

На правах рукописи

Прокопьев Дмитрий Андреевич

Магнитное состояние и структура наночастиц на основе 3d – металлов (Fe, Ni, Co) по данным
ЯМР и ЯГР

1.3.12. Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2024

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Научный руководитель: Михалёв Константин Николаевич,
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты: Денисова Татьяна Александровна,
доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Гервиц Наталья Евгеньевна,
кандидат физико-математических наук, высококвалифицированный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П. Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва.

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань.

Защита состоится « 18 » октября 2024 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского Отделения Российской Академии наук (ИФМ УрО РАН) по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте Института www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

Общая характеристика работы.

Актуальность темы исследования и степень ее 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, 2, 3]. Большое количество работ посвящено получению и исследованию металл-углеродных нанокомпозитов на основе Fe, Co, Ni с целью разработки новых катализаторов [4], магнитных материалов на их основе, газовых сенсоров [3], а также магнитных носителей лекарственных веществ с возможностью магнитно-управляемой доставки в органы мишени [1, 2, 4]. Однако стоит отметить, что, в сравнении с массивными образцами, наночастицы 3d металлов имеют меньшие 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, например, из-за невозможности избежать окисления поверхности при взаимодействии с окружающей средой.

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. 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.

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 [5]. Резонансные методы, такие как ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ядерный гамма резонанс (ЯГР), успешно используются для изучения магнитного состояния наночастиц [5, 6] и позволяют в некоторых случаях определять состав ядер и оболочку.

В литературе не раз отмечалось, что при уменьшении размера наночастиц ниже некоторого критического значения, происходит изменение свойств образца, называемое размерным эффектом. Так, в работе [7] 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 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 $Fe_xCo_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$).

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

Методология и методы исследования.

Наночастицы $Me@C$ ($Me= Fe, Ni$ и Fe_xCo_{1-x}) 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 $K\alpha$ -Cu излучении), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (Теснаи 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 $Fe_xCo_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) 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 $Fe@C$ и $Ni@C$ 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 $Fe_xCo_{1-x}@C$ 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 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{@C}$, 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 $Fe_xCo_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). Приведено описание оборудования, используемого в данной работе. Подробно излагаются условия проведения регистрации спектров ЯМР.

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) (11 нм);
 - б) с оксидным покрытием NiO (22 нм) и (33 нм);
 - в) без защитной оболочки Ni, (после отжига 573 К в атмосфере H_2 , 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);
 - в) с углеродным покрытием Fe@C после отжига (1073 К, 1 ч) (36 нм);
 - г) θ – карбид железа Fe_3C (52 нм).
3. Наночастицы $Fe_xCo_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) исходные и после отжига.

В **третьей главе** представлены результаты исследования методом ЯМР наночастиц на основе Ni без оболочки и с разными типами покрытий (таблица 1). Приведены спектры ЯМР ^{61}Ni , полученные на разных температурах. Определён фазовый состав. Установлены причины изменения распределения наведённых полей в зависимости от размера наночастиц.

Для определения среднего размера наночастиц, параметров решётки и фазового анализа были проведены измерения рентгеновской дифракции высокого разрешения (рисунок 1а). В образце Ni+NiO (22 нм) присутствует небольшое количество (9 %) оксида никеля.

Таблица 1 – Характеристики изучаемых образцов

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

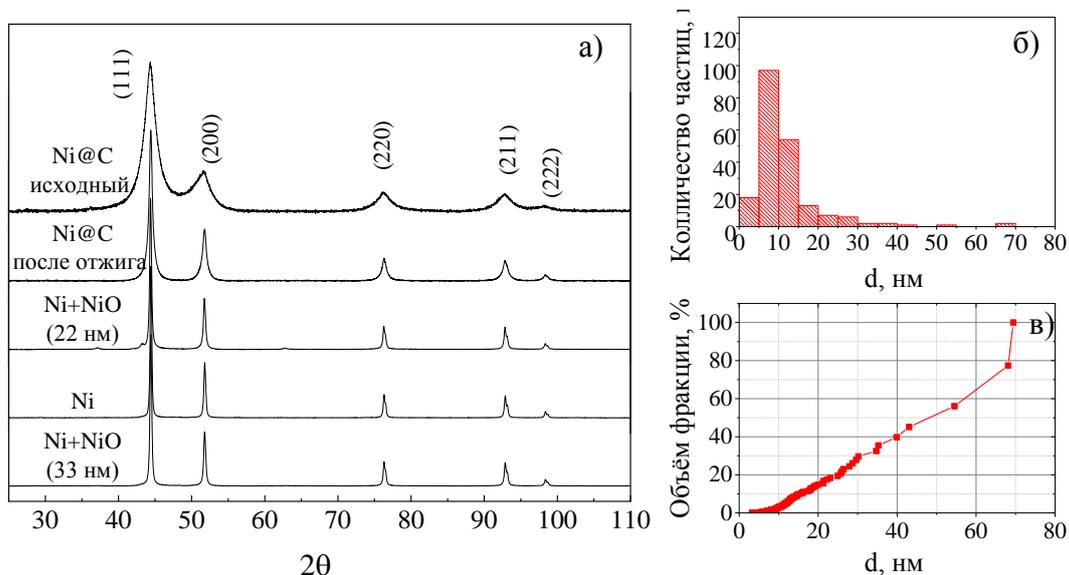


Рисунок 1 – Результаты измерения рентгеновской дифракции при $T=295$ К (а); распределение по размерам (б) и распределение по объёмной доле для образца Ni@C после отжига (в) по результаты измерений электронной микроскопии высокого разрешение

Анализ полученных данных показал для наночастиц Ni@C исходных и после отжига наличие лишь одной фазы Ni с ГЦК решёткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Следует отметить, что рефлексов от углеродной оболочки (образец Ni@C до и после отжига) не наблюдаются.

На рисунке 1 б показаны результаты измерения электронной микроскопии для образца Ni@C после отжига. Распределение частиц по размерам лежит в диапазоне от 2 до 10 нм с максимумом 4 нм, толщина оболочки составляет от 1 до 3 нм. Дифракционные пики описывают только гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), которая относится к металлическому ядру частиц. Также, следует отметить, что рефлексы от углеродного покрытия не видны, таким образом, структуру и фазовый состав оболочки определить не удалось.

Процесс перемангничивания образцов Ni+NiO (22 нм), Ni и Ni+NiO (33 нм) (рисунок 2) характерен для слабо анизотропных ферромагнетиков. Намагниченность насыщения образцов несколько ниже, чем намагниченность объемного никеля ($55 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ [8]), что может быть связано с наличием оксидного слоя на поверхностной частице образцов Ni+NiO, поскольку оксид никеля является антиферромагнетиком с $T_N = 523 \text{ K}$ [9].

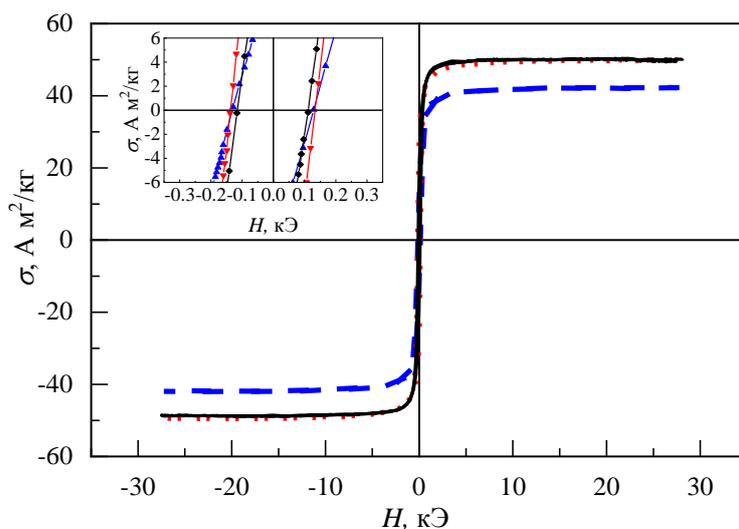


Рисунок 2 – Кривые перемангничивания наночастиц Ni при $T=295$ К. Синяя линия «- -» – образец Ni+NiO(22 нм); красная линия «- -» – образец Ni; чёрная линия «—» – образец Ni+NiO(33 нм). На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

Кривые перемagnичивания частиц Ni@C (рисунок 3) 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 кривая перемagnичивания не может быть описана функцией Ланжевена (или суперпозицией этих функций).

