие два остаются макроскопическими (нанопленки), их также называют квази-двумерными; в двух направлениях (нанотрубки, нановолокна) – квази-одномерные; или во всех трех направлениях (наночастицы) – квази-нульмерные. Также их можно объединять между собой для образования различных сложных структур [25].

Особый интерес представляют наночастицы на основе металлов группы железа, ввиду их высокой намагниченности насыщения. Помимо этого, они являются химически активными, что увеличивает возможности их применения в медицине и технике. Широкий спектр применения наночастиц металлов 3d-группы в медицинской области обусловлен также их стабильностью и высокой эффективностью в современных методах диагностики (например, магнитно-резонансная томография и пр.).

1.2 Наночастицы в оболочке

Чтобы избежать влияния окружающей среды на магнитные наночастицы, необходимо изолировать их поверхность от различных внешних воздействий, таких как воздух, вода и др. Для этого наночастицы покрывают тонкой оболочкой. Такое покрытие повышает стабильность наночастиц, а также обеспечивает большую функциональность при дальнейшем применении в медицине, позволяя соединять их с биологически активными молекулами или целевыми лигандами [26, 27]. Взаимодействие между ядром частицы и ее оболочкой может привести к появлению качественно новых структур и свойств материалов [28]. В качестве покрытия могут применяться различные органические и неорганические соединения [29]. Вариации материалов, используемых в наноструктурах «ядро-оболочка», и, следовательно, изменение физических свойств, могут сделать этот класс полезным в широком спектре применений: например, в наномедицине, микро- и нано-электронике, нано-оптике, магнитных устройствах, биотехнологиях и других областях [2, 6, 30, 31].

Одним из самых распространенных покрытий наночастиц является углеродная оболочка. Она обеспечивает стабильность размеров и физико-химических свойств нанокристаллических материалов в течение длительного времени под воздействием химических веществ и температуры [12]. Углеродное покрытие, создаваемое в нанокompозитах на основе переходных металлов, предохраняет, с одной стороны, сами наночастицы от воздействия агрессивной внешней среды, а с другой – биологические ткани от токсичных металлов группы железа [8-10]. Однако, при формировании углеродной оболочки возможно образование дополнительных примесных фаз: карбидов, раствора внедрения MeC_x (Me – 3d металл группы железа) и др. Эти примесные фазы уменьшают величину намагниченности насыщения. Стандартные методы фазового анализа (рентгеновская дифракция, химический анализ) практически не способны определить эти фазы из-за их незначительной концентрации и малого размера

наночастиц. Для их обнаружения необходимо использовать более локальные методы, такие как резонансная спектроскопия.

1.3 Наночастицы на основе металлов группы железа

1.3.1 Наночастицы на основе железа

Ферромагнитные наночастицы на основе железа широко применяются в медицине ввиду их биосовместимости, биоразлагаемости и простоты синтеза. Благодаря их более высокой намагниченности насыщения по сравнению с другими материалами, они могут применяться при адресной доставке лекарств, где градиент магнитного поля используется для приложения силы к частицам. Помимо этого, на границе перехода в суперпарамагнитное состояние, наночастицы имеют намагниченность, не обладая при этом коэрцитивной силой [32]. Одно из основных преимуществ железных наночастиц состоит в том, что железо является более магнитомягким материалом, чем любой из его оксидов, таким образом, чистый образец претерпевает магнитный переход от ферромагнетика к суперпарамагнетику при больших размерах, в отличие от оксидных соединений. Однако существенным недостатком наночастиц железа является его подверженность окислению при воздействии внешней среды.

В работе [33] исследовались ферромагнитные наночастицы Fe и Fe₃O₄ размером 10 нм. Результаты показали, что скорость электронной спин-спиновой релаксации в наночастицах железа больше, чем в наночастицах оксидов железа, что позволяет предположить, что образцы на основе Fe потенциально могут быть более мощным контрастирующим материалом, чем используемые в настоящее время оксиды железа [34].

Цурин и др. [8] изучали частицы с углеродным покрытием Fe@C, где методом гамма резонанса была продемонстрирована возможность количественного фазового анализа исследуемых наночастиц. Было обнаружено, что при образовании углеродной оболочки может происходить ее взаимодействие с ядром

частицы и образование карбидов Fe_3C или твердых растворов металл-углерод [35]. За счёт диффузии атомов углерода из оболочки внутрь частиц происходит снижение намагниченности насыщения, и, следовательно, это также затрудняет применение таких наночастиц. Различные условия термической обработки позволяют частично очистить ядро частиц от примеси углерода [35, 36].

1.3.2 Наночастицы на основе никеля

Наночастицы никеля нашли широкое применения в разнообразных областях [37]. Они могут быть использованы в качестве катализаторов, в биомедицине, в создании сенсорных устройств [37]. Наночастицы на основе никеля успешно применяется в таких областях как доставка лекарств и генов, магнитно-резонансная томография, разделение клеток, биомедицинское обнаружение и диагностика [38].

Применение наночастиц Ni обусловлено их сильным магнитным откликом, а также межфазными свойствами, которые играют важную роль в эффективной адсорбции и магнитной сепарации элементов в жидкости [39]. Наночастицы Ni в настоящее время эффективно используются в качестве магнитных наноматериалов в биомедицине, а также в устройствах оптоэлектроники [40].

В работе [8], частицы $\text{Ni}@C$, допированные атомами ^{57}Fe , были изучены локальным методом ЯГР, однако определить точный фазовый состав не удалось. Магнитные свойства чистых частиц $\text{Ni}@C$ были изучены в работе [41]. Было показано, что кривые перемагничивания, по форме и значениям, отличаются от кривых для массивных образцов чистого металла. Авторы полагают, что ядро состоит из пересыщенного твёрдого раствора NiC . Отдельно отмечена высокая химическая стабильность наночастиц $\text{Ni}@C$ после отжига при 1373 К, что указывает на герметично покрытое углеродным слоем ядро наночастицы.

1.3.3 Наночастицы из железо-кобальтовых сплавов

Используя наночастицы на основе сплавов, например, $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, можно уменьшить содержание примесных Ме-С фаз и получить значения намагниченности насыщения выше, чем для Ме@С частиц. Исследования сплавов Fe-Co методами ЯМР ^{59}Co и ЯГР ^{57}Fe были выполнены в серии работ [42, 43] на макроскопических образцах. Известно, что карбиды кобальта труднее образуются и являются менее устойчивыми [44], в отличие от карбидов железа, а комплексные соединения углерода трудно образовать в обычных условиях [45]. Фазовая диаграмма сплава Fe-Co (рисунок 1.1) содержит структурно-упорядоченную область вблизи эквипотенциальных составов, что может влиять на концентрацию растворенного углерода [46]. Поэтому использование бинарных сплавов может помочь решить проблему формирования фаз карбидов или твердых растворов металл - углерод.

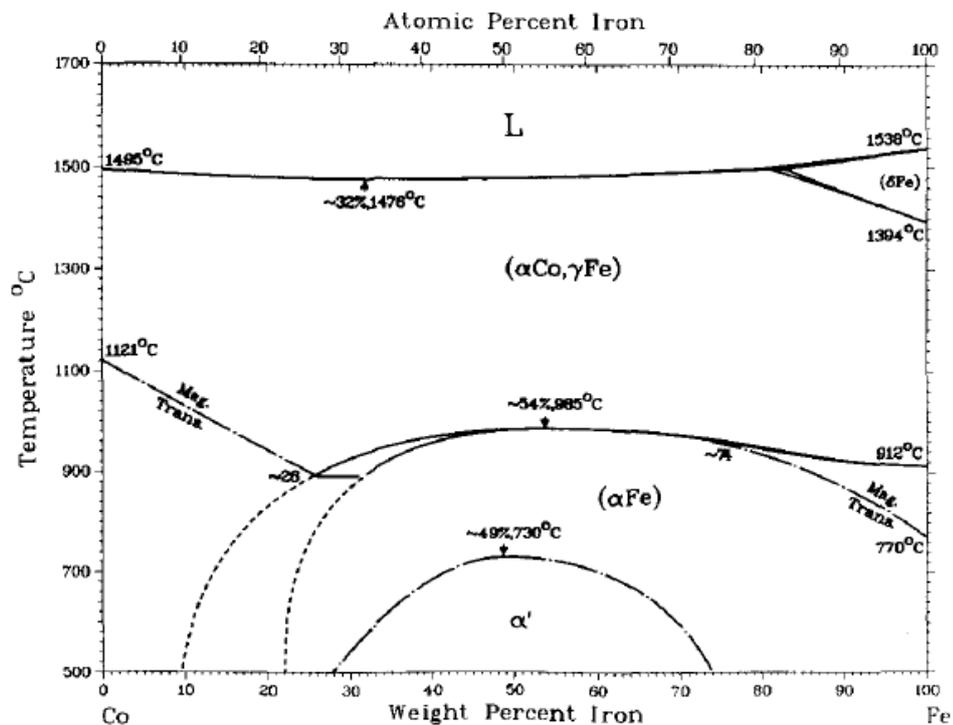


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма сплавов Fe-Co [47]

При изучении сплавов Fe-Co методом ядерного магнитного резонанса, в работах [43, 48-50] было обнаружено, что при увеличении концентрации железа в сплаве происходит рост значения резонансной частоты (рисунок 1.2).

При изменении концентрации Fe в сплаве его магнитный момент меняется от 2.4 до 2.8 μ_B , при этом магнитный момент Co постоянен и равен 1.9 μ_B [43]. Это приводит к росту значения резонансной частоты примерно на 10 МГц на каждый дополнительный атом железа в окружении кобальта в ОЦК решётке. В спектрах ЯМР ^{59}Co разупорядоченных сплавов, с ростом концентрации железа, ларморовская частота растет по линейному закону вплоть до 80% железа, при дальнейшем росте концентрации железа положение резонансного пика на частотной шкале остается практически неизменным.

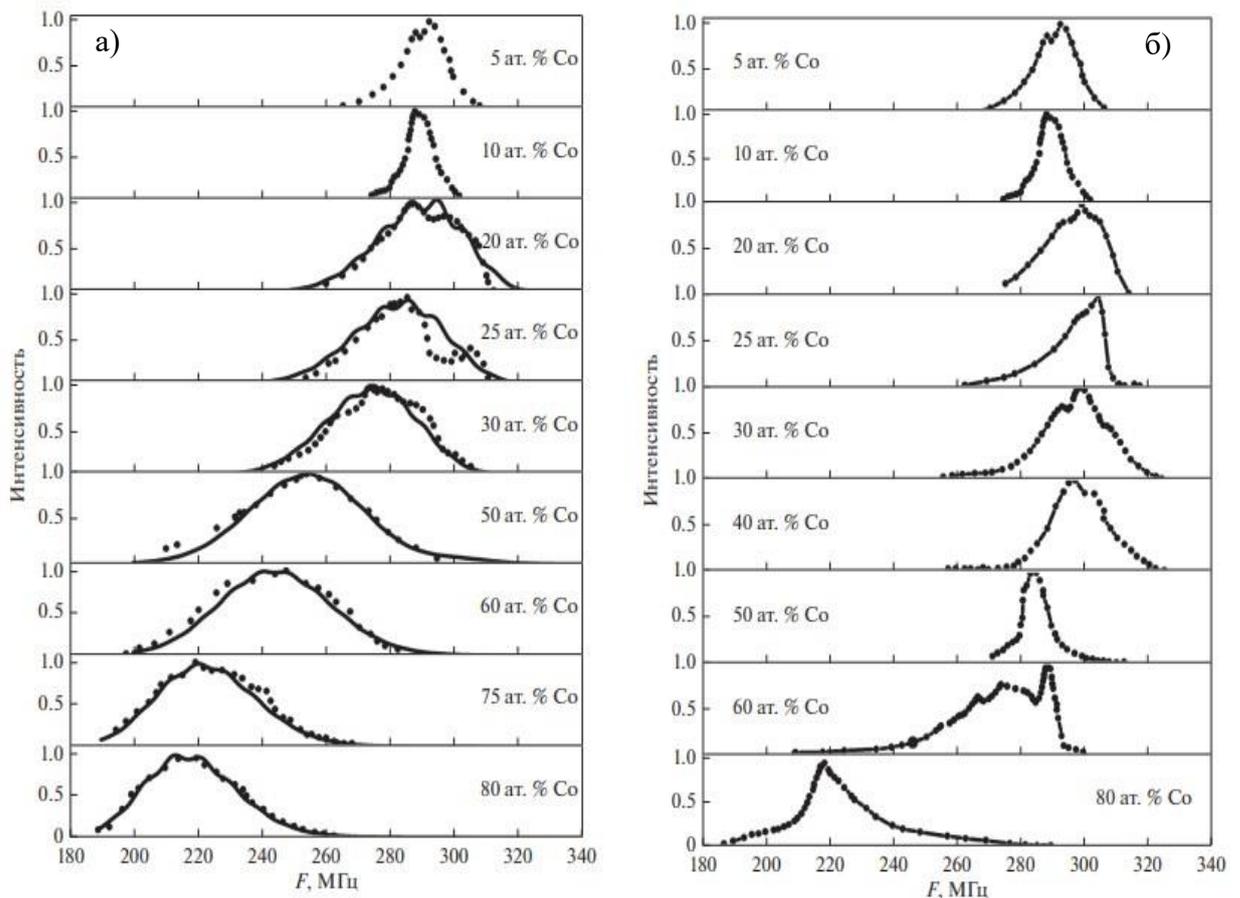


Рисунок 1.2 – (а) Спектры ЯМР ^{59}Co в разупорядоченных сплавах, (б) спектры ЯМР сплавов, прошедших упорядочивающий отжиг [43]

После отжига сплавы упорядочиваются, и при малых концентрациях железа наблюдается резкое смещение значений сверхтонкого поля: при 75% Fe достигается максимум, после которого наведённое поле уменьшается (рисунок 1.3). Зависимости локального поля от состава образцов по данным ЯМР на ядре ^{57}Fe для исходных и отожженных сплавов похожи, и также имеют максимум при 75% железа. Такие изменения сверхтонких полей связаны с различными возможными конфигурациями ближайшего окружения в ОЦК решетке, что детально исследовано для наночастиц в данной работе.

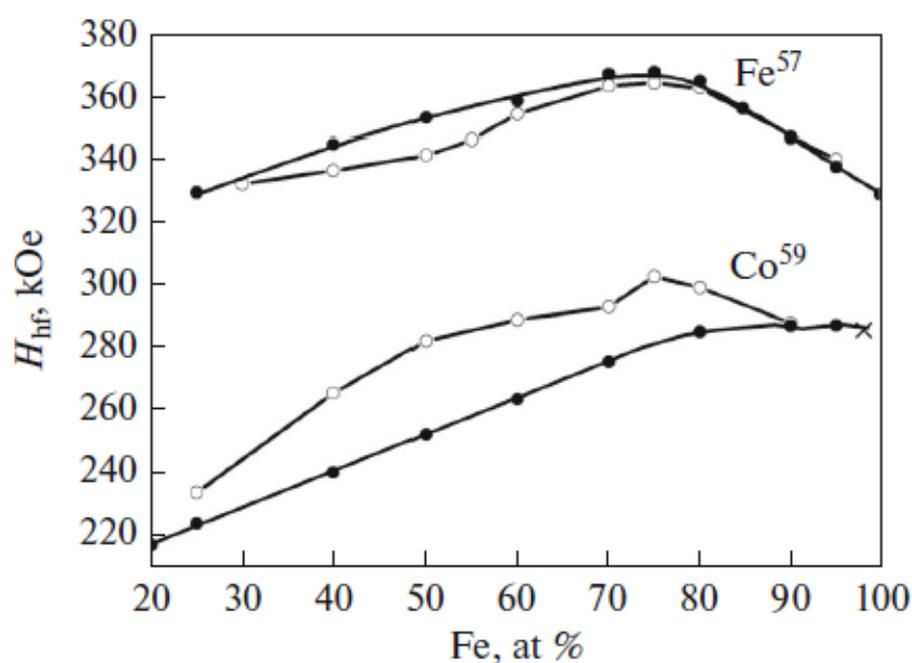


Рисунок 1.3 – Зависимости среднего сверхтонкого поля H_{hf} от состава на ядрах ^{57}Fe и ^{59}Co в упорядоченных (○) и разупорядоченных (●) сплавах Fe–Co по данным ЯМР [43]

1.4 Методы синтеза наночастиц

В настоящее время существует множество способов синтеза различных наноструктур, позволяющих получить наночастицы с заданным размером, составом и свойствами [51]. Однако каждый метод имеет свои достоинства и недостатки. Основным недостатком большинства методов является их высокая стоимость и сложность технологических процессов.

1.4.1 Диспергационные методы

Механическое дробление — это один из самых простых и недорогих методов получения наночастиц, при котором макроструктуры разделяют путем пластической деформации. Главным преимуществом такого способа получения, помимо простоты, является его масштабируемость, а именно, объём исходного образца может в разы превышать объём получаемых частиц. Также данный метод может быть применим практически к любым кристаллическим материалам.

Основным минусом является недостаточная чистота получаемого продукта. При измельчении, материал может загрязняться, контактируя с измельчающей средой или атмосферой. Именно эта проблема чаще всего является причиной отказа от механического измельчения в пользу других методов, когда требуется высокое качество наночастиц. Другими недостатками является широкое распределение частиц по размерам и сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

1.4.2 Конденсационные методы

Данный класс методов основан на получении наночастиц из растворов и газовых фаз. Примерами данной группы являются гидротермальный синтез, основанный на растворении определенных веществ в водных растворах при высоких температурах и давлении, травление материалов в водных растворах, а также золь-гель метод. Они позволяют получить необходимые наноматериалы путем контролируемого смешивания ингредиентов для образования коллоидного раствора.

Преимуществом данного метода является возможность получения наночастиц мелкого размера и высокого качества. Основным недостатком химического синтеза является трудность своевременного завершения реакции при достижении требуемого размера наночастиц, предотвращения их агломерации, а также

удаление оставшихся реагентов и вспомогательных веществ. Кроме того, скорость получения наночастиц данным способом достаточно низкая.

Также, для получения наночастиц и нанопленок широко используется метод импульсного лазерного испарения. В поглощающих сплошных средах, использование мощного импульсного лазерного излучения приводит к абляции и распылению материала мишени в окружающую среду. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого за импульс слоя мала и не превышает нескольких десятков нанометров. Вне мишени, удаляемый материал организуется в наночастицы. Образовавшиеся наночастицы адсорбируются на подложке или на стенках реактора, образуя пленку с требуемым составом и свойствами.

Лазерное испарение позволяет получать нанопорошки высокого качества с различным составом, включая металлические, полупроводниковые и полимерные частицы, а также наночастицы сложных многоэлементных сплавов. Однако себестоимость данного метода весьма высока, при этом его производительность ниже по сравнению с другими методами. Другими недостатками являются большая дисперсия получаемых частиц по форме и размеру, а также трудности при контроле и управлении характеристиками наночастиц в процессе синтеза.

Следующим методом является электрический взрыв проволоки. Суть метода заключается в том, что короткий импульс электрического тока высокой плотности проходит через тонкий проводящий провод, тем самым нагревая его и приводя к взрыву. Перегретый пар конденсируется в капли размером порядка нанометров, которые собираются в фильтре.

Преимуществами данного метода являются простота и дешевизна оборудования, высокое КПД и относительно низкое потребление энергии, а также возможность гибкого регулирования параметров процесса. К основным недостаткам относятся возможность использования только токопроводящих материалов и широкое распределение частиц по размерам.

1.4.3 Аэрозольный или газофазный синтез

Методы газофазного синтеза представляют все больший интерес, поскольку они позволяют точно контролировать параметры процесса, чтобы иметь возможность получать наноструктуры с необходимым размером, формой и химическим составом. Газофазный метод используется для синтеза нанопорошков металлов, сплавов или химических соединений посредством испарения и последующей конденсации их паров в атмосфере инертного газа при низком давлении. С его помощью можно получать наночастицы размером от 2 нм до нескольких сотен нанометров.

Для получения наночастиц с защитным слоем (например, углерода), в поток инертного газа вводится реакционный газ. Взаимодействие этого реакционного газа с определенным химическим элементом приводит к формированию различных по морфологии монокристаллических наночастиц. Изменяя параметры газовой фазы, можно добиться образования кристаллитов разнообразной формы.

Поступление металла в зону нагрева и испарения происходит в виде проволоки либо тигля, также оно может обеспечиваться впрыскиванием металлического порошка или струей жидкости. Подвод энергии осуществляется с помощью непосредственного нагрева, пропускания электрического тока через проволоку, электродугового разряда в плазме, индукционного нагрева токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерного излучения (лазерная абляция), электронно-лучевого нагрева и пр.

По сравнению с испарением в вакууме, потеря кинетической энергии в результате столкновений атомов вещества и газа в разреженной инертной атмосфере происходит значительно быстрее. Для снижения вероятности столкновения частиц поддерживается заданная температура и пониженное давление. Вблизи холодной поверхности установки или непосредственно на ней осуществляется осаждение. При конденсации полученных атомных кластеров образуются нанокристаллические вещества.

Газофазные процессы обладают неотъемлемыми преимуществами, основными из которых являются:

- высокая производительность;
- контроль размера, формы, кристалличности и химического состава;
- относительная простота формирования многокомпонентных систем;
- простое управление механизмами реакции.

Недостатки газофазного синтеза связаны с трудностями, возникающими в процессе сбора конденсированного нанокристаллического порошка. Поскольку размер отдельных частиц чрезмерно мал, они продолжают оставаться подвешенными в газе за счет постоянного броуновского движения и не осаждаются под действием силы тяжести. Для решения этой проблемы используются специальные фильтры или центробежное осаждение, в некоторых случаях применяется улавливание жидкой пленкой.

В данной работе, в качестве основного, использовался газофазный метод синтеза, поскольку он позволяет получать достаточно мелкие наночастицы и нанокompозиты высокого качества с небольшим разбросом по размерам. Также выбор данного метода обусловлен возможностью исследования физико-химических процессов формирования наночастиц в газообразной среде и их влияния на структурные и магнитные свойства материалов.

1.5 Методы исследования наночастиц

1.5.1 Традиционные методы

Основными методами изучения магнитных наночастиц являются электронная микроскопия, рентгеновская дифракция и измерение намагниченности. Однако у каждого из этих методов есть свои недостатки [52-57].

При работе с наночастицами, оптическая микроскопия малоэффективна, ввиду чрезмерной малости объектов изучения. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из ключевых методов при изучении этих

материалов, поскольку она может наглядно продемонстрировать структурные особенности вещества и позволяет работать с частицами размером менее 100 нм.

При помощи ПЭМ можно определить форму частиц и плотность образца, построить распределение наночастиц по размерам, оценить разброс от среднего значения, а также проверить наличие крупных фракций и оболочки. Эти параметры имеют огромное значение при дальнейших исследованиях, поскольку позволяют оценить роль размерных эффектов в полученных экспериментальных данных. Однако эти данные не позволяют определить магнитные характеристики или фазовый состав образца.

Некоторые наночастицы, которые исследуются в данной работе, имеют размер порядка 10 нм. Несмотря на огромную разрешающую способность электронных микроскопов, максимального позволяемого разрешения доступных устройств недостаточно для полного описания внутренней структуры изучаемых образцов. Более дорогое оборудование дает возможность провести элементный анализ, однако для масштабного производства и использования наночастиц такие исследования нецелесообразны.

Не менее важным методом изучения магнитных наночастиц является измерение намагниченности. Определение намагниченности насыщения и построение петель гистерезиса дает информацию о магнитной структуре изучаемых образцов, а также может помочь в выборе наиболее подходящих для практического использования в конкретной отрасли материалов.

Измерение намагниченности также дает возможность выявить переход в суперпарамагнитное состояние. Однако при работе с наночастицами, часть которых перешла в суперпарамагнитное состояние, а остальные остаются ферромагнетиками, разделить вклады различных типов магнитных состояний весьма затруднительно, поскольку измерения намагниченности относятся ко всему объему исследуемого образца. Помимо этого, данные о намагниченности могут дать только качественную информацию о фазовом составе наночастиц.

Нахождение плоскостей отражения при помощи рентгеновской дифракции позволяет определить тип кристаллической решетки изучаемого образца, а также

выделить фракции с различным фазовым составом и оценить их количество. Также посредством данного метода можно определить размер составляющих материал кристаллитов.

Однако профили дифракционных рефлексов нанообъектов оказываются сильно уширенными. Более того, в ряде случаев форма линии существенно отличается от обычного, симметричного профиля. Уширение обусловлено двумя факторами: размерным эффектом и внутренними напряжениями. Это осложняет изучение мелких наночастиц (< 10 нм) рентгеновскими методами, поскольку пики низкой интенсивности от второстепенных фракций, составляющих малые доли образца, трудно различимы.

1.5.2 Ядерный магнитный резонанс

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) заключается в поглощении энергии высокочастотного (ВЧ) поля системой ядерных спинов, когда частота этого ВЧ-поля совпадает с собственной частотой колебаний ядерных магнитных моментов данного вещества. Магнитные моменты ядер прецессируют вокруг магнитного поля с частотой Лармора, определяемой формулой (1.1):

$$\omega_L = -\gamma H_0; \quad \nu_L = \omega_L / 2\pi, \quad (1.1)$$

где γ – гиромагнитное отношение, а H_0 – напряженность внешнего магнитного поля [58, 59].

В случаях, когда традиционные методы исследования фазового состава и кристаллической структуры наночастиц малоэффективны из-за их малого размера, получить информацию о локальных магнитных и структурных свойствах образца можно из анализа спектров ЯМР.

При исследовании магнитных частиц методами ЯМР следует учитывать особенности применения этого метода в магнитоупорядоченном состоянии [60 - 62]:

1. В магнетиках напряженности локальных магнитных полей составляют величины порядка 200-500 кЭ, что намного превосходит по величине используемые в ЯМР внешние поля. Такая величина локального поля позволяет наблюдать ядерный магнитный резонанс в отсутствие какого-либо постоянного внешнего магнитного поля, то есть, в качестве главного взаимодействия должно рассматриваться взаимодействие ядерных магнитных моментов со средним электронным моментом.

2. Линии ЯМР в магнетиках сильно уширены (неоднородное уширение достигает десятков МГц), так как из-за больших величин внутренних полей их распределения по объему тоже будут значительными.

3. При исследовании ферромагнетиков или антиферромагнетиков типа легкая плоскость возникает усиление амплитуды радиочастотного поля H_1 на несколько порядков, причем коэффициент усиления в отсутствие внешнего поля можно оценить, как $\sigma = h_{loc}/H_A$, где H_A – поле анизотропии [60].

Также необходимо принимать во внимание то, что сигналы ЯМР в локальном поле относятся только к магнитоупорядоченной части образца, а при наличии диа- или парамагнитных фракций следует использовать комплексные методики.

1.5.3 Ядерный гамма резонанс

Другим эффективным локальным методом изучения наночастиц является мессбауэровская спектроскопия или ядерный гамма-резонанс (ЯГР) [63]. Эта методика также предоставляет возможность регистрировать распределение наведённых магнитных полей вблизи ядра – зонда и дает информацию о структуре и магнитных особенностях наноразмерных образцов. Помимо этого, при помощи ЯГР можно выделить фракции с различными составами и фазами. В отличие от ЯМР, на одном спектре ЯГР можно наблюдать линии как от областей с дальним магнитным порядком, так и от парамагнитных фракций.

Существенным преимуществом этой методики (при работе с материалами на основе железа) является то, что в качестве зондов используются ядра ^{57}Fe не в

основном состоянии (как в ЯМР), а в первом возбужденном состоянии. Удивительно то, что свойства ядер железа в этом состоянии изменяются значительно: ядерный спин I становится равным $3/2$ (в основном состоянии $I = 1/2$). Следовательно, ядро приобретает ненулевой квадрупольный момент и мы, используя метод гамма резонанса, можем анализировать также и локальное зарядовое окружение вблизи ионов железа.

При исследовании методом ЯГР наночастиц металлов можно выделить вклад от суперпарамагнитной части образца. Однако существенным недостатком данной методики является ограниченное количество ядер-зондов, что делает невозможным изучение такие частиц как, например, Ni@C без добавления небольшого количества ^{57}Fe .

1.6 Размерные эффекты

Уменьшение размеров кристалла может привести к появлению новых размерных эффектов в нанобъектах [64]. В литературе не раз обсуждались различные механизмы, влияющие на изменения магнитных свойств наночастиц, проявление которых может быть обнаружено методом ядерного магнитного резонанса [65]. Рассмотрим наиболее важные из них.

1.6.1 Поверхностные и размерные эффекты

Одной из таких особенностей является поверхностный эффект. При уменьшении размера наночастиц увеличивается относительная масса атомов, находящихся на их поверхности по сравнению с массой всей частицы. Атомы поверхностного слоя могут испытывать влияние окружающей среды, а также находиться под действием сил, отличных от тех, что действует на ядро частицы. В спектрах ЯМР влияние поверхностного эффекта проявляется в виде уширения линии и изменении сдвига Найта [65, 66].

Квантовый размерный эффект проявляется в частицах, размер которых хотя бы в одном измерении становится соизмеримым с длиной волны де Бройля

электронов. Он связан с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено поверхностью образца, в результате чего возникают дискретные уровни квантования. Дискретный спектр может появляться в любом объеме, ограниченном потенциальными стенками. Однако в массивных телах эффекты декогеренции приводят к уширению энергетических уровней, и электронные состояния сливаются в непрерывный спектр. Поэтому практическое наблюдение эффекта возможно только при достаточно малых размерах кристаллов, для металлических частиц это менее 5 нм [21, 67 - 69].

Квантовый размерный эффект приводит к различным необычным явлениям, таким как усиление электромагнитного поля на поверхности, изменение магнитных свойств.

1.6.2 Размагничивающее поле

Интересным эффектом, свойственным магнитным наночастицам, является возникновение однодоменного состояния при уменьшении размера частицы до некоторого критического, называемого минимальным размером однодоменности.

Согласно Вейсу [70], средний размер доменов определяется минимальным значением суммарной энергии и пропорционален размеру кристалла. Френкель и Дорфман [71] предсказали, что достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными, так как при уменьшении размера частиц D магнитостатическая энергия, пропорциональная D^3 , убывает быстрее, чем энергия доменных стенок, являющихся поверхностной величиной, следовательно, пропорциональной D^2 . Поэтому маленькие частицы не могут разделяться на домены и должны иметь однородную намагниченность [71, 72]. Путем уравнивания свободных энергий однородно намагниченной частицы и такой же частицы, у которой хотя бы два ее участка на противоположных сторонах намагничены навстречу друг другу, можно оценить критический размер однодоменности. Позже, Кондорским была разработана модель однодоменного состояния [73-75], согласно которой критический размер частиц R_c , при котором

еще сохраняется однородная намагниченность, определяется следующим образом:

$$R_c \approx \frac{0,95}{M_s} (10 * A)^{1/2} \left(Q - \frac{2K}{I_s^2} - \frac{H}{I_s} \right)^{-1/2}, \quad (1.2)$$

где M_s – намагниченность насыщения, A – параметр обменной энергии, K – константа анизотропии, Q – размагничивающий фактор, а H – напряженность поля.

По мере уменьшения размера частиц до некоторого критического значения R_c существование доменных стенок становится энергетически невыгодным, и частица становится однодоменной. При этом нет однозначного соответствия в имеющихся приближенных оценках критического размера, ниже которого все частицы являются однодоменными. В различных работах теоретические значения для железа варьируются от 12 до 20 нм [74, 76-79]. На практике же предел однодоменности зависит от различных условий, например, температуры, формы и структуры частиц, внешнего магнитного поля и других параметров.

В работе [21] показано, что разница в распределении резонансных частот однодоменных и многодоменных частиц связана с появлением размагничивающего поля. На каждый ядерный спин системы во время ЯМР измерений действует два поля: внутреннее сверхтонкое и внешнее. В многодоменном образце эти поля не параллельны и внешнее поле практически не влияет на частицы, т.к. оно значительно меньше сверхтонкого. Однако в однодоменном образце эти поля становятся антипараллельны, и в противовес внешнему возникает поле размагничивания, которое добавляется к внутреннему. Резонансная частота определяется соотношением:

$$\omega = \gamma_n (H_n + H_0 - H_d), \quad (1.3)$$

где γ_n – гиромагнитное отношение ядра железа, H_n – сверхтонкое поле, H_0 – внешнее поле, H_d – поле размагничивания.

Резонансная частота линейно уменьшается при внешнем поле выше 7.5 кЭ, что указывает на формирование одного домена. Отрицательный наклон прямой свидетельствует о том, что полное магнитное поле, являющееся суммой сверхтонкого и внешнего поля, уменьшается с увеличением внешнего. Это означает, что внешнее и сверхтонкое поля антипараллельны, или, иными словами, направление сверхтонкого поля противоположно намагниченности (рисунок 1.4). Следовательно, в формуле 1.3 оно имеет отрицательное значение.

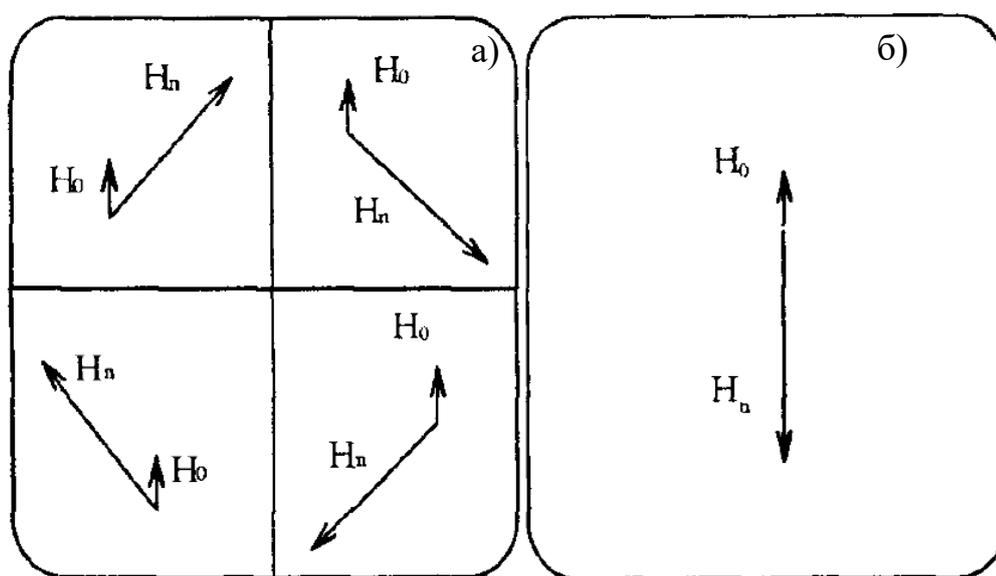


Рисунок 1.4 – Сверхтонкое H_n и внешнее H_0 поле для (а) многодоменных и (б) однодоменных частиц [21]

Разность резонансных частот однодоменной и многодоменной частиц соответствует размагничивающему полю, которое составляет 7.3 кЭ (рисунок 1.5). В частотном диапазоне эта разница составляет примерно 1 МГц для железных наночастиц.

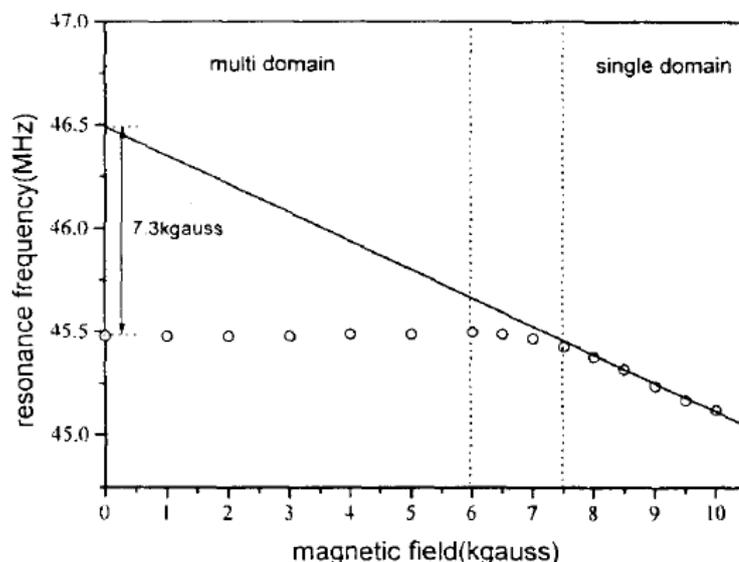


Рисунок 1.5 – Зависимость резонансной частоты от магнитного поля [21] для железных наночастиц

1.6.3 Суперпарамагнетизм

При анализе результатов измерения магнитных свойств наночастиц, размером менее 100 нм, нужно учитывать не только возможный переход из многодоменного в однодоменное состояние, но и такое явление как суперпарамагнетизм.

Наночастицы в однодоменном состоянии становятся равномерно намагниченными по всему объёму, то есть их электронная намагниченность выстроена по одному предпочтительному направлению, что называется одноосной анизотропией. Наночастицы с одноосной анизотропией, под воздействие тепловой энергии, могут случайным образом менять направление магнитного момента.

Типичное время между двумя переворотами называется временем релаксации по Неелю. При отсутствии внешнего магнитного поля, когда время, используемое для измерения намагниченности наночастиц, намного превышает время релаксации по Неелю, их среднее значение намагниченности оказывается равным нулю: говорят, что они находятся в суперпарамагнитном состоянии. В этом

состоянии внешнее магнитное поле способно намагничивать наночастицы, подобно парамагнетику. Тем не менее, магнитная восприимчивость суперпарамагнетиков намного больше, чем парамагнетиков, что может быть полезно в их применении.

Обычно любой ферромагнитный материал переходит в парамагнитное состояние выше его температуры Кюри. Для суперпарамагнитных частиц этот переход происходит при температуре ниже точки Кюри. Рассмотрим этот переход более подробно.

Если размер частицы достаточно мал, величина барьера между минимумами энергии может стать сравнимой с тепловой энергией. На это впервые обратил внимание французский ученый Л. Неель в 1949 г., изучая свойства малых частиц магнетита Fe_3O_4 в земных породах [80]. Процесс термостимулированного перехода из метастабильного минимума энергии в стабильный называют релаксацией. Неель рассмотрел поведение ансамбля частиц в достаточно сильном магнитном поле. Он показал, в частности, что после выключения поля остаточная намагниченность $M(t)$ уменьшается со временем по экспоненциальному закону:

$$M(t) = M(0) \exp(-t/\tau), \quad (1.4)$$

где $M(0)$ – начальное значение намагниченности, параметр τ – время релаксации электронных моментов. Подобное поведение напоминает процесс релаксации в парамагнетиках, однако есть и существенные различия. Для парамагнетиков время релаксации τ приблизительно равно 10^{-7} - 10^{-12} с, а для суперпарамагнитных частиц эта величина на порядки больше. Обе системы различаются и по величине спина частиц s . В случае парамагнетика $s \approx 1$ и элементарный магнитный момент атома $\mu = 2\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора. В ансамбле суперпарамагнитных частиц каждая имеет полный спин $s_t \gg 1$ и, следовательно, большой магнитный момент $\mu = 2\mu_B s_t \gg \mu_B$: типичные значения $\mu \sim (10^3—10^4) \mu_B$. Из формулы (1.4) следует важный вывод: магнитные характеристики суперпарамагнитных материалов могут лишь медленно изменяться со временем, такое поведение называют магнитной релаксацией (вязкостью).

Основная величина, определяющая скорость магнитной релаксации, следует закону Аррениуса и уменьшается с понижением температуры:

$$\tau^{-1} = f_0 \exp(-\Delta U/k_B T), \quad (1.5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, ΔU – величина энергетического барьера, T – температура, f_0 – коэффициент пропорциональности, характеризующий частоту столкновений всех реагирующих молекул (активных и неактивных) в единице объёма реагирующей вещества. Величина энергетического барьера выражается через объем частицы V и константу магнитной анизотропии K : $\Delta U = KV$.

Температура блокировки, T_b , ниже которой суперпарамагнитные частицы становятся ферромагнитными, определяется следующим образом:

$$T_b = KV / 25 k_B. \quad (1.6)$$

Регистрация кривой перемагничивания суперпарамагнетиков часто дает разные зависимости – всё определяется временным масштабом измерительного процесса. У очень малых частиц время релаксации τ бывает достаточно малым, поэтому при измерении с небольшим временным разрешением магнитный момент частицы совершает несколько переходов между минимумами энергии. В этом случае при внешних полях, близких к нулю, измеренное среднее значение намагниченности окажется также равным нулю. Поведение системы таких малых частиц в магнитном поле будет казаться вполне аналогичным поведению ансамбля парамагнитных атомов, для которых гистерезис намагниченности отсутствует. При достаточно быстрых измерениях, когда переходы между минимумами энергии не успевают произойти, на кривой перемагничивания наблюдается гистерезис (рисунок 1.6).

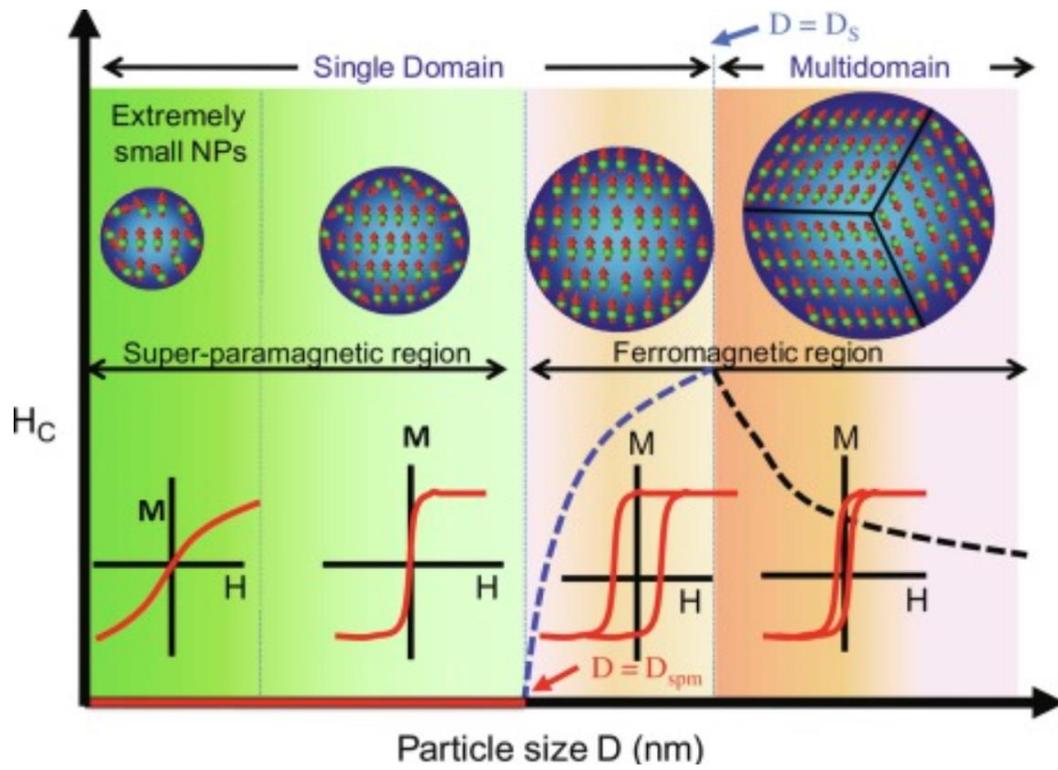


Рисунок 1.6 – Переход наночастиц в суперпарамагнитное состояние [81]

2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы Me@C (Me= Fe, Ni и Fe-Co) были синтезированы газофазным методом в лаборатории прикладного магнетизма Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук. Образцы карбида железа Fe₃C были получены методом механоактивации в этой же лаборатории.

В настоящей работе исследованы следующие порошкообразные образцы.

1. Наночастицы на основе Ni:
 - а) с углеродным покрытием Ni@C до (5 нм) и после отжига (1273 К, 1 ч) (11нм);
 - б) с оксидным покрытием NiO (22 нм) и (33 нм);
 - с) без защитной оболочки Ni, (после отжига 573 К в атмосфере H₂, 2 ч) (34 нм).
2. Наночастицы на основе Fe:
 - а) с углеродным покрытием Fe@C после отжига (1373 К, 1ч) (7 нм);
 - б) с углеродным покрытием Fe@C (19 нм);
 - с) с углеродным покрытием Fe@C после отжига (1073 К, 1 ч) (36 нм);
 - д) θ – карбид железа Fe₃C (52 нм).
3. Наночастицы Fe_xCo_{x-1}@C (x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0,8) до и после отжига.

2.1 Газофазный синтез

Наночастицы 3d металлов были получены методом газофазного синтеза, при помощи оригинальной установки, позволяющей проводить плавку во взвешенном состоянии.

Для получения однокомпонентных частиц использовалась проволока с соответствующим составом. Проволока из металла нагревалась до жидкого состояния в индукционной печи [18, 19] и непрерывно подавались в рабочую камеру индукционно-левитационной плавки, скорость подачи подбиралась

опытным путем для стабилизации температуры и размеров расплавленной капли. Капли удерживаются в подвешенном состоянии внутри специально сконструированных индукционных катушек, противоположно соединенных друг с другом. Перегретая (около 2000 °С) капля жидкого металла обдувается потоком инертного газа (аргона), который переносит пары металла с расплавленной капли из зоны испарения в более холодную часть реактора. Скорость прокачки инертного газа через зону конденсации составляла 170 л/час. Давление в системе во время синтеза поддерживалось на уровне 150 мм.рт.ст.

Для получения наночастиц, капсулированных в углерод, в состав инертного газа добавлялся углеводород (смесь изобутана с пропаном и бутаном) со скоростью подачи 20 л/час. Генерация и образование частиц одновременно сопровождалась, предположительно, разложением углеводородов на их поверхности, приводящим к образованию углеродной оболочки. Оболочка состоит из нескольких слоев углерода и может варьироваться в зависимости от содержания углеводородов в аргоне.

В зоне конденсации происходит осаждение нанопорошка на тканевом фильтре. Средний размер наночастиц контролируется температурой капли, давлением аргона в системе и скоростью его протекания вблизи расплавленной капли. Он варьируется от нескольких нанометров до ~ 40 нм в зависимости от указанных параметров и типа металла. При длительности синтеза около 0.5 часа масса полученного порошка составляла около 0.5 г. Затем процедура повторялась для получения требуемого количества нанопорошка.

Основным достоинством этого метода является возможность получения стабильных к воздействию окружающей среды наночастиц металлов требуемого размера. Схема синтеза представлена на рисунке 2.1.

Для улучшения магнитных свойств и однородности образцов дополнительно проводился отжиг. Наночастицы помещали в специальную вакуумную камеру (10^{-4} Па) с индукционным нагревом, температура и время варьировались в зависимости от состава образца. Такая термическая обработка приводит к

незначительному увеличению размера частиц [41], гомогенизации состава и улучшению магнитных характеристик.

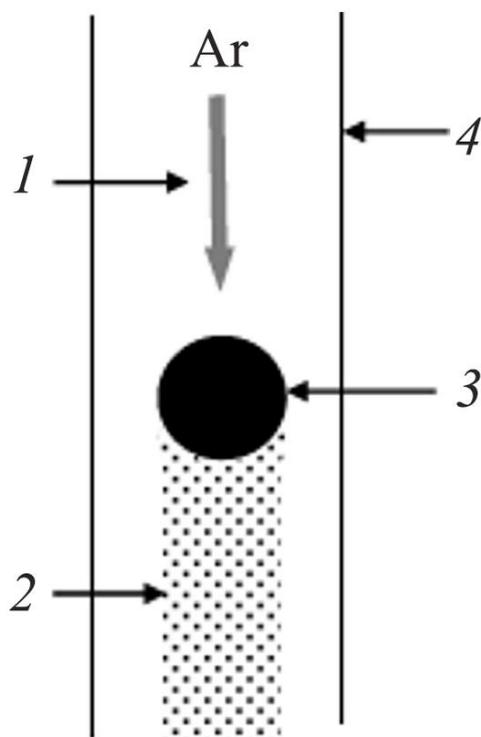


Рисунок 2.1 – Схема газовой фазы синтеза нанопорошков [8]. 1 – поток буферного газа Ar, 2 – зона охлаждения и конденсации частиц, 3 – капля перегретого металла, 4 – кварцевая трубка. Углеводород может подаваться в смеси с буферным газом Ar либо в зону (1), либо в зону конденсации и охлаждения (2)

Для получения наночастиц $Fe_xCo_{1-x}@C$ использовалась смесь порошков кобальта и железа в требуемых соотношениях, предварительно обработанных в вибромельнице. Затем полученный порошок прессовали, спекали при температуре 1320 К и измельчали до размера 0.35-0.6 мм. Первоначальная капля металла массой 1.2-1.4 г изготавливалась из листового кобальта и железной проволоки с тем же массовым соотношением, что и для порошка прекурсора. Для дальнейшего поддержания процесса синтеза, в расплавленную каплю металла с помощью дозатора подавался ранее полученный порошковый материал.

2.2 Механический синтез

Наночастицы Fe_3C были получены методом механического измельчения с использованием планетарных мельниц. Основным достоинством данного метода является его простота и надёжность.

По принципу действия, планетарные мельницы схожи с шаровыми мельницами, однако кроме вращения вокруг собственной продольной оси, барабану придаётся движение вокруг оси переносного вращения (рисунок 2.2). За счёт этого внутри барабанов измельчение происходит при высоких центробежных перегрузках (до 60g).

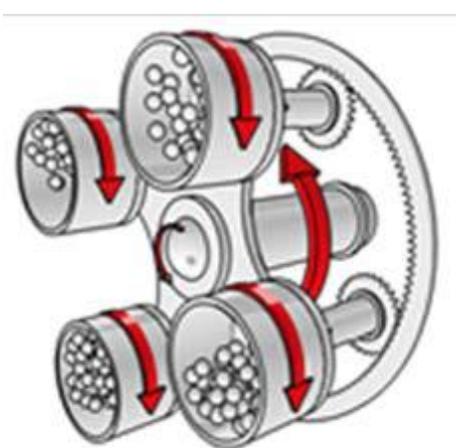


Рисунок 2.2 – Планетарная шаровая мельница

Эффективность планетарных центробежных мельниц (ПЦМ) обусловлена высокой кинетической энергией мелющих тел, которую они приобретают благодаря центробежным перегрузкам и высокой скорости движения. Кратность помола в ПЦМ в 10-20 раз выше, чем в классических шаровых мельницах.

Планетарные мельницы является единственным типом промышленных мельниц, на которых возможно осуществление процессов механохимических превращений для значительных объёмов исходных материалов в кратчайшие сроки. Энергонапряжённость в планетарных мельницах может достигать 8 МВт/м³ тем самым обеспечивая наилучшие условия для механоактивации.

Синтез частиц проводился в центробежно-планетарной мельнице «Pulverizette-1» (Fritsch GmbH). В качестве исходно материала был использован отсев порошка карбонильного железа (99.9%), размер фракции в исходном состоянии составлял менее 100 мкм. Так как наночастицы являются хорошими пиролептиками и при взаимодействии с кислородом возможно самопроизвольное воспламенение, свободный объём герметичных сосудов полностью заполнялся толуолом (C_7H_8) ЧДА (чистый для анализа), который предотвращал самовоспламенение.

Карбонизация проводилась с использованием гарнитуры выполненной из композита карбида вольфрама с добавлением 6 масс. % Со. Вращении платформы и сосудов осуществлялось со скоростью $\Omega_p=47$ и $\omega_v=89$ об/с, соответственно.

В результате помола в течение 15 часов, были получены частицы со средним размером от 50 до 70 нм. Отношение масс полученного порошка железа и измельчительных шаров составило 1:45.

Для гомогенизации образца и уменьшения механических дефектов, был проведён отжиг. Термическая обработка синтезированного соединения осуществлялась в вакуумной камере ($P=10^{-4}$ Па) с индукционным нагревом до 800°C с последующим плавным охлаждением.

2.3 Методы аттестации образцов

2.3.1 Методы БЭТ

Удельная площадь поверхности наночастиц, связанная со средним размером, определялась методом адсорбции азота, или Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в лаборатории прикладного магнетизма Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук. Это один из наиболее часто используемых методов аттестации наночастиц. Метод БЭТ является наиболее

достоверным экспериментальным способом определения удельной площади поверхности материалов с развитой микроструктурой и пористостью.

Порошкообразные образцы помещаются в ампулу. Предварительно, чтобы удалить физически сорбированную воду, происходит нагрев образца в вакууме до температуры 423 – 473 К на протяжении 1 ч.

В процессе измерений подготовленный образец помещается в заполненную гелием ампулу, которая погружается в сосуд Дьюара с жидким азотом. Измеряется внешнее давление, которое соответствует давлению насыщенного пара азота при $T = 77$ К. Далее дозированно вводится газообразный азот до достижения нужного давления в ампуле в диапазоне $p/p_{\text{нас}} = 0.05-0.30$ атм.

Измерения в проточном режиме проводятся в токе газовой смеси $N_2:He$ при общем давлении 1 атм. и парциальном давлении азота $p(N_2) = 0.05-0.30$ атм. Смесь газов пропускается через заполненную образцом ампулу при комнатной температуре до тех пор, пока изменения показаний детектора, происходящие в результате изменения состава газового потока после подготовки образца, не прекратятся. После чего ампула с образцом помещается в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. В процессе полимолекулярной адсорбции N_2 на поверхности образца происходит уменьшение содержания азота в смеси $N_2:He$, и это регистрирует детектор. Когда достигается равновесие адсорбции, в потоке восстанавливается исходное соотношение $N_2:He$, и показания детектора возвращаются к исходному значению. Используя калибровку детектора, можно определить объем азота, который был поглощен вследствие адсорбции.

Далее фиксируется объем газообразного азота, который адсорбировался при $T = 77$ К, а затем образец в ампуле снова нагревается до комнатной температуры на воздухе или в емкости с водой. В этот момент азот десорбируется с поверхности вещества, и приборный детектор регистрирует повышение парциального давления N_2 в газовой смеси $N_2:He$. На основе данных показаний фиксируется объем выделившегося в результате десорбции азота и рассчитывается площадь поверхности образца ($S_{\text{БЭТ}}$).

После достижения комнатной температуры пустая ампула, предварительно высушенная от конденсата влаги, взвешивается. По разнице масс ампулы с образцом и пустой ампулы рассчитывается масса навески m и удельная площадь поверхности:

$$S_{\text{БЭТ,уд}} = S_{\text{БЭТ}}/m \text{ (м}^2\text{/г)}, \quad (2.1)$$

где $S_{\text{БЭТ}}$ - площадь поверхности образца, m - масса навески.

2.3.2 Кривые перемагничивания

Намагниченность образцов измерялась на вибрационном магнитометре в магнитных полях до 27.5 кЭ при температуре $T = 295$ К. Измерения проводились в лаборатории прикладного магнетизма Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук. Принцип действия вибрационного магнитометра основывается на измерении намагниченности образца, который колеблется в однородном магнитном поле.

Исследования, как правило, проводятся в однородных магнитных полях, создаваемых электромагнитом или соленоидом (в том числе сверхпроводящим). Образец совершает гармонические колебания, источником которых является вибратор (генератор механических колебаний), питанием для которого служит напряжение от низкочастотного генератора.

Переменный сигнал с амплитудой, пропорциональной магнитному моменту исследуемого образца, усиливается в селективном усилителе. При помощи синхронного детектора определяется его амплитуда, после чего происходит оцифровка и отправка полученного сигнала в персональный компьютер через интерфейсную систему. Измерительная цепь состоит из датчика Холла, необходимого для определения магнитного поля, и термопары, позволяющей фиксировать температуру. Последняя подключается в том случае, когда

измерения проводятся в широком диапазоне температур и есть возможность подсоединить к магнитометру специальную температурную приставку.

Главным элементом вибрационного магнитометра являются приемные (измерительные) катушки. В вибрационных магнитометрах можно использовать бесконечное множество катушек различных конфигураций. Однако обычно такие системы содержат чётное число симметрично расположенных катушек. При этом конкретный выбор диктуется условиями проведения эксперимента, требуемым отношением сигнал/шум, а также соображениями удобства и симметрией магнитного поля.

2.3.3 Рентгеновская дифракция

Для определения структуры и концентрации различных фаз в исследуемых образцах был использован рентгеноструктурный анализ, в основе которого лежит взаимодействие рентгеновского излучения с атомами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Измерения проводились в лаборатории ферромагнитных сплавов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Рентгеноструктурный анализ проводился методом Дебая – Шеррера (съёмка поликристалла в пучке монохроматического излучения), где исследуемый образец освещается монохроматическим пучком под углом θ . Если в образце есть плоскости hkl , удовлетворяющие условию появления дифракционной картины (2.2), то детектор зарегистрирует всплеск интенсивности.

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол падающей монохроматической волны (брэгговский угол), λ – длина волны, n – порядок дифракционного максимума.

Таким образом, сканируя образец по углу θ , можно получить дифрактограмму, максимумы интенсивности которой будут соответствовать межплоскостным расстояниям, характеризующим кристаллическую структуру исследуемого объекта [20].

Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения Empyrean 2 в K_{α} -Cu излучении при комнатной температуре. Обработка, расчет параметров решетки и определение размера блоков когерентного рассеяния проводились с использованием программного обеспечения HighScore Plus. Средний размер частиц определяли графическим методом Уильямсона-Холла.

2.3.4 Электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет наблюдать объекты, размером порядка несколько нм, которые невозможно разглядеть с помощью светового оптического микроскопа [82].

Разрешающая способность электронного микроскопа определяется эффективной длиной волны электронов, т.е. чем больше ускоряющее напряжение, тем больше скорость электронов, и тем меньше длина волны и выше разрешение. Контраст изображения обусловлен рассеянием электронов при прохождении электронного пучка через образец. Чем тоньше образец, тем меньше доля рассеянных электронов. В зависимости от того, как формируется контраст можно получить светлопольное (прямой пучок) или темнопольное (дифрагированный пучок) изображения.

Для получения ПЭМ-изображений суспензию наночастиц в этаноле помещали и высушивали на медной сетке с углеродным покрытием (рисунок 2.3). Данный способ осаждения позволяет избежать выбивания отдельных частиц с поверхности плёнки при измерениях.

Образцы были исследованы с помощью двойной электронной микроскопии на установке Tecnai G2 30 в лаборатории цветных сплавов Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук. Запись изображения осуществлялась при ускоряющем напряжении до 275 кВ.

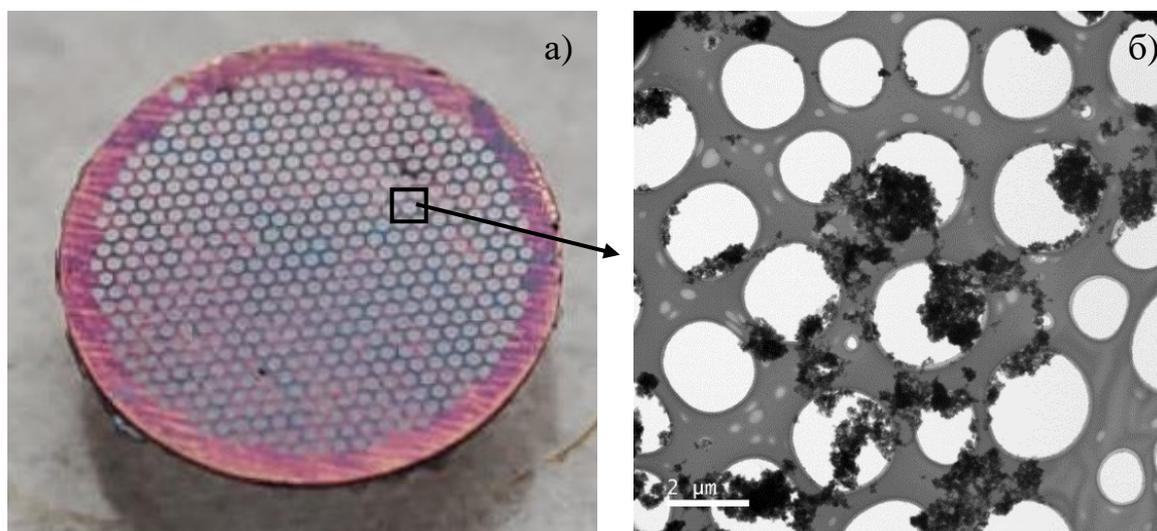


Рисунок 2.3 – (а) Сетка с тонким слоем образца, (б) ПЭМ-изображение одного из отверстий сетки с наночастицами

2.3.5 Ядерный гамма резонанс

Метод ядерного гамма резонанса (ЯГР) основан на эффекте Мессбауэра, при котором ядерный распад радиоактивного ядра испускает низкоэнергетическое гамма-излучение, содержащее информацию о состоянии ядра и, косвенно, о взаимодействии между ядром и электронами.

Энергетические уровни ядер чувствительны к электростатическим и магнитным полям, присутствующим в ядрах, и, следовательно, к изменениям химической связи, валентности и магнитного упорядочения. ЯГР позволяет получить информацию о сверхтонких взаимодействиях и локальном электронном и магнитном поле в ядре. Сверхтонкое поле обусловлено главным образом контактным взаимодействием Ферми между электронной плотностью на ядре и самим ядром и возникает из-за разной плотности электронов с противоположно направленными спинами в ядре.

Спектры ЯГР регистрировались с использованием усовершенствованного спектрометра MS-2201 [83] с резонансным детектором $^{57}\text{Fe}(\text{Cr})$ в геометрии пропускания при температуре $T = 295 \text{ K}$. В качестве источника γ -излучения использовался изотоп $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ с активностью 30 мКи. Экспериментальные спектры были обработаны с помощью программного обеспечения Univem MS fitting. В качестве эталона использовались результаты измерения для карбонильного α -железа. Приготовление пленок с частицами осуществлялось с помощью процедуры осаждения образцов в раствор полистирола в толуоле с последующим испарением растворителя и полимеризацией полистирола в пленку.

Для измерения спектров ЯГР в магнитном поле 6 кЭ спектрометр был модифицирован магнитной системой из постоянных магнитов, создающей однородное магнитное поле перпендикулярное пучку γ -лучей. Для перемещения образца в зоне магнитной системы с минимальным уклоном был использован специализированный держатель-привод.

Измерения проводились в лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

2.4 Ядерный магнитный резонанс

Основная часть экспериментов по ЯМР ^{57}Fe , ^{61}Ni , ^{59}Co проведена в Институте физики металлов УрО РАН на спектрометре ЯМР фирмы «Bruker» AVANCE III – 500 в нулевом внешнем магнитном поле, в диапазоне температур от 4.2 К до 450 К. Порошкообразный образец был помещён во фторопластовую ампулу, запаянную парафиновой пробкой. Ампула фиксировалась в медной регистрирующей катушке низкотемпературной ячейки локального поля.

Температурные измерения в диапазоне 4.2 ÷ 300 К проводились в криостате фирмы “Oxford Instruments”. Стабилизация и измерение температуры осуществлялись программируемым температурным контроллером ИТС-4 фирмы

“Oxford Instruments”. Достижение заданной температуры производилось путём прокачки паров жидкого азота/гелия через криостат проточного типа. Охлаждение/нагревание образца осуществлялось от комнатной температуры со скоростью ≈ 100 К/час с временем стабилизации на заданной температуре 30 минут. Точность установленного значения температуры ± 0.5 К обеспечивалась дополнительным Au-Fe термопарным датчиком, находящимся на расстоянии 2 см от образца.

Дополнительно были измерены спектры ЯМР ^{13}C в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ, при комнатной температуре $T = 300$ К. Во избежание появления паразитного сигнала от конструкционных материалов, образец был помещён в тонкостенную кварцевую ампулу. Сигнал спинового эха регистрировался на ларморовской частоте ^{13}C .

Стоит отметить, что дополнительное обогащение образцов изотопами не проводилось. Естественное содержание используемых в измерениях ЯМР изотопов ^{57}Fe составляет около 2.1 %, ^{59}Co – 100 % (единственный стабильный природный изотоп), ^{61}Ni – 1.1 %, ^{13}C – 1.1%

2.4.1 Регистрация спектров ЯМР

Метод регистрации спектров ЯМР состоял в возбуждении сигнала спинового эха парой радиочастотных импульсов с последовательностью $t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \text{echo}$ и последующем комплексном Фурье-преобразовании второй половины сигнала эха. Время между измерениями выбиралось в соответствии с временем полного восстановления спиновой системы в состояние равновесия. Линии спектра имели одинаковый коэффициент усиления и регистрировались при оптимальном уровне мощности до 10 Вт. Для увеличения отношения сигнал/шум осуществлялось многократное накопление сигнала.

При обработке спектров с шириной, большей полосы частот, возбуждаемой радиочастотным импульсом, применялось два метода. Первый метод заключается в суммировании полученных Фурье- преобразований сигналов,

накопленных в требуемом частотном диапазоне. Шаг между измеряемыми точками $\Delta\nu$, выбирался меньшим, чем возбуждаемая полоса частот $1/\tau$, где τ – длительность радиочастотного импульса

Второй метод был использован в случае очень широких спектров или малого значения отношения сигнал/шум. Полученные спектры представлены в виде отдельных точек, соответствующих частотам ν_i и численно равных интегральной интенсивности спектра в диапазоне частот $(\nu_i - x) \div (\nu_i + x)$, где x – полуширина на полувысоте.

Из-за очень большой ширины спектральных линий регистрировалась интегральная интенсивность сигнала в каждой точке по частоте. Для корректной регистрации сигналов с различным эффектом усиления в каждой точке подбиралась оптимальная мощность радиочастотных импульсов, при фиксированной длительности $t_{\pi/2}$.

Спектры ЯМР на ядрах ^{61}Ni регистрировались в нулевом внешнем магнитном поле при температуре 4.2 К и 77 К. Сигнал спинового эха возбуждался последовательностью радиочастотных импульсов « $t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \text{echo}$ » с длительностью импульса $t_{\pi/2} = 1$ мкс, временем между импульсами $t_{\text{delay}} = 50$ мкс. Время повторения импульсной последовательности t , варьировалось в пределах от 10 до 30 мс.

Спектры ЯМР ^{57}Fe регистрировались в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур от 4.2 К до 350 К. Сигнал спинового эха возбуждался последовательностью радиочастотных импульсов « $t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \text{echo}$ » с длительностью импульса для образца Fe@C после отжига, полученных в аргон-бутановой среде: $t_{\pi/2} = 1$ мкс, временем между импульсами $t_{\text{delay}} = 30$ мкс, временем повторения импульсной последовательности $t = 5$ мс; для образцов Fe@C до и после отжига, полученных в аргон-этиленовой среде: $t_{\pi/2} = 1$ мкс, временем между импульсами $t_{\text{delay}} = 70$ мкс, временем повторения импульсной последовательности $t = 20$ мс; для образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ @C: $t_{\pi/2} = 1$ мкс, временем между импульсами $t_{\text{delay}} = 11$ мкс, временем повторения импульсной последовательности $t = 15$ мс;

Спектры ЯМР на ядрах ^{59}Co регистрировались в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур 77 - 300 К. Сигнал спинового эха возбуждался последовательностью радиочастотных импульсов « $t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - t_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \text{echo}$ » с длительностью импульса $t_{\pi/2} =$ от 1 мкс, временем между импульсами $t_{\text{delay}} = 11$ мкс, временем повторения импульсной последовательности $t = 5$ мс.

Регистрация спектров ЯМР на ядрах ^{13}C была выполнена во внешнем магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ при температуре 300 К.

3 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ Ni

В данной главе представлены результаты исследования методом ЯМР наночастиц на основе Ni без оболочки и с разными типами покрытий. Приведены спектры и температурные зависимости сдвигов резонансных линий. Определён фазовый состав образцов. Установлены причины сдвига резонансной линии центрального перехода и уменьшения магнитных характеристик. Данные, представленные в этой главе, были опубликованы в работах [А1, А2, А6].

3.1 Данные аттестации исследуемых наночастиц

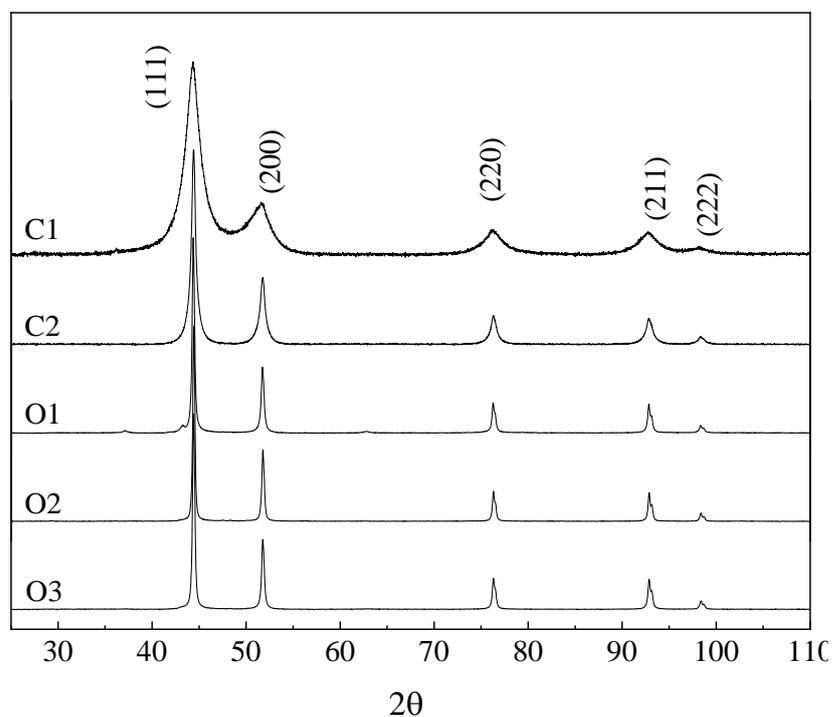
Наночастицы никеля и наноккомпозиты Ni@C были получены методом газофазного синтеза. Для достижения равновесного состояния фазового состава, образцы отжигали в вакууме при температуре 1273 К в течение 1 ч [41] (образец Ni@C после отжига). Детальнее метод синтеза описан в Главе 2.

Для получения наночастиц никеля без углеродной оболочки использовали газ-носитель аргон без бутана. Изменяя давление газа в системе и скорость его прокачки, можно было изменять размер частиц. После синтеза проводилась пассивация частиц путем выдержки в атмосфере с постепенным увеличением содержания кислорода. Оболочку из оксида никеля удаляли путем отжига в водороде при 573 К, а затем упаковывали в тefлоновую ампулу и закрывали парафином в сухом ящике в атмосфере аргона. Характеристики исследованных наночастиц и наноккомпозитов приведены в таблице 3.1.

Для определения среднего размера и параметров решётки были проведены измерения рентгеновской дифракции высокого разрешения (рисунок 3.1). Анализ полученных данных показал для Ni@C до и после отжига наличие лишь одной фазы Ni с ГЦК решёткой (пространственная группа Fm3m). В образце Ni+NiO (22 нм) присутствует небольшое количество (9 %) оксида никеля.