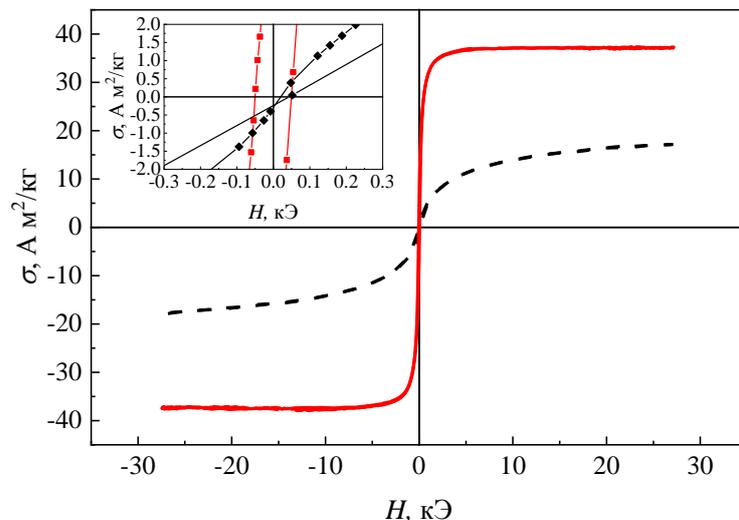


Рисунок 3 – Кривые перемagnичивания наночастиц Ni@C при $T=295$ К. Чёрная линия «- -» - образец исходный; красная линия «—» – образец после отжига. На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

Спектры ЯМР ^{61}Ni для образцов Ni@C до и после отжига, зарегистрированные в нулевом внешнем магнитном поле при температуре 4.2 К, состоят из нескольких неоднородно уширенных линий (рисунок 4). Большой коэффициент усиления ($\eta \sim 10^3$) для каждой из линий указывает на то, что все фазы соответствуют ферромагнитно упорядоченному состоянию.

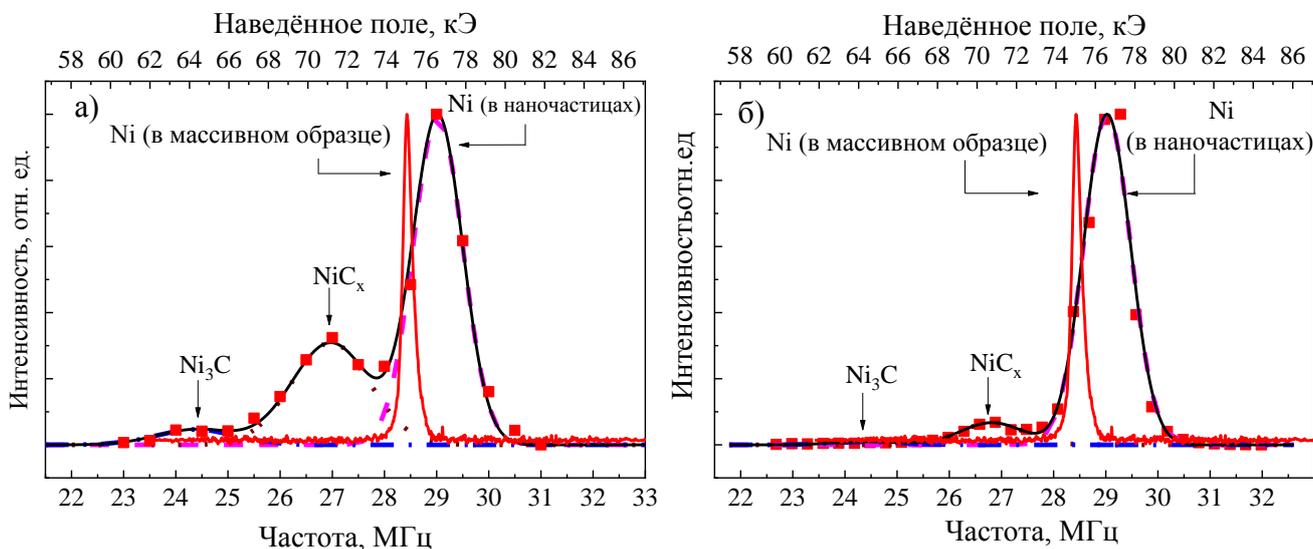


Рисунок 4 – Спектры ЯМР ^{61}Ni (■) наночастиц никеля Ni@C, полученные в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 4.2$ К: а) исходные; б) после отжига

Линия в спектре (рисунок 4) 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. В случае образования твердого раствора NiC_x с равномерно распределённым количеством углерода и никеля в ближайшем окружении в спектре наблюдался бы затяжной пьедестал, демонстрирующий непрерывное распределение наведённых

полей. Стоит заметить, что после отжига, наблюдается значительное уменьшение интенсивности второго пика, что указывает на перераспределение углерода внутри частиц.

Максимальная частота линии, соответствующая ГЦК Ni при $T = 4.2$ К, должна составлять 28.46 МГц, однако она равна 29 МГц. Ширина линии также значительно превышает значение, наблюдаемое для макроскопических образцов никеля (рисунок 4). Наиболее вероятной причиной смещения линии (и изменения соответствующего наведённого поля) является ненулевое размагничивающее поле. Следует отметить, что наблюдаемая разница в наведённом поле, т.е. величина дополнительного наведённого поля, составляет $\Delta H \sim 1.8$ кЭ и, с допустимой погрешностью, совпадает с расчетным значением поля размагничивания для сферических частиц никеля $H_d \sim 2.1$ кЭ [8].

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. %. Учитывая массовую долю никеля в частице, равную $m_{\text{Core}} = 73.7$ мас. %, и намагниченность объемного металла $M_{\text{sat}}(\text{Ni}) = 55$ А·м²/кг, получим значение намагниченности:

$$M_{\text{sat}}(\text{Ni@C})_{\text{calc2}} = M_{\text{sat}}(\text{Ni}) * \frac{m(\text{Ni})}{100} * \frac{m_{\text{Core}}}{100} = 22.7 \left(\text{A} \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \right), \quad (1)$$

пренебрегая вкладом твердого раствора NiC_x. Это значение согласуется с измерениями намагниченности $M_{\text{sat}}(\text{Ni@C}) = 17.5$ А·м²/кг. Отметим, что оценки ферромагнитных фаз по данным ЯМР ⁶¹Ni (формула 1) были проведены при $T = 4.2$ К, а намагниченность измерялась при комнатной температуре. Расчеты согласуются с экспериментальными значениями только в том случае, если точка Кюри твердого раствора NiC_x ниже комнатной температуре $T_C < 295$ К.

Для анализа структуры углеродного покрытия исследуемых наночастиц, был зарегистрирован спектр ЯМР ¹³C (рисунок 5 а). Так как в углеродном слое нет дальнего магнитного порядка, регистрация спектра ЯМР проводилась во внешнем магнитном поле, $H_0 = 117.468$ кЭ, при температуре 295 К.

Полученные данные представлены неоднородно уширенной линией, резко отличающейся от узких линий графена или графитовой крошки [10]. Можно утверждать, что углеродная оболочка наночастиц Ni@C не имеет чётко выраженной структуры и состоит из аморфного стеклообразного углерода.

На рисунке 5 б приведены спектры ЯМР ⁶¹Ni, соответствующие ГЦК-никелю нескольких образцов наночастиц разного размера в углеродной или оксидной оболочке и без неё. Сигналы ЯМР ⁶¹Ni антиферромагнитного оксида никеля и карбидных соединений находятся в другом диапазоне частот. Из анализа спектров ЯМР можно видеть, что тип оболочки не играет существенной роли, а положение максимума линии (частота Лармора) зависит только от размера частиц.

В четвёртой главе обсуждаются результаты аттестации (таблица 2) и полученные спектры ЯМР ⁵⁷Fe в наночастицах на основе Fe. Исследовано влияние высокотемпературного отжига на магнитные свойства образцов. Проведён анализ распределения частиц по размерам. На спектрах ЯМР ⁵⁷Fe обнаружено изменение распределения наведённых полей для наночастиц, меньше размера однодоменности. Совместно с данными ЯГР проведён анализ фазового состава образцов.

Таблица 2 – Характеристики изучаемых частиц

Образец	Средний размер (БЭТ), нм	Средний размер (рентгеновская дифракция), нм	Намагниченность насыщения, А·м ² /кг
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 ₃ C	-	52 ± 13	102 ± 2