Таблица 3.1 – Характеристики изучаемых частиц

Образец	Средний размер (рентгеновская дифракция), нм	Средний размер (БЭТ) [84], нм	Параметр решётки, нм	Значение намагниченности насыщения, $A \cdot m^2 / кг$
Ni@C исходный	5 ± 3	-	$0.3538 \pm$ 0.0008	17.5 ± 1
Ni@C после отжига	11 ± 3	-	$0.3531 \pm$ 0.0003	37 ± 1
Ni+NiO	22 ± 3	27 ± 10	$0.3534 \pm$ 0.0002	40 ± 2
Ni	34 ± 2	33 ± 10	$0.3530 \pm$ 0.0002	47 ± 2
Ni+NiO	33 ± 2	50 ± 12	$0.3531 \pm$ 0.0002	50 ± 2

Рисунок 3.1 – Результаты измерения рентгеновской дифракции при $T=295$ К

Следует отметить, что рефлексы на рентгенограмме от углеродной оболочки (образец Ni@C до и после отжига) не наблюдаются. Параметр элементарной ячейки Ni@C после отжига равен $a = 0.3531$ нм, что близко к значению для металлического никеля [85]. Как видно из таблицы 3.1, параметр решетки не отличается для частиц никеля с углеродной оболочкой и без нее. Таким образом, можно предположить, что другие возможные фазы (NiC_x , Ni_3C) либо отсутствуют, либо просто не видны из-за малого размера наночастиц. Как можно заметить (рисунок 3.1), рефлексы от частиц с углеродной оболочкой значительно уширены, это может быть связано как с размером наночастиц, так и с дефектностью структуры, что даёт некоторую погрешность в определение среднего размера.

Чтобы дополнить данные рентгеновского анализа и определить толщину и структуру углеродного покрытия, для образцов Ni@C до и после отжига были получены снимки электронной микроскопии высокого разрешения, по полученным данным построена зависимость распределения по размерам.

На рисунке 3.2 показаны результаты измерения электронной микроскопии для образца Ni@C после отжига. Видно, что средний размер частиц близок к значению, определённому с помощью рентгеноструктурного анализа. Однако, распределение частиц по размерам является широким и включает примерно половину объема крупной фракции.

По данным электронной микроскопии для образца Ni@C, размер ядра частиц лежит в диапазоне от 2 до 10 нм с максимумом 4 нм, толщина оболочки составляет от 1 до 3 нм [41]. Дифракционные пики описывают только гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру (пространственная группа $Fm-3m$), которая относится к металлическому ядру частиц. Однако, сравнивая полученные рефлексы с эталонными значениями для Ni, можно сказать, что кроме фазы чистого никеля, в ядрах наночастиц может быть и твёрдый раствор NiC_x , где углерод является примесью внедрения и приводит к увеличению параметра решетки [9]. Также, следует отметить, что рефлексы от углеродного

покрытия не видны, таким образом, структуру и фазовый состав оболочки определить не удалось.

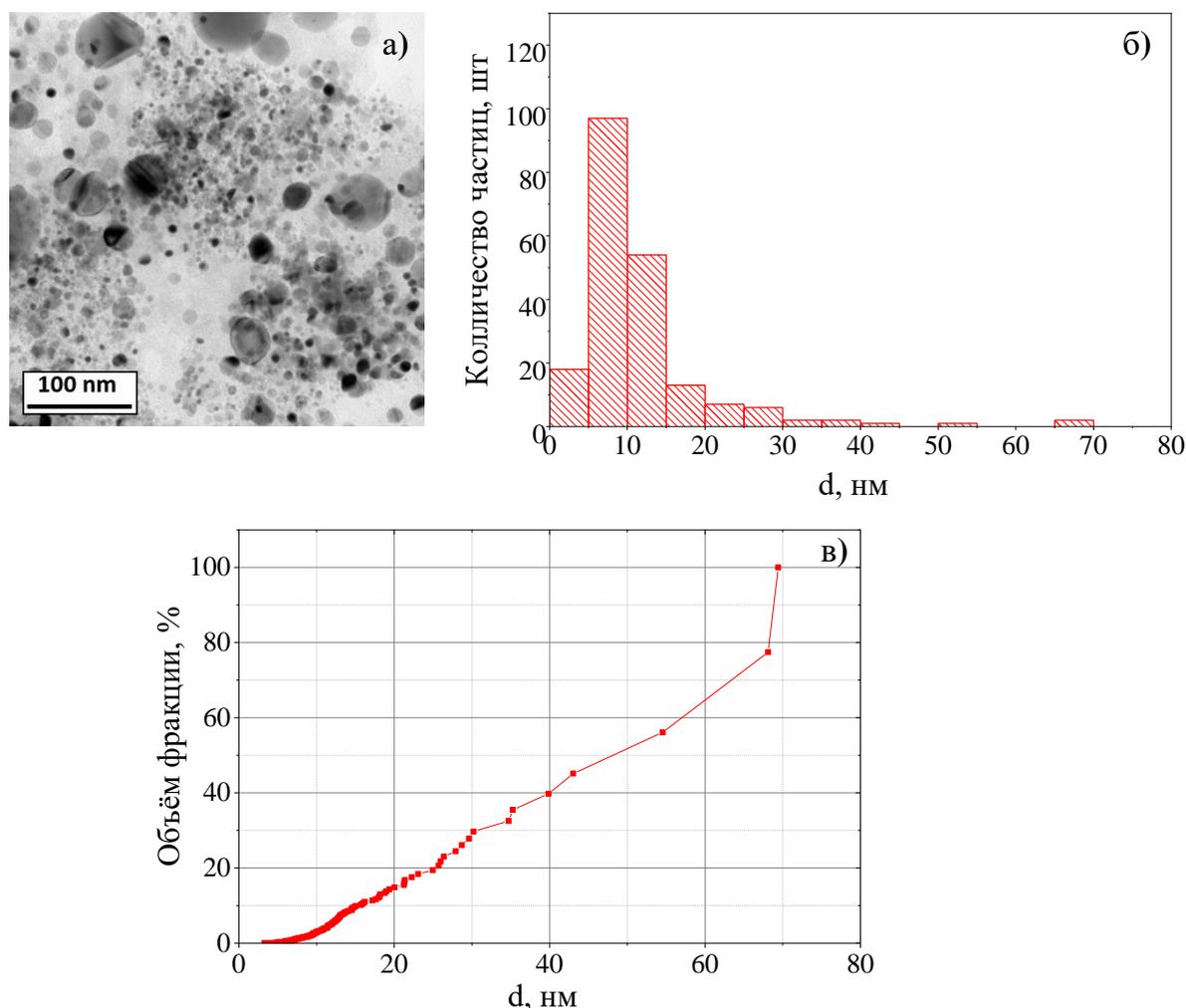


Рисунок 3.2 – Результаты измерений электронной микроскопии высокого разрешения (а), распределение по размерам (б) и распределение по объемной доле (в) для образца Ni@C после отжига

Кривые намагничивания в малых полях (вставка на рисунок 3.3) для наночастиц Ni+NiO (22 и 33 нм) и Ni показаны на рисунок 3.3. Процесс намагничивания образцов Ni+NiO (22 нм), Ni и Ni+NiO (33 нм) характерен для слабо анизотропных ферромагнетиков, а именно, происходит быстрое насыщение в полях до 10 кЭ. Намагниченность насыщения образцов Ni+NiO (22 нм), Ni и Ni+NiO (33 нм) несколько ниже, чем намагниченность объемного никеля ($55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ [86]), что может быть связано с наличием оксидного слоя на

поверхностной частице образцов Ni+NiO, поскольку оксид никеля является антиферромагнетиком с $T_N = 523$ К [87].

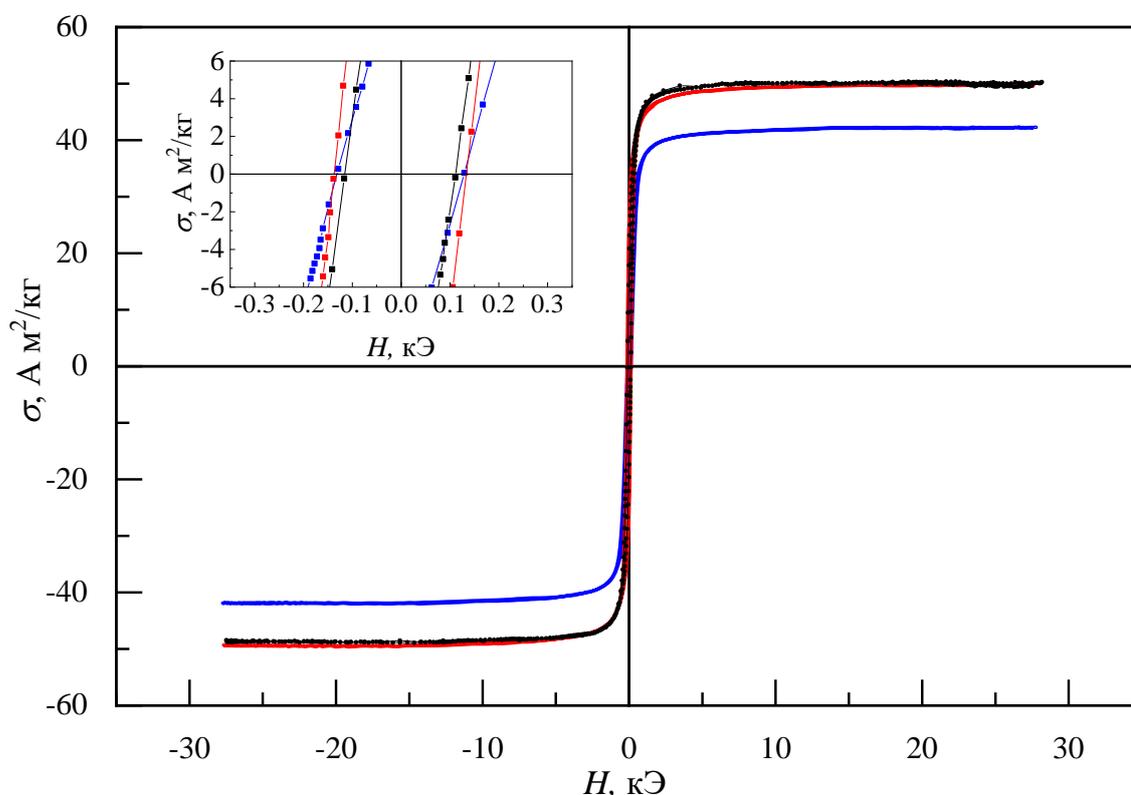


Рисунок 3.3 – Кривые перемагничивания наночастиц Ni при $T=295$ К. Синяя линия – образец Ni+NiO(22 нм); красная линия – образец Ni; чёрная линия – образец Ni+NiO(33 нм). На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

Кривые перемагничивания частиц Ni@C (рисунок 3.4) характерны для ферромагнитного состояния. Коэрцитивная сила пренебрежимо мала ($H \approx 0$ Э). Такое значение характерно для мелких частиц, близких к переходу в суперпарамагнитное состояние. Однако кривые намагниченности не могут быть описаны функцией Ланжевена (или суперпозицией этих функций). Стоит отметить, что намагниченность насыщения $M_{\text{sat}}(\text{Ni@C}) = 17.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ [41] значительно меньше, чем у чистого объемного металлического никеля $M_{\text{sat}}(\text{Ni}) = 55 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ [86].

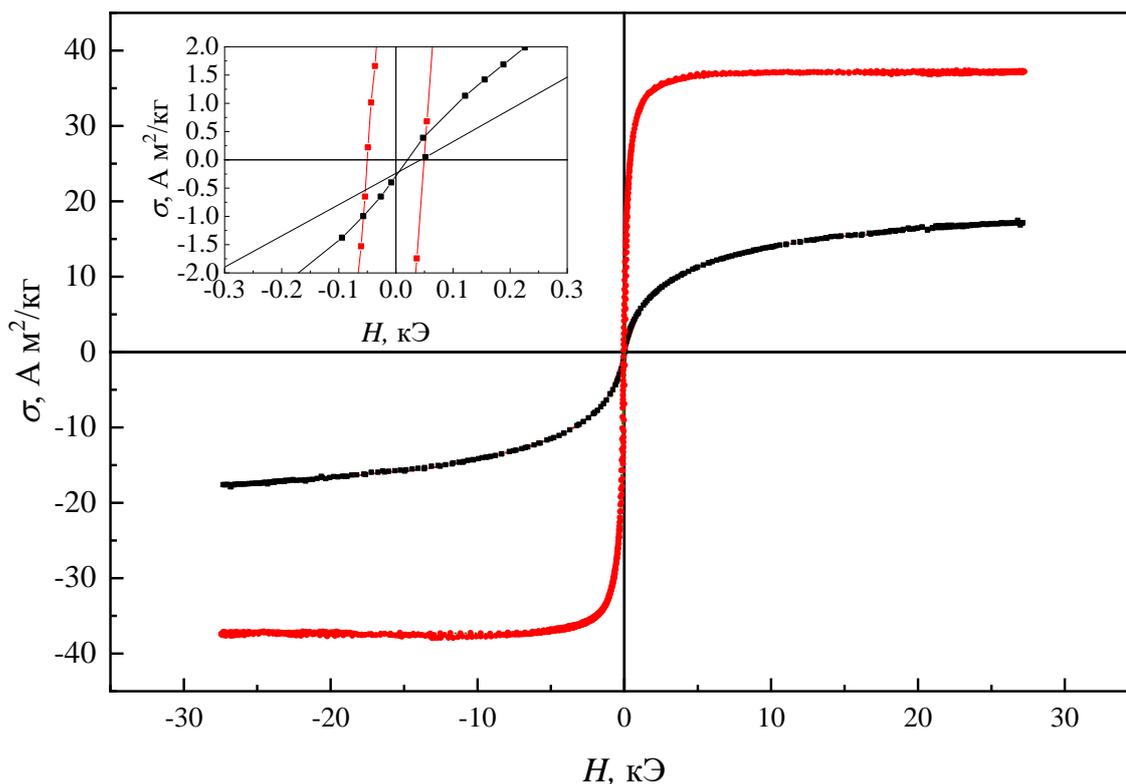


Рисунок 3.4 – Кривые перемагничивания наночастиц Ni@C при $T=295$ К. Чёрная линия - образец исходный; красная линия – образец после отжига. На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

Если предположить, что ядра наночастиц со средним размером 5 нм (см. результаты рентгенографии и ПЭМ [41]) состоят только из чистого никеля, а средняя толщина углеродной оболочки составляет 2 нм, то это значение намагниченности насыщения соответствует $m_{V_{Core}} = 36.4$ ат. % ($m_{Core} = 73.7$ мас. %) намагниченности никеля. Тогда стоит ожидать намагниченности наночастиц $M_{sat}(Ni@C)_{calc1} = 40.5$ $A \cdot m^2/kg$, что намного выше измеренного значения $M_{sat}(Ni@C) = 17.5$ $A \cdot m^2/kg$ [41].

Намагниченность насыщения образца Ni@C после отжига составляет 37 ± 2 $A \cdot m^2/kg$. Массовая доля углерода в этом образце, согласно данным термогравиметрии, составляет около 25 мас.%. Если предположить, что весь этот углерод представлен оболочкой, а сердцевина состоит из чистого никеля, то намагниченность насыщения таких частиц должна составлять 41 $A \cdot m^2/kg$.

Снижение значений намагниченности насыщения исследуемых наночастиц по сравнению с расчётными значениями для объемного образца [86] может быть объяснено образованием дефектного слоя на поверхности частиц, который уменьшает намагниченность образца. Дефекты в этом случае могут быть различного рода: как структурные, так и связанные с примесной фазой (слой оксида никеля, например). Толщину этого слоя можно оценить из выражения $M_s = M_{s\text{bulk}} (1 - 6t/D)$, где M_s и $M_{s\text{bulk}}$ - значения намагниченности насыщения частиц никеля и их объемного аналога, соответственно, t - толщина магнитно-мертвого слоя, D - диаметр наночастиц [88, 89]. Действительно, при уменьшении размера частиц (при переходе от образца Ni+NiO (33 нм) к образцу Ni+NiO (22 нм)) толщина дефектного слоя, согласно оценкам из приведенного выше выражения, значительно увеличивается (с 0.6 нм до 1.06 нм), однако стоит полагать, что это не единственная причина изменения намагниченности насыщения (таблица 3.1, рисунок 3.3).

Таким образом, можно предположить, что это расхождение может быть связано с наличием металлоуглеродных фаз или локальных областей с более низким значением намагниченности насыщения в ядрах частиц.

Для более точного определения структуры и состава металлических наночастиц, обратимся к данным ЯМР.

3.2 Фазовый состав наночастиц Ni@C по данным ЯМР ^{61}Ni и ^{13}C

Спектры ЯМР ^{61}Ni для образцов Ni@C до и после отжига, зарегистрированные в нулевом внешнем магнитном поле при температуре 4.2К, состоят из нескольких неоднородно уширенных линий (рисунок 3.5). Большой коэффициент усиления ($\eta \sim 10^3$) [60] для каждой из линий указывает на то, что все фазы соответствуют ферромагнитно упорядоченному состоянию.

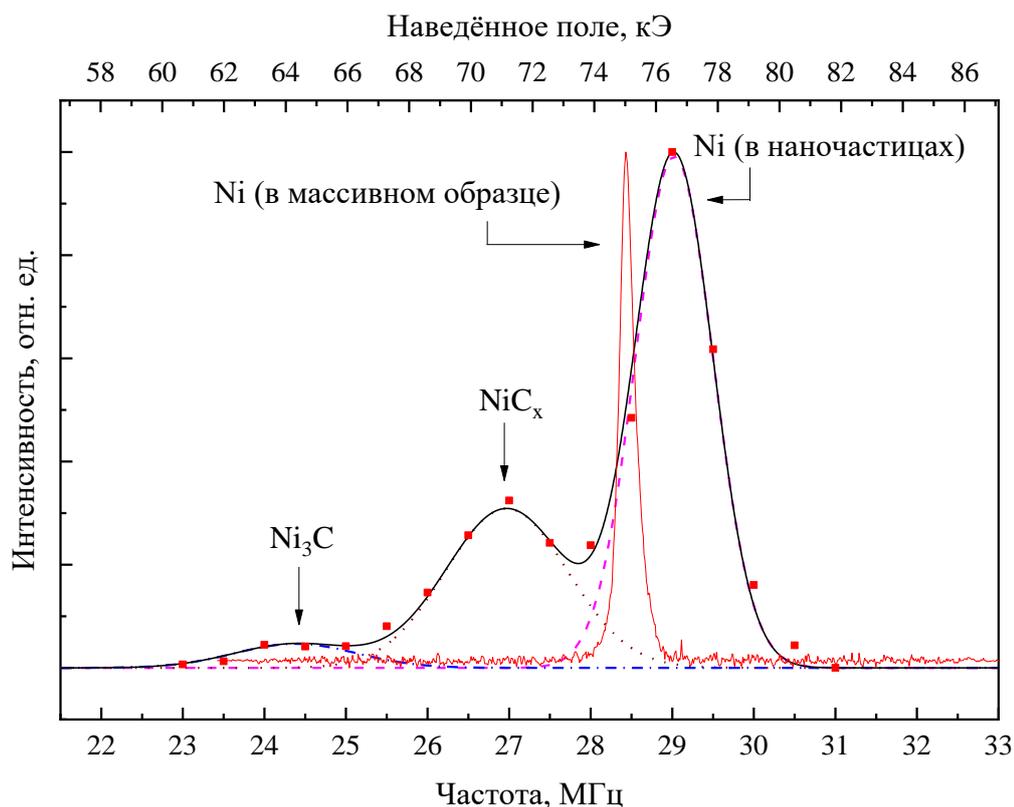


Рисунок 3.5 – ЯМР-спектр ^{61}Ni (■) наночастиц никеля $\text{Ni}@C$, покрытых углеродом, полученный в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 4.2 \text{ K}$

Линия в спектре (рисунок 3.5) с максимумом на частоте 29 МГц соответствует фазе металлического никеля. Две дополнительные разрешенные линии в более низком диапазоне частот относятся к твердому раствору NiC_x и метастабильному карбидному соединению Ni_3C , максимум линии около 27 МГц, 24.5 МГц, соответственно. Подобные утверждения соответствуют ранее полученным данным методом ЯГР для наночастиц $\text{Ni}@C$ допированных атомами-зондами Fe [8]. В случае образования твердого раствора NiC_x с равномерно распределённым количеством углерода и никеля в ближайшем окружении в спектре наблюдался бы затяжной пьедестал (рисунок 3.5), демонстрирующий непрерывное распределение сверхтонких полей.

Данные о карбиде никеля, представленные в литературе, сильно отличаются. Магнитное состояние варьируется от антиферромагнитного до ферромагнитного. Карбид никеля, по данным статьи [90], является ферромагнетиком и имеет

температуру Кюри порядка 16 К. Коэффициент усиления, при записи ЯМР спектров, также говорит о ферромагнитной структуре это соединения.

Наведённые сверхтонкие поля на ядрах ^{61}Ni уменьшаются по мере увеличения концентрации углерода в решетке никеля. Следовательно, следует ожидать меньших значений наведённых полей в NiC_x и Ni_3C . Такие значения наведённых полей (таблица 3.2) качественно согласуются со значениями, полученными по данным ЯГР, где атомы ^{57}Fe были введены в аналогичные наночастицы в качестве зондов [8] ($H_{\text{hf}} = 270$ кЭ для ^{57}Fe в чистом никеле и $H_{\text{hf}} = 259$ кЭ для никеля с углеродом в ближайшем окружении при $T = 295$ К).

Таблица 3.2 – Фазовый состав ядер наночастиц Ni@C по данным ЯМР ^{61}Ni

Состав	Частота центрального перехода (МГц)	Наведённое поле (Т)	Фракция ферромагнитной фазы при $T = 4.2$ К (ат. %)
Ni (металлический)	29 ± 0.2	7.6 ± 0.2	56 ± 3
NiC_x (твёрдый раствор)	26.9 ± 0.2	7.1 ± 0.2	37 ± 3
Ni_3C (карбид)	24.3 ± 0.2	6.4 ± 0.2	7 ± 3

На рисунке 3.6 приведён спектр для образца Ni@C после отжига. Отчётливо видны две уширенные линии. Линия с максимумом на частоте 29 МГц, соответствует сигналу от чистого никеля, что подтверждается измеренными временами релаксации. Вторая линия, как и в случае с образцом Ni@C , относится к твёрдому раствору NiC_x (Таблица 3.3). Стоит заметить, что после отжига, наблюдается значительное уменьшение интенсивности второго пика, что указывает на перераспределение углерода внутри частиц.

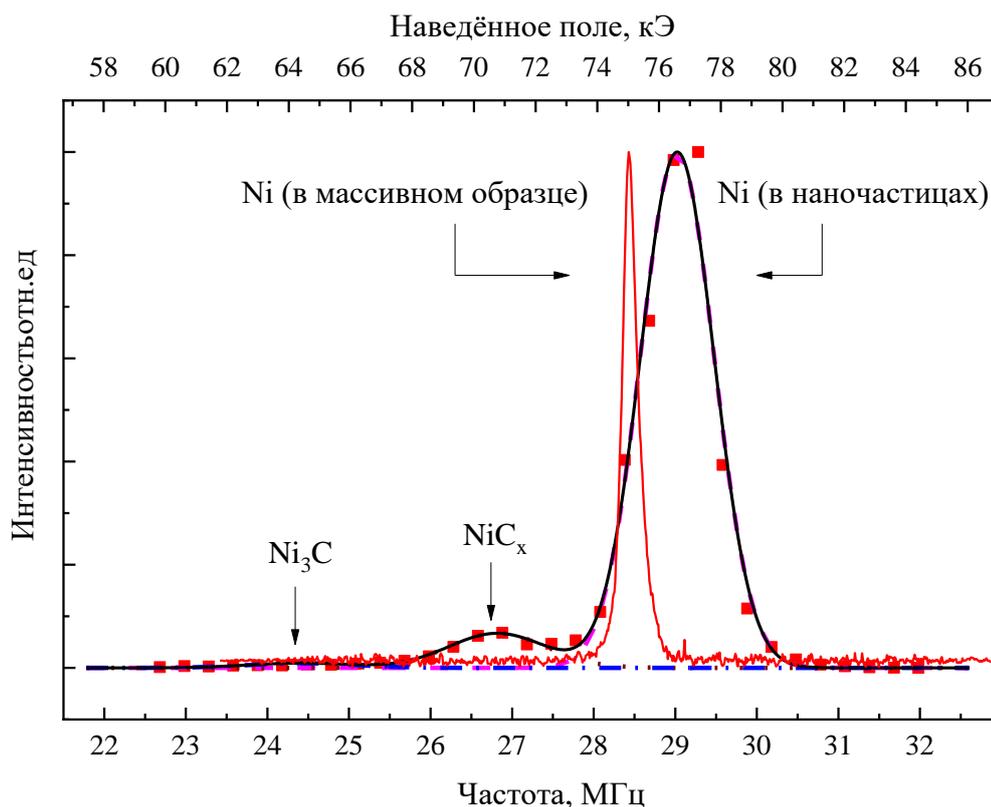


Рисунок 3.6 – ЯМР-спектр ^{61}Ni (■) наночастиц никеля Ni@C после отжига, покрытых углеродом, полученный в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 4.2 \text{ К}$

Таблица 3.3 – Фазовый состав ядер наночастиц Ni@C после отжига по данным ЯМР ^{61}Ni

Состав	Частота центрального перехода (МГц)	Наведённое поле (Т)	Фракция ферромагнитной фазы при $T = 4.2 \text{ К}$ (ат. %)
Ni (металлический)	29 ± 0.2	7.6 ± 0.2	92 ± 3
NiC _x (твёрдый раствор)	26.8 ± 0.2	7.1 ± 0.2	8 ± 3

Можно предположить, что соединение с ГЦК-решеткой никеля, с включенными в неё ядрами углерода, имеет меньшую намагниченность в сравнении с чистым никелем, что объясняет общее снижение намагниченности по сравнению с ожидаемым значением (37 и 41 А·м²/кг соответственно).

Максимальная частота линии, соответствующей ГЦК Ni при T = 4.2 К, должна составлять 28.46 МГц [91], однако она равна 29 МГц, и ширина линии также значительно превышает значение, наблюдаемое для макроскопических образцов никеля (рисунок 3.6). Наиболее вероятной причиной смещения линии (и изменения соответствующего наведённого поля) является ненулевое размагничивающее поле. В частицах, меньших критического размера одиночного домена [92] (для никеля D_{кр} ≈ 55 нм), необходимо учитывать размагничивающее поле, возникающее в намагниченном теле и зависящее от формы кристаллитов. Для крупных частиц (объемных образцов) это поле оказывается равным нулю в результате появления областей с разными направлениями намагниченности (доменов).

Следует отметить, что наблюдаемая разница в наведённом поле, т.е. величина дополнительного наведённого поля, составляет ΔH ~ 1.8 кЭ, что почти совпадает с расчетным значением поля размагничивания для сферических частиц никеля. Предполагается, что величина размагничивающего поля равна расчетному значению для изолированной сферической частицы никеля в однодоменном состоянии:

$$H_d = 4\pi I_S / 3 \sim 2.1 \text{ кЭ} [86, 93], \quad (3.1)$$

где $I_S = \rho M_S$ - намагниченность насыщения на единицу объема для никеля, ρ - плотность никеля, M_S - намагниченность насыщения на единицу массы. Для оценок использовались константы: $M_S = 56.4 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ [86], $\rho = 8.902 \text{ г/см}^3$.

Толщина доменной стенки в частицах никеля при T < 77 К, согласно [94], составляет около 50 нм. При размерах, немного превышающих размер одиночного домена, но сравнимых с толщиной стенки, в таких частицах реализуется неоднородное магнитное состояние [75], которое минимизирует

магнитостатическую энергию точно так же, как в случае многодоменного состояния. Магнитные поля, действующие внутри частицы с неоднородным распределением намагниченности, также должны изменяться, что приводит к распределению сверхтонких полей на ядрах ^{61}Ni и, как следствие, к уширению и смещению резонансной линии ЯМР.

Принимая во внимание количество Ni, составляющее ту или иную фазу, численно рассчитаем намагниченность, соответствующую реальному фазовому составу. Доля чистого никеля в ядре, полученная по данным ЯМР для образца Ni@C, равна $m(\text{Ni}) = 56$ ат. % (таблица 3.3). Учитывая массовую долю никеля в частице, равную $m_{\text{Core}} = 73.7$ мас. %, и намагниченность объемного металла $M_{\text{sat}}(\text{Ni}) = 55 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, получим значение намагниченности:

$$M_{\text{sat}}(\text{Ni@C})_{\text{calc2}} = M_{\text{sat}}(\text{Ni}) * \frac{m(\text{Ni})}{100} * \frac{m_{\text{Core}}}{100} = 22.7 \left(\text{A} \frac{\text{m}^2}{\text{кг}}\right), \quad (3.2)$$

пренебрегая вкладом твердого раствора NiC_x . Это значение удовлетворительно согласуется с измерениями намагниченности $M_{\text{sat}}(\text{Ni@C}) = 17.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ [89]. Отметим, что оценки ферромагнитных фаз по данным ЯМР ^{61}Ni были проведены при $T = 4.2 \text{ K}$, а намагниченность измерялась при комнатной температуре. Расчеты согласуются с экспериментальными значениями только в том случае, если точка Кюри твердого раствора NiC_x [91] близка к комнатной температуре $T_C < 295 \text{ K}$ или ниже нее.

Для анализа структуры углеродного покрытия исследуемых наночастиц, был зарегистрирован спектр ЯМР ^{13}C . Так как в углеродном слое нет дальнего магнитного порядка, регистрация спектра ЯМР проводилась во внешнем магнитном поле, $H_0 = 117.468 \text{ кЭ}$, при температуре 295 K (рисунок 3.7).

Полученные данные представлены неоднородно уширенной линией, это резко отличается от узких линий графена или графитовой крошки [95]. Аналогичный спектр наблюдался в покрытых углеродом наночастицах кобальта Co@C [9], полученных по той же методике, где данные ЯМР были дополнены результатами рамановской спектроскопии. Таким образом, можно утверждать,

что углеродная оболочка наночастиц Ni@C не имеет чётко выраженной структуры и состоит из аморфного стеклообразного углерода или высокодефектной структуры.

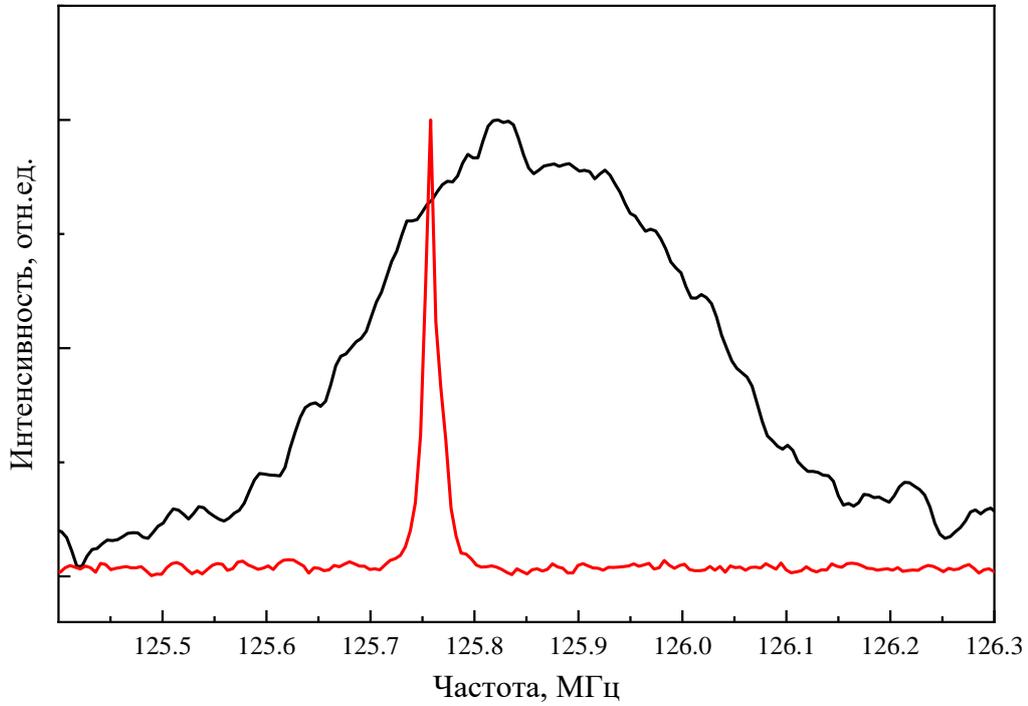


Рисунок 3.7 – Спектр ЯМР ^{13}C наночастиц Ni@C, полученный во внешнем магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ при $T = 295$ К. Красная линия соответствует сигналу от частиц графита

3.3 Влияние поверхности на размерный эффект по данным ЯМР ^{61}Ni

Как было показано ранее, максимум резонансной линии от никеля с ГЦК структурой в наночастицах Ni@C смещен по частотной шкале относительно положения максимума линии от металлического никеля. Чтобы однозначно разобраться в природе данного эффекта, были исследованы методом ЯМР образцы наночастиц с различным составом оболочек.

На рисунке 3.8 приведены спектры ЯМР ^{61}Ni , соответствующие ГЦК-никелю нескольких образцов наночастиц разного размера в углеродной или оксидной оболочке и без неё. Спектры ЯМР ^{61}Ni антиферромагнитного оксида никеля и

карбидных соединений находятся в другом диапазоне частот. Из анализа спектров ЯМР, приведённых на рисунке 3.8, можно видеть, что тип оболочки не играет существенной роли, а положение максимума линии (частота Лармора) зависит только от размера частиц. Прямым доказательством последнего утверждения для наночастиц с углеродным покрытием является зарегистрированный спектр с двумя пиками для образца Ni@C после отжига. Низкочастотный пик связан с более крупными частицами (многодоменное или неоднородное магнитное состояние в наночастицах), а второй пик (высокочастотный пик) связан с более мелкими частицами (однодоменными). Таким образом, основным фактором, определяющим частоту максимума линии ЯМР металлического никеля в наночастицах, является их размер, который также определяет магнитную структуру внутри частицы (однодоменное или неоднородное многодоменное магнитное состояние).

Еще одним аргументом в пользу такого объяснения наноразмерного эффекта является сравнение спектров для образцов Ni+NiO (22 нм) и Ni. Образец Ni+NiO (22 нм) хранили на воздухе в течение значительного времени после синтеза, и частицы были покрыты оксидной оболочкой, о чем свидетельствуют рентгеновские данные (рисунок 3.1). Часть этого образца была отожжена в атмосфере водорода (таблица 3.1), это привело к удалению оксидной оболочки и незначительному увеличению среднего размера наночастиц. Спектры ЯМР ^{61}Ni образцов Ni+NiO (22 нм) и Ni практически идентичны (рисунок 3.8), наблюдается незначительное отклонение в частотах максимальных линий, что можно объяснить разницей в средних размерах частиц. Уширение линий ЯМР ^{61}Ni для образцов Ni@C, Ni+NiO (22 и 33 нм), Ni на рисунке 3.8 может быть связано со значительным распределением размеров исследуемых частиц (рисунок 3.2).

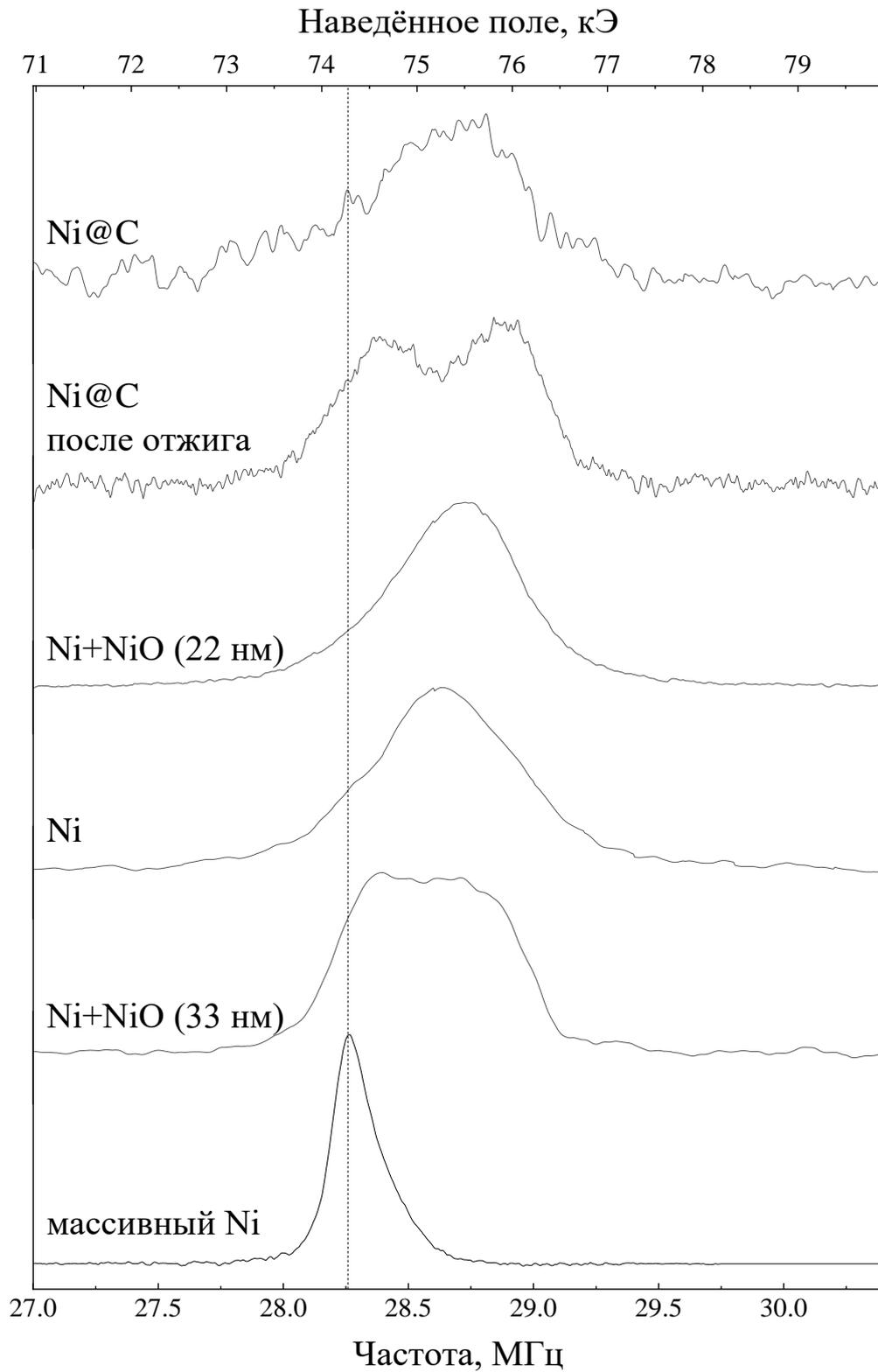


Рисунок 3.8 – Спектры ЯМР ^{61}Ni наночастиц никеля при $T = 77\text{ K}$. Для сравнения показан спектр от микроскопических частиц никеля (максимум линии на частоте 28.3 МГц)

Отметим также, что в образцах Ni@C после отжига и Ni+NiO (33 нм) положения резонансных пиков частиц с размером, превышающим критический,

совпадают. Образец Ni+NiO (33 нм) имеет средний размер частиц (50 нм). По интенсивности линий ЯМР в Ni@C после отжига можно приблизительно оценить размер одиночного домена из эксперимента, зная долю частиц одиночного домена (интегральная интенсивность линии однодоменного состояния равно 0.53 отн.ед.) и распределение частиц по размерам (рисунок 3.2 б, в). Этот размер не превышает 58 нм при $T = 77$ К. Для других образцов это невозможно сделать, поскольку изменение размера в них довольно невелико и связано с недостаточным спектральным разрешением.

3.4 Выводы к Главе 3

1. В данном исследовании были получены и проанализированы спектры ЯМР ^{61}Ni , ^{13}C наночастиц Ni@C. На основе совместного анализа данных ЯМР ^{61}Ni и других локальных методов были определены фазовый состав и средний размер наночастиц. Было показано, что методом ЯМР возможно обнаружить фазы, которые не могут быть зарегистрированы методом рентгеновской дифракции из-за малости размеров.

2. Анализ спектров ЯМР ^{13}C показал, что углеродное покрытие наночастиц не может состоять из многослойного графена или графита, как предполагалось ранее, а состоит из аморфного стеклообразного углерода или высокодефектной структуры.

3. Показано, что с уменьшением размера частиц меньше критического размера однодоменности, частота максимума линии ЯМР ^{61}Ni увеличивается, что соответствует росту наведённого магнитного поля. Величина этого изменения, близка к значению поля размагничивания для сферических частиц никеля.

4. Наблюдаемый наноразмерный эффект в спектрах ЯМР ^{61}Ni наночастиц на основе Ni с различным составом защитной оболочки зависит от размера сферических частиц и не связан с вкладом от границ раздела поверхностей.

Результаты, представленные в главе 3, опубликованы в работах [A1, A2, A6].

4 МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В НАНОЧАСТИЦАХ НА ОСНОВЕ Fe

4.1 Данные аттестации наночастиц на основе Fe

Наночастицы железа Fe@C были получены методом газофазного синтеза. При синтезе части образцов, бутановая смесь ($C_4H_{10} + Ar$) была заменена на газ этилен ($C_2H_4 + Ar$). Для достижения равновесного состояния фазового состава образцы отжигали в вакууме при температуре 1073 К в течение 1 ч [41].

Для получения наночастиц карбида железа Fe_3C был использован метод измельчения в шаровых мельницах.

Методы синтеза подробно описаны в Главе 2. В таблице 4.1 приведены характеристики образцов, полученные по результатам предварительной аттестации.

Таблица 4.1 – Характеристики изучаемых частиц

Образец	Средний размер (БЭТ), нм	Средний размер (рентгеновская дифракция), нм	Намагниченность насыщения, $A \cdot m^2/kg$
Fe@C (Bu) после отжига	7 ± 2	-	85 ± 2
Fe@C исходные	19 ± 3	-	101 ± 2
Fe@C После отжига	36 ± 7	46 ± 13	132 ± 2
Fe_3C	-	52 ± 13	102 ± 2

Средний размер образцов был определён при помощи измерения удельной поверхности (метод БЭТ). Полученные значения приведены в таблице 4.1. Однако стоит отметить, что данный метод не может различить конгломераты и

одинокими частицами, поэтому реальный размер образца может быть немного завышен.

Изменение состава газа (углеводорода) при синтезе могло привести к изменению структуры ядра и углеродного слоя, а также среднего размера получаемых частиц при тех же параметрах. Как видно из данных таблицы 4.1, наблюдается увеличение среднего размера образца в 4-5 раз, в зависимости от состава газа [8]. Вероятно, пиролиз в этилене протекает менее активно, чем в бутане, и время формирования частиц до появления углеродного слоя увеличивается. Также, следует отметить влияние отжига на средний размер образцов. После термической обработки, как и в случае с наночастицами Ni@C, средний линейный размер наночастиц возрастает [41].

Так как метод БЭТ даёт завышенные оценки среднего размера наночастиц, были проведены измерения рентгеновской дифракции (рисунок 4.1-4.3). Для исходного образца Fe@C трудно определить средний размер наночастиц и фазовый состав, поскольку отчетливо виден только один уширенный рефлекс (рисунок 4.2 а). Предположительно, полученные рефлексы можно отнести к фазам α -Fe ($a = 2.87 \text{ \AA}$) и γ -Fe ($a = 3.62 \text{ \AA}$). Для образца Fe@C после отжига (рисунок 4.2 б) рентгеноструктурный анализ выявил наличие двух фаз: α -Fe ($44 \pm 1 \%$, $a = 2,876 \text{ \AA}$) и цементита θ -Fe₃C ($56 \pm 1 \%$, $a = 5.090 \text{ \AA}$, $b = 6.775 \text{ \AA}$, $c = 4.531 \text{ \AA}$). Исходя из полученных данных, средний размер наночастиц Fe@C после отжига (рисунок 4.2 б) равен $46 \pm 13 \text{ нм}$. Следует отметить, что рефлексов от углеродного покрытия на рентгенограммах не наблюдается.

Анализ результатов рентгеновской дифракции для образца Fe₃C (рисунок 4.3) показал наличие двух кристаллических структур. Значительную часть всего образца, $87.6 \pm 6 \%$ объёмной доли, составляет фаза карбида железа Fe₃C ($a = 5.097$, $b = 6.761$, $c = 4.535$), оставшаяся часть, $12.4 \pm 6\%$, относится к карбиду вольфрама WC ($a = 2.913$, $c = 2.845$), данная примесь получена от конструкционного материала шаровых мельниц, в которых производился синтез образца.

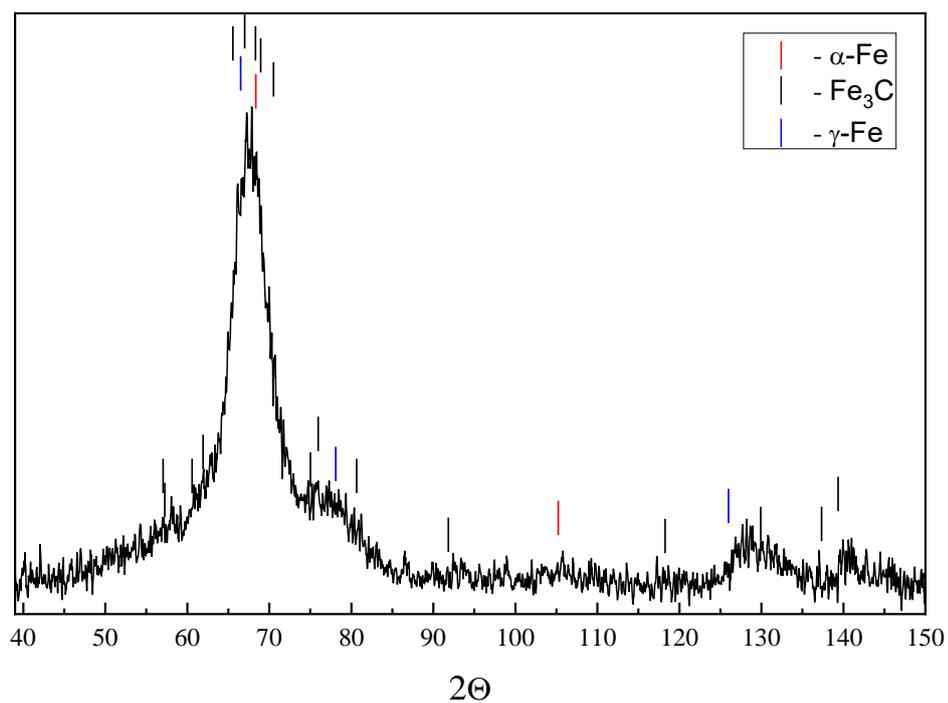


Рисунок 4.1 – Результаты измерения рентгеновской дифракции образца Fe@C (Bu) при $T=295$ К

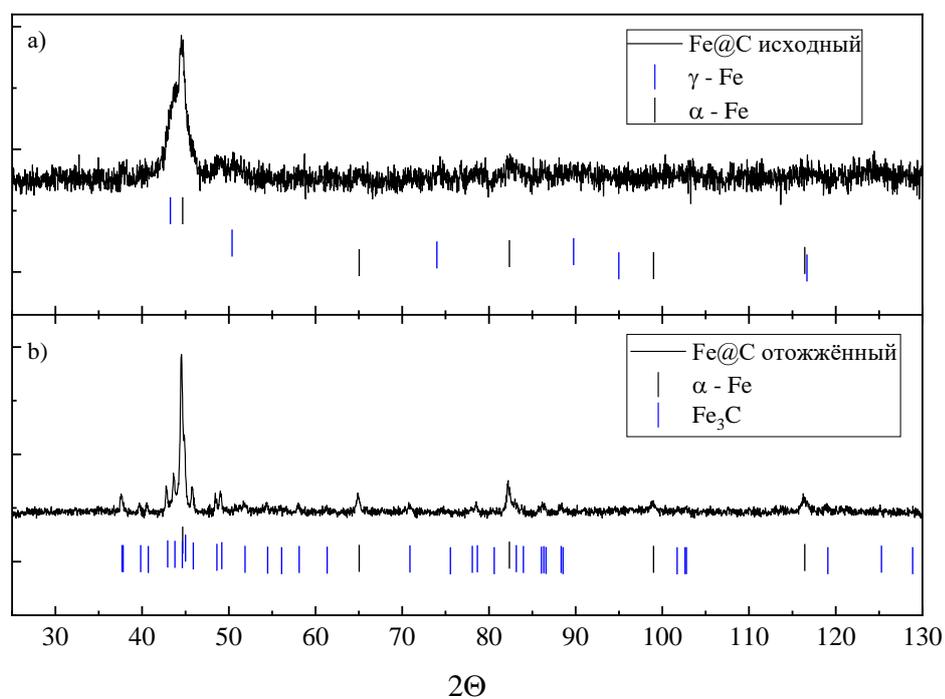


Рисунок 4.2 – Результаты измерения рентгеновской дифракции образца Fe@C исходный (а) и после отжига (б) при $T=295$ К

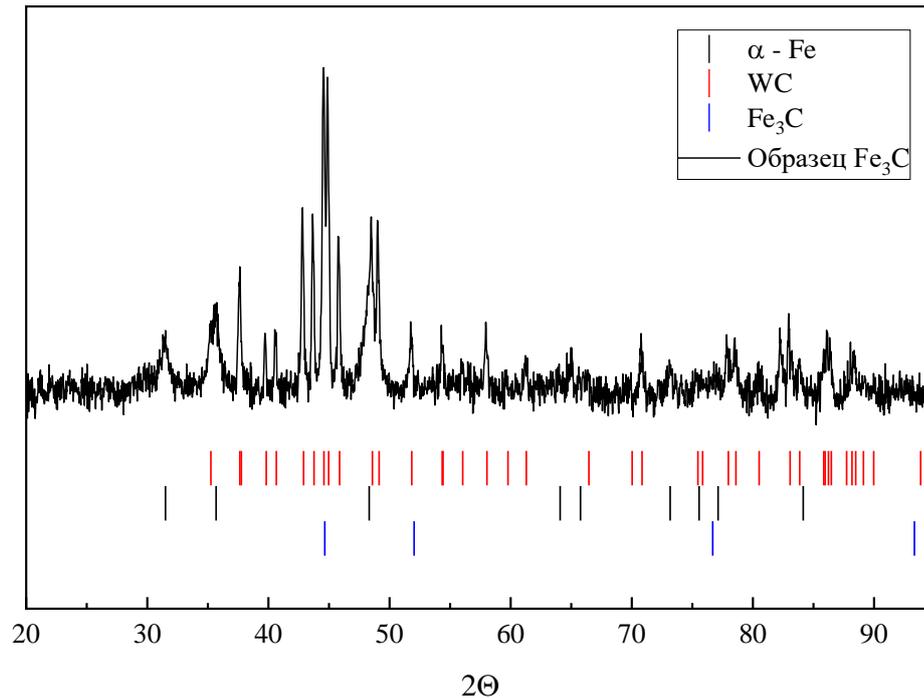


Рисунок 4.3 – Результаты измерения рентгеновской дифракции образца Fe_3C при $T=295\text{ K}$

Кривые перемангничивания (рисунок 4.4, 4.5) исследуемых наночастиц типичны для ферромагнетика. Ранее такое поведение наблюдалось для аналогичных наночастиц с ядрами из железа, никеля или кобальта [9, 14, 41]. Кривые перемангничивания не могут быть описаны функцией Ланжевена (или суперпозицией этих функций), как предполагается для суперпарамагнитного состояния. Наличие петли гистерезиса с малыми значениями коэрцитивной силой, (вставки на рисунке 4.4, 4.5) также указывает на то, что эти частицы не находятся в суперпарамагнитном состоянии.

Намагниченность насыщения для Fe@C (Bu) ($\approx 85\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) намного меньше ожидаемого значения ($\approx 152\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$), соответствующего 70 мас.% железа, полученного в результате термогравиметрического анализа (ТГА). Значения намагниченности насыщения для образца Fe@C $\approx 101\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ и $\approx 132\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для образца Fe@C после отжига значительно ниже ожидаемого значения $\approx 193\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Расхождение между ожидаемыми и экспериментально полученными значениями может быть связано с наличием ферромагнитных

металлоуглеродных фаз FeC_x с меньшей намагниченностью насыщения или парамагнитных фаз ($\gamma\text{-Fe}$, $\gamma\text{-FeC}_x$) в ядрах частиц.

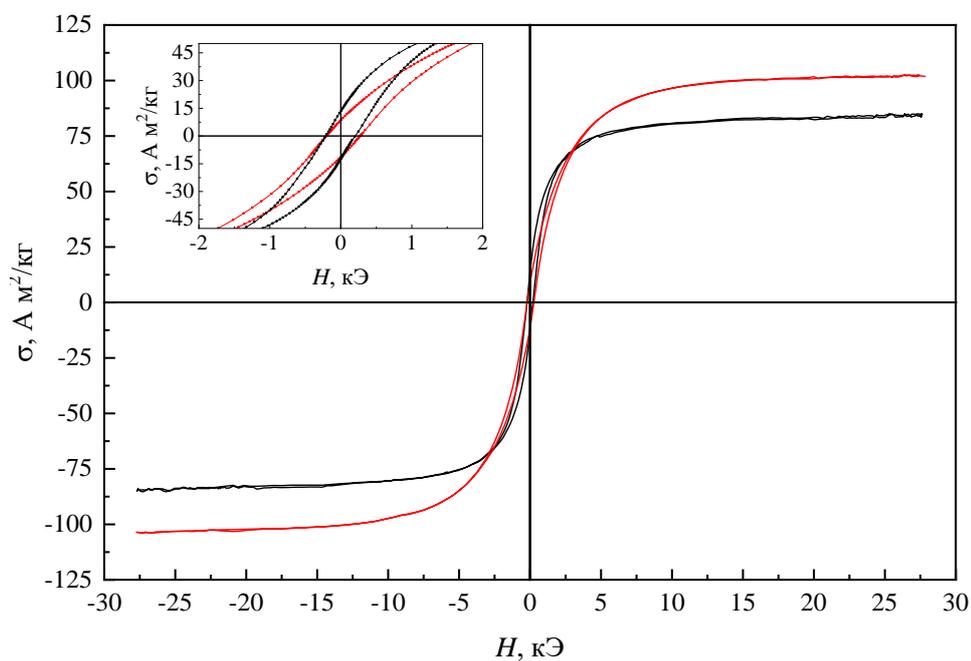


Рисунок 4.4 – Кривые перемагничивания наночастиц Fe@C (Bu) (чёрная линия) и Fe_3C (красная линия). На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

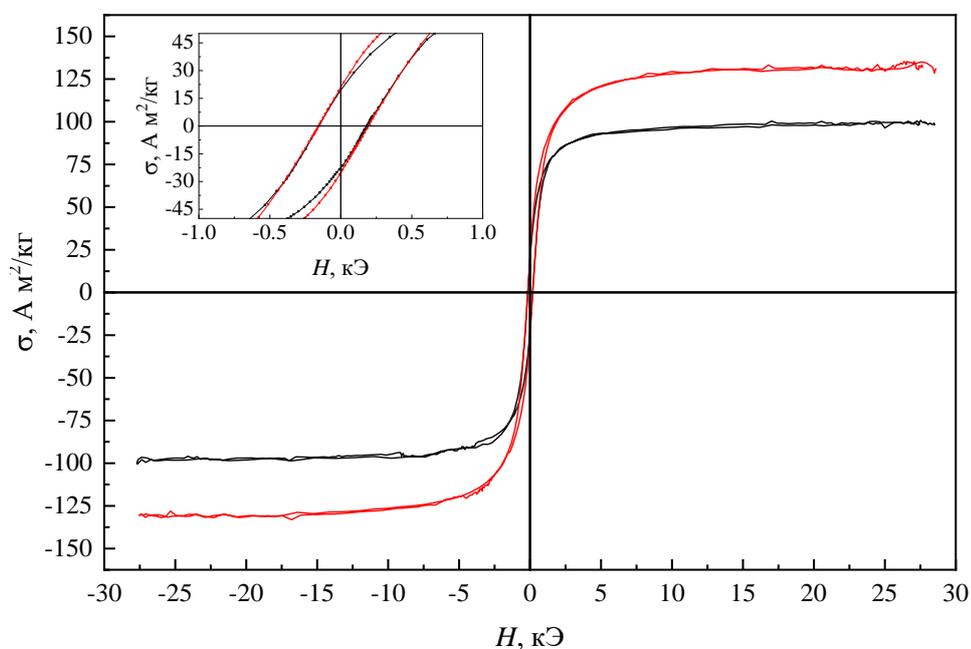


Рисунок 4.5 – Кривые перемагничивания наночастиц Fe@C исходного образца (чёрная линия) и после отжига (красная линия). На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

Кривая перемагничивания для образца Fe_3C выходит на насыщение в точке $\approx 102 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Стоит заметить, что данное значения намагниченности насыщения значительно меньше, чем для поликристаллического образца цементита ($\approx 144 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, [96]). Данное расхождение может быть связано, согласно данным рентгеновского анализа, с наличием в образце доли немагнитной фракции карбида вольфрама WC.

Дополнительные данные о многофазном составе ядер исследуемых наночастиц были получены при анализе температурной зависимости восприимчивости на переменном токе (рисунок 4.6, 4.7).

Немонотонная зависимость восприимчивости для образца Fe@C (Bu) проходит через несколько максимумов. Максимум около 460 К следует отнести к фазе карбида железа (цементит Fe_3C), точка перегиба около 650 К может быть связана с фазой ГЦК $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, а максимум около 1000 К может быть отнесен к твердому раствору $\alpha\text{-FeC}_x$ (α -феррит) с ОЦК структурой. Таким образом, ядра наночастиц могут содержать по меньшей мере три фазы на основе железа.

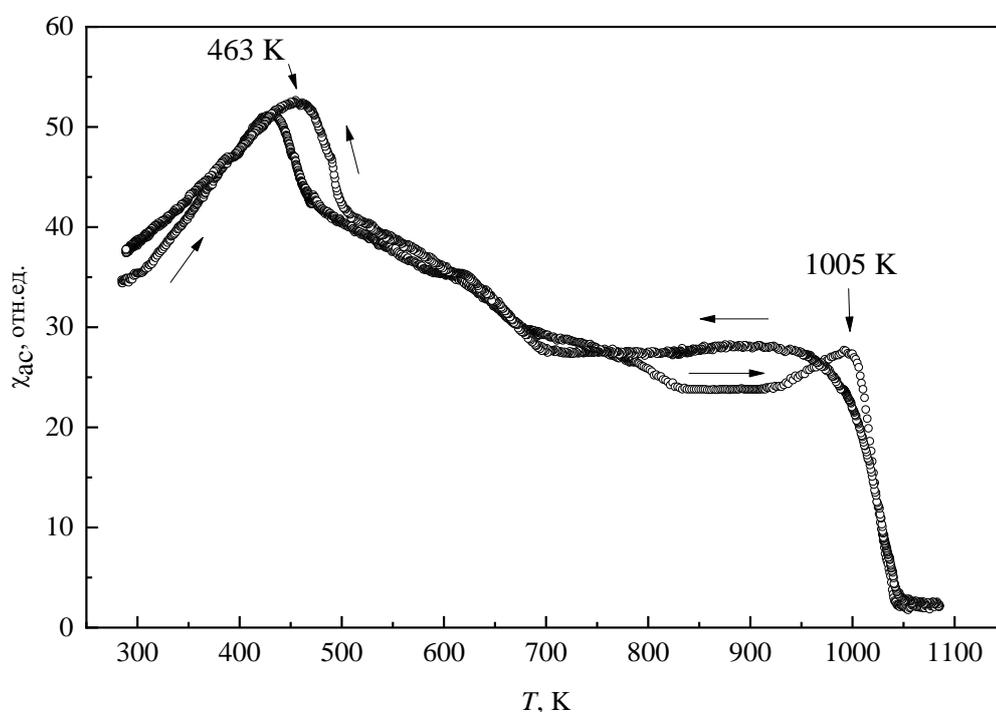


Рисунок 4.6 – Температурная зависимость восприимчивости на переменном токе образца Fe@C (Bu)

На рисунке 4.7 приведены температурные зависимости восприимчивости на переменном токе для образцов Fe@C до и после отжига. Основные изменения в восприимчивости образца Fe@C происходят вблизи температуры Кюри ($T_C = 1043$ К) альфа-железа (α -Fe), однако, при понижении температуры, наблюдается фаза с температурой Кюри порядка $T_C = 973$ К. Можно предположить, что это связано с небольшим количеством растворенного углерода (α -FeC_x). Перегиб вблизи $T_C = 473$ К на кривой указывает на присутствие фазы цементита (θ -Fe₃C). Эта особенность при $T_C = 473$ К не столь заметна на кривой при нагревании образца Fe@C. Вероятно, фаза θ -Fe₃C исходного образца Fe@C далека от стехиометрии. После отжига (рисунок 4.7 б), перегиб вблизи $T_C = 473$ К наблюдается уже при нагревании, но температура перехода смещена от известного значения $T_C = 488$ К для θ -Fe₃C.

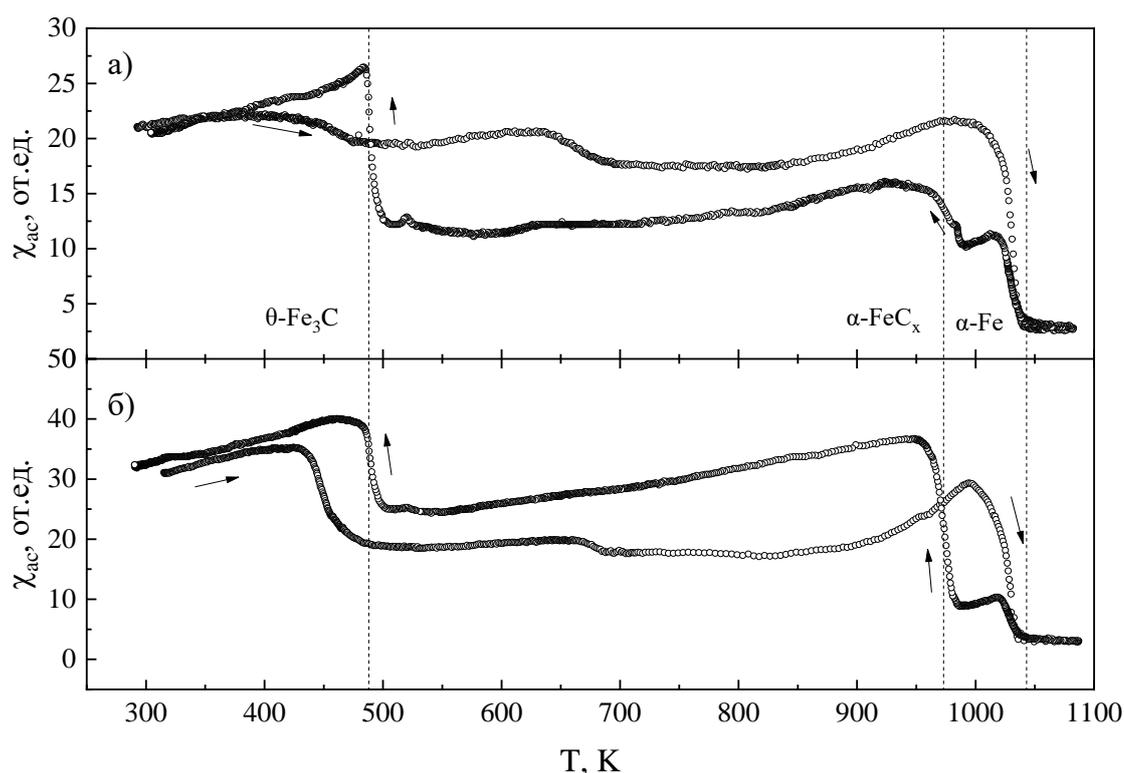


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость восприимчивости на переменном токе образцов Fe@C: а) исходный; б) после отжига

Измерения восприимчивости позволяют обнаружить две фазы, близкую к θ -Fe₃C и α -Fe в образце Fe@C. Состав θ -Fe₃C становится ближе к

стехиометрическому после отжига. Следует отметить, что такие измерения могут сопровождаться изменением фазового состава.

Чтобы определить количество углерода в порошке, для образцов Fe@C до и после отжига был проведён термогравиметрический анализ. Нагрев наночастиц на воздухе приводит к сгоранию углеродной оболочки, а фазы на основе железа окисляются, что приводит к изменению массы образца. Стоит отметить, что характер изменения масс образцов до и после отжига существенно отличается (рисунок 4.8). Уменьшение массы, связанное со сгоранием углеродной оболочки, отчетливо проявляется только в исходном образце. Образец после отжига медленнее реагирует с атмосферным кислородом, и эффект от сгорания углерода суммируется с увеличением массы за счет окисления металла. Выделение тепла при нагревании (рисунок 4.8 б) показало, что отожжённый образец начинает активно окисляться при несколько более высокой температуре, чем исходный образец.

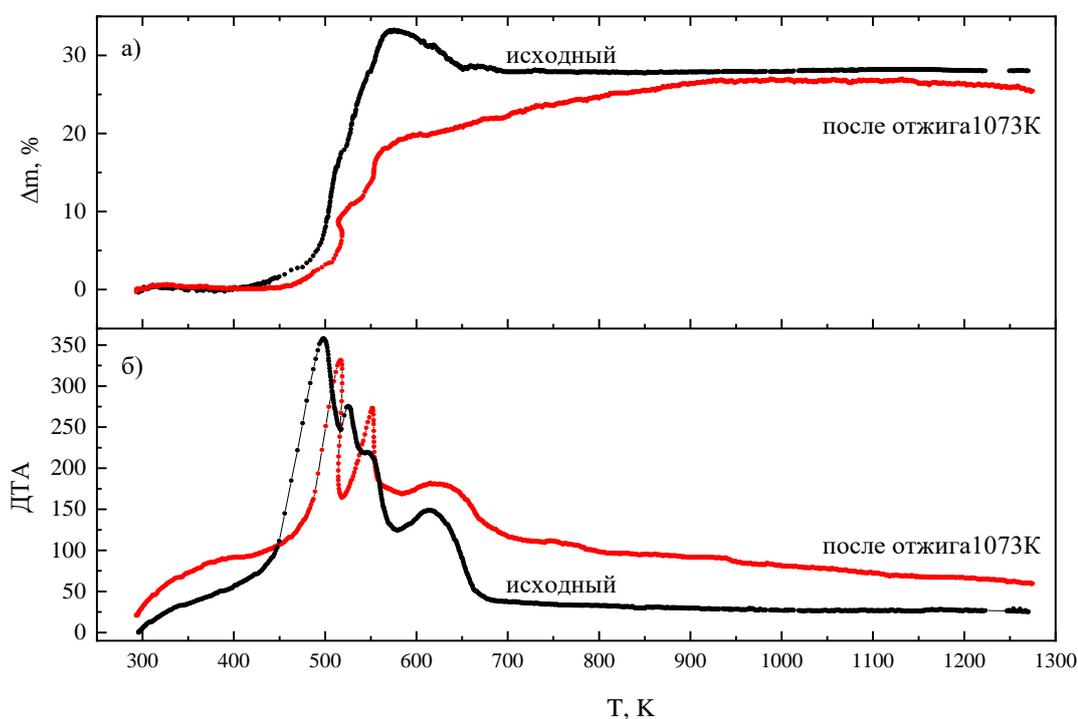


Рисунок 4.8 – Результаты термогравиметрического анализа образцов Fe@C

(а) до и (б) после отжига

По результатам термогравиметрического анализа, массовая доля углерода составляет $m_C = 11$ мас. % для обоих образцов. Отсутствие расхождений в содержании углеродной фракции в образцах ожидаемо, поскольку отжиг в вакууме существенно не изменяет соотношение углерода и железа.

Для определения толщины оболочки и распределения по размерам были получены снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Согласно полученным данным, наночастицы Fe@C имеют средний размер 14 нм (рисунок 4.9 а, б, в). Образец содержит большое количество наночастиц со структурой ядро-оболочка (рисунок 4.9 б). Более детальное исследование с использованием ПЭМ позволило обнаружить набор различных фаз. Наночастицы Fe@C после отжига имеют средний размер 28 нм (рисунок 4.9 г, д, е). Наблюдается более крупная фракция диаметром в сотни нанометров (рисунок 4.9 г).

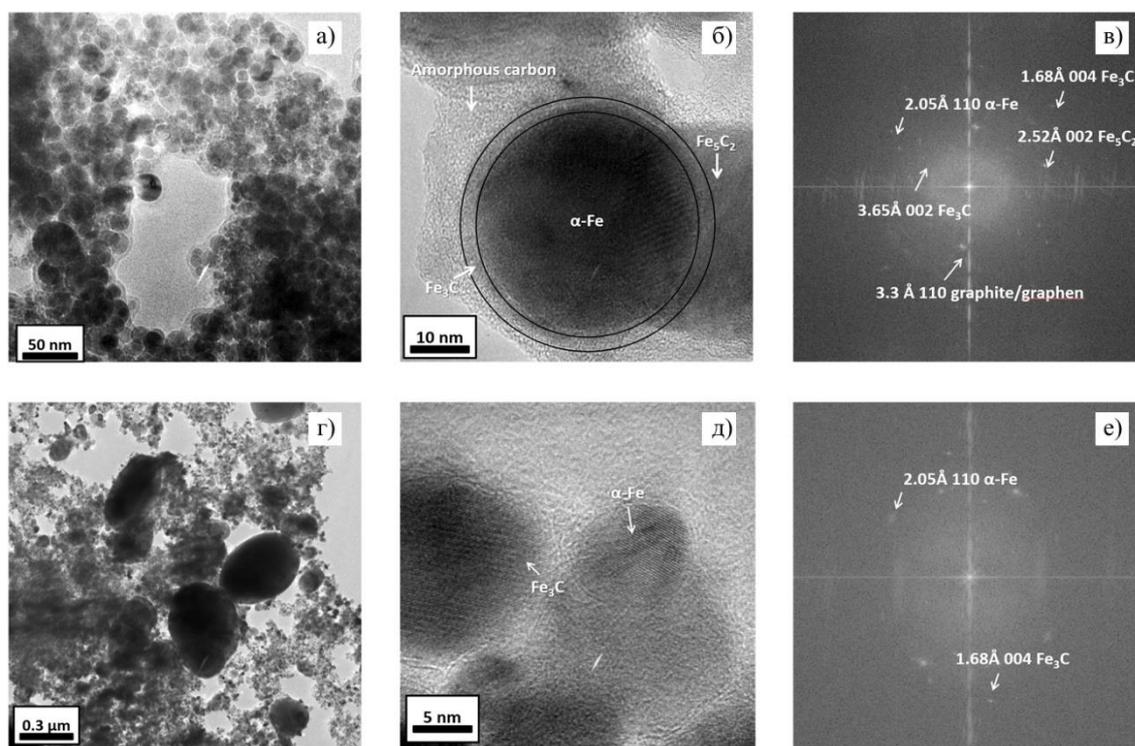


Рисунок 4.9 – ПЭМ-изображения наночастиц Fe@C при относительно небольшом увеличении, образцы до (а) и после отжига (г). ПЭМ-изображения выборки (б) и выборки (д) и их преобразования Фурье (в) и (е), соответственно.