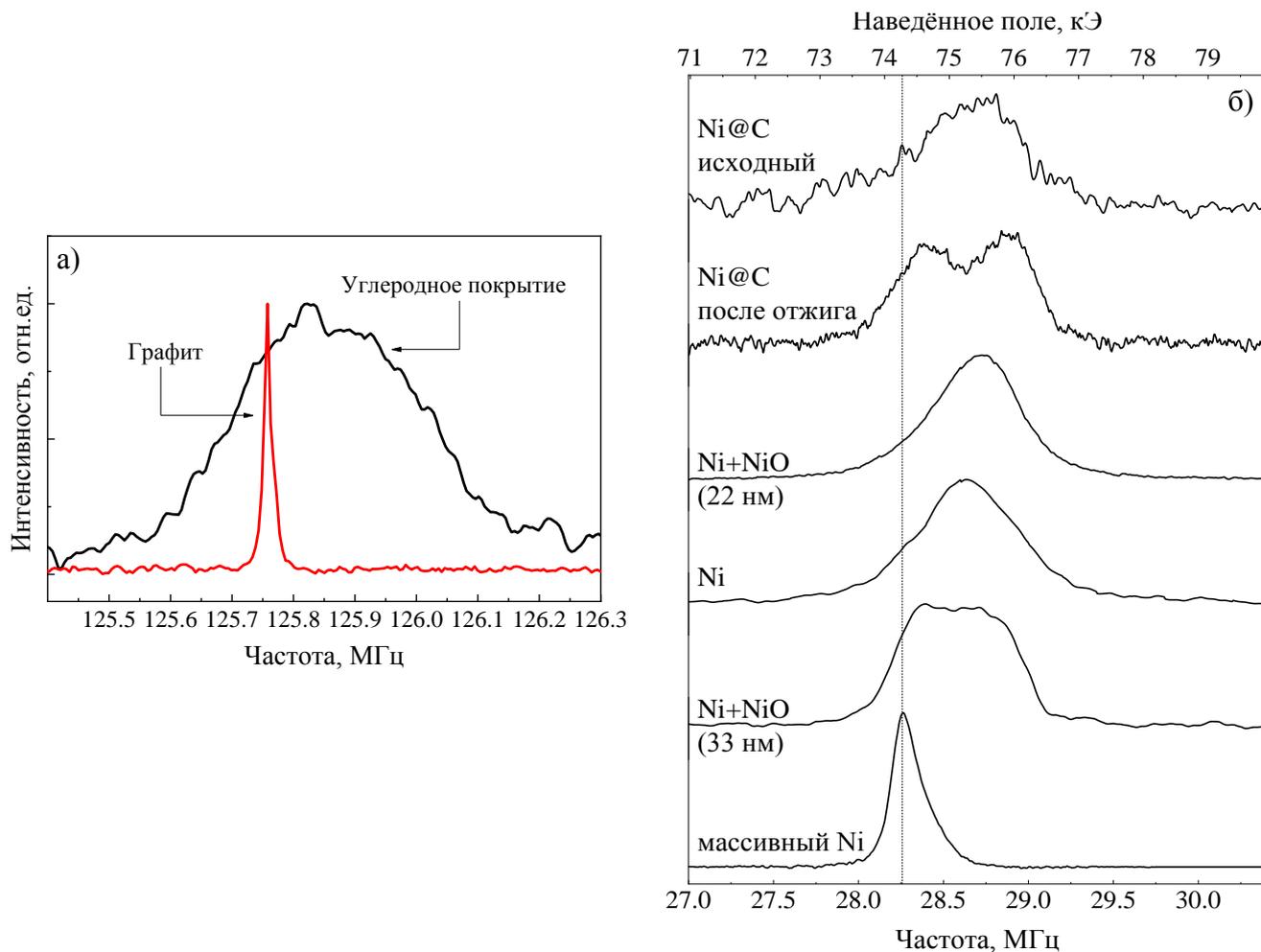


Рисунок 5 – а) Спектр ЯМР ^{13}C наночастиц Ni@C, полученный во внешнем магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ при $T = 295$ К. Красная линия соответствует сигналу от частиц графита; б) спектры ЯМР ^{61}Ni наночастиц никеля, полученные в локальном поле при $T = 77$ К. Для сравнения показан спектр от микроскопических частиц никеля (максимум линии на частоте 28.3 МГц)

Проведены результаты измерения рентгеновской дифракции (рисунок 6). Для исходного образца Fe@C трудно определить средний размер и фазовый состав, поскольку отчетливо виден только один уширенный рефлекс (рисунок 6 б). Предположительно, полученные рефлексы можно отнести к фазам $\alpha\text{-Fe}$ ($a = 2.87 \text{ \AA}$) и $\gamma\text{-Fe}$ ($a = 3.62 \text{ \AA}$). Для образца Fe@C после отжига (рисунок 6 в) рентгеноструктурный анализ выявил наличие двух фаз: $\alpha\text{-Fe}$ ($44 \pm 1 \%$, $a = 2,876 \text{ \AA}$) и цементита $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ($56 \pm 1 \%$, $a = 5.090 \text{ \AA}$, $b = 6.775 \text{ \AA}$, $c = 4.531 \text{ \AA}$). Следует отметить, что рефлексов от углеродного покрытия на рентгенограммах не наблюдается.

Анализ результатов рентгеновской дифракции для образца Fe_3C (рисунок 6 г) показал наличие двух кристаллических структур. Значительную часть всего образца, $87.6 \pm 6 \%$ объемной доли, составляет фаза карбида железа Fe_3C ($a = 5.097$ $b = 6.761$ $c = 4.535$), 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.

Кривые перемагничивания (рисунок 7) исследуемых наночастиц типичны для ферромагнетика. Намагниченность насыщения для Fe@C (B_u) ($\approx 85 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) намного меньше ожидаемого значения ($\approx 152 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), соответствующего 70 мас.% железа, полученного в результате термогравиметрического анализа (ТГА). Значения намагниченности насыщения $\approx 101 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ и $\approx 132 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ для образца Fe@C до и после отжига, соответственно, значительно ниже ожидаемого значения $\approx 193 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. 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.

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 значение намагниченности насыщения значительно меньше, чем для поликристаллического образца цементита ($\approx 144 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) [11]. Данное расхождение может быть связано, согласно данным рентгеновского анализа, с наличием в образце доли немагнитной фракции карбида вольфрама WC.

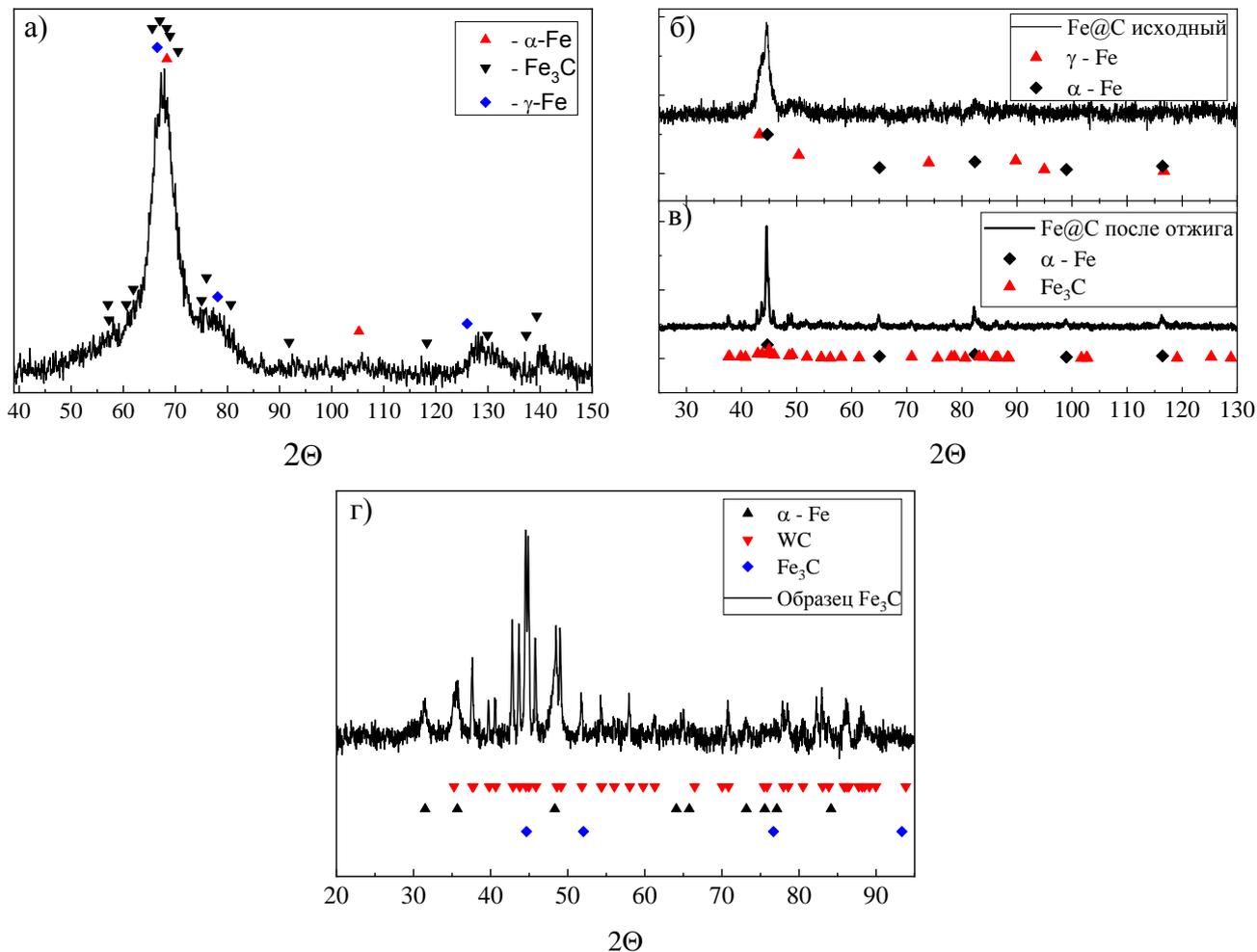


Рисунок 6 –Результаты измерения рентгеновской дифракции при $T=295 \text{ K}$ образца: а) Fe@C (Bu); б) Fe@C исходный и в) Fe@C после отжига; г) Fe_3C