Стрелками отмечены точки, соответствующие различным фазам

Объем, размер и распределение наночастиц по размерам показаны на рисунке 4.10 а, б. Равномерное логарифмически-нормальное распределение, существенных выбросов не наблюдается. Вертикальные линии отделяют размер, ниже которого Fe@C не содержат многодоменного состояния α -Fe, при этом горизонтальная линия в (а) соответствует объемной доле однодоменного α -Fe, полученной с помощью ЯМР при $T = 4.2$ К.

Ядра наночастиц состоят из фазы с межплоскостным расстоянием 0.205 нм, которое соответствует плоскостям (110) α -Fe. Поверх металлического ядра наблюдается тонкий слой (порядка нескольких нанометров) с межплоскостным расстоянием 0.365 нм, соответствующий плоскостям (002) карбида железа θ -Fe₃C.

Толстый слой аморфного графита образует углеродную оболочку. Кроме того, имеют место слабые отражения, соответствующие межплоскостному расстоянию в 0.25 нм. Их можно отнести к карбиду железа χ -Fe₅C₂. Кроме того, очень слабые отражения, 0.27 нм, можно отнести к FeC₄. Значительная часть наночастиц в образце после отжига слишком велика для получения прямого разрешения и определения фазового состава. Тем не менее, были обнаружены наночастицы с $d = 0.2$ нм, соответствующие α -железу, и с $d = 0.168$ нм, соответствующие карбиду θ -Fe₃C. Фазы, выявленные при анализе изображений ПЭМ, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты ПЭМ для фаз, обнаруженных в образцах Fe@C до и после отжига, и их параметры

Фаза	α -Fe	Fe ₃ C	Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C	Fe ₅ C ₂	Fe ₄ C	Графит
Плоскость	(110)	(004)	(002)	(002)	(211)	(110)	(110)
d - межплоскостное расстояние, нм	0.205 [97]	0.168 [98]	0.252 [99]	0.365 [100]	0.285 [101]	0.274 [102]	0.334 [103]

Приведённые методы аттестации дают весьма расплывчатую информацию о внутреннем составе частиц. Провести количественный фазовый анализ возможно при помощи полученных результатов ЯГР и ЯМР.

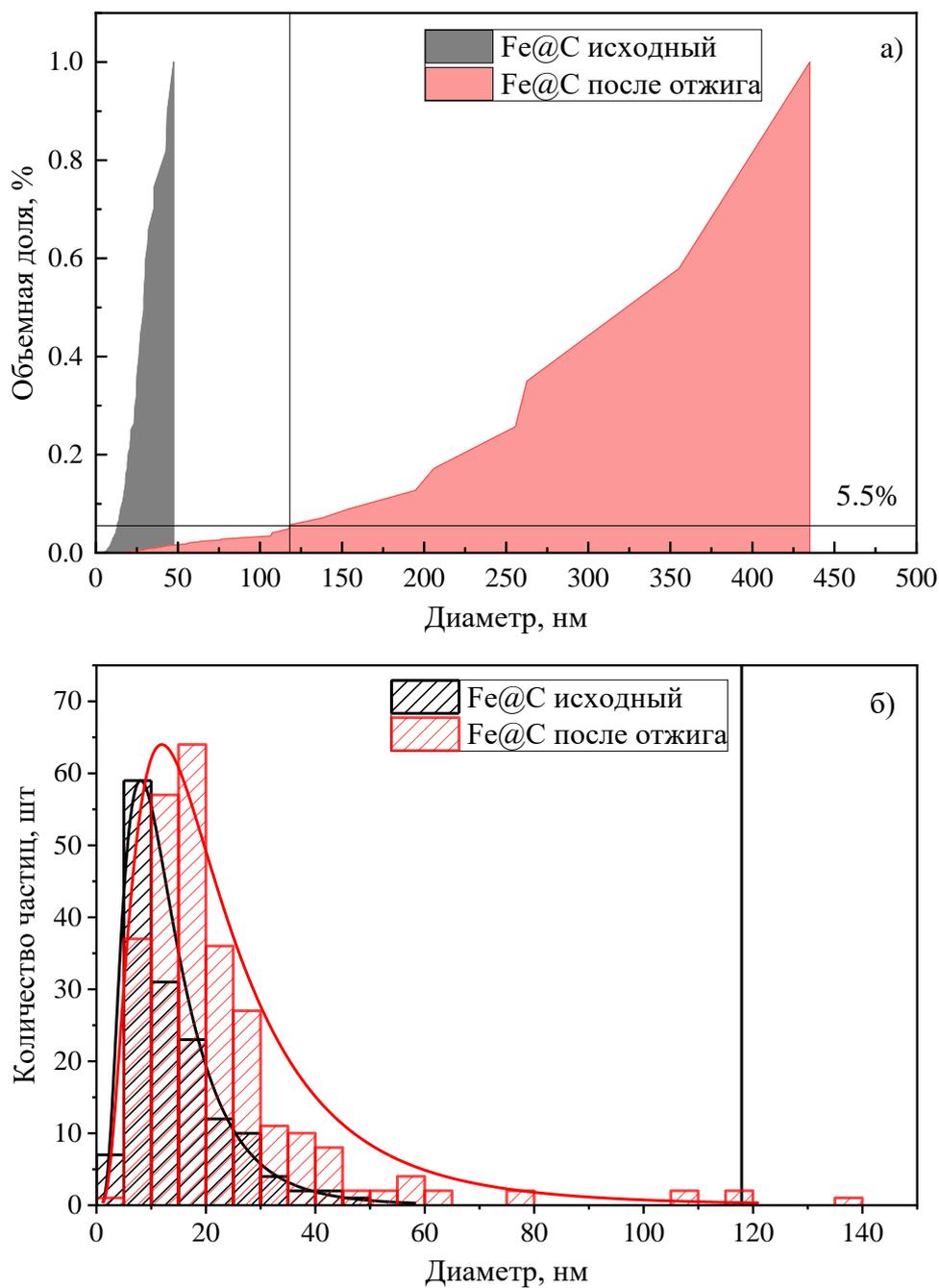


Рисунок 4.10 – Распределение по объемной доле (а) и количеству (б) наночастиц для образцов Fe@C в зависимости от линейного размера наночастиц, полученных с помощью ПЭМ

4.2 Фазовый состав наночастиц Fe@C (Bu) в магнитоупорядоченной фазе по данным ЯМР ^{57}Fe

Как было показано ранее, количественный анализ концентрации ферромагнитных фаз в наночастицах и нанокompозитах с размером меньше 10 нм может быть проведен с помощью ЯМР-спектроскопии [9, 13].

Спектр ЯМР ^{57}Fe , зарегистрированный в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 4.2$ К (рисунок 4.11), состоит из нескольких неоднородно уширенных линий. Все эти линии соответствуют ферромагнитным фракциям, поскольку коэффициент усиления сигнала достаточно велик $\sim 10^2$ (для сравнения в объемном железе $\sim 10^3$). Пик на частоте $\nu = 47.3$ МГц можно отнести к сигналу от α -железа. Это значение не соответствует предыдущим результатам для объемных образцов α -железа [104, 105]. Ранние результаты были получены методом ЯМР в сплавах на основе Fe при низких температурах. Было показано, что пик от α -Fe находится на частоте 46.7 МГц. Это несоответствие может быть объяснено размерным эффектом. В работе [21], исследуя микронные частицы Fe методом ЯМР, обнаружили зависимость положения резонансного пика от величины наведённого магнитного поля. Это изменение было оценено в 7.3 кГц и связано с появлением нескомпенсированного поля размагничивания однодоменных частиц. Линия в области высоких частот, вероятно, связана с дефектной фазой железа [104] или фазой ГПУ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, подобно аналогичным карбидным фазам металлического кобальта [106]. В работе [104], исследуя сплавы Fe с различными добавками обнаружили, что линия ^{57}Fe имеет асимметрию в области высоких частот, причём положение этой линии не зависит от дополнительного компонента в сплаве, это уширение было связано с дефектной структурой в ближайшем окружении ядра-зонда. В работе [106], авторы указывают на изменение знака дополнительного наведённого поля, зависящего от концентрации C в атомной подрешётке. Две дополнительные линии в области более низких частотах относятся к твердому раствору ОЦК $\alpha\text{-FeC}_x$ (α -феррит) и карбиду железа $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ [8]. Исследуя наночастицы Fe@C, Цурин и др. отмечают

широкое распределение наведённых полей, связанное с появлением твёрдого раствора $\alpha\text{-FeC}_x$ и наличие секстета от Fe_3C со структурой цементита. Присутствие углерода в решётке уменьшает вклад сверхтонких полей из-за увеличенного, по сравнению с чистым металлом, расстояния между ближайшими магнитными ионами, поэтому линия ЯМР от ОЦК твёрдого раствора $\alpha\text{-FeC}_x$ фазы находится в области более низких частот, чем сигнал от α -железа. Стоит отметить, что чётко выраженные пики в области низких частот говорят об отсутствии равномерного распределения углерода в подрешётке, иначе на спектре был бы виден пьедестал (суперпозиция линий).

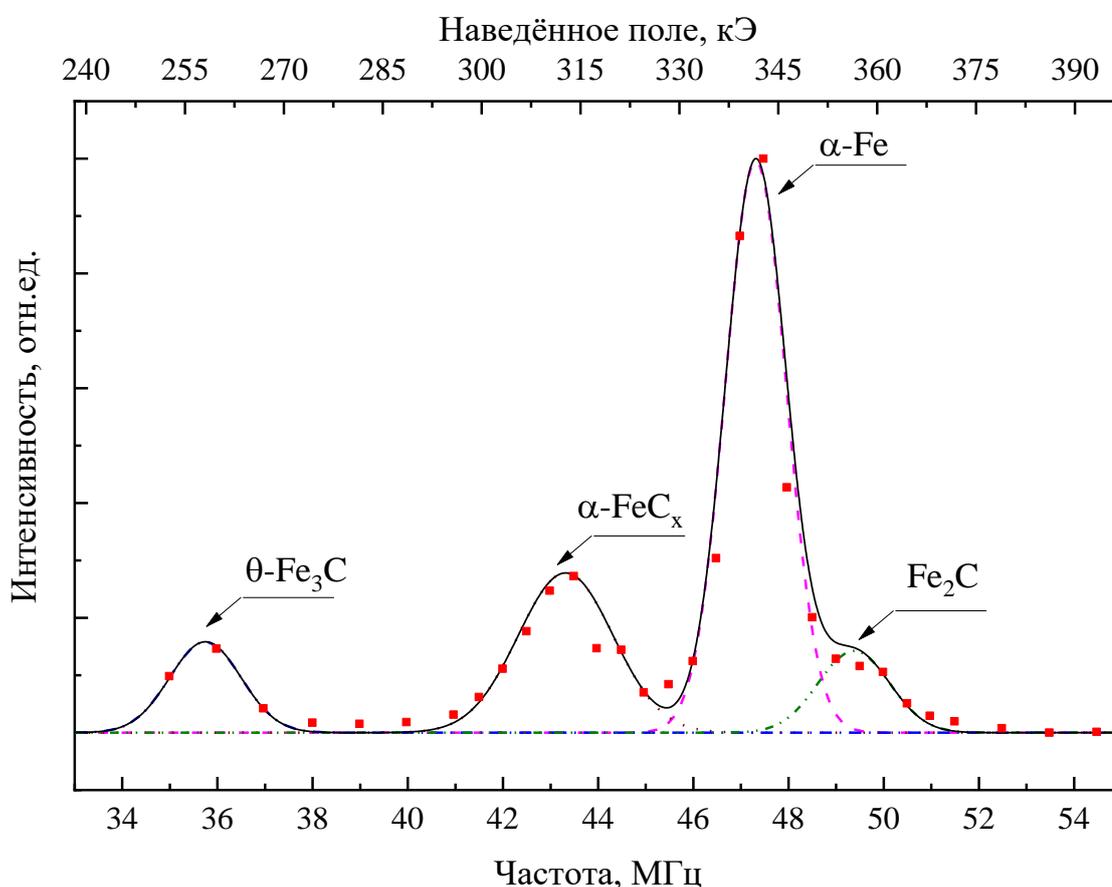


Рисунок 4.11 – Спектры ЯМР ^{57}Fe (■) наночастиц Fe@C (Vu) полученных в локальном магнитном поле при $T = 4.2\text{ K}$

Анализ полученных спектров ЯМР показал, что доля чистого α -железа в ядрах наночастиц составляет $n_{\text{Fe}}(\text{ЯМР}) = 54\text{ ат.}\%$ (таблица 4.3). Основываясь на известной массовой доле железа (70 мас.%), полученной в результате ТГА-

анализа, и оценках доли ферромагнитных фаз, можно определить состав наночастиц.

Таблица 4.3 – Фазовый состав по данным ЯМР наночастиц Fe@C (Bu)

Состав	Частота максимума линии, МГц	Наведённое поле, кЭ	Фракция атомов Fe в фер. состоянии, ат. %
α -Fe (металлический)	47.3 ± 0.2	341.9 ± 0.2	54 ± 3
α -FeC _x (твёрдый раствор)	43.3 ± 0.2	313.1 ± 0.2	25 ± 3
θ -Fe ₃ C (цементит)	35.7 ± 0.2	258.1 ± 0.2	10 ± 3
Fe ₂ C	49.4 ± 0.2	358.0 ± 0.2	11 ± 3

Данные, полученные методом ЯГР, показали наличие $n_{\gamma} = 36$ ат. % железной парамагнитной (при 300 К) γ - фазы в наночастицах. Принимая во внимание значения намагниченности соединений ($M(\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}) = 161 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, $M(\theta\text{-Fe}_3\text{C}) = 150 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [107], $M(\alpha\text{-FeC}_x) \approx 205 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [107-110]) и данные ЯГР, оценим значение намагниченности:

$$M_{\text{sat}}(\text{Fe@C (Bu)})_{\text{calc}} = n_{\text{Core}}(1 - n_{\text{para}})(M_{\text{Fe}}n_{\text{Fe(NMR)}} + M_{\text{FeC}_x}n_{\text{FeC}_x(\text{NMR})} + M_{\text{Fe}_3\text{C}}n_{\text{Fe}_3\text{C}(\text{NMR})} + M_{\text{Fe}_2\text{C}}n_{\text{Fe}_2\text{C}(\text{NMR})}) = 94 \left(\text{А}\frac{\text{м}^2}{\text{кг}}\right) \quad (4.1).$$

Полученное расчетное значение намагниченности достаточно близко к экспериментальному значению намагниченности насыщения при комнатной температуре $M(\text{Fe@C (Bu)})_{\text{exp}} = 85 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Небольшое расхождение может быть связано с неучтённой долей суперпарамагнитных частиц.

4.3 Наноразмерный эффект в наночастицах Fe@C, полученных в этиленовой среде

Для определения влияния состава углеводорода на формирование углеродного покрытия и фазовый состав наночастиц, были получены наночастицы Fe@C в аргон-этиленовой среде газофазным синтезом. Для получения более однородных по составу и строению частиц, был проведён отжиг части образца.

Анализ данных ЯГР (рисунок 4.12 а, б), полученных при комнатной температуре, показал наличие как парамагнитной, так и ферромагнитной фазы. Важно отметить, что парамагнитный вклад почти исчезает после отжига, а концентрация металл-углеродных фракций, в частности Fe₃C, увеличивается (таблица 4.4).

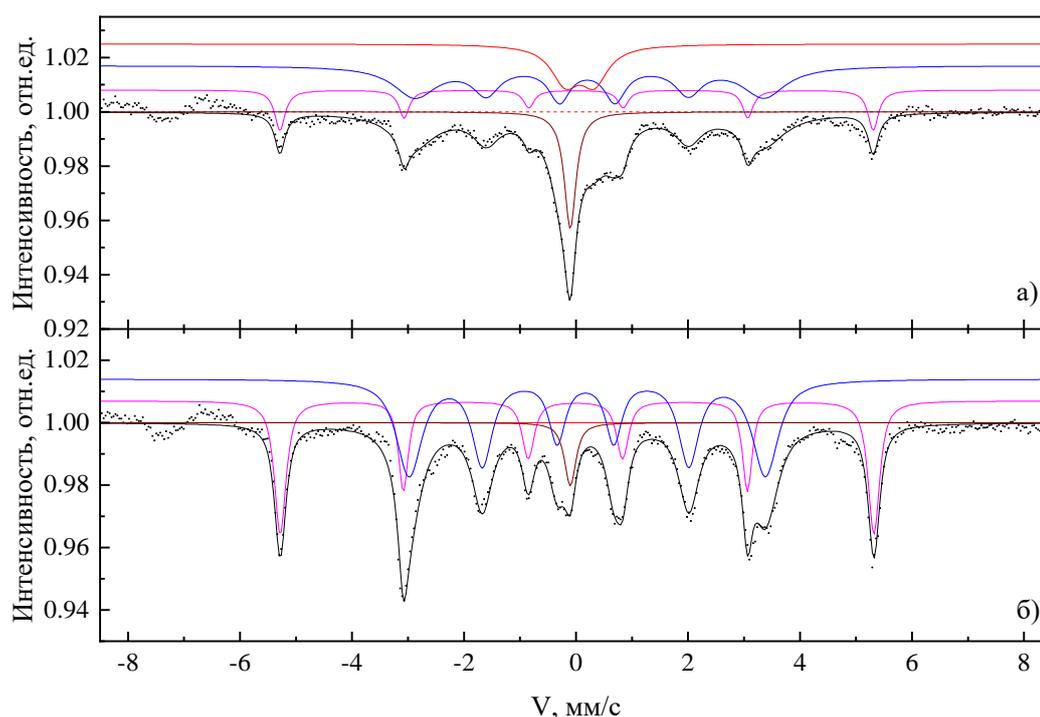


Рисунок 4.12 – Спектры ЯГР Fe@C, полученные при $T = 295$ К, (а) спектр исходного образца, (б) спектр образца после отжига. Разноцветными сплошными линиями в (а) и (б) показаны согласованные спектры различных фаз, образующих ядра наночастиц: γ -Fe-C (красный), Fe₃C (синий), α -Fe (фиолетовый), γ -Fe (коричневый). Нулевой сдвиг в (а) и (б) соответствует эталонному α -Fe

Таблица 4.4 – Фазовый состав ядер наночастиц Fe@C до и после отжига по данным ЯГР ^{57}Fe при $T = 295 \text{ K}$

Образец	Фаза	Наведённое поле, кЭ	Отн.доля железа в фазах, ат. %	Отн.доля железа в фер. фазах, ат. %	Отн. мас. доля фер. фаз, мас. %	Отн. мас. доля фаз в ядрах наночастиц, мас. %
Fe@C (Исходный)	$\alpha\text{-Fe}$	329 ± 1	24 ± 2	35 ± 4	14 ± 1	12 ± 1
	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{FeC}_x$	194 ± 4	44 ± 4	65 ± 7	86 ± 9	71 ± 7
	$\gamma\text{-Fe}$	–	16.5 ± 2	–	–	8.5 ± 1
	$\gamma\text{-FeC}_x$	–	16.5 ± 2	–	–	8.5 ± 1
Fe@C (отожжённый)	$\alpha\text{-Fe}$	329 ± 1	37 ± 4	39 ± 4	17 ± 2	16 ± 2
	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{FeC}_x$	198 ± 2	59 ± 6	61 ± 6	83 ± 8	82 ± 8
	$\gamma\text{-Fe}$	–	4 ± 1	–	–	2 ± 1
	$\gamma\text{-FeC}_x$	–	–	–	–	–

Спектры ЯМР ^{57}Fe наночастиц $\text{Fe}@C$ до и после отжига, полученные в нулевом внешнем магнитном поле, состоят из нескольких неоднородно уширенных линий (рисунок 4.13, 4.14). Высокий коэффициент усиления ($\eta \approx 10^3$) полученных сигналов указывает на ферромагнитное состояние исследуемых фаз.

Спектр образца $\text{Fe}@C$ описывается набором из четырёх линий. Чётко выраженные пики на частоте 47.28 МГц и 34 МГц соответствуют $\alpha\text{-Fe}$ (однодоменное и многодоменное) и Fe_3C , соответственно. Линия центрального перехода $\alpha\text{-Fe}$ имеет выраженную асимметрию в высокочастотной области, данная особенность связана с вкладом от $\alpha\text{-FeC}_x$ со структурой ОЦК [8, 111]. Следует отметить, что все линии в спектре ЯМР ^{57}Fe исходного образца (рисунок. 4.13) значительно уширены и сужаются после отжига. Можно предположить, что в образце содержатся метастабильные карбиды FeC_x . Возможность существования некоторых конфигураций метастабильных карбидов была обоснована в теоретической работе [112].

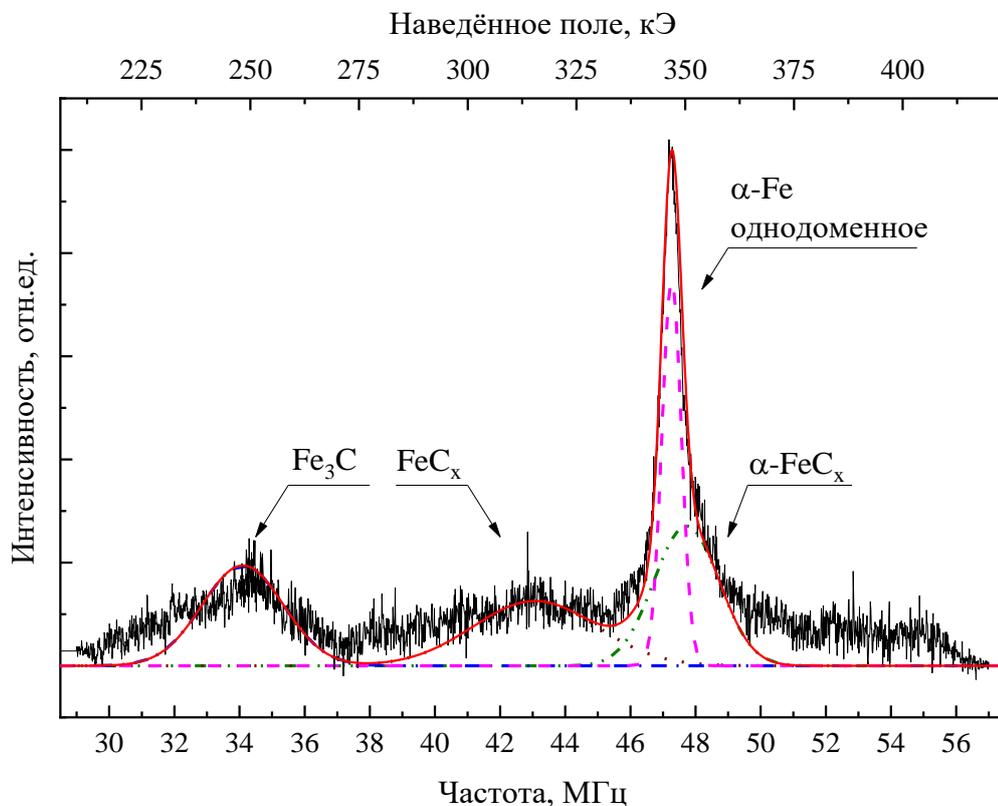


Рисунок 4.13 – Спектры ЯМР ^{57}Fe (■) наночастиц $\text{Fe}@C$, полученных в локальном магнитном поле при $T = 4.2\text{ K}$

Ширина линий в спектре ЯМР для образца Fe@C после отжига значительно уменьшилась в сравнении со спектром для исходного образца (рисунок 4.14). Отжиг, как видно из спектров в диапазоне частот 37.5-46.5 МГц, привёл к частичному распаду метастабильной фазы карбидов железа FeC_x . Пик в диапазоне частот около 43 МГц может соответствовать фазе γ'' - Fe_4C или метастабильным карбидам FeC_x и не может быть отнесен к ϵ -, χ -, θ -фазам карбидов железа из-за более низких значений H_{hf} [113-115].

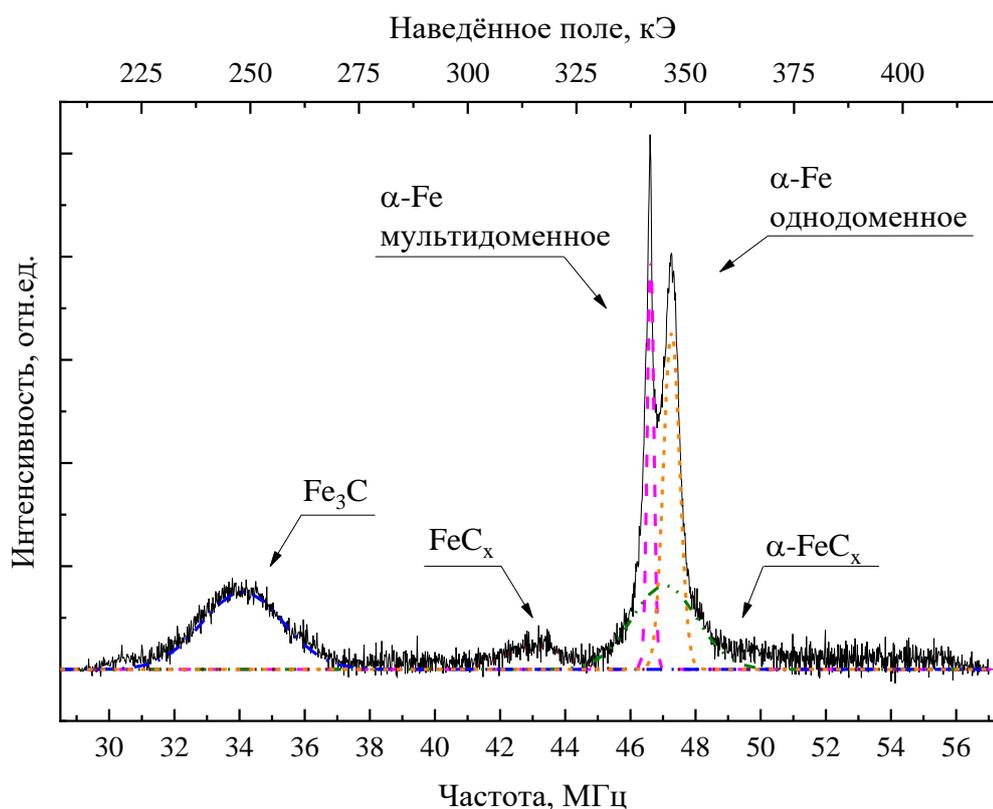


Рисунок 4.14 – Спектры ЯМР ^{57}Fe (■) наночастиц Fe@C после отжига, полученные в локальном магнитном поле при $T = 4.2$ К

Широкая линия вблизи α -Fe может быть отнесена к твердому раствору α - FeC_x . Однако нельзя исключать теоретически предсказанную фазу γ' - Fe_4C [113], имеющую близкое значение сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe . Линия, описывающая Fe_3C в образце Fe@C, имеет небольшой хвост в области низких частот ≈ 31 МГц, который можно отнести к сигналу от фазы χ - Fe_5C_2 [114, 116] с

$H_{hf} \approx 230$ кЭ (при $T = 4.2$ К), наблюдаемой только в исходном образце по данным электронной микроскопии (рисунок 4.13, 4.14).

Интегральные интенсивности идентифицированных линий и фазовый состав по данным ЯМР приведены в таблице 4.5.

Стоит отметить, что наблюдается разница в значениях наведённых полей, полученных методами ЯМР и ЯГР. Данное расхождение связано с температурной зависимостью сверхтонкого поля (локальной электронной намагниченности), которое имеет схожее поведение с макроскопической намагниченностью $M(T)$ [117]. Анализ данных ЯМР при температуре $T = 4.2$ К, позволил выделить линию FeC_x , тогда как это невозможно сделать при комнатной температуре.

Проверка фазового анализа может быть проведена путем вычисления намагниченности насыщения (таблица 4.6). Как можно заметить, значения, полученные экспериментально и рассчитанные на основании анализа спектров ЯМР и ЯГР, имеют существенные расхождение. Более того, они оказываются завышенными. Это связано как с погрешностью получения и обработки результатов, так и со спецификой резонансных методов исследования. Также, одной из возможных причин завышенных значений намагниченности может являться наличие в образце суперпарамагнитных кластеров [118- 120].

Таблица 4.6 Сравнение измеренных значений намагниченности насыщения наночастиц $Fe@C$ до и после отжига с расчетными значениями, полученными в результате анализа данных ЯМР и ЯГР.

Образец	$M_{expected}$, $A \cdot m^2/kg$ [107, 109, 110]	$M_{experimental}$, $A \cdot m^2/kg$ (рисунок 4.5)	$M_{calculated}$ (ЯГР), $A \cdot m^2/kg$ (формула 4.1)	$M_{calculated}$ (ЯМР + ЯГР), $A \cdot m^2/kg$ (формула 4.1)
$Fe@C$ (исходный)	194	101 ± 2	108 ± 12	113 ± 17
$Fe@C$ (после отжига)	192	132 ± 2	155 ± 12	162 ± 17

Таблица 4.5 Фазовый состав ядер наночастиц Fe@C до и после отжига, полученный по данным ЯМР ^{57}Fe в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 4.2 \text{ К}$.

Образец	Фаза	Наведённое поле, кЭ	Отн. доля железа в фер. фазах, ат. %	Отн. мас. доля фер. фаз, мас. %	Отн.мас. доля фаз в ядрах наночастиц, мас. %
Fe@C (исходный)	$\alpha\text{-Fe}$ (однодоменное)	343.0 ± 1.0	19 ± 2	7.5 ± 1	6 ± 1
	$\alpha\text{-FeC}_x$	346.5 ± 1.0	24 ± 2	9.5 ± 1	8 ± 1
	FeC_x или Fe_4C	313.0 ± 2.0	21 ± 2	36 ± 4	30 ± 4
	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	246.6 ± 2.0	$36^{**} \pm 8$	47 ± 10	39 ± 10
	$\gamma\text{-Fe} + \gamma\text{-FeC}_x^*$	$2.3 - 2.9 [121]$	–	–	$17^{**} \pm 4$
Fe@C (после отжига)	$\alpha\text{-Fe}$ (однодоменное)	342.8 ± 0.5	11 ± 1	5.3 ± 1	5.3 ± 1
	$\alpha\text{-Fe}$ (многодоменное)	338.0 ± 0.2	22 ± 2	10.7 ± 1	10.7 ± 1
	$\alpha\text{-FeC}_x$	341.0 ± 1.0	22 ± 2	11 ± 1	10 ± 1
	FeC_x или Fe_4C	313.0 ± 1.0	6 ± 1	12 ± 1	12 ± 1
	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	246.6 ± 1.0	$39^{***} \pm 8$	61 ± 12	60 ± 12
	$\gamma\text{-Fe} + \gamma\text{-FeC}_x^*$	$2.3 - 2.9 [121]$	–	–	$2^{**} \pm 1$

* В данном исследовании фаза не наблюдалась с помощью ЯМР.

** Фракция была рассчитана с использованием данных ЯГР, приведенных в таблице 4.4.

*** Время релаксации спин-решетки, T_1 , фазы карбида железа ($\nu(\text{Fe}_3\text{C}) = 34.1 \text{ МГц}$) оказалось больше, чем в других фазах, $T_1 \approx 50 \text{ мс}$. Поскольку время повторения последовательности импульсов составляло $t = 20 \text{ мс}$, интенсивность этой фазы была скорректирована как $I = I_0 (1 - \exp(-t/T_1))$.

4.4 ЯМР ^{57}Fe в наночастицах Fe_3C

Одна из линий в спектре ЯМР для наночастиц $\text{Fe}@C$ в области низких частот (рисунок 4.14) была отнесена к карбиду железа, Fe_3C , в соответствие с данными гамма-резонанса [96, 122, 123], так как данные ЯМР ^{57}Fe в этом соединении в литературе отсутствуют.

Действительно, ранее карбид Fe_3C в области дальнего ферромагнитного порядка исследовался интенсивно только методом гамма-резонанса [96, 122, 123]. Однако данные, полученные в этих статьях, весьма противоречивы. В ряде работ в упорядоченном состоянии обнаруживают только один секстет, что предполагает эквивалентность всех кристаллографических позиция атомов железа в кристаллической структуре, однако известно, что в орторомбической структуре цементита (Pnma) должно быть две кристаллографически неэквивалентных позиции (Fe_1 , Fe_2) [124].

Наночастицы Fe_3C были синтезировали методом механоактивации (глава 2.2) для проведения детального исследования методом ЯМР этого соединения.

Спектры ЯМР ^{57}Fe в исследуемом образце цементита, полученные в магнитоупорядоченном состоянии в локальном поле (рисунок 4.15) в диапазоне температур $T = 4.2 - 350$ К, представляют собой неоднородно уширенные одиночные линии, форма которых близка к симметричной. Слабая асимметрия наблюдается только в области гелиевых температур. Подобная форма линий позволяет считать, что сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe для двух неэквивалентных позиций железа (Fe_1 , Fe_2) в орторомбической структуре карбида железа близки по величине. По литературным данным (метод гамма-резонанса) [112, 122, 125], эти наведенные поля очень близки (205-208 кЭ при комнатной температуре), в некоторых работах [112, 123] спектры гамма-резонанса в упорядоченном состоянии можно описать одним секстетом, что соответствует равным значениям полей для двух неэквивалентных позиций железа в цементите. Эти данные вполне согласуются с расчетами из первых принципов [126], где полученные магнитные моменты для двух неэквивалентных

позиций железа в этом соединении близки по величине. В нашем случае максимум линии ЯМР ^{57}Fe (рисунок 4.15) при $T=295\text{ K}$ соответствует частоте 28.5 МГц , что в пересчете на сверхтонкое поле на ядрах ^{57}Fe ($H_{\text{hf}} = 2\pi\nu/\gamma$, где $\gamma/2\pi = 1.3785\text{ МГц/кЭ}$) соответствует $H = 206.7(5)\text{ кЭ}$. Это значение наведенного поля практически совпадает с результатом, полученным в большинстве работ по гамма-резонансу. Полученные спектры ЯМР ^{57}Fe в исследуемом образце цементита полностью подтверждают ранее сделанное предположение в главе 4.2 о том, что обнаруженная при исследовании методом ЯМР наночастиц железа в углеродной оболочке дополнительная линия с максимумом в области частот $\sim 34\text{ МГц}$ на гелиевых температурах относится к цементиту. Это позволяет в будущем использовать метод ЯМР для фазового анализа наночастиц в углеродной оболочке на основе железа.

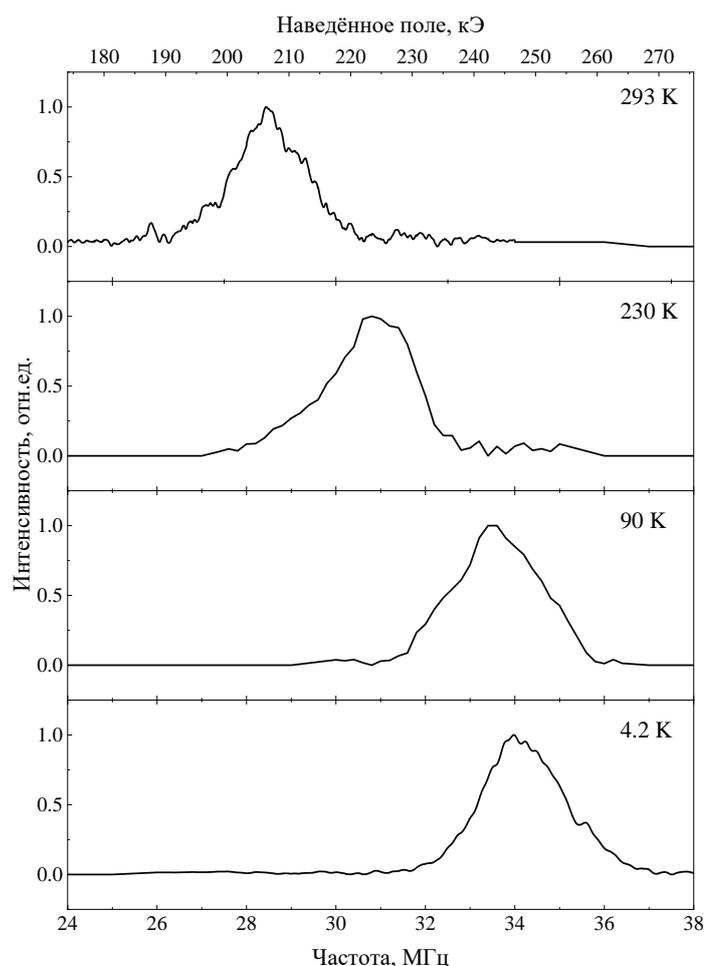


Рисунок 4.15 – Спектры ЯМР ^{57}Fe , полученные в локальном поле при температурах 4.2 К-293 К

Зависимость от температуры ларморовской частоты, соответствующей максимуму линии ЯМР ^{57}Fe , представлена на рисунке 4.16. Так как эта величина пропорциональна наведенному магнитному полю, а также подрешеточной намагниченности [60] в магнитоупорядоченном состоянии, можно представить её температурную зависимость в виде критического уравнения:

$$\nu_L(T) = \nu_{L0} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta, \quad (4.2)$$

здесь ν_{L0} – это максимальное значение ларморовской частоты вблизи нуля температуры, T_c – температура Кюри, β – критический индекс. После обработки экспериментальных данных в рамках критического уравнения 4.2, используя в этом случае значение $T_c = 488 \text{ K}$ [127], было получено значение $\beta = 0.19$. Оно заметно отличается от экспериментальных данных для классических зонных ферромагнетиков (Fe, Co, Ni) [118], где критический индекс близок к 0.33, что соответствует расчетному значению для 3d – ферромагнетиков в модели Гейзенберга [60]. Возможно, это связано с анизотропией обменных взаимодействий в этом соединении.

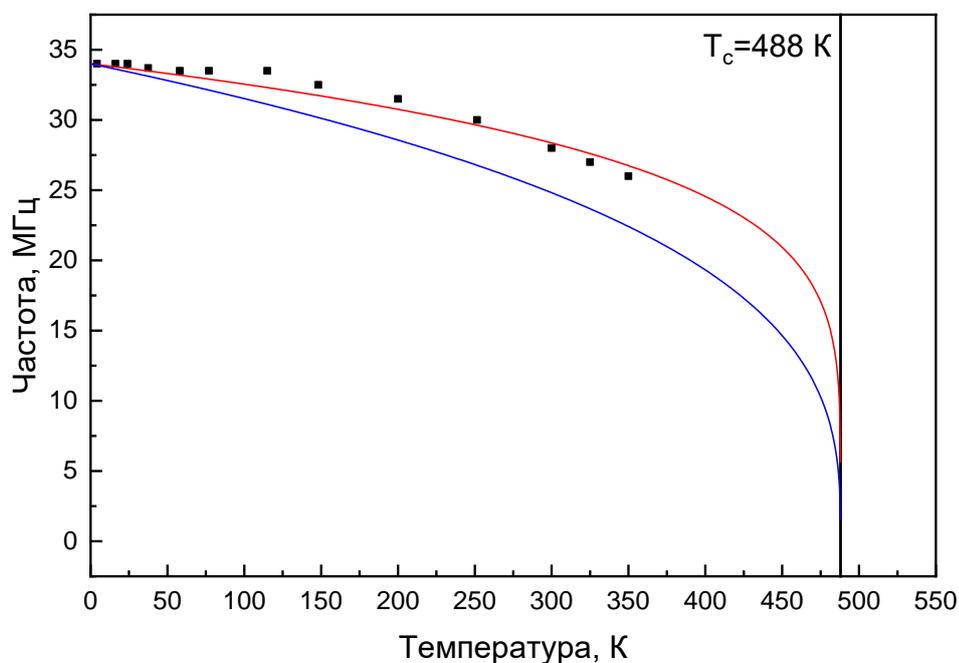


Рисунок 4.16 – Зависимость Ларморовских частот Fe₃C от температуры по данным ЯМР ^{57}Fe . Красная линия – обработка при $\beta=0.19$, синяя линия – обработка при $\beta=0.33$

4.5 Выводы к Главе 4.

1. В главе 4 был проведен фазовый анализ наночастиц на основе Fe с помощью резонансной спектроскопии (ЯМР и ЯГР ^{57}Fe). Анализ спектров ЯМР ^{57}Fe позволяет получить количественную информацию о фазовом составе. Обнаружен наноразмерный эффект, заключающийся в смещении линии ЯМР ^{57}Fe в область высоких частот для наночастиц при уменьшении размера до критического размера однодоменности.

2. Наночастицы Fe@C содержат карбидную фазу $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ и FeC_x . Высокотемпературный отжиг приводит к термическому разложению карбидных фаз на $\alpha\text{-Fe}$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ и значительному снижению концентрации парамагнитной фазы $\gamma\text{-Fe}$ в наночастицах, что объясняет увеличение намагниченности насыщения.

3. Показано, что сверхтонкие поля на ядрах ^{57}Fe для двух кристаллографически неэквивалентных позиций атомов железа в Fe_3C близки по величине и неразличимы при анализе спектров ЯМР, полученных в локальном поле.

4. Анализ температурной зависимости Ларморовской частоты в Fe_3C , пропорциональной сверхтонкому полю на ядрах ^{57}Fe , позволил сделать оценки критического коэффициента ($\beta = 0.19$). Это значение заметно отличается от экспериментальных данных для классических зонных ферромагнетиков (Fe, Co, Ni), где критический индекс близок к 0.33.

Результаты, представленные в главе 4, опубликованы в работах [A3, A4].

5. ЯМР И ЯГР В НАНОЧАСТИЦАХ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{@C}$

5.1 Описание образцов

Наночастицы ядро-оболочка $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{@C}$ ($x = 0.4 - 0.8$) были получены методом газофазного синтеза (таблица 5.1) [8, 12, 128]. Смесь порошков кобальта (99,98 %) и железа (99,99 %) в требуемых пропорциях предварительно обрабатывали в вибрационной мельнице. Затем полученный порошок прессовали, спекали при $T = 1320$ К и измельчали до размера 0.35-0.6 мм. Скорость подачи порошка в индукционно-левитационную зону плавки была выбрана опытным путем для стабилизации температуры и размера расплавленной капли. Исходную каплю (1.2-1.4 г) готовили из листового кобальта и железной проволоки с тем же массовым соотношением, что и порошок-предшественник. Через зону конденсации подавался инертный газ (аргон), с пропаном и бутаном. Поток газа переносил полученные частицы с поверхности расплавленной капли в зону конденсации, затем в зону охлаждения, после чего порошок собирали тканевым фильтром. Часть образцов была отожжена при 810 К [43], чтобы превратить металлическую сердцевину частиц в структурно упорядоченную фазу.

Результаты предварительной аттестации приведены в таблице 5.1.

Точный состав ядер наночастиц был установлен методом термогравиметрии. Содержание кобальта и железа в соответствии с анализом излучений ICP (индуктивно-связанная плазма) приведено в таблице 5.1. Массовая доля углерода составляет около 20% (таблица 5.1).

Сплавы в области концентраций $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}$, согласно фазовой диаграмме [47], находятся в упорядоченной фазе, а также обладают высокими значениями намагниченности, поэтому часть аттестационных данных приведена именно для этого состава.

Таблица 5.1 – Характеристики магнитных сплавов $Fe_xCo_{1-x}@C$. Значения намагниченности макрообразцов приведены из литературных данных.

Состав прекурсора, отн. вес. доля	Реальная концентрация компонентов, отн. вес. доля	Средний размер по удельной поверхности, нм		Намагниченность, $A \cdot m^2/kg$			Массовая доля углерода, мас. %
		Исходный	Отожженный	Исходный	Отожженный	Макро-образцы [129, 130]	
$Fe_{0.40}Co_{0.60}$	$Fe_{0.43}Co_{0.57}$	7 ± 2	10 ± 2	158 ± 24	185 ± 32	233	20 ± 2
$Fe_{0.50}Co_{0.50}$	$Fe_{0.56}Co_{0.44}$	6 ± 2	-	144 ± 24	169 ± 32	241	21 ± 2
$Fe_{0.60}Co_{0.40}$	$Fe_{0.66}Co_{0.34}$	7 ± 2	9 ± 2	160 ± 24	189 ± 32	245	20 ± 2
$Fe_{0.70}Co_{0.30}$	$Fe_{0.76}Co_{0.24}$	6 ± 2	7 ± 2	132 ± 24	170 ± 32	242	21 ± 2
$Fe_{0.80}Co_{0.20}$	$Fe_{0.84}Co_{0.16}$	6 ± 2	8 ± 2	120 ± 24	169 ± 32	236	18 ± 2

5.2 Аттестационные данные для системы FeCo@C

Средний размер частиц был получен из анализа результатов рентгеновской дифракции. Согласно полученным данным, рефлексы на рентгенограммах образца $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}\text{@C}$ относятся к ОЦК-структуре (рисунок 5.1 а, б). Параметр решетки $a = 0.28645(9)$ нм, более соответствует упорядоченной α_2 -фазе ($a = 0.28635$ нм), чем α -фазе с параметром $a = 0.28623$ нм при заданной концентрации железа [131-139].

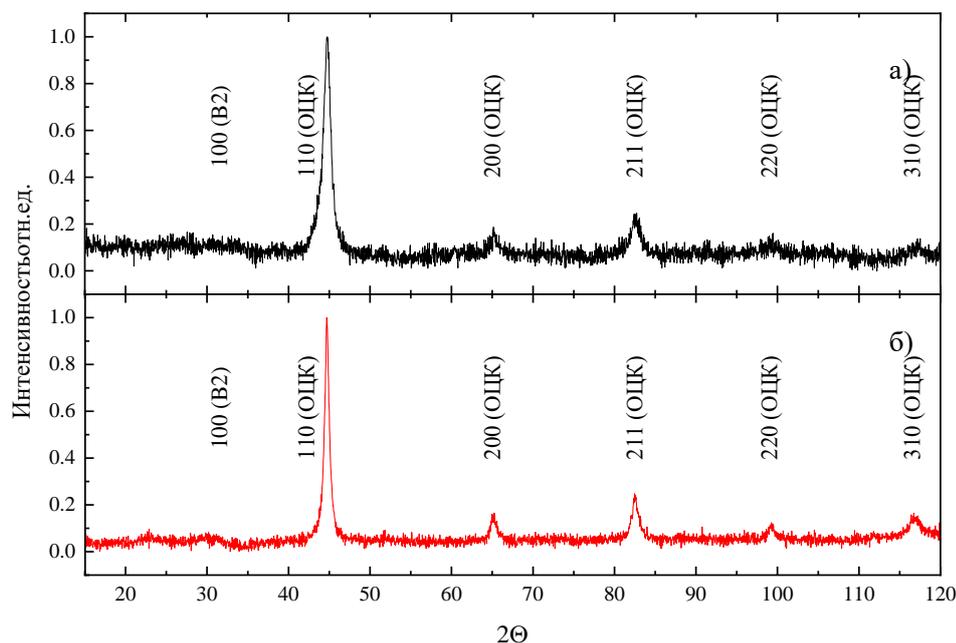


Рисунок 5.1 – Результаты рентгеновской дифракции исходных (а) и отожженных (б) наночастиц $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}\text{@C}$

Средний размер области когерентного рассеяния наночастиц в исходном состоянии и после отжига составляет 6 ± 2 нм и 9 ± 2 нм, соответственно.

Для определения распределения по размерам и толщины углеродного покрытия, были получены снимки просвечивающей электронной микроскопии. Исследуемые частицы состоят из ядра и оболочки, как показано стрелками на рисунке 5.2. Толщина углеродного покрытия, в среднем, составляет 2-2.5 нм. Все отражения на указанных рисунках соответствуют структуре ОЦК [140-142] сплава Fe-Co. Карбиды, а также ГЦК железо или кобальт этим методом

обнаружены не были. Анализ полученных данных позволяет построить зависимости распределения по размерам и объёму наночастиц (рисунок 5.3 а, б)

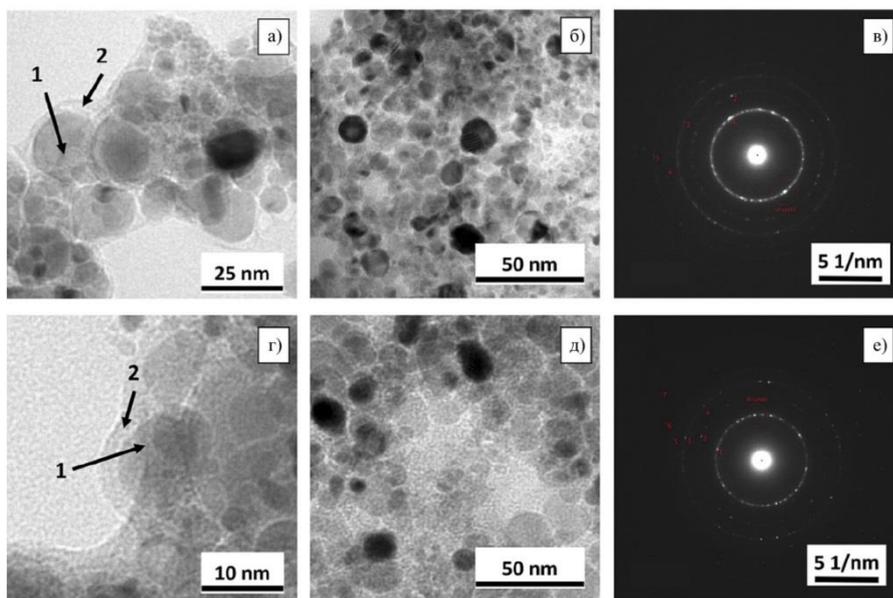


Рисунок 5.2 – ПЭМ-изображения (а, б), кольцевая дифракционная картина (в) исходных наночастиц $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@\text{C}$; и отожженных при $T = 540\text{ }^\circ\text{C}$ (г, д, е); 1 – ядро частицы, 2 – углеродная оболочка.

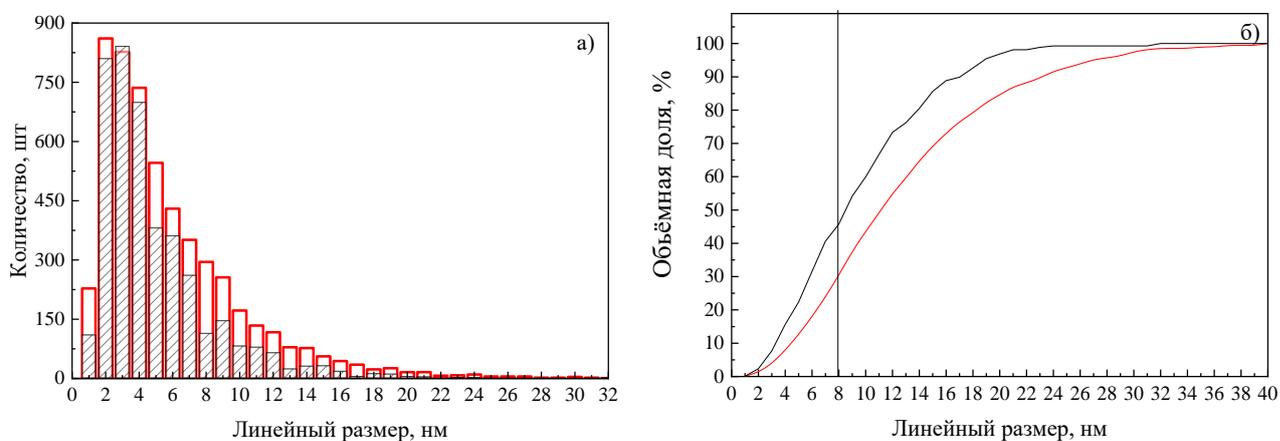


Рисунок 5.3 – Графики распределения количества частиц (а) и объемной доли (б) в зависимости от размера для исходных (черным цветом) и отожженных (красным цветом) образцов $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@\text{C}$

Кривые перемангничивания исследуемых образцов по характеру поведения подобны друг другу и соответствуют ферромагнитному состоянию (рисунок. 5.4, 5.5). Для корректного сравнения полученных значений намагниченности насыщения наночастиц со значениями для сплавов Fe-Co в объемном состоянии, необходимо учитывать массовую долю углеродной оболочки $S_{\text{carbon shell}}$.

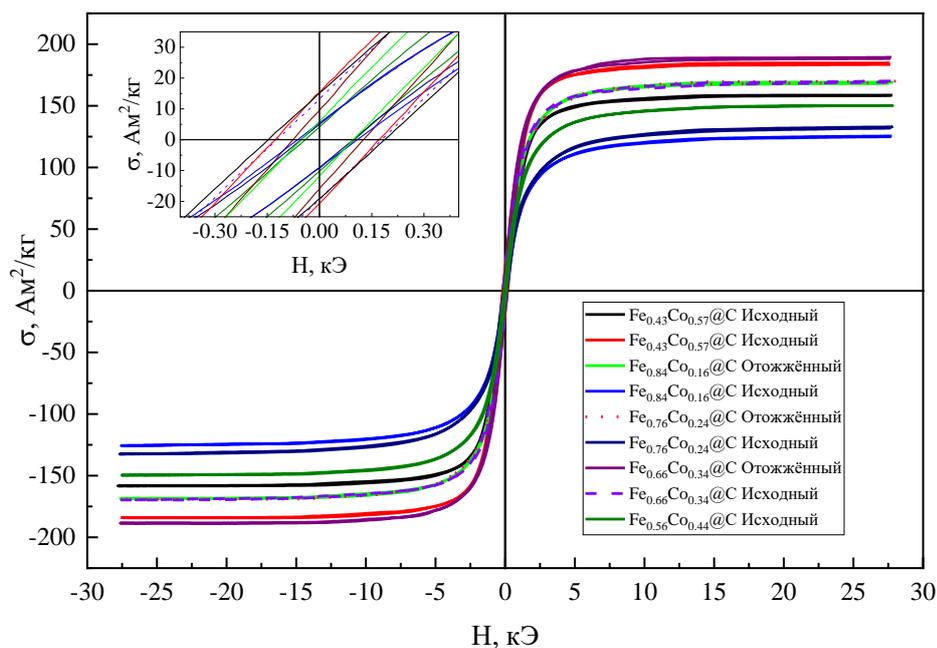


Рисунок 5.4 – Кривые гистерезиса наночастиц $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$.
На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

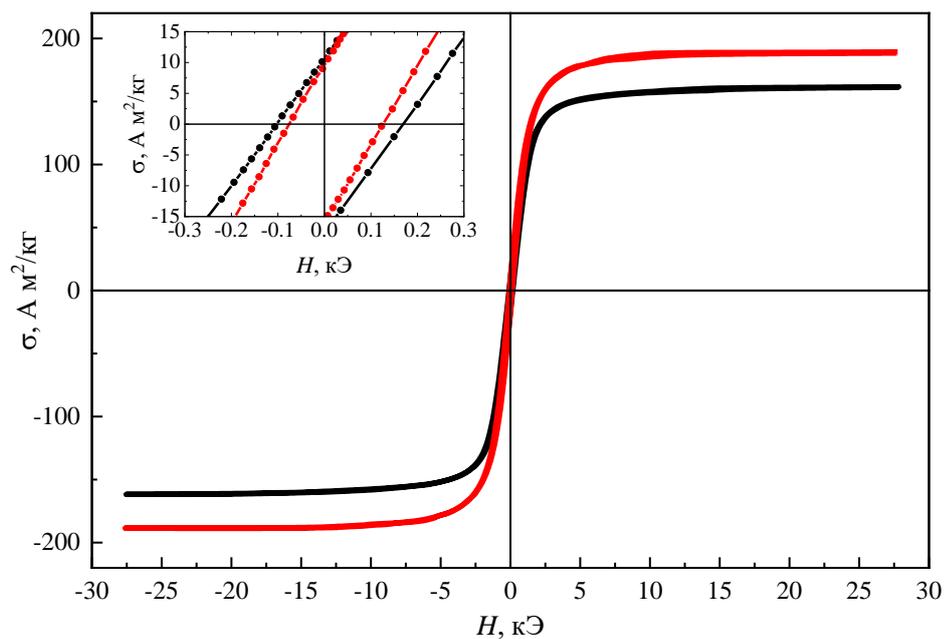


Рисунок 5.5 – Кривые перемагничивания образца $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ до (черный) и после отжига (красный). На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

Намагниченность наночастиц в поле насыщения связана с намагниченностью объемных сплавов как функция содержания Co (рисунок. 5.6). Стоит отметить, что при сравнении учитывалась доля немагнитного углеродного покрытия: $M = \sigma / (1 - C_{\text{carbon shell}})$, где σ - измеренная удельная намагниченность, а $C_{\text{carbon shell}}$ -

массовая доля углерода (таблица 5.1). Намагниченность ядер постепенно приближается к значениям для массивного состояния по мере увеличения содержания кобальта. Значительное увеличение намагниченности наблюдается после отжига при $T = 810$ К. Для состава $Fe_{0.43}Co_{0.57}@C$, намагниченность насыщения практически совпадает с намагниченностью насыщения объемного сплава $Fe_{0.43}Co_{0.57}$.

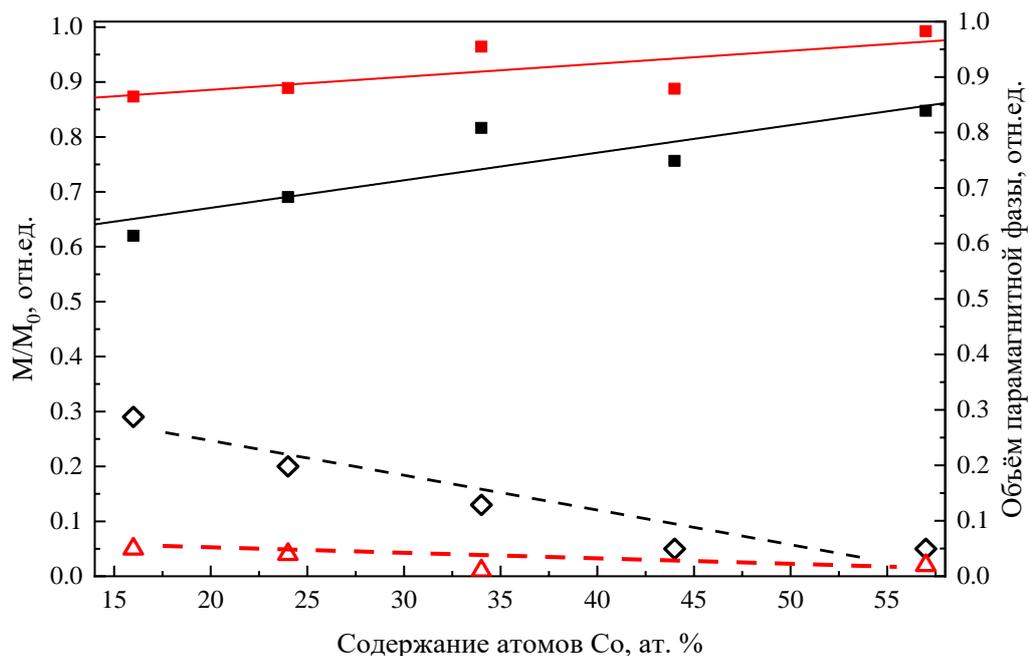


Рисунок 5.6 – Относительная намагниченность (вверху) и объем парамагнитной фазы по данным ЯГР (внизу) в зависимости от содержания Co в готовом виде (черный) и после отжига при $T = 810$ К в течение 4 ч (красный).

Аппроксимация - это линейная регрессия методом наименьших квадратов

Уменьшение значений намагниченности не может быть объяснено только наличием углеродной оболочки. Согласно данным о намагниченности, можно предположить наличие дополнительных фаз, однако анализ структуры с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показывает, что другие фазы, кроме структуры ОЦК, не наблюдаются. Можно предположить, что большая часть нанопорошка (не менее 20 мас. %) является суперпарамагнитной,

однако это не согласуется с ферромагнитным поведением кривых перемагничивания.

Для определения фазового состава, сравним данные локальных методов для наночастиц до и после термообработки.

5.3 Ядерный гамма резонанс

Спектры ЯГР исследованных образцов представлены набором линий, характерных для различного магнитного состояния (таблица 5.2). Для описания полученных результатов была использована модель в первом приближении, включающая в себя набор линий: секстет, дублет, синглет и фоновая компонента.

С увеличением концентрации атомов Со в образце, в полученных спектрах наблюдается возрастающий вклад неразрешенной фоновой компоненты с локальными полями до 380 кЭ, которая препятствует точному описанию экспериментальных результатов. Величина этого вклада после отжига значительно уменьшается, а приложенное внешнее магнитное поле 6 кЭ не вносит существенного изменение в форму и интенсивность линии. Аналогичная параболическая форма спектра вблизи температуры блокировки T_b наблюдается и в работах [63,143]. Вероятнее всего, фоновую компоненту можно представить в виде набора секстетных линий, характерных для высокодефектного сплава ОЦК-FeCoC_x с различным атомным окружением.

Форма спектров до и после отжига (рисунок 5.7) указывает на наличие в образцах парамагнитных фракций с ГЦК структурой, выраженных уширенной синглетной линией (Синглет + Дублет). С увеличением содержания кобальта, интенсивность синглета в исходных частицах значительно уменьшается. После отжига, в образцах, с высоким содержанием кобальта (34 % и 57 %), этот вклад практически исчезает (рисунок 5.7, б, г, к), подобное изменение сопровождается ростом намагниченности. Авторы работы [8] связали появление синглета в спектрах образцов Fe@C, полученных с использованием того же газофазного

метода, с ГЦК-фазой Fe(C), однако не стоит исключать наличия фракции ГЦК-FeCo(C).

Наблюдаемые сверхтонкие поля на ядрах ^{57}Fe вблизи $^{57}\text{H}_{\text{loc}} = 330$ кЭ, наиболее вероятно, связаны с ближайшим окружением атомов железо-кобальта (Fe-8 Co или Fe-7 Co) в ОЦК структуре [43, 144].

В спектре наблюдается уширенный синглет, часть которого исчезает при помещении образца $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}\text{@C}$ во внешнее магнитное поле (таблица 5.3). Недостающую компоненту можно отнести к вырожденным секстетам суперпарамагнитных фаз карбида железа (например, Fe_3C с $IS = 0,18$ мм/с [145]), ГЦК-FeCo(C) или к суперпарамагнитной фазе частиц ОЦК- FeCoC_x . Эта фракция должна вносить вклад в намагниченность меньше, чем более крупные ферромагнитные частицы в магнитном поле (27 кЭ). Полученные спектры и результаты моделирования приведены на рисунке 5.7 и таблице 5.3.

Стоит отметить, что в модели не учитывается вклад от карбидных соединений. Однако отжиг ГЦК-Fe или ГЦК-FeCo(C) должен приводит к образованию ОЦК структуры и карбиду типа Me_3C , которые наблюдались и для наночастиц Fe@C [54, 96, 143]. Линии секстета отчётливо видны на спектрах ЯГР (рисунок 5.7 д, е, ж, з).

Уменьшение значений намагниченности насыщения наночастиц $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{@C}$, по сравнению с результатами для таких же сплавов в объемном состоянии, связано с появлением в наночастицах дополнительных парамагнитных и суперпарамагнитных фракций. Стоит отметить, что концентрация парамагнитной фракции (рисунок 5.6) может быть занижена, поскольку моделирование спектров ЯГР осложняется наличием широкой неразрешенной фоновой компоненты, кроме того, к уменьшению намагниченности может приводить и появление твёрдого раствора FeCoC_x на границе раздела ядро-оболочка.

Таблица 5.2 – Параметры обработки ЯГР спектров образцов $Fe_xCo_{1-x}@C$

Линия	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	$^{57}H_{loc}$, кЭ					Ширина линии, мм/с
			$Fe_{0.43}Co_{0.57}@C$	$Fe_{0.56}Co_{0.44}@C$	$Fe_{0.66}Co_{0.34}@C$	$Fe_{0.76}Co_{0.24}@C$	$Fe_{0.83}Co_{0.17}@C$	
Секстет 1 (Зелёный)	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.05	330±3	355±3	359±2	361±3	358±3	0.3 ± 0.1
Секстет 2 (Красный)	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.05	340±3	331±3	344±2	343±3	343±3	0.3 ± 0.1
Дублет 1 (Пурпурный)	0.32 ± 0.01	0.90 ± 0.05	-	-	-	-	-	0.3 ± 0.1
Дублет 2 (Синий)	0.18 ± 0.01	0.38 ± 0.05	-	-	-	-	-	0.3 ± 0.1
Синглет (Оранжевый)	-0.10 ± 0.01	-	-	-	-	-	-	0.45 ± 0.1

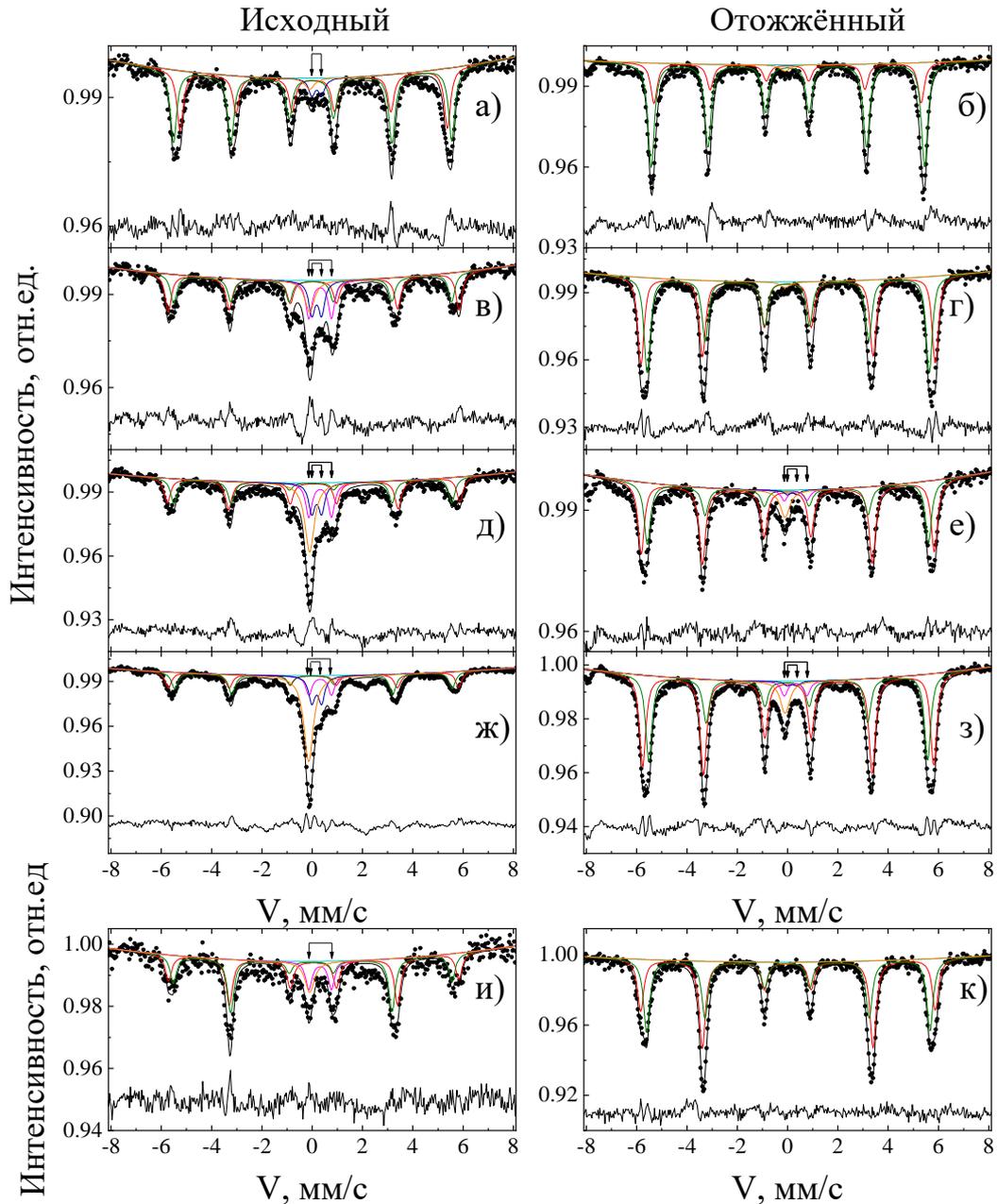


Рисунок 5.7 – ЯГР спектры ^{57}Fe , полученные при комнатной температуре. Левая колонка представляет образцы в готовом виде, правая относится к отожженным образцам; а) и б) $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}@C$ наночастицы; в) и г) $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ наночастицы; д) и е) $\text{Fe}_{0.76}\text{Co}_{0.24}@C$ наночастицы; ж) и з) $\text{Fe}_{0.83}\text{Co}_{0.17}@C$ наночастицы; и) и к) спектры $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ наночастиц во внешнем поле $H = 6$ кЭ. Экспериментальные значения обозначены точками. Стрелками обозначены положения дублетов. Непрерывные цветные линии являются результатом обработки (таблица 5.2). Интенсивности линий приведены в таблице 5.3. Разница между обработкой и спектром показана в нижней части графиков

Таблица 5.3 – Результаты анализа состава металлического ядер наночастиц $Fe_{1-x}Co_x@C$ по данным ЯГР ^{57}Fe

Частицы	Термическая обработка	Парамагнетик ГЦК-Fe(C)		СПМ	Ферромагнетик	
		ГЦК-Fe Синглет, ат. %	ГЦК-FeC _x Дублет 1, ат. %	ОЦК-FeCoC _x Дублет 2, ат. %	ОЦК-FeCoC _x фон *, ат. %	ОЦК-FeCo Секстет, ат. %
Fe _{0.43} Co _{0.57} @C	Исходный	2 ± 1	3 ± 1	-	47 ± 5	48 ± 5
	Отожжённый	2 ± 1	-	-	18 ± 2	80 ± 8
Fe _{0.56} Co _{0.44} @C	Исходный	5 ± 1	-	-	59 ± 6	36 ± 4
Fe _{0.66} Co _{0.34} @C	Исходный	5 ± 1	8 ± 1	7 ± 1	45 ± 5	35 ± 4
	Исходный (в мг. поле <i>H</i> = 6 кЭ)	5 ± 1	6 ± 1	-	46 ± 5	43 ± 4
	Отожжённый	1 ± 1	-	-	28 ± 3	71 ± 7
	Отожжённый (в мг. поле <i>H</i> = 6 кЭ)	1 ± 1	-	-	22 ± 2	77 ± 8
Fe _{0.76} Co _{0.24} @C	Исходный	13 ± 2	7 ± 1	9 ± 1	38 ± 4	33 ± 3
	Отожжённый	3 ± 1	1 ± 1	2 ± 1	42 ± 4	52 ± 5
Fe _{0.83} Co _{0.17} @C	Исходный	21 ± 3	8 ± 1	6 ± 1	37 ± 4	28 ± 3
	Отожжённый	4 ± 1	1 ± 1	2 ± 1	32 ± 3	61 ± 6

*) Фоновая линия была нанесена в виде параболы.

Относительная погрешность определения интенсивности не превышала 20%.

Интенсивности были пересчитаны в концентрации с учетом доли железа.