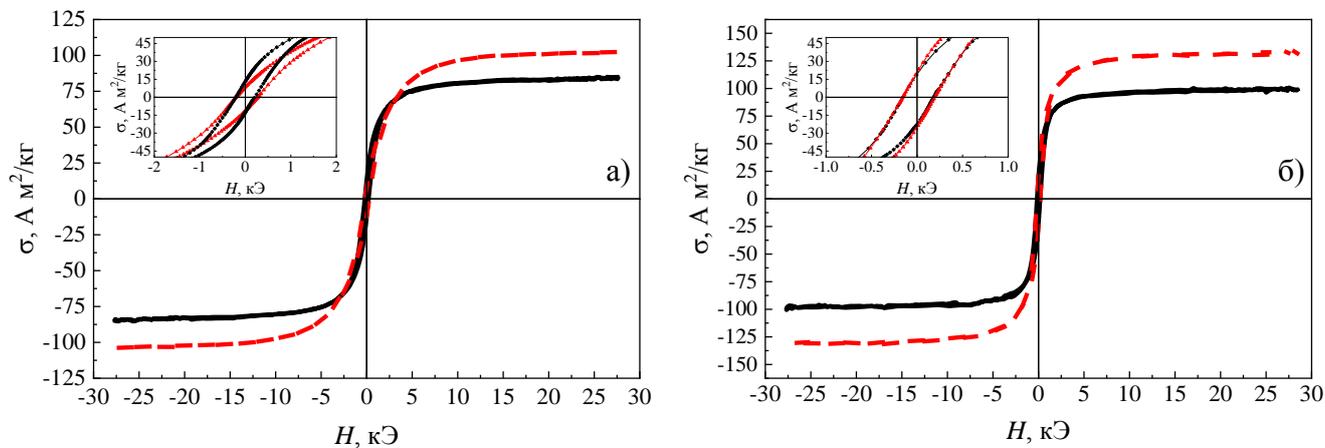


Рисунок 7 - Кривые перемагничивания: а) наночастиц Fe@C (Bu) (чёрная линия «—») и Fe_3C (красная линия «- -»); б) наночастиц Fe@C исходных (чёрная линия «—») и после отжига (красная линия «- -»). На вставке показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

По результатам термогравиметрического анализа, массовая доля углерода составляет $m_c = 11$ мас. % для Fe@C исходного и после отжига. Отсутствие расхождений в содержании углеродной фракции в образцах ожидаемо, поскольку отжиг в вакууме существенно не изменяет соотношение углерода и железа.

Согласно полученным данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 8), наночастицы Fe@C исходные и после отжига имеют средний размер 14 нм и 28 нм, соответственно. Образец содержит большое количество наночастиц со структурой ядро-оболочка. Наблюдается более крупная фракция диаметров в сотни нанометров.

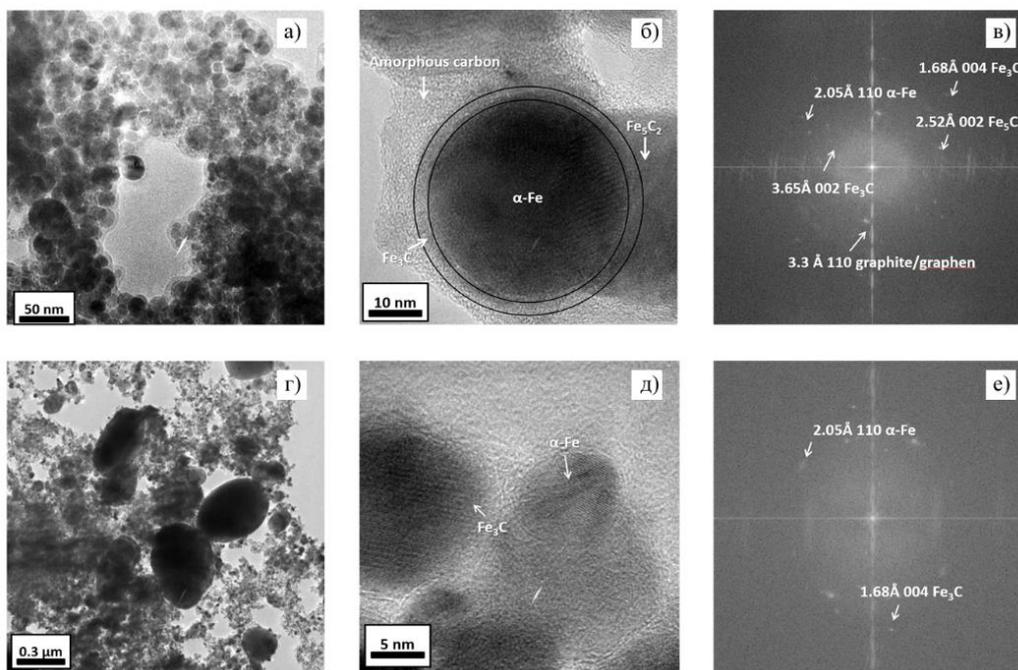


Рисунок 8 – ПЭМ-изображения наночастиц Fe@C до (а) и после отжига (г). ПЭМ-изображения выборки (б) и выборки (д) и их преобразования Фурье (в) и (е), соответственно. Стрелками отмечены точки, соответствующие различным фазам

Объем и распределение образца по размерам показаны на рисунке 9 а, б. Равномерное логарифмически-нормальное распределение, существенных выбросов не наблюдается. Вертикальные линии отделяют размер, ниже которого наночастицы Fe@C не содержат многодоменного состояния α -Fe, при этом горизонтальная линия соответствует объемной доле однодоменного α -Fe, полученной с помощью ЯМР при $T = 4.2$ К.

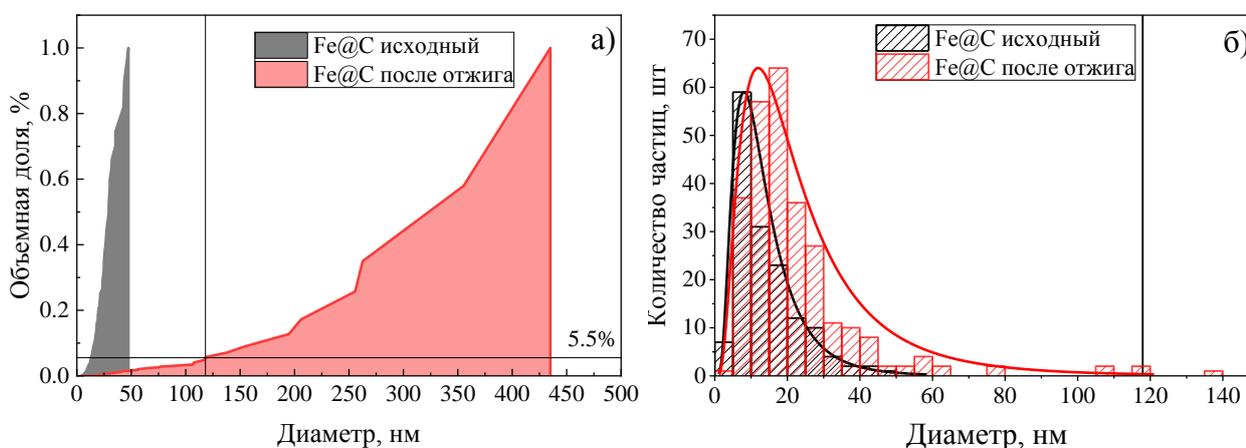


Рисунок 9 – Распределение по объемной доле (а) и количеству (б) наночастиц для образцов Fe@C в зависимости от линейного размера наночастиц, полученных с помощью ПЭМ

Спектр ЯМР ^{57}Fe в $\text{Fe}@\text{C}$ (Bu), зарегистрированный в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 4.2 \text{ K}$ (рисунок 10), состоит из нескольких неоднородно уширенных линий, соответствующих ферромагнитным фракциям, поскольку коэффициент усиления сигнала достаточно велик $\sim 10^2$ (для сравнения в объемном железе $\sim 10^3$). Пик на частоте $\nu = 47.3 \text{ МГц}$ соответствует сигналу от α -железа. Линия в области высоких частот, вероятно, связана с дефектной фазой железа или фазой ГПУ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, подобно аналогичным карбидным фазам металлического кобальта [12]. Две дополнительные линии в области низких частот относятся к твердому раствору ОЦК $\alpha\text{-FeC}_x$ (α -феррит) и карбиду железа $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ [5]. Стоит отметить, что чётко выраженные пики говорят об отсутствии равномерного распределения углерода в подрешётке, иначе на спектре наблюдался бы пьедестал (суперпозиция линий).