5.4 Ядерный магнитный резонанс в наночастицах FeCo@C

Для ЯМР исследования наночастиц FeCo@C использовалось два ядра-зонда (^{59}Co и ^{57}Fe), что позволило на основе совместного анализа результатов ЯМР и ЯГР дать исчерпывающую информацию об атомном окружении и составе частиц.

5.3.1 Зависимость величины локального поля от ближайшего окружения наночастиц FeCo@C по данным ЯМР ^{59}Co

Спектры ЯМР ^{59}Co наночастиц с различным содержанием Fe и Co (таблица 5.1) были получены в локальном поле при комнатной температуре. Результаты согласуются с данными ЯМР объемных образцов и пленок FeCo без углерода [42, 43, 146]. Следует отметить, что данные, полученные в нулевом поле, касаются только магнитоупорядоченной фракции частиц.

Спектры ЯМР сильно уширены, каждая из неразрешённых линий соответствует сигналу от атомов кобальта с различным количеством атомов железа в ближайшем окружении.

Форма каждого спектра исходных наночастиц демонстрирует биномиальное распределение атомов кобальта в ОЦК-решетке. Ожидается, что спектры наночастиц с более высокой концентрацией железа будут смещены в сторону более высоких частот (рисунок 5.8, черные точки). Для более точного описания полученных спектров ЯМР ^{59}Co используем формулу, основанную на феноменологической модели [147]:

$$\nu_L = (\gamma/2\pi) H_{\text{loc}} = (\gamma/2\pi) g\mu_B [A_i\langle S_i \rangle + \sum B_j\langle S_j \rangle], \quad (5.1)$$

где S_i – спин электрона атома, S_j – спин электрона атома в ближайшем окружении, A_i и B_j – сверхтонкие постоянные, H_{loc} – наведённое сверхтонкое поле на ядрах-зондах, ν_L – частота Лармора, g – коэффициент Ланде, μ_B – магнетон Бора, γ –

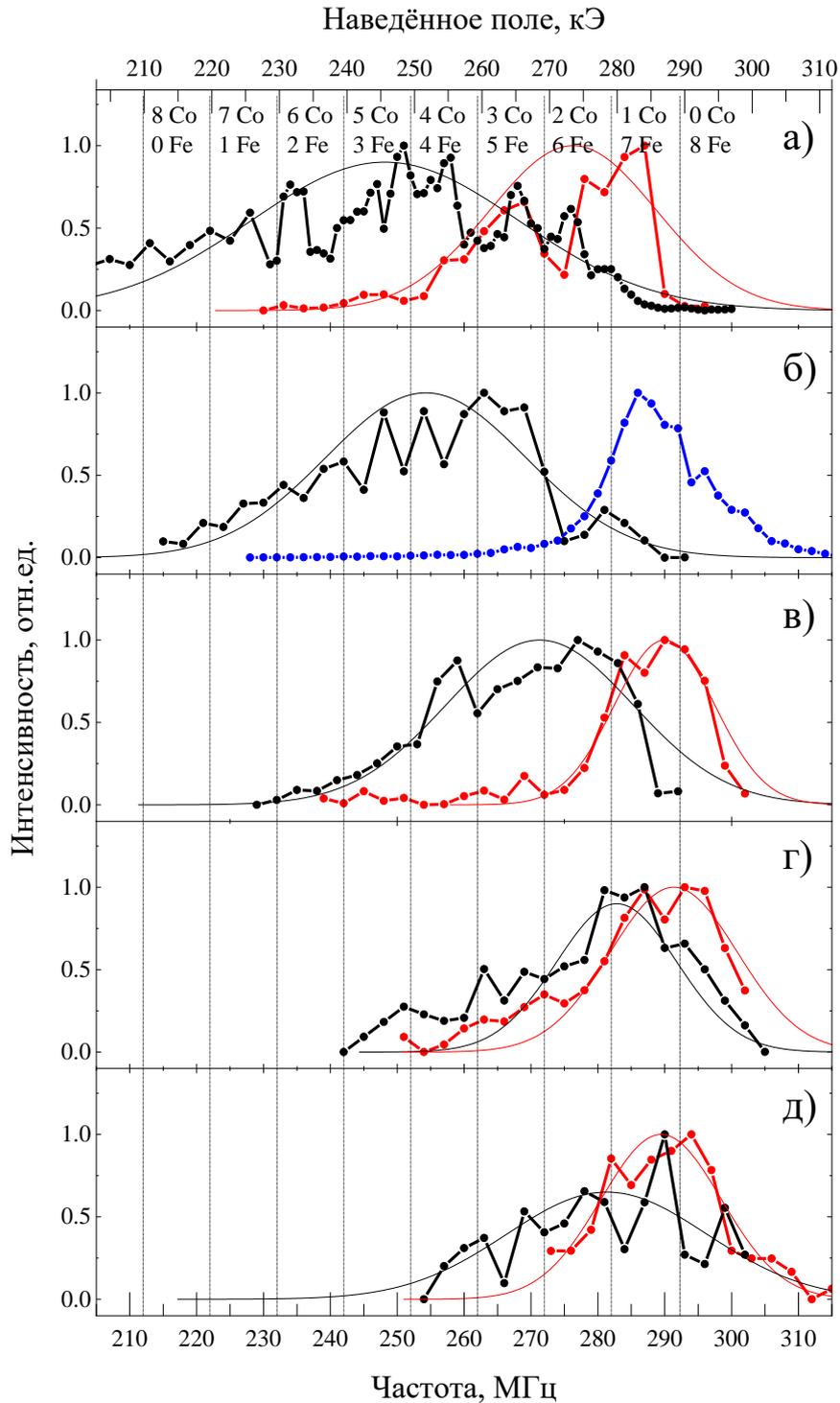


Рисунок 5.8 – Спектры ЯМР ^{59}Co , полученные при комнатной температуре в локальном поле. (а) $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}@C$; (б) $\text{Fe}_{0.56}\text{Co}_{0.44}@C$ (для сравнения приведен спектр (синяя линия) отожденных наночастиц $\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$ без углеродной оболочки); (в) $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$; (г) $\text{Fe}_{0.76}\text{Co}_{0.24}@C$; (д) $\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.16}@C$. Исходные образцы обозначены черным цветом, отоженные – красным. Плавными линиями показана обработка спектров в программе Simul. Частоты, соответствующие различному количеству железа в ближайшем окружении кобальта, показаны на спектре пунктирными линиями

гироманнитное отношение. Вклад первого члена $A_i \langle S_i \rangle$ известен из контрольного образца кобальта и наночастиц на основе кобальта. Предполагается, что этот вклад не изменяется из-за постоянного магнитного момента атомов кобальта в различных концентрациях сплава в соответствии с данными дифракции нейтронов [148].

Линейная зависимость в формуле 5.1 позволяет приблизительно оценить изменение значений наведённых полей на ядре-зонде ^{59}Co от атомов ближайшего окружения. Вклад каждого ближайшего атома железа $B_j \langle S_j \rangle$ составляет порядка 10 кЭ или 10.1 МГц ($^{59}\gamma = 1.0104 \text{ МГц} / \text{кЭ}$). Данные оценки не противоречат экспериментальными данными в многочисленных работах, включая исследования ЯМР массивных сплавов [42, 43, 146, 149].

При температуре $T = 295 \text{ К}$ известны положения резонансных линий многодоменного ($\nu_L = 212.5 \text{ МГц} - \text{ГЦК}$, $\nu_L = 219 \text{ МГц} - \text{ГПУ}$) и однодоменного состояний ($\nu_L = 216 \text{ МГц} - \text{ГЦК}$) кобальта [9, 15, 149, 150], а также кобальт-углеродной фазы (205-210 МГц). Из-за малости размеров, можно предположить, что большая часть образца находится в однодоменном состоянии.

С учетом полученных значений, исследуемый диапазон частот ЯМР ^{59}Co был условно разделён на несколько частей, в соответствии с 8 атомами моделью в ближайшем окружении для ОЦК решётки (пунктирные линии на рисунке 5.8). Каждый атом углерода, который может быть расположен в междоузлиях, снижает величину локального поля на ядрах кобальта. Можно предположить, что изменения полей на ядрах-зондах ^{59}Co и ^{57}Fe должны быть близкими или, как минимум, иметь такой же порядок величины. Каждый промежуточный атом углерода изменяет $H_{\text{loc}} \text{ } ^{59}\text{Co}$ с ≈ 15 до ≈ 80 кЭ, что соответствует $B_j \langle S_j \rangle$ в уравнении. 5.1, согласно ЯГР и ЯМР ^{57}Fe [151-153]. Это изменение должно проявляться в виде уширения линии в область низких частот от каждого набора окружений. Распределение полей, как для отожженного образца $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@\text{C}$ (рисунок 5.8 в), так и для отожженных частиц $\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$ без углерода, совпадает (рисунок 5.8 б). Это означает, что углерод не находится в ближайшем окружении

атомов кобальта отожженного образца $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$. По данным ЯМР и ЯГР, оба спектра соответствуют упорядоченному сплаву, в котором кобальт имеет 7 или 8 атомов железа в ближайшем окружении и равномерно распределён по объёму частиц.

Дополнительно, чтобы убедиться в воспроизводимости данных, были получены спектры ЯМР ^{59}Co трёх образцов с одинаковым составом $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}@C$ в нулевом внешнем магнитном поле при комнатной температуре (рисунок 5.9). Образцы были получены методом газофазного синтеза с одинаковыми условиями синтеза отдельно друг от друга. Средний размер и магнитные характеристики совпадают.

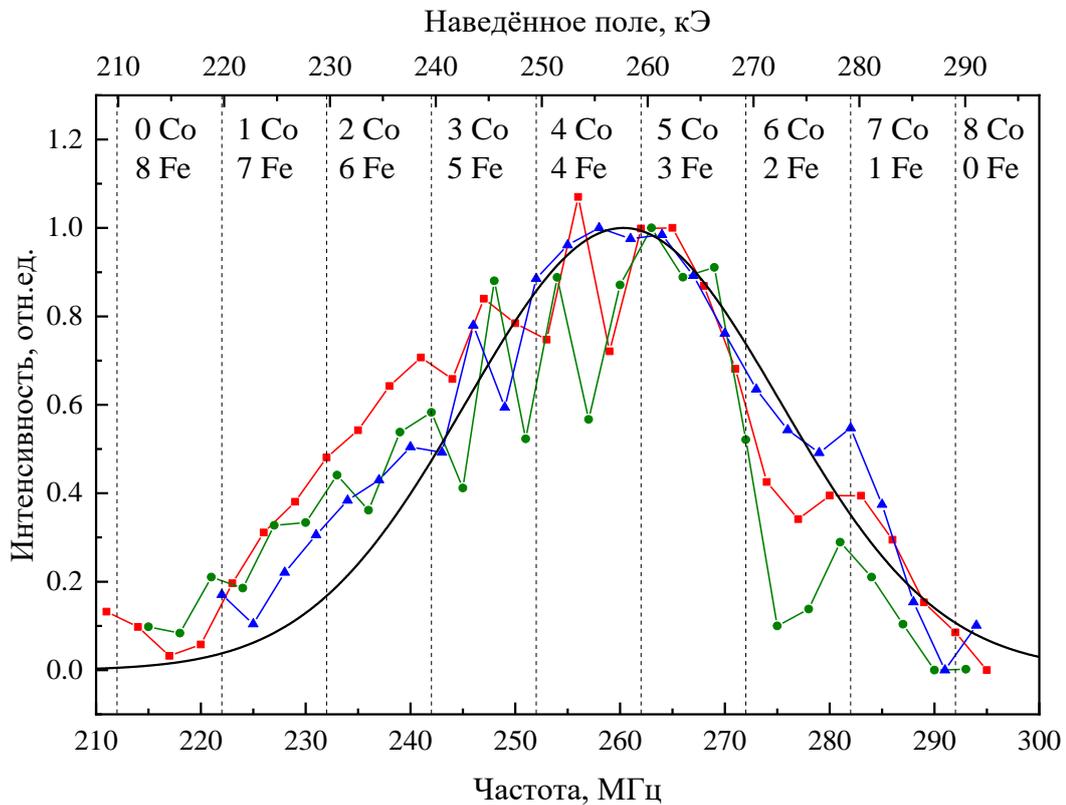


Рисунок 5.9 – Спектры ЯМР ^{59}Co трёх различных образцов наночастиц одного состава $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}@C$, полученные в нулевом магнитном поле при комнатной температуре

Полученные спектры представляют собой суперпозицию нескольких линий. Статистическое распределение каждого из атомных окружений для трёх независимо-полученных образцов совпадают с допустимой погрешностью.

5.3.2 Атомное окружение Co по данным ЯМР ^{57}Fe

Для устранения неоднозначности в обработке спектров ЯГР относительно количества ферромагнитных компонент, были получен спектр ЯМР ^{57}Fe образца с высоким содержанием железа $\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.16}@C$ в нулевом внешнем магнитном поле при температуре 77 К (рисунок 5.10).

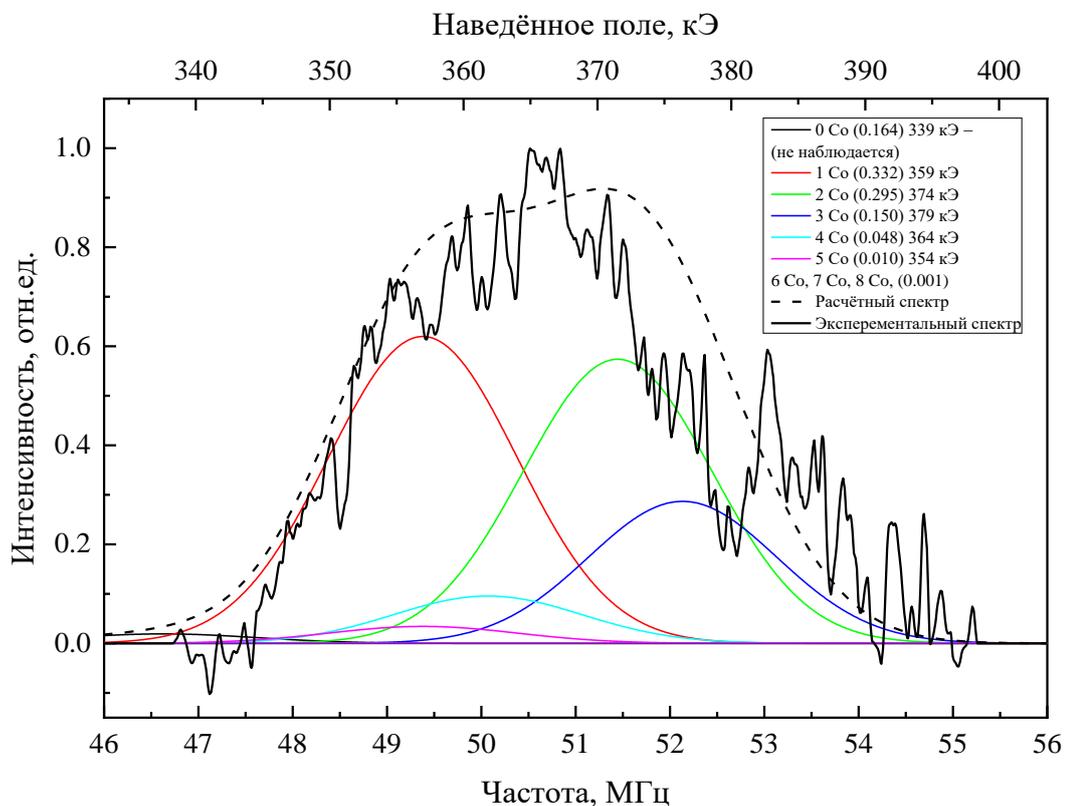


Рисунок 5.10 – Спектр ЯМР ^{57}Fe исходных наночастиц $\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.16}@C$, полученный в нулевом магнитном поле при $T = 77\text{ К}$

Полученный спектр сильно уширен и представляет собой суперпозицию линий, соответствующих различному атомному окружению Fe-Co (показаны разными цветами на рисунке 5.10). В работе [144], авторами была предложена модель для сплавов наночастиц FeCo с различным содержанием атомов Co.

Данная модель была использована при обработке полученных спектров. Локальное поле $^{57}\text{H}_{\text{loc}} = 330$ кЭ, соответствующее 8 атомам железа в ближайшем окружении Fe, не наблюдалось. Распределение полей от 340 до 370 кЭ соответствует окружениям от 1 до 6 атомов кобальта вблизи ядра-зонда железа (таблицу 5.2) с учетом поправки на температурный сдвиг 9 кЭ [117, 154]. Сигнал от ^{57}Fe ($^{57}\text{H}_{\text{loc}} = 339$ кЭ) в спектре не наблюдается, что исключает наличие фракции железа в образце.

Структурный порядок сплава в отожженных частицах формируется атомами кобальта, а не атомами железа. Кобальт, равномерно распределенный в металлическом ядре, предотвращает образование парамагнитной ГЦК фракции. Атомы кобальта начинают упорядочиваться в процессе отжига, разрушая ГЦК-фазу, образуя однородную ОЦК-решетку. Подобные изменения сопровождаются выделением углерода из сплава в оболочку.

Несмотря на то, что средний размер наночастиц FeCo@C меньше критического размера однодоменности (таблица 5.1), размерного эффекта не наблюдается из-за значительного уширения спектральных линий. Увеличение локального поля на величину размагничивающего поля до 7 кЭ [117,155] значительно меньше, чем вклад атомов Co.

5.5 Выводы по Главе 5

1. Ядра наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{@C}$, полученных методом газовой конденсации, представлены неупорядоченной фазой A2 (Fe-Co). Частицы содержат области, состоящие из парамагнитной ГЦК-фазы с растворенным углеродом. Предположительно, эти области образуются на границе раздела между ядром и углеродной оболочкой. Вклад парамагнитной фракции значительно уменьшается с увеличением содержания кобальта.

2. Отжиг при $T = 810$ К приводит к разложению парамагнитных областей, что увеличивает намагниченность частиц в целом. В то же время происходит частичное упорядочение металлического сердечника. В образцах, близких к

эквивалентному составу, образуется большое количество участков с локальным окружением атомов кобальта, что характерно для упорядоченной структуры В2. Атомы углерода покидают металлическое ядро после отжига из-за упорядочения кобальтовых узлов. Намагниченность ядер наночастиц с высоким содержанием кобальта приближается к намагниченности объемных сплавов соответствующего состава.

3. После отжига были получены наночастицы $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}\text{@C}$ с высокой намагниченностью насыщения. Частицы близки к идеальной структуре металл-углерод с незначительным количеством растворенного углерода в ядре. Показано, что 4 ч отжига при $T = 810 \text{ K}$ в вакууме достаточно для гомогенизации структуры наночастиц. Время отжига примерно в 10 раз меньше, чем для объемных сплавов Fe-Co.

4. Согласно анализу спектров ЯМР ^{59}Co , атомы кобальта имеют гораздо меньший разброс возможных локальных окружений (7 или 8 атомов железа), чем атомы железа (от 1 до 6 атомов железа) в образцах после отжига. Следовательно, упорядоченность сплава в отожженных частицах формируется атомами кобальта, а не атомами железа.

Результаты, представленные в главе 5, опубликованы в работах [A5, A7].

ВЫВОДЫ

В данной работе, были получены и проанализированы спектры ЯМР ^{61}Ni , ^{59}Co , ^{57}Fe , ^{13}C в широком диапазоне температур и спектры ЯГР ^{57}Fe при комнатной температуре (с приложением внешнего магнитного поля 6 кЭ) наночастиц на основе 3d металлов. Показано, что детальный анализ спектров ЯМР в локальном поле позволяет обнаружить фазы, которые не могут быть обнаружены другими методами.

Основные результаты можно сформулировать в следующем виде:

1. С уменьшением размера частиц меньше критического размера однодоменности, наведенное магнитное поле, соответствующее максимуму линии ЯМР, увеличивается. Наночастицы, меньше критического размера однодоменности, имеют однородную магнитную структуру, где поля размагничивания не скомпенсированы. В многодоменном состоянии данные поля размагничивания скомпенсированы.

2. По данным ЯМР ^{61}Ni для наночастиц никеля в углеродной, оксидной оболочке и без нее наблюдается одинаковое распределение наведённых полей, что указывает на незначительную роль поверхности в наблюдаемом наноразмерном эффекте. Таким образом, этот эффект является объемным и зависит только от размера частиц ферромагнитного материала.

3. Детальный анализ спектров ЯМР и ЯГР ^{57}Fe наночастиц Fe@C и Ni@C позволил определить концентрацию дополнительных ферромагнитных фаз в ядрах исследуемых наночастиц. Высокотемпературный отжиг наночастиц приводит к разложению карбидных фракций, частичному выходу углерода из ядра в оболочку, уменьшению степени дефектности и повышению однородности ядер наночастиц. Данные структурные изменения сопровождаются увеличением значения намагниченности насыщения и незначительному росту размера наночастиц.

4. Учет корректного фазового состава позволил объяснить резкое уменьшение намагниченности насыщения исследуемых наночастиц по сравнению с макроскопическими образцами.

5. При исследовании наночастиц с ядрами на основе Fe, комплексный анализ данных ЯМР и ЯГР позволил выделить фракцию парамагнитных и суперпарамагнитных частиц. Доля этой фракции для отожжённых наночастиц не превышает 7 ат. %.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА

A1. NMR study of magnetic nanoparticles Ni@C / K. N. Mikhalev, A.Yu. Germov, D.A. Prokopyev, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, A.S. Konev, V.S. Gaviko, S.I. Novikov. – Текст: непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — V. 1389. — P. 12137—12142.

A2. NMR Study of Phase Composition of Carbon Encapsulated Ni@C Nanoparticles / D.A. Prokopyev, A.Yu. Germov, K.N. Mikhalev, M.A. Uimin, A.E. Yermakov, A.S. Konev. – Текст: непосредственный // AIP Conference Proceedings. — 2019. — V. 2174. — P. 20155—20158.

A3. NMR study of phase composition of carbon encapsulated Fe@C nanoparticles / D.A. Prokopyev, A.Yu. Germov, K.N. Mikhalev, B.Yu. Goloborodskii, M.A. Uimin, A.E. Yermakov, A.S. Konev, S.I. Novikov. – Текст: непосредственный // AIP Conference Proceedings. — 2020. — V. 2313. — P. 60023—60027.

A4. Quantitative phase analysis of magnetic Fe@C nanoparticles / A.Yu. Germov, D.A. Prokopyev, K.N. Mikhalev, B.Yu. Goloborodskiy, M.A. Uimin, A.E. Yermakov, A.S. Konev, A.S. Minin, S.I. Novikov, V.S. Gaviko, A.M. Murzakaev. – Текст: непосредственный // Materials Today Communications. — 2021. — V. 27. — P. 102382—102390.

A5. Investigation of magnetic nanoparticles FeCo by resonance spectroscopy / D.A. Prokopyev, A.Yu. Germov, K.N. Mikhalev, B.Yu. Goloborodskii, M.A. Uimin, A.E. Yermakov, A.S. Konev, S.I. Novikov. – Текст: непосредственный // AIP Conference Proceedings. — 2022. — V. 2466. — P. 60043—60048.

A6. ^{61}Ni NMR study of nickel nanoparticles: Nanoscale effect and magnetic state / K.Mikhalev, A.Germov, D.Prokopyev, M.Uimin, A.Yermakov, S.Novikov, A.Konev, V.Gaviko, A.Minin. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2022. — V. 563. — P. 169837—169841.

A7. NMR and Mossbauer studies of core-shell FeCo@C ferromagnetic nanoparticles near the superparamagnetic transition / A.Yu. Germov, D.A. Prokopyev, A.S. Konev, M.A. Uimin, A.S. Minin, A.E. Yermakov, B.Yu. Goloborodsky, I.A.

Kurmachev, Ye.V. Suvorkova. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2023. — V. 588. — P. 171391—171401.

A8. NMR study of magnetic nanoparticles Ni@C / K.N.Mikhalev, A.Yu.Germov, D.A.Prokopyev, M.A.Uimin, A.Ye.Yermakov, A.S.Konev, S.I.Novikov. – Текст: непосредственный // VII Euro-Asian Symp. «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019), Ekaterinburg, 8-13 сентября. - 2019. - С. 144.

A9. NMR study of carbon encapsulated Ni@C nanoparticles / D.A.Prokopyev, A.Yu.Germov, K.N.Mikhalev, M.A.Uimin, A.Ye.Yermakov, S.I.Novikov, A.S.Konev, V.S.Gaviko. – Текст: непосредственный // XXI International Youth Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application», Kazan, 23-28 сентября. - 2019. - P. 191.

A10. NMR Study of Size effects in Ferromagnetic Nanoparticles / A.Germov, D.Prokopyev, K.Mikhalev. – Текст: непосредственный // The International Conference “Modern development of magnetic resonance”, Kazan, 1-5 ноября. - 2021. –P. 184.

A11. Analysis of hyperfine fields of magnetic nanoparticles based on binary FeNi alloys / A.Yu.Germov, B.Yu.Goloborodskiy, A.S.Konev, D.A.Prokopyev, I.A.Kurmachev, E.V.Suvorkova, A.S.Minin, M.A.Uimin. – Текст: непосредственный // XVI International Conference Mossbauer Spectroscopy and its Applications (ICMSA-2022), Ekaterinburg, 4-9 сентября/ - 2022.- 36 с.

A12. ^{59}Co NMR and ^{57}Fe Mossbauer studies of carbon encapsulated magnetic nanoparticles based on binary FeCo alloys / A.Yu.Germov, B.Yu.Goloborodskiy, A.S.Konev, D.A.Prokopyev, I.A.Kurmachev, E.V.Suvorkova. – Текст: непосредственный // VIII Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism (EASTMAG-2022), Kazan, 22-26 августа, 2022: Тез.докл.-Kazan:Zavoisky Physical-Technical Institute FRC Kazan SC RAS.- 265 с.

A13. Аттестация ультрадисперсных ферромагнитных наночастиц методами ЯМР и ЯГР / А.Ю.Гермов, Д.А.Прокопьев, А.С.Конев, Б.Ю.Голобородский, И.А.Курмачёв. – Текст: непосредственный // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиум

«Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 10-13 октября, 2022: Матер.конф.-Екатеринбург:ИХТТ УрО РАН.Изд-во «ДжиЛайм» ООО .- 78 с.

A14. Исследование магнитных наночастиц $Fe_{0.6}Co_{0.4}@C$ методом ЯМР / Д.А.Прокопьев, А.Ю.Гермов, А.С.Конев, Б.Ю.Голобородский, И.А.Курмачёв, Е.В.Суворова. – Текст: непосредственный // IX Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2022), Екатеринбург, 16-20 мая. - 2022. - Р. 797.

A15. Применение ядерно-резонансных методов для изучения структурных и магнитных свойств наночастиц / А.Ю.Гермов, Д.А.Прокопьев, А.С.Конев, Б.Ю.Голобородский, И.А.Курмачев, Е.В.Суворова. – Текст: непосредственный // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М.И. Куркина, Екатеринбург, 24 ноября – 1 декабря. - 2022. – Р. 173.

A16. Исследование магнитных наночастиц $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ методами резонансной спектроскопии / Д.А.Прокопьев, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев, Б.Ю.Голобородский, М.А.Уймин, А.Е.Ермаков, А.С.Конев. – Текст: непосредственный // VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2021), Екатеринбург, 17-21 мая. - 2021. – Р.876.

A17. Определение монодоменного состояния и фазовый анализ ферромагнитных наночастиц по данным ЯМР / А.Ю.Гермов, Д.А.Прокопьев, К.Н.Михалев, Б.Ю.Голобородский, А.С.Конев. – Текст: непосредственный // XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург, 18-25 марта. 2021. - Р. 63.

A18. Изучение магнитного состояния и размерных эффектов в наночастицах на основе 3d-металлов методами ЯМР / К.Н.Михалев, А.Ю.Гермов, Д.А.Прокопьев, М.А.Уймин, А.Е.Ермаков, А.С.Конев, В.С.Гавико. – Текст: непосредственный // XXXVIII Межд. зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXVIII», Верхняя Сысерть, 23-29 февраля. - 2020. - Р. 68.

A19. Исследование фазового состава наночастиц в углеродной оболочке Fe@C методом ЯМР / Д.А.Прокопьев, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев, М.А.Уймин, А.Е.Ермаков, А.С.Конев. – Текст: непосредственный // VII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2020), Екатеринбург, 18-22 мая. - 2020. -Р. 821.

A20. Исследование фазового состава наночастиц в углеродной оболочке Ni@C методом ЯМР / Д.А.Прокопьев, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев, М.А.Уймин, А.Е.Ермаков. – Текст: непосредственный // VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2019), Екатеринбург, 20-24 мая. - 2019.- Р. 768.

A21. ЯМР ^{57}Fe в наночастицах карбида железа Fe_3C / Д.А.Прокопьев, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалёв, М.А.Уймин, С.И.Новиков, В.С.Гавико, А.С.Минин. – Текст: непосредственный // X Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2023), Екатеринбург, 19.05.2023. – 2023. – Р. 688.

A22. Изучение внутренней структуры и магнитных свойств наночастиц на основе бинарных сплавов FeMe@C (Me = Co, Ni) методом ЯМР / Е.В.Суворкова, А.Ю.Гермов, Д.А.Прокопьев, А.С.Конев, М.А.Уймин, А.С.Минин, А.Е.Ермаков, Б.Ю.Голобородский, И.А.Курмачёв. – Текст: непосредственный // X Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2023), Екатеринбург, 19.05.2023. – 2023. – Р. 714.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim, Y. S. Multifunctional Fe₃O₄ nanoparticles-embedded poly (styrene)/poly (thiophene) core/shell composite particles / Y. S. Kim, S. M. Lee, P. Govindaiah, S. J. Lee, S. H. Lee, J. H. Kim, and I. W. Cheong. – Текст: непосредственный // *Synthetic metals*. – 2013. – Vol. 175. – P. 56-61.
2. Knopp, D. Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles / D. Knopp, D. Tang, R. Niessner. – Текст: непосредственный // *Analytica chimica acta*. – 2009. – Vol. 647. – №. 1. – P. 14-30.
3. Amiri, V. Nanostructured Metal Oxide-Based Acetone Gas Sensors: A Review / V. Amiri, H. Roshan, A. Mirzaei, G. Neri, A. I. Ayesh. – Текст: непосредственный // *Sensors*/ – 2020. – Vol.20. – №. 11. – P.3096.
4. S. Singamaneni Magnetic nanoparticles: Recent advances in synthesis, self-assembly and applications / S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, and E. Y. Tsybal. - Текст: непосредственный // *J. Mater. Chem.* – 2011. - Vol.21. - P.16819–16845.
5. Huber, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles / D. L. Huber. - Текст: непосредственный // *Small*. – 2005. – Vol.1. – P.482–501.
6. Kumar, K. S. Recent advancement in functional core-shell nanoparticles of polymers: synthesis, physical properties, and applications in medical biotechnology / K. S. Kumar, V. B. Kumar, P. Paik. – Текст: непосредственный // *Journal of Nanoparticles*. – 2013. – Vol. 2013. – P.24.
7. Gubin, S. P. Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties / S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Y. Yurkov. - Текст: непосредственный // *Usp. Khim.* – 2005. – Vol.74. – P.539–574.
8. Цурин, В. А. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод / В.А. Цурин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик, Н.Н. Щеголева, В.С. Гавико, и В.В. Майков. – Текст: непосредственный // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – №. 2. – С. 287.

9. Mikhalev, K. N. Magnetic state and phase composition of carbon-encapsulated Co@C nanoparticles according to ^{59}Co , ^{13}C NMR data and Raman spectroscopy / K. N. Mikhalev, A. Y. Germov, M. A. Uimin, A. E. Yermakov, A. S. Konev, S. I. Novikov, V. S. Gaviko, and Y. S. Ponosov. – Текст: непосредственный // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5. – №. 5. – P. 055033.

10. Manukyan, A. Magnetic properties of carbon-coated Ni nanoparticles prepared by solid-phase pyrolysis of nickel-phthalocyanine / A. Manukyan, A. Mirzakhanyan, L. Sajti, R. Khachatryan, E. Kaniukov, L. Lobanovsky, and E. Sharoyan. – Текст: непосредственный // Nano. – 2015. – Vol. 10. – №. 06. – P. 1550089.

11. Ou, L. Toxicity of graphene-family nanoparticles: a general review of the origins and mechanisms / L. Ou, B. Song, H. Liang, J. Liu, X. Feng, B. Deng, T. Sun, and L. Shao. - Текст: непосредственный // Particle and Fibre Toxicology – 2016. – Vol.13. – P. 57.

12. Galakhov, V. R. Characterization of carbon-encapsulated nickel and iron nanoparticles by means of X-ray absorption and photoelectron spectroscopy / V. R. Galakhov, A. S. Shkvarin, A. S. Semenova, M. A. Uimin, A. A. Mysik, N. N. Shchegoleva, A. Ye. Yermakov, and E. Z. Kurmaev. – Текст: непосредственный // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – №. 51. – P. 22413-22416.

13. Mikhalev, K.N. Crystal structure and magnetic properties of Al_2O_3 nanoparticles by ^{27}Al NMR data / K. N. Mikhalev, A. Y. Germov, A. E. Ermakov, M. A. Uimin, A. L. Buzlukov, and O. M. Samatov. - Текст: непосредственный // Physics of the Solid State. – 2017. -Vol.59. - №3. – P.514–519.

14. Manjunatha, M. Determination of magnetic domain state of carbon coated iron nanoparticles via ^{57}Fe zero-external-field NMR / M. Manjunatha, R. Kumar, B. Sahoo, R. Damle, and K. P. Ramesh. - Текст: непосредственный // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – Vol.453. – P.125–131.

15. Andreev, A.S. Internal field ^{59}Co NMR study of cobalt-iron nanoparticles during the activation of CoFe_2/CaO catalyst for carbon nanotube synthesis / A. S. Andreev, D. V. Krasnikov, V. I. Zaikovskii, S. V. Cherepanova, M. A. Kazakova, O.

B. Lapina, V.L. Kuznetsov, and J. d' Espinose de Lacaillerie. - Текст: непосредственный // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol.358. - P.62–70.

16. Andreev, A.S. A new insight into cobalt metal powder internal field ^{59}Co NMR spectra / A.S. Andreev, O.B. Lapina, S.V. Cherepanova. - Текст: непосредственный // *Applied. Magnetic Resonance*. – 2014. – Vol.45. – P.1009–1017.

17. Gervits, N.E. Magnetic properties of biofunctionalized iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents / N. E. Gervits, A. A. Gippius, A. V. Tkachev, E. I. Demikhov, S. S. Starchikov, I. S. Lyubutin, A. L. Vasiliev, V. P. Chekhonin, M A. Abakumov, A. S. Semkina, A. G. Mazhuga. - Текст: непосредственный // *Beilstein J. Nanotechnol.* -2019. – Vol.10. – P.1964–1972.

18. Ermakov, A. E. The synthesis, structure, and properties of carbon-containing nanocomposites based on nickel, palladium, and iron / A. E. Ermakov, M. A. Uimin, E. S. Lokteva, A. A. Mysik, S. A. Kachevskii, A. O. Turakulova, V. S. Gaviko, and V. V. Lunin. - Текст: непосредственный // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 83. – P. 1187-1193.

19. Ponosov, Y. S. Raman light scattering and electron microscopy of nanocomposites with the metal core-carbon shell structure / Y. S. Ponosov, M. A. Uimin, A. E. Ermakov, N. N. Shchegoleva, and A. A. Mysik. - Текст: непосредственный // *Physics of the Solid State*. – 2013. – Vol. 55. – P. 1528-1535.

20. Арсенкинб А.М. Методы и средства измерений, испытаний и контроля: учебное пособие / А. М. Арсенкин // – Москва: Изд-во МИСиС., - 2010. – С.199. - Текст: непосредственный.