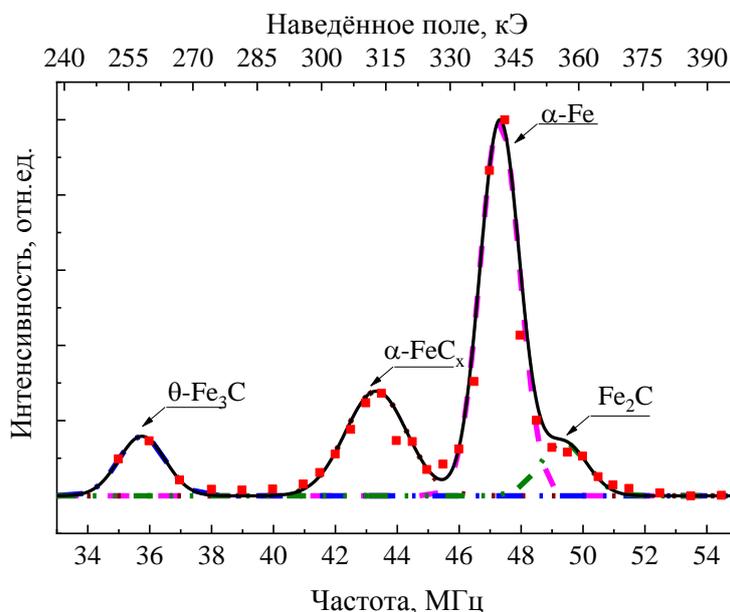


Рисунок 10 – Спектр ЯМР ^{57}Fe (■) наночастиц $\text{Fe}@\text{C}$ (Bu), полученный в локальном магнитном поле при $T = 4.2 \text{ K}$

Данные, полученные методом ЯГР, показали наличие $n_{\gamma} = 36 \text{ ат. \%}$ железной парамагнитной γ -фазы в наночастицах (при 300 K). Принимая во внимание значения намагниченности соединений [11, 13-15], данные ЯГР, зная массовую долю железа (70 мас.%), полученную в результате ТГА-анализа и оценки доли ферромагнитных фаз из данных ЯМР, оценим значение намагниченности:

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

Полученное расчетное значение намагниченности (формула 2) достаточно близко к экспериментальному, полученному при комнатной температуре ($85 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$). Небольшое расхождение может быть связано с неучтенной долей суперпарамагнитных частиц.

Анализ данных ЯГР $\text{Fe}@\text{C}$ (рисунок 11 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 Fe_3C , увеличивается.

Спектры ЯМР ^{57}Fe наночастиц $\text{Fe}@\text{C}$ исходных и после отжига, полученные в нулевом внешнем магнитном поле, состоят из нескольких неоднородно уширенных линий (рисунок 12 а, б). Высокий коэффициент усиления ($\eta \approx 10^3$) полученных сигналов указывает на ферромагнитное состояние исследуемых фаз.

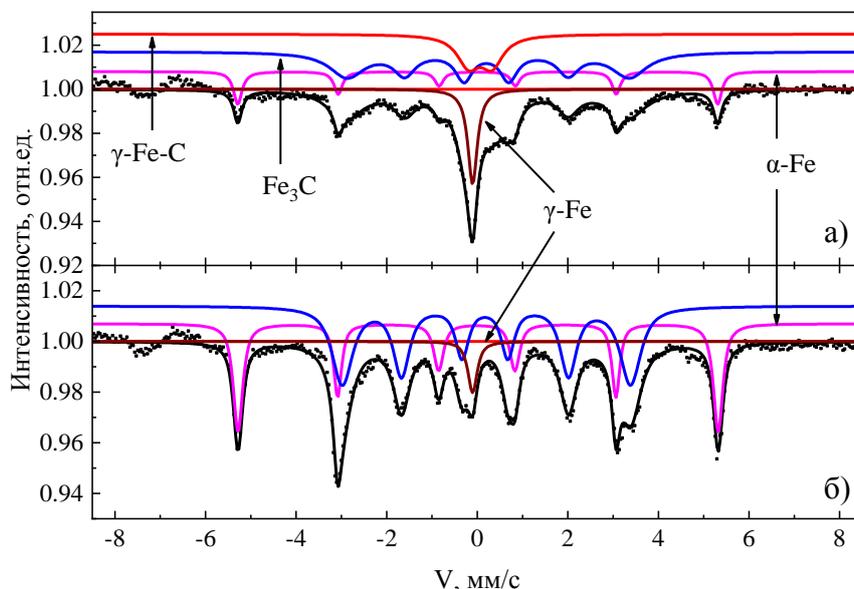


Рисунок 11 – Спектры ЯГР Fe@C, полученные при $T = 295$ К, (а) спектр исходного образца, (б) спектр образца после отжига. Разноцветными сплошными линиями показаны результат обработки: γ -Fe-C (красный), Fe_3C (синий), α -Fe (фиолетовый), γ -Fe (коричневый). Нулевой сдвиг в (а) и (б) соответствует эталонному α -Fe

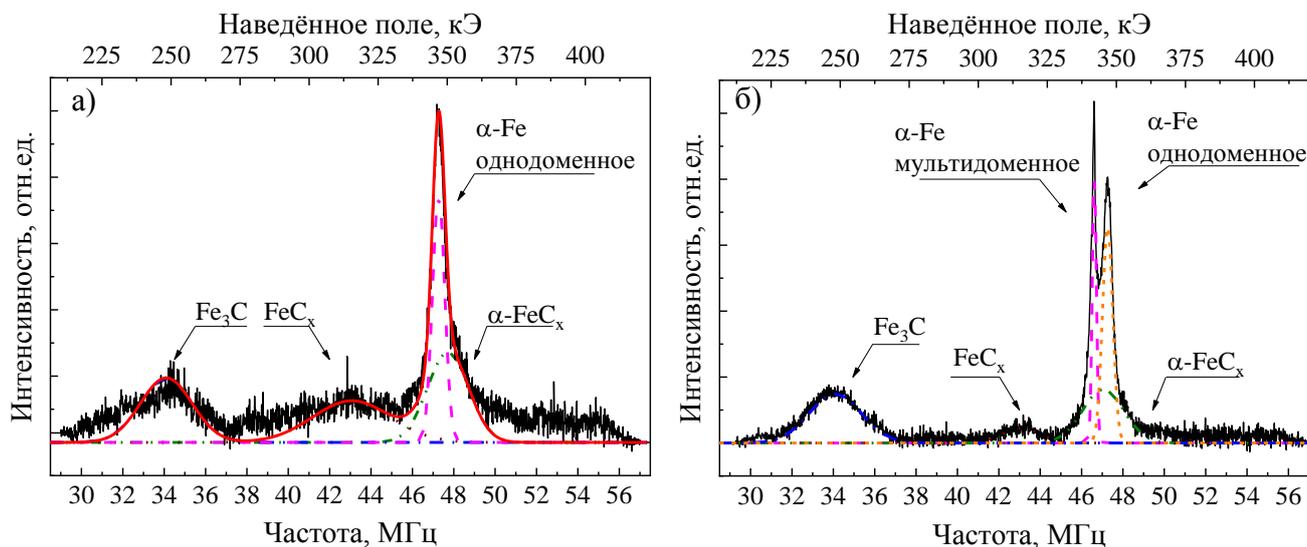


Рисунок 12 – Спектры ЯМР ^{57}Fe (■) наночастиц Fe@C а) исходных и б) после отжига, полученных в локальном магнитном поле при $T = 4.2$ К

Спектр образца Fe@C можно описать набором из четырёх линий (рисунок 12 а). Чётко выраженные пики на частоте 47.28 МГц и 34 МГц соответствуют α -Fe (однодоменное и многодоменное) и Fe_3C , соответственно. Линия центрального перехода α -Fe имеет выраженную асимметрию в высокочастотной области, данная особенность связана с вкладом от α - FeC_x со структурой ОЦК [5]. Можно предположить, что в образце содержатся метастабильные карбиды FeC_x .

Как видно из спектров в диапазоне частот 37.5-46.5 МГц, отжиг привёл к частичному распаду метастабильной фазы карбидов железа FeC_x (рисунок 12 б). 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 наведённых полей [15]. Широкая линия вблизи α -Fe может быть отнесена к твёрдому раствору α - FeC_x .

Как можно заметить, значения намагниченности насыщения (таблица 3), полученные экспериментально и рассчитанные на основании анализа спектров ЯМР и ЯГР имеют существенные расхождения. 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.

Одна из линий в спектре ЯМР для наночастиц Fe@C в области низких частот (рисунок 12) была отнесена к карбиду железа, Fe₃C, в соответствие с данными гамма-резонанса [11], так как данные ЯМР ⁵⁷Fe в этом соединении в литературе отсутствуют.

Таблица 3 Расчётные и экспериментальные значения намагниченности насыщения наночастиц Fe@C

Образец	M _{expected} , А·м ² /кг [13, 16]	M _{experimental} , А·м ² /кг	M _{calculated} (ЯГР), А·м ² /кг	M _{calculated} (ЯМР + ЯГР), А·м ² /кг
Fe@C (исходный)	194	101	108	113
Fe@C (после отжига)	192	132	155	162

Спектры ЯМР ⁵⁷Fe в исследуемом образце цементита (рисунок 13), полученные в магнитоупорядоченном состоянии в локальном поле 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 наведённые магнитные поля для двух неэквивалентных позиций железа (Fe₁, Fe₂) в орторомбической структуре карбида железа близки по величине.

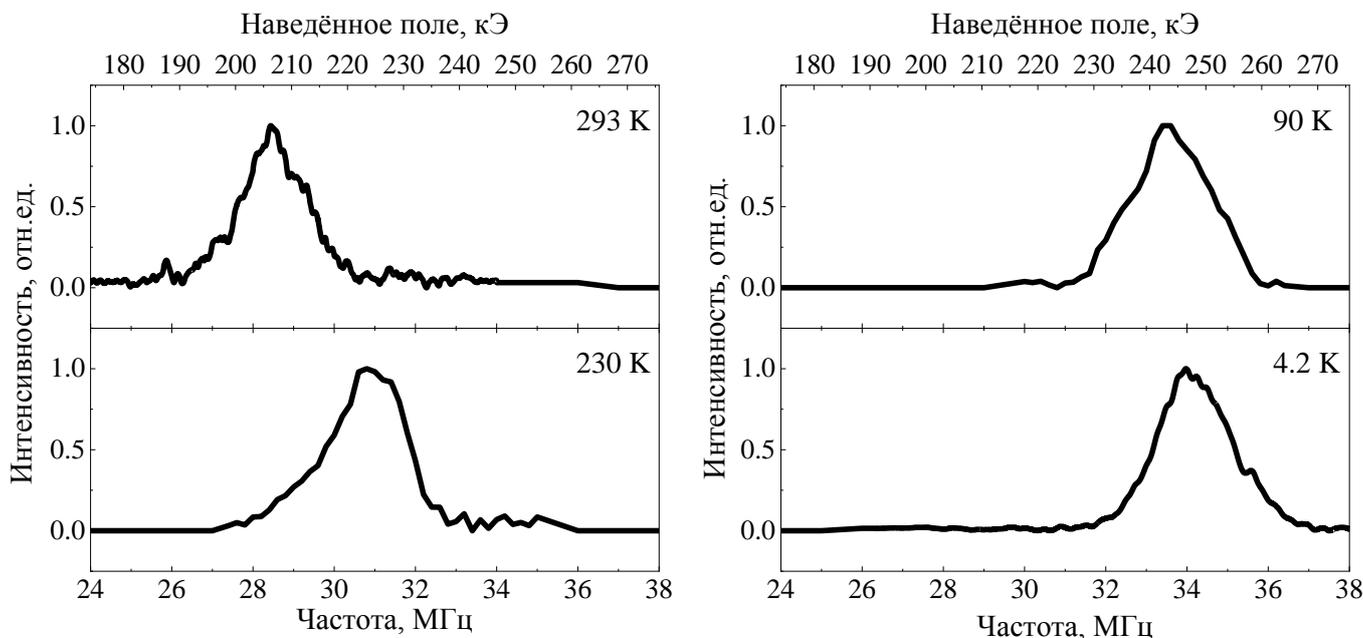


Рисунок 13 – Спектры ЯМР ⁵⁷Fe, полученные в локальном поле при разных температурах

Пятая глава посвящена изучению наночастиц Fe_xCo_{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 ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co проанализировано влияние изменения ближайшего окружения на распределение наведённых локальных полей. Рассмотрено влияние отжига на фазовый состав и магнитные свойства образца. Определен состав наночастиц с наибольшим значением намагниченности насыщения.

Результаты аттестации исследуемых образцов приведены в таблице 4.

Сплавы в области концентраций Fe_{0.66}Co_{0.34}, согласно фазовой диаграмме [17], находятся в упорядоченной фазе, а также обладают высокими значениями намагниченности, поэтому часть аттестационных данных приведена именно для этого состава. Средний размер наночастиц Fe_{0.66}Co_{0.34}@C в исходном состоянии и после отжига по данным рентгеновской дифракции составляет 6 ± 2 нм и 9 ± 2 нм, соответственно. Рефлексы на рентгенограммах образцов относятся к ОЦК-структуре.

Таблица 4 – Характеристики магнитных сплавов $Fe_xCo_{1-x}@C$.

Состав прекурсора, отн. вес. доля	Реальная концентрация компонентов, отн. вес. доля	Средний размер (БЭТ), нм		Намагниченность, $A \cdot m^2/kg$		Массовая доля углерода, мас. %
		Исходный	После отжига	Исходный	После отжига	
$Fe_{0.40}Co_{0.60}$	$Fe_{0.43}Co_{0.57}$	7 ± 2	10 ± 2	158 ± 24	185 ± 32	20 ± 2
$Fe_{0.50}Co_{0.50}$	$Fe_{0.56}Co_{0.44}$	6 ± 2	-	144 ± 24		21 ± 2
$Fe_{0.60}Co_{0.40}$	$Fe_{0.66}Co_{0.34}$	7 ± 2	9 ± 2	160 ± 24	189 ± 32	20 ± 2
$Fe_{0.70}Co_{0.30}$	$Fe_{0.76}Co_{0.24}$	6 ± 2	7 ± 2	132 ± 24	170 ± 32	21 ± 2
$Fe_{0.80}Co_{0.20}$	$Fe_{0.84}Co_{0.16}$	6 ± 2	8 ± 2	120 ± 24	169 ± 32	18 ± 2

Для определения толщины углеродного покрытия и распределения по размерам были получены снимки просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 14, 15). Толщина углеродного покрытия составляет 2-2.5 нм. Все отражения на указанных рисунках соответствуют структуре ОЦК сплава FeCo. Карбиды, а также ГЦК железо или кобальт этим методом обнаружены не были (рисунок 14 а, б).

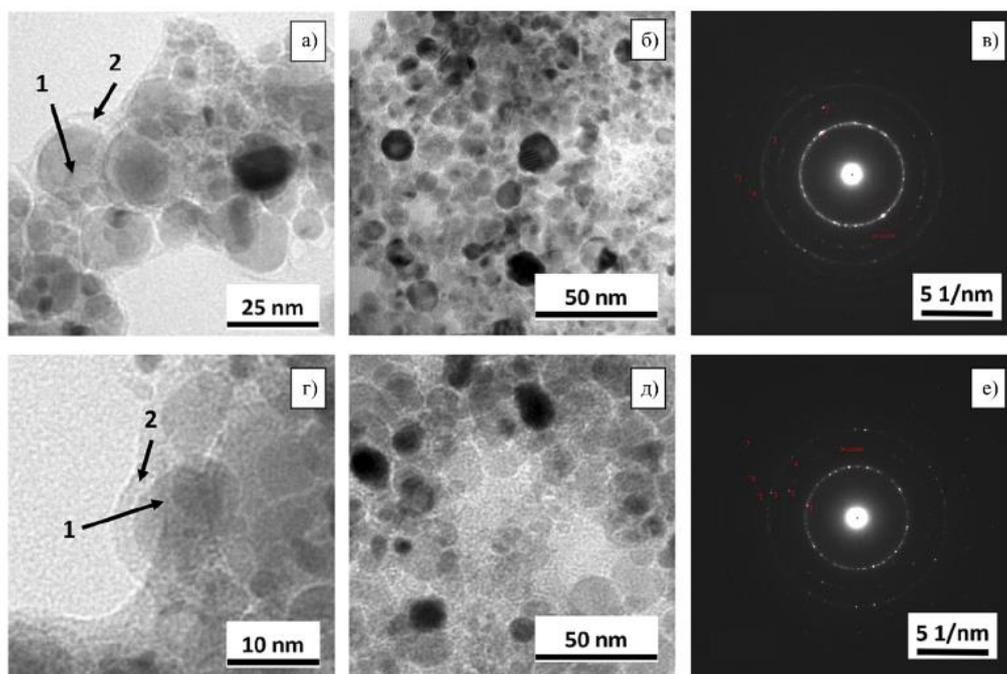


Рисунок 14 – ПЭМ-изображения (а, б), кольцевая дифракционная картина (в) исходных наночастиц $Fe_{0.66}Co_{0.34}@C$; и отожженных при $T = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ (г, д, е); 1 – ядро частицы, 2 – углеродная оболочка.

Кривые перемагничивания исследуемых образцов по характеру поведения подобны друг другу и соответствуют ферромагнитному состоянию (рисунок 16 а, б). Из-за малости размеров углеродное покрытие составляет значительную часть образца, при этом ухудшая магнитные свойства.

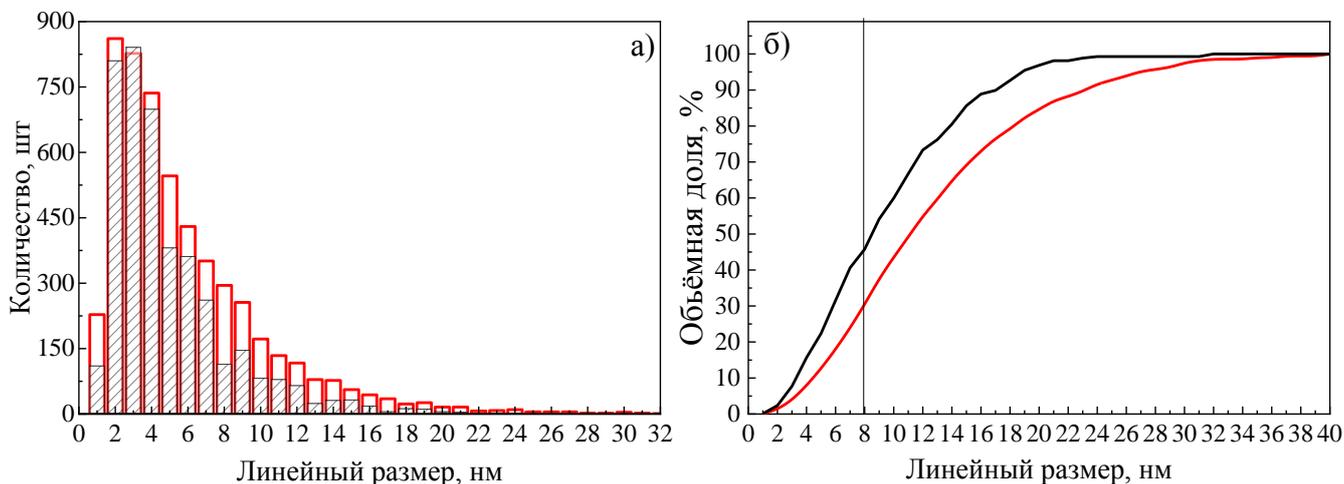


Рисунок 15 – Распределения количества частиц (а) и объемной доли (б) в зависимости от размера для исходных (черным цветом) и отожженных (красным цветом) образцов $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$

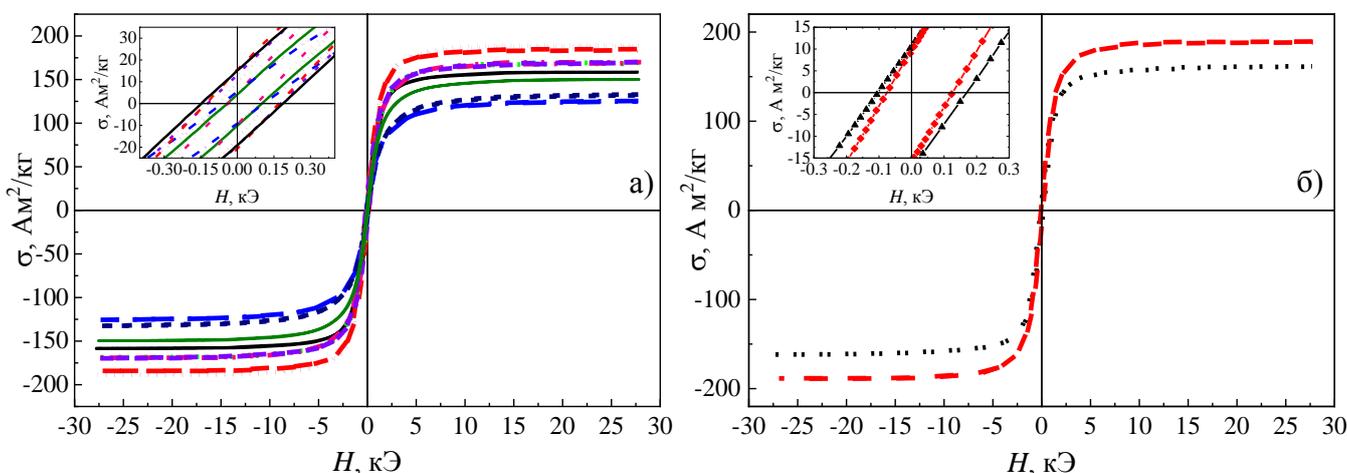


Рисунок 16 – а) Кривые перемагничивания наночастиц $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}@C$. Чёрный «—» $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}@C$ исходный, красный «- - -» $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}@C$ исходный, салатовый «- - -» $\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.16}@C$ отожжённый, синий «- - -» $\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.16}@C$ исходный, розовый «- - -» $\text{Fe}_{0.76}\text{Co}_{0.24}@C$ отожжённый, тёмно-синий «- - -» $\text{Fe}_{0.76}\text{Co}_{0.24}@C$ исходный, бордовый «····» $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ отожжённый, фиолетовый «- · -» $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ исходный, зелёный «—» $\text{Fe}_{0.56}\text{Co}_{0.44}@C$ исходный. б) Кривые перемагничивания образца $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ до (черный «····»▲) и после отжига (красный «- - -»◆). На вставках показан увеличенный фрагмент вблизи нулевых координат

Намагниченность наночастиц в поле насыщения связана с намагниченностью объемных сплавов как функция содержания Co (рисунок 17). Намагниченность ядер наночастиц постепенно приближается к значениям для массивного состояния по мере увеличения содержания кобальта. Значительное увеличение намагниченности наблюдается после отжига при $T = 810$ К. Для состава $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}@C$ намагниченность насыщения практически совпадает с намагниченностью насыщения объемного сплава $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}$.

Уменьшение значений намагниченности не может быть объяснено только наличием углеродной оболочки или дополнительных фаз.

Спектры ЯГР исследованных образцов (рисунок 18) представлены набором линий, характерных для различного магнитного состояния. Для описания полученных результатов была использована модель в первом приближении, включающая в себя набор линий: секстет, дублет, синглет и фоновая компонента.

В полученных спектрах, с увеличением концентрации атомов Co в образце, наблюдается возрастающий вклад неразрешенной фоновой компоненты с локальными полями до 380 кЭ, который препятствует точному описанию экспериментальных результатов. Величина этого вклада

после отжига значительно уменьшается, а приложенное внешнее магнитное поле 6 кЭ не вносит существенного изменения в форму и интенсивность линии. Вероятнее всего, фоновую компоненту можно представить в виде набора секстетных линий, характерных для высокодефектного сплава ОЦК-FeCoC_x с различным атомным окружением.

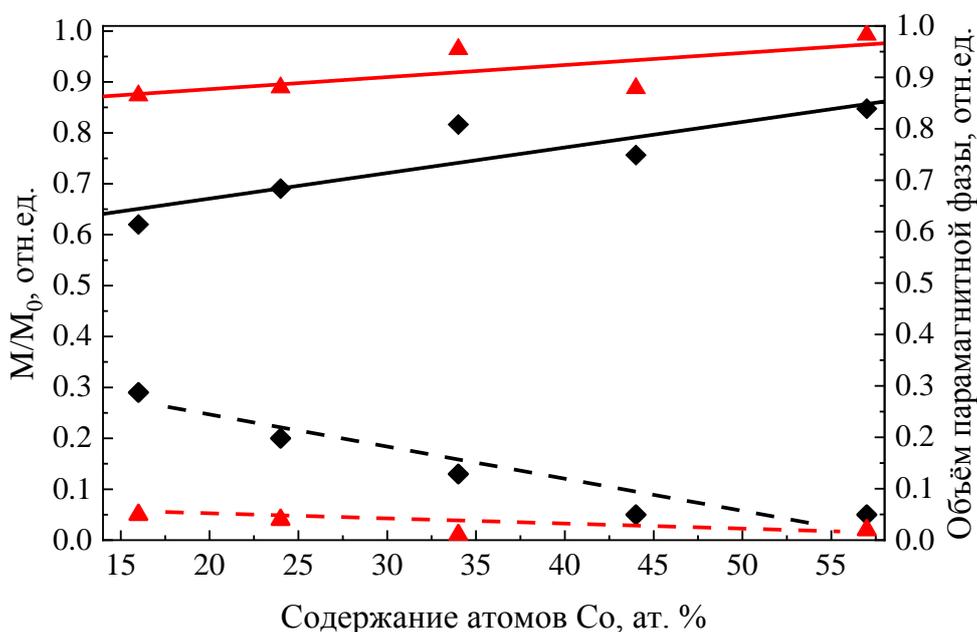


Рисунок 17 – Относительная намагниченность (вверху) и объем парамагнитной фазы по данным ЯГР (внизу) в зависимости от содержания Co в наночастицах в исходном состоянии (черный♦) и после отжига при T = 810 K в течение 4 ч (красный▲)

Форма спектров до и после отжига (рисунок 18) 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 18 б, г, к), подобное изменение сопровождается ростом намагниченности. Авторы работы [5] 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).

Сигналы со значениями наведённого поля порядка $^{57}\text{H}_{\text{loc}} = 330$ кЭ, наиболее вероятно, связаны с ближайшим окружением атомов железо-кобальта (Fe-8 Co или Fe-7 Co) в ОЦК структуре [18].

В спектре наблюдается уширенный синглет, часть которого исчезает при помещении образца Fe_{0.66}Co_{0.34}@C во внешнее магнитное поле. Недостающую компоненту можно отнести к вырожденным секстетам суперпарамагнитных фаз карбида железа, ГЦК-FeCo(C) или к суперпарамагнитной фазе частиц ОЦК-FeCoC_x. Эта фракция должна вносить меньший вклад в намагниченность, чем более крупные ферромагнитные частицы в магнитном поле (27 кЭ).

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 карбида типа Me₃C, которые наблюдались и для наночастиц Fe@C [11]. Линии секстета отчётливо видны на спектрах ЯГР (рисунок 18 д, е, ж, з).

Уменьшение значений намагниченности насыщения наночастиц Fe_xCo_{1-x}@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 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.

Спектры ЯМР ^{59}Co 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 19, черные точки).

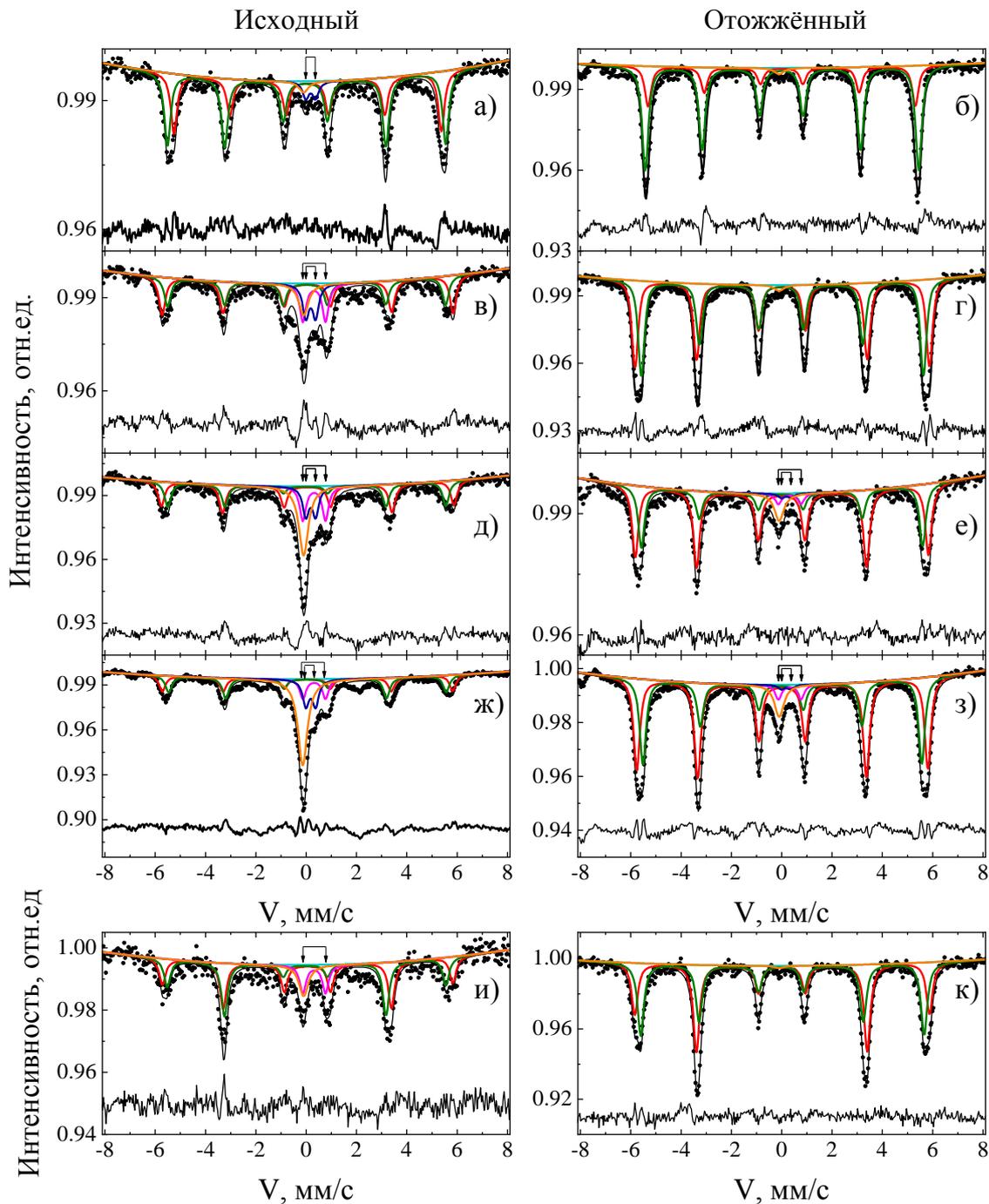


Рисунок 18 – ЯГР спектры ^{57}Fe , полученные при комнатной температуре. а) и б) $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}@C$ наночастицы; в) и г) $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ наночастицы; д) и е) $\text{Fe}_{0.76}\text{Co}_{0.24}@C$ наночастицы; ж) и з) $\text{Fe}_{0.83}\text{Co}_{0.17}@C$ наночастицы; и) и к) спектры $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}@C$ наночастиц во внешнем поле $H = 6 \text{ кЭ}$. Экспериментальные значения обозначены точками. Стрелками обозначены положения дублетов. Непрерывные цветные линии являются результатом обработки. Разница между обработкой и спектром показана в нижней части графиков

Вклад каждого ближайшего атома железа составляет порядка 10 кЭ или 10.1 МГц ($^{59}\gamma = 1.0104$ МГц / кЭ). Данные оценки не противоречат экспериментальным данным в многочисленных работах, включая ЯМР исследования массивных сплавов [18].

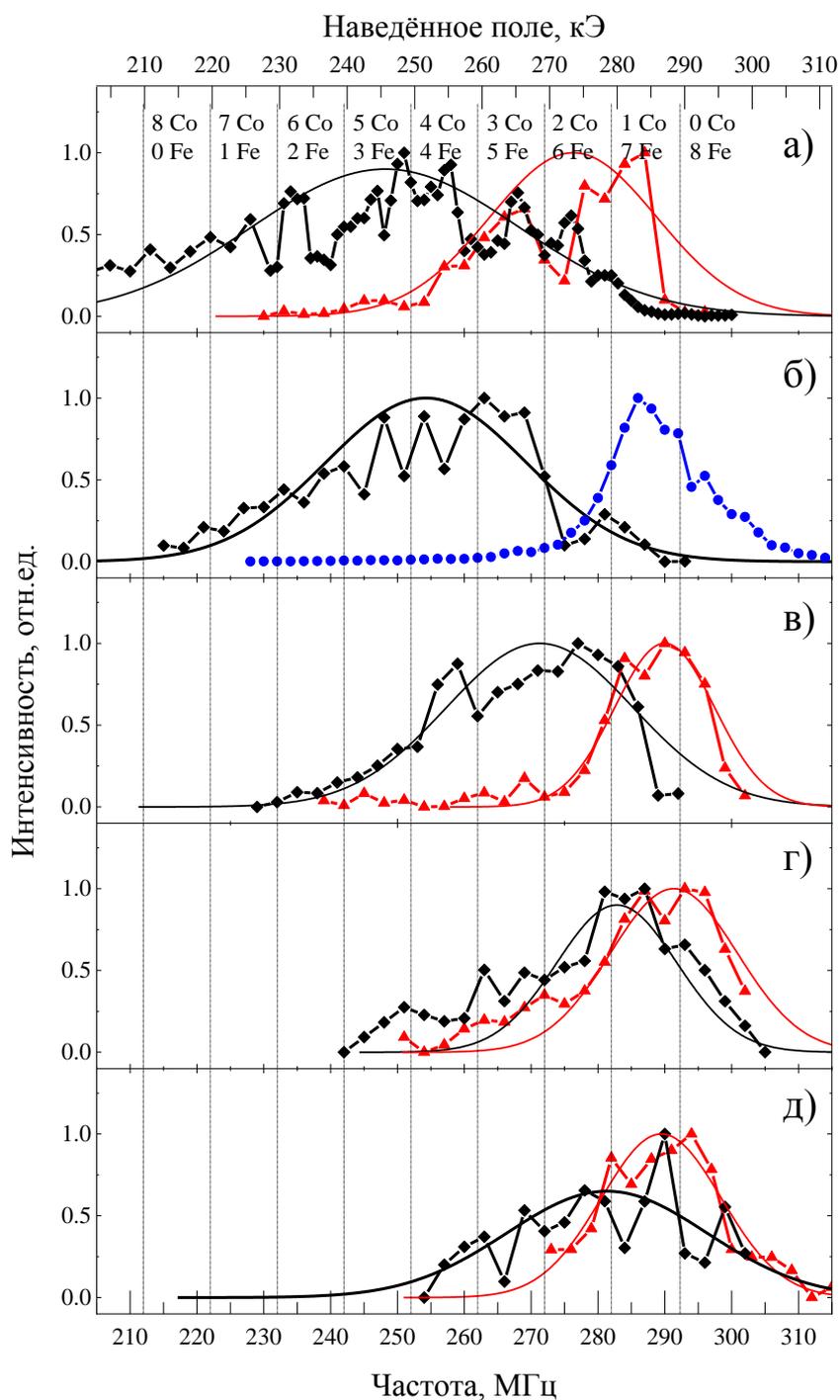


Рисунок 19 – Спектры ЯМР ^{59}Co , полученные при комнатной температуре в локальном поле