21. Dho, J. External Field Dependence of ^{57}Fe NMR in Pure Iron / J. Dho, M. Kim, S. Lee, W. Lee, and Y. Kim. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism*. – 1996. – Vol. 1. – №. 1. – P. 14-18.

22. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. – Минск: УО «Белорусский государственный технологический университет». - 2014. – С.232. – Текст: непосредственный.

23. Leslie-Pelecky, D. L. Magnetic properties of nanostructured materials / D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke. – Текст: непосредственный // Chemistry of materials. – 1996. – Vol. 8. – №. 8. – P. 1770-1783.
24. Gleiter, H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter. – Текст: непосредственный // Progress in Materials Science. - 1989. – Vol. 33. - №. – 4. – P. 223–315.
25. Belenkov, E.A. Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. – Текст: непосредственный // New Carbon Materials. - 2013. - Vol. 28. - №. 4. - P. 273-282.
26. Gupta, A. K. Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: interaction studies with human fibroblasts in culture / A. K. Gupta, A. S. G. Curtis. – Текст: непосредственный // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2004. – Vol. 15. – №. 4. – P. 493-496.
27. Chastellain, M. Superparamagnetic silica-iron oxide nanocomposites for application in hyperthermia / M. Chastellain, A. Petri, A. Gupta, K. V. Rao, and H. Hofmann. – Текст: непосредственный // Advanced Engineering Materials. – 2004. – Vol. 6. – №. 4. – P. 235-241.
28. Wang, Z. Strong metal–support interaction in novel core–shell Au–CeO₂ nanostructures induced by different pretreatment atmospheres and its influence on CO oxidation / Z. Wang, H. Fu, Z. Tian, D. Han, and F. Gu. – Текст: непосредственный // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8. – №. 11. – P. 5865-5872.
29. Kim, Y. S. Multifunctional Fe₃O₄ nanoparticles-embedded poly (styrene)/poly (thiophene) core/shell composite particles / Y. S. Kim, S. M. Lee, P. Govindaiah, S. J. Lee, S. H. Lee, J. H. Kim, and I. W. Cheong. – Текст: непосредственный // Synthetic metals. – 2013. – Vol. 175. – P. 56-61.
30. Mitsudome, T. Advanced core–shell nanoparticle catalysts for efficient organic transformations / T. Mitsudome, K. Kaneda. – Текст: непосредственный // ChemCatChem. – 2013. – Vol. 5. – №. 7. – P. 1681-1691.
31. Pustovalov, V. K. Optical properties of core–shell gold–silver and silver–gold nanoparticles for near UV and visible radiation wavelengths / V. K. Pustovalov, L.

G. Astafyeva, W. Fritzsche. – Текст: непосредственный // Plasmonics. – 2012. – Vol. 7. – P. 469-474.

32. Mohammed, L. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review / L. Mohammed, H. G. Goma, D. Ragab, and J. Zhu. – Текст: непосредственный // Particuology. – 2017. – Vol. 30. – P. 1-14.

33. Hadjipanayis, C. G. Metallic iron nanoparticles for MRI contrast enhancement and local hyperthermia / C. G. Hadjipanayis, M. J. Bonder, S. Balakrishnan, X. Wang, H. Mao, and G. C. Hadjipanayis. – Текст: непосредственный // Small. – 2008. – Т. 4. – №. 11. – С. 1925-1929.

34. Mehdaoui, B. Large specific absorption rates in the magnetic hyperthermia properties of metallic iron nanocubes / B. Mehdaoui, A. Meffre, L.-M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, M. Gougeon, M. Respaud, and B. Chaudret. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Vol. 322. – №. 19. – P. L49-L52.

35. Yermakov, A. Y. Structure and magnetic properties of carbon encapsulated FeCo@ C and FeNi@C nanoparticles / A. Y. Yermakov, M. A. Uimin, I. V. Byzov, A. S. Konev, S. I. Novikov, A. S. Minin, A. S. Gaviko, A. M. Murzakaev, and V. V. Maikov. – Текст: непосредственный // Materials Letters. – 2019. – Vol. 254. – P. 202-205.

36. Diarra, M. Importance of carbon solubility and wetting properties of nickel nanoparticles for single wall nanotube growth / M. Diarra, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, and C. Bichara. – Текст: непосредственный // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 109. – №. 18. – P. 185501.

37. Jaji, N.-D. Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications / N.-D. Jaji, H. L. Lee, M. H. Hussin, H. M. Akil, M. R. Zakaria, and M. B. H. Othman. – Текст: непосредственный // Nanotechnology Reviews. – 2020. – Vol. 9. – №. 1 – P. 1456–1480.

38. Ban, I. NiCu magnetic nanoparticles: review of synthesis methods, surface functionalization approaches, and biomedical applications / I. Ban, J. Stergar, U.

Maver. – Текст: непосредственный // *Nanotechnol Rev.* – 2018. – Vol.7. - №.2. – P.187–207.

39. Simonsen, G. Potential applications of magnetic nanoparticles within separation in the petroleum industry / G. Simonsen, M. Strand, G. Øye. Текст: непосредственный // *Journal of Petroleum Science and Engineering.* – 2018. – Vol.165. – P.488–95.

40. Woodard, A. On the non-thermal plasma synthesis of nickel nanoparticles / A. Woodard, L. Xu, A. A. Barragan, G. Nava, B. M. Wong, and L. Mangolini. – Текст: непосредственный // *Plasma Process Polymers.* – 2018. – Vol.15. - №.1. – P.1700104–8.

41. Уймин, М.А. Эволюция структуры и магнитных свойств композитных наночастиц Ni@C при отжиге / М. А. Уймин, С. Ю. Новиков, А. С. Конев, И. В. Бызов, А. Е. Ермаков, А. С. Минин, Д. В. Привалова, В. С. Гавико, и Н. Н. Щеголева. – Текст: непосредственный // *Физика металлов и металловедение.* – Т.120, - №. 3. – С. 245–250.

42. Shmakov, I. G. Short-range order formation in Fe-Co alloys: NMR study and first-principles calculations / I. G. Shmakov, O. I. Gorbatov, V. V. Serikov, N. M. Kleinerman, O. A. Golovnya, and Y. N. Gornostyrev. – Текст: непосредственный // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – Vol. 782. – P. 1008-1014.

43. Serikov, V. V. NMR and Mössbauer study of peculiarities of the structure formation in Fe–Co alloys / V. V. Serikov, N. M. Kleinerman, O. A. Golovnya. – Текст: непосредственный // *Physics of Metals and Metallography.* – 2017. – Vol. 118. – P. 1040-1047.

44. Mikhalev, K. N. Magnetic State and Phase Composition of Co₃C Nanoparticles / K. N. Mikhaleva, A. Yu. Germova, E. Yu. Medvedeva, A. P. Gerashchenkoa, A. E. Ermakova, M. A. Uimina, S. I. Novikova, T. V. D'yachkovab, A. P. Tyutyunnikb, and Yu. G. Zainulinb. – Текст: непосредственный // *Physics of Metals and Metallography.* – 2019. – Vol. 120. – P. 930-935.

45. E. Pavel Complex carbides in synthetic diamond crystals produced at ~ 5.5 GPa / E. Pavel, Gh. Băluță, D. Barb, D. P. Lazăr, M. Morariu, M. Popescu, and M.

Sorescu. – Текст: непосредственный // Journal of materials science. – 1993. – Vol. 28. – №. 6. – P. 1645-1647.

46. Gupta, P. Effect of Co addition on the atomic ordering of FeCo-phase in nanocrystalline $\text{Fe}_{81-x}\text{Co}_x\text{Nb}_7\text{B}_{12}$ alloys ($x= 20.25, 27, 40.5, 54, 60.75$): An anomalous diffraction and Mössbauer study / P. Gupta, Tapas Ganguli, P. Svec, A. K. Sinha, A. Gupta, P. Svec Sr., M. N. Singh, V. R. Reddy, and S. K. Deb. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – №. 8. – P. 083516.

47. Baker, H. ASM handbook. vol. 3. alloy phase diagrams / H. Baker, H. Okamoto // USA: ASM International. – 1992. - P.501. – Текст: непосредственный.

48. Sourmail, T. Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties / T. Sourmail – Текст: непосредственный // Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50. – №. 7. – P. 816-880.

49. De Mayo, B. Effect of atomic configurational changes on hyperfine interactions in concentrated iron-cobalt alloys/ B. De Mayo, D.W. Forester, S. Spooner. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. - 1970. - Vol. 41. - P. 1319–1320.

50. Bardos, D.I. Mean magnetic moments in bcc Fe–Co alloys / D.I. Bardos. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. - 1969. - Vol. 40. - P. 1371–1372.

51. Методы получения наноразмерных материалов / Екатеринбург: Факультет химический, Кафедра неорганической химии ФАПО ГОУ ВПО «УрГУ им. А.М. Горького». – 2007. – С. 79. – Текст: непосредственный.

52. Ali, A. Review on recent progress in magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and diverse applications / A. Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z.Tan, and Y. Rui. – Текст: непосредственный // Frontiers in chemistry. – 2021. – Vol. 9. – P. 629054.

53. Desvaux, C. Structural and magnetic study of the annealing of Fe–Co nanoparticles / C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud, and B. Chaudret.– Текст:

непосредственный // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20. – №. 1. – P. 103-109.

54. Prakash, T. High spin-dependent tunneling magnetoresistance in magnetite powders made by arc-discharge / T. Prakash, G. V. M. Williams, J.Kennedy, and S. Rubanov. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 120. – №. 12. – P. 123905.

55. Omelyanchik, A. High-Moment FeCo Magnetic Nanoparticles Obtained by Topochemical H₂ Reduction of Co-Ferrites / A. Omelyanchik, G. Varvaro, P. Maltoni, V. Rodionova, J. P. M. Murillo, F. Locardi, M. Ferretti, C. Sangregorio, F. Canepa, P. Chernavsky, N. Perov, and D. Peddis. – Текст: непосредственный // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12. – №. 4. – P. 1899.

56. Li, F. S. Fabrication and magnetic properties of FeCo alloy nanotube array / F. S. Li, D. Zhou, T. Wang, Y.Wang, L. J. Song, and C. T. Xu. – Текст: непосредственный // Journal of applied physics. – 2007. – Vol. 101. – №. 1. – P. 014309.

57. Park, J. H. Effect of NaOH and precursor concentration on size and magnetic properties of FeCo nanoparticles synthesized using the polyol method / J. H.Park, C. Park, K. S. Lee, and S. J. Suh. – Текст: непосредственный // AIP Advances. – 2020. – Vol. 10. – №. 11. – P. 115220.

58. Абрагам, А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – Москва: ИЛ. - 1963. – С.551. – Текст: непосредственный.

59. Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – Москва: Мир. - 1981. – С.448. – Текст: непосредственный.

60. Туров, Е.А. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках / Е.А. Туров, М.П. Петров. - Москва:«Наука». - 1969. – С.260. – Текст: непосредственный.

61. Куркин, М. И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения / М. И. Куркин, Е. А. Туров. - Москва: Наука. - 1990. – С.243 – Текст: непосредственный.

62. Михалев, К.Н. ЯМР в манганитах / К.Н. Михалев, З.Н. Волкова, А.П. Геращенко. – Текст: непосредственный // ФММ. - 2014. - Т.115. - № 11. - С. 1204–1225.
63. Fock, J. On the interpretation of Mössbauer spectra of magnetic nanoparticles / J. Fock, M. F. Hansen, C. Frandsen, and S. Mørup. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2018. – Vol.445. – P. 11-21.
64. Гусев, А.И. Механизмы изменения магнитных свойств наночастиц / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. - Москва: ФИЗМАТЛИТ. – 2000. - С.224. – Текст: непосредственный.
65. Halperin, W. P. Quantum size effects in metal particles / W.P. Halperin. – Текст: непосредственный // Reviews of Modern Physics. – 1986. – Vol. 58. – №. 3. – P. 533.
66. Okuno, T. NMR-based gap behavior related to the quantum size effect / T.Okuno, M. Manago, S. Kitagawa, and K. Ishida – Текст: непосредственный // Physical Review B. – 2020. – Vol. 101. – №. 12. – P. 121406.
67. He, Y. P. Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals / Y. P. He, Y. M. Miao, C. R. Li, S. Q. Wang, L. Cao, S. S. Xie, G. Z. Yang, and B. S. Zou. – Текст: непосредственный // Physical review B. – 2005. – Vol. 71. – №. 12. – P. 125411.
68. Lopez-Acevedo, O. Quantum size effects in ambient CO oxidation catalysed by ligand-protected gold clusters / O. Lopez-Acevedo, K. A. Kasprzak, J.Akola, and H. Häkkinen. – Текст: непосредственный // Nature chemistry. – 2010. – Vol. 2. – №. 4. – P. 329-334.
69. Nurmi, J. T Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics / J. T. Nurmi, P. G. Tratnye, V. Sarathy, D. R. Baer, J. E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J. C. Linehan, D. W. Matson, R. L. Penn, and M. D. Driessen. – Текст: непосредственный // Environmental science & technology. – 2005. – Vol. 39. – №. 5. – P. 1221-1230.

70. Weiss, P. The hypothesis of the molecular field and the property of ferromagnetism / P. Weiss – Текст: непосредственный // J. de Phys. Rad. – 1907. – Vol. 6. – №. 4. – P. 661-690.
71. Frenkel, J. Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies / J. Frenkel, J. Doefman – Текст: непосредственный // Nature. – 1930. – Vol. 126. – №. 3173. – P. 274-275.
72. Петров, Ю. И. Физика малых частиц / Ю. И. Петров. – Москва: Наука. - 1982. – С.359. - Текст: непосредственный.
73. Кондорский, Е. И. Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры / Е.И. Кондорский. - Текст: непосредственный // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1952. – Т. 16. - №4. - С.398-411.
74. Кондорский, Е.И. Микромагнетизм и перемагничивание квази-однодоменных частиц / Е.И. Кондорский. - Текст: непосредственный // Изв. АН СССР. Сер. Физ. — 1978. — Т.42. — №8. — С. 1638-1645.
75. Kondorsky, E. On the stability of certain magnetic modes in fine ferromagnetic particles / E. Kondorsky. - Текст: непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1979. – Т. 15. – №. 5. – С. 1209–1214.
76. Чернавский, П. А. Новое в магнитных методах исследования металлнанесенных катализаторов / П. А. Чернавский. - Текст: непосредственный // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 66. – №. 3. – С. 19-30.
77. Aharoni, A. Magnetization curve of the infinite cylinder / A. Aharoni, S. Shtrikman. - Текст: непосредственный // Physical Review. – 1958. – Vol. 109. – №. 5. – P. 1522.
78. Kittel, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles/ C. Kittel. - Текст: непосредственный // Physical Review. – 1946. – Vol. 70. – №. 11-12. – P. 965.
79. Néel, L. Effet des cavités et des inclusions sur le champ coercitif / L. Néel. - Текст: непосредственный // Cahiers phys. – 1944. – Vol. 25. – P. 1–20.

80. Néel, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites / L. Néel. - Текст: непосредственный // Annales de géophysique. – 1949. – Vol. 5. – P. 99--136.

81. Sagayaraj, R. Chandrasekaran G. Review on structural and magnetic properties of (Co–Zn) ferrite nanoparticles / R. Sagayaraj, S. Aravazhi. - Текст: непосредственный // International Nano Letters. – 2021. – Vol. 11. – №. 4. – P. 307-319.

82. Томас, Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов: Пер. с англ. / Г. Томас, М. Д. Гориндж – Москва: Наука. - 1983. – С.317. - Текст: непосредственный.

83. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: advances in biomedical, pharmaceutical, cosmochemical and nanotechnological research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin. - Текст: непосредственный // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – Vol. 100. – P. 78-87.

84. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. - Текст: непосредственный // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol.60. - №.2. – P.309–319.

85. Van Ingen, R.P. Laser ablation deposition of Cu-Ni and Ag-Ni films: Nonconservation of alloy composition and film microstructure / R.P. Van Ingen, R.H.J. Fastenau, E.J. Mittemeijer. - Текст: непосредственный // Journal Applied Physics. – 1994. – Vol.76. – P. 871.

86. Graham, C. D. Iron and nickel as magnetization standards / C.D. Graham. - Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol.53. - .3. – P. 2032–2034.

87. Galakhov, V.R. Carbon States in Carbon-Encapsulated Nickel Nanoparticles Studied by Means of X-ray Absorption, Emission, and Photoelectron Spectroscopies / V. R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann, N. A. Ovechkina, A. S. Shkvarin, A. S. Semenova, M. A. Uimin, A. Ye. Yermakov, E. Z. Kurmaev, O. Y.

Vilkov, and D. W. Boukhvalov. - Текст: непосредственный // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. - Vol.115. - №.50. – P. 24615-24620.

88. Zhang, H. T. Synthesis and magnetic properties of nickel nanocrystals / H. T. Zhang, G. Wu, X. H. Chen, X. G. Qiu. - Текст: непосредственный // Materials Research Bulletin. - 2006. – Vol. 41. - №. 3. – P. 495–501.

89. Logutenko, O.A. Effect of molecular weight of sodium polyacrylates on the size and morphology of nickel nanoparticles synthesized by the modified polyol method and their magnetic properties / O.A. Logutenko, A.I. Titkova, A.M. Vorob'yova, D.A. Balaevb, K.A. Shaikhutdinovb, S.V. Semenovb, Y.M. Yukhina, and N.Z. Lyakhov. - Текст: непосредственный // Eur. Polym. J. – 2018. – Vol. 99. – P. 102.

90. Spin-glass transition in Ni carbide single crystal nanoparticles with Ni₃C-type structure / S. Fujieda. - Текст: непосредственный // AIP Advances. – 2016. - Vol. 6. - №. 5. - P. 056116.

91. Strever, R.L. Line Shapes, Saturation Behavior, and Temperature Studies in the Nuclear Resonance of Nickel / R.L. Strever, L.H. Bennett. - Текст: непосредственный // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 131. – P. 2000.

92. Ermakov, A. E. Magnetic Properties of Single-Crystal Nickel Powders / A. E. Yermakov, O. A. Ivanov, Y. S. Shur, R. M. Grechishkin, and G. V. Ivanova. - Текст: непосредственный // F.M.M. – 1972. – Vol. 33. - №. 3. – P. 558–563.

93. Chikazumi, S. Physics of Magnetism / S. Chikazumi. -New York-London-Synney: John Wiley and Sons. -1965. – P. 554. - Текст: непосредственный.

94. Kronmüller, H. Magnetisierungskurve der Ferromagnetika / H. Kronmüller. - Текст: непосредственный // Moderne Probleme Der Metallphysik. – 1966. – Vol. 24. – P. 156.

95. De Souza, F. A. L. NMR Spectral Parameters in Graphene, Graphite, and Related Materials: Ab Initio Calculations and Experimental Results / F. A. L. De Souza, A. R. Ambrozio, E. S. Souza, D. F. Cipriano, W. L. Scopel, and J. C. C. Freitas. - Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. C – 2016. – Vol. 120. - №. 48. – P. 27707–27716.

96. Lipert, K. Magnetic properties of cementite (Fe_3C) nanoparticle agglomerates in a carbon matrix / K. Lipert, J. Kazmierczak, I. Pelech, U. Narkiewicz, A. Ślawska-Waniewska, and H. Lachowicz. - Текст: непосредственный // *Materials Science – Poland*. – 2007. – Vol. 25. – P. 399-404.
97. Ibitoye, S.A. Characterization of cold briquetted Iron (CBI) By X-Ray diffraction technique / S.A. Ibitoye, A.A. Afonja. - Текст: непосредственный // *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* - 2008 - Vol. 07. – P.203–213.
98. Hendricks, S.B. XXXVI. The crystal structure of cementite, *Zeitschrift für Krist* / S.B. Hendricks. - Текст: непосредственный // *Cryst. Mater.* – 1930. – Vol. 74. – P. 534–545.
99. Bauer-Grosse, E. Formation of Fe_7C_3 and Fe_5C_2 type metastable carbides during the crystallization of an amorphous $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ alloy / E. Bauer-Grosse, C. Frantz, G. Le Caer, N. Heiman. - Текст: непосредственный // *J. Non. Solids*. – 1981. – Vol. 44. – P. 277–286.
100. Paulraj, A.R. Core/Shell structure Nano-Iron/ Iron carbide electrodes for rechargeable alkaline Iron batteries / A.R. Paulraj, Y. Kiros, B. Skårman, H. Vidarsson. - Текст: непосредственный // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – Vol. 164. – P. A1665–A1672.
101. Abel, F.M. Iron carbide nanoplatelets: colloidal synthesis and characterization / F. M. Abel, S. Pourmiri, G. Basina, V. Tzitzios, E. Devlin, and G. C. Hadjipanayis. - Текст: непосредственный // *Nanoscale Adv.* – 2019. – Vol. 1. – P. 4476–4480.
102. Villars, P. Fe_4C Crystal Structure: Datasheet From 'PAULING FILE' in: *Inorganic Solid Phases* / P. Villars // SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) Multinaries Edition. – 2012, https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1503824. (дата обращения: 10.06.2024).
103. Calderon, H.A. HRTEM low dose: the unfold of the morphed graphene, from amorphous carbon to morphed graphenes / H. A. Calderon, A. Okonkwo, I. Estrada-Guel, V. G. Hadjiev, F. Alvarez-Ramírez, and F. C. Robles Hernández - Текст:

непосредственный // *Adv. Struct. Chem. Imaging.* – 2016. – Vol. 2. – №. 10. – P. 1-12.

104. Budnick, J. I. Spin-Echo Studies of Conduction-Electron Polarization about the Impurity Atom in Fe-Rich Alloys / J. I. Budnick, T. J. Burch, S. Skalski, K. Raj. - Текст: непосредственный // *Physical Review Letters.* - 1970. – Vol. 24. – №. 10. – P. 511–514.

105. Rubinstein, M. Hyperfine Field Spectra of Binary Fe-Co Alloys: Nuclear Magnetic Resonance of Fe⁵⁷ and Co⁵⁹ / M. Rubinstein. - Текст: непосредственный // *Physical Review.* - 1968. – Vol. 172. - №. 2. – P. 277–283.

106. Andreev, A. S. Thermal stability and HCP–FCC allotropic transformation in supported Co metal catalysts probed near operando by ferromagnetic NMR / A. S. Andreev, J.-B. d’Espinoise de Lacaillerie, O. B. Lapinaab, and A. Gerashenko. - Текст: непосредственный // *Physical Chemistry Chemical Physics.* - 2015. – Vol. 17. - №. 22. – P. 14598–14604.

107. Umemoto, M. Fundamental properties of cementite and their present understanding / M. Umemoto, K. Tsuchiya. - Текст: непосредственный // *Tetsu-to-Hagane.* – 2002. – Vol. 88. – P. 117–128.

108. Burrows Ch., *Bulletin of Bureau of Standards.* - 1917. - Vol. 13. №. 3. – Текст: непосредственный.

109. Haseeb, A. S. M. A. On the nature of the electrochemically synthesized hard Fe-0.96 mass Pct C alloy film/ A. S. M. A. Haseeb, Y. Hayashi, M. Masuda, and M. Arita. - Текст: непосредственный// *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* – 2002. – Vol.33. – P.921–927.

110. Ul’yanov, A.I. Magnetic properties of mechanically alloyed and annealed powders Fe_{100-X}C_X (X = 5 and 15 at.%) / A. I. Ul'yanov, E. P. Elsukov, A. V. Zagainov, N. B. Arsent'eva, G. A. Dorofeev, and V. M. Fomin. - Текст: непосредственный // *Russ. J. Nondestruct. Test.* – 2003. – Vol. 39. – P. 683–696.

111. Gangopadhyay, S. Magnetic properties of ultrafine iron particles / S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V.

Paraefthymiou, and A. Kostikas. - Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol.45. – P.9778–9787.

112. Bernas, H. Electronic exchange and the Mössbauer effect in iron-based interstitial compounds / H. Bernas, I.A. Campbell, R. Fruchart. - Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – Vol. 28. – P. 17–24.

113. Liu, X.W. Mossbauer spectroscopy of Iron carbides: from prediction to experimental confirmation / X.-W. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A. K Dearden, C.-F. Huo, Y. Yang, Y.-W. Li, and X.-D. Wen. - Текст: непосредственный // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6. – P. 1–10.

114. Liu, X.W. Iron carbides in Fischer-Tropsch synthesis: theoretical and experimental understanding in epsilon-iron carbide phase assignment / X.-W. Liu, Z. Cao, S. Zhao, R. Gao, Y. Meng, J. Zhu, C. Rogers, C.-F. Huo, Y. Yang, Y. Li, and X. Wen. - Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121. – P. 21390–21396.

115. Straumal, B.B. Fe-C nanograined alloys obtained by high-pressure torsion: structure and magnetic properties / B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, S.V. Dobatkin, A.O. Rodin, B. Baretzky, D. Goll, and G. Schütz. - Текст: непосредственный // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – Vol. 503. – P. 185–189.

116. Barinov, V.A. Studying mechanosynthesized Hagg carbide (χ -Fe₅C₂) / V.A. Barinov, A.V. Protasov, V.T. Surikov. - Текст: непосредственный // Phys. Met. Metallogr. – 2015. – Vol. 116. – P. 791–801.

117. Shaham, M. NMR study of the 3d ferromagnetic metals: Critical region and paramagnetic phase / M. Shaham, J. Barak, U. El-Hanany, and W. W. Warren. - Текст: непосредственный // Physical Review B. – 1980. – Vol. 22. - №. 11. – P. 5400–5419.

118. Host, J. J. Effect of annealing on the structure and magnetic properties of graphite encapsulated nickel and cobalt nanocrystals / J. J. Host, J. A. Block, K. Parvin, V. P. Dravid, J. L. Alpers, T. Sezen, and R. LaDuca. - Текст: непосредственный // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83. – P. 793–801.

119. Banhart, F. Dynamic behavior of nickel atoms in graphitic networks / F. Banhart, J.C. Charlier, P.M. Ajayan. - Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 84. – P. 686–689.
120. Vaishnava, P.P. In situ Mössbauer spectroscopic study of iron III chloride intercalated in graphite under reaction conditions / P.P. Vaishnava, P.A. Montano, - Текст: непосредственный // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1982. – Vol. 43. – P. 809–815.
121. Седов, В.Л. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара / В.Л. Седов // Москва: Наука. -1987. - С. 287. - Текст: непосредственный.
122. Баринов, В. А. Карбонизация α -Fe при механосинтезе / В. А. Баринов, В А Цурин, В. А. Казанцев, В. Т. Суриков. - Текст: непосредственный // *ФММ.* – 2014. – Том. 115 – С. 57.
123. David, B. Powders with superparamagnetic Fe₃C particles studied with Mössbauer spectrometry / B David, O Schneeweiss, F Dumitrache, C Fleaca, R Alexandrescu, and I Morjan. - Текст: непосредственный // *J. of Physics: Conference Series.* – 2010. – Vol. 217. – P. 012097.
124. Choe, H. Easy axis of magnetization of Fe₃C prepared by an electrolytic extraction method / H. Choe, T.Terai, T. Fukuda, T.Kakeshita, S. Yamamoto, and M. Yonemura. - Текст: непосредственный // *J. of Magnetizm and Magnetic Materials.* – 2016. – Vol. 417. – P. 1-5.
125. Ron, M. Hyperfine Interactions of Fe⁵⁷ in Fe₃C / M. Ron, Z. Mathalone. - Текст: непосредственный // *Physical Review B.* - 1971. – Vol. 4. - №. 3. – P. 774–777.
126. Медведева, Н.И., Влияние примеси хрома на электронную структуру цементита Fe₃C / Н.И. Медведева, Л.Е. Карькина, А.Л. Ивановский. - Текст: непосредственный // *Физика Твёрдого Тела.* – 2006. – Том. 48. – С. 17.
127. Fasiska, E.J. On the cementite structure / E.J. Fasiska, G.A. Jeferey - Текст: непосредственный // *Acta.Crystal.* – 1965. – Vol. 19. - P. 463-471.
128. Erokhin, A.V. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H₂ activation / A.V. Erokhin, E.S. Lokteva, A.Ye. Yermakov, D.W. Boukhvalov, K.I.

Maslakov, E.V. Golubina, and M.A. Uimin. - Текст: непосредственный // Carbon. – 2014. – Vol. 74. – P. 291–301.

129. Kuhrt, C. Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co and Fe-Ni / C. Kuhrt, L. Schultz. - Текст: непосредственный // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 73. – P. 6588.

130. Sundar, R.S. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties / R.S. Sundar, S.C. Deevi. - Текст: непосредственный // Int. Mater. Rev. – 2005. – Vol. 50. - №. 3. – P. 157–192.

131. Ohnuma, H. Phase equilibria in the Fe-Co binary system / H. Ohnuma, O. Enoki, R. Ikeda, H. Kainuma, B.S. Ohtani, K. Ishida. - Текст: непосредственный // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. - P. 379–393.

132. Pradyumnan, P.P. Superparamagnetism in FeCo nanoparticles / P.P. Pradyumnan. - Текст: непосредственный // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2016. – Vol. 7. - №. 4. – P. 675–677.

133. Chaubey, G.S. Synthesis and Stabilization of FeCo Nanoparticles / G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J.Gao, S. Sun, and J. P. Liu. - Текст: непосредственный // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 7214–7215.

134. Shokuhfar, A. Size Controlled Synthesis of FeCo Alloy Nanoparticles and Study of the Particle Size and Distribution Effects on Magnetic Properties / A.Shokuhfar, S.S.S. Afghahi. - Текст: непосредственный // Adv. Mater. Sci. Eng. – 2014. P. 1-10.

135. Lepasant, M. Impregnation of High-Magnetization FeCo Nanoparticles in Mesoporous Silicon: An Experimental Approach / M. Lepasant, B. Bardet, L.-M. Lacroix, P. Fau, C. Garnero, B. Chaudret, K. Soulantica, T. Defforge, D. Valente, C. Andreazza, J. Billoué, P. Poveda, and G. Gautier. - Текст: непосредственный // Front. Chem. – 2018. – Vol. 6. – P. 609.

136. Park, J.H. FeCo nanoparticles with different compositions as electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline solution / J.H. Park, Jae Chul Ro, Su-Jeong Suh. - Текст: непосредственный // Appl. Surf. Sci. – 2022. – Vol. 589. - P. 153041.

137. Song, G. Carbon-coated FeCo nanoparticles as sensitive magnetic-particle-imaging tracers with photothermal and magnetothermal properties / G. Song, M. Kenney, Y.-S. Chen, X. Zheng, Y. Deng, Z. Chen, S. X. Wang, S. S. Gambhir, H. Dai, and J. Rao. - Текст: непосредственный // *Nat. Biomed. Eng.* – 2020. – Vol. 4. – P. 325–334.
138. Seo, D. S. Synthesis of FeCo Alloy Nanoparticles for Electromagnetic Absorber by Polyol Method // D. S. Seo, J. H. Park, J. C. Ro, K. S. Lee, and S. J. Suh. - Текст: непосредственный // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2020. – Vol. 20. – P. 4926–4932.
139. Liu, J. Magnetic properties of cubic FeCo nanoparticles with anisotropic long chain structure / J. Liu, W. Kai, J. P. Wang. - Текст: непосредственный // *AIP Adv.* – 2016. - Vol. 6. – P. 056126.
140. Kang, H. Exchange-interaction by the induced growth of the soft phase on the extreme hard phase/ H. Kang, S. Sugimoto. - Текст: непосредственный // *AIP Adv.* – 2018. – Vol. 8. - №. 10. – P. 105036.
141. Jing, Y. Experimental and theoretical investigation of cubic FeCo nanoparticles for magnetic hyperthermia / Y. Jing, H. Sohn, T. Kline, R.H. Victora, J.P. Wang. - Текст: непосредственный // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105. - №. 7. - P. 07B305.
142. Materials Data on FeCo by Materials Project // The Materials Project: [web]. - United States: N. p. – 2020 – URL: <https://materialsproject.org> (дата обращения: 10.06.2024).
143. Hah, H.Y. Mössbauer Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles: Materials for Biomedical Applications: PhD dissertation: 12.2018/ Hien-Yoong Hah// USA: University of Tennessee. – 2018. - Текст: непосредственный.
144. Blázquez, J. S. Ordering of FeCo nanocrystalline phase in FeCoNbBCu alloys / J. S. Blázquez, A. Conde, J. M. Grenèche. - Текст: непосредственный // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2003. – Vol. 15. - №. 46. – P. 7843–7849.
145. Bi, X.-X. Nanocrystalline α -Fe, Fe₃C, and Fe₇C₃ produced by CO₂ laser pyrolysis / X.-X. Bi, B. Ganguly, G. P. Huffman, F. E. Huggins, M. Endo, and P. C.

Eklund. - Текст: непосредственный // *J. Mater. Res.* – 1993. – Vol. 8. - №. 7. – P. 1666–1674.

146. Thomson, T. NMR studies of sputtered CoFe alloy thin films / T. Thomson, P. C. Riedi, C. L. Platt, and A. E. Berkowitz. - Текст: непосредственный // *IEEE Trans. Magn.* – 1998. - Vol. 34. - №. 4. – P. 1045–1047.

147. Freeman, A.J. *Magnetic Processes: Hyperfine Interactions* / A.J. Freeman and R.R. Frankel. - New York: Eds. Academic Press, - 1967. - P. 774. – Текст: непосредственный.

148. Collins, M.F. The magnetic moment distribution in some transition metal alloys / M.F. Collins, J.B. Forsyth. – Текст: непосредственный // *Philos. Mag.* – 1963. -Vol. 8. - №. 87. – P. 401–410.

149. Chuprakov, S.A. Effect of heat treatment on the state of interlayer interfaces and magnetoresistive properties of Co₉₀Fe₁₀/Cu superlattices / S. A. Chuprakov, I. V. Blinov, M. A. Milyaev, and V. V. Popov. – Текст: непосредственный // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures.* — 2018. — V. 4. — P. 34—41.

150. Manjunatha, M. Determination of Phase Composition of Cobalt Nanoparticles Using ⁵⁹Co Internal Field Nuclear Magnetic Resonance / M. Manjunatha, G. Srinivas Reddy, K. J. Mallikarjunaiah, R. Damle, and K. P. Ramesh. – Текст: непосредственный // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2019. – Vol.32. – P.3201–3209.

151. Oshtrakh, M.I. Mossbauer spectroscopy with a high velocity resolution: advances in biomedical, pharmaceutical, cosmochemical and nanotechnological research/ M.I. Oshtrakh, V.A. Semionkin. – Текст: непосредственный // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* - 2013. – Vol. 100. – P. 78–87.

152. Nasu, S. An NMR and Mössbauer study of iron-carbon martensite / S. Nasu, H. Takano, F. E. Fujita, K. Takanashi, H. Yasuoka, and H. Adachi. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1986. – Vol. 54–57. – P. 943–944.

153. Nasu, S. Mossbauer and NMR studies of iron-carbon martensite / S. Nasu, T. Takano, F. E. Fujita, K. Takanashi, H. Yasuoka, and H. Adachi. – Текст: непосредственный // *Hyperfine Interact.* -1986. – Vol. 28. - №. 1–4. – P. 1071–1074.

154. Violet, C.E. Mossbauer line positions and hyperfine interactions in α iron / C.E. Violet, D.N. Pipkorn. – Текст: непосредственный // *J. Appl. Phys.* – 1971. - Vol. 42. - P. 4339–4342.

155. Manjunatha, M. Determination of magnetic domain state of carbon coated iron nanoparticles via ^{57}Fe zero-external field NMR / M. Manjunatha, R. Kumar, B. Sahoo, R. Damle, and K.P. Ramesh. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2018. – Vol. 453. – P. 125–131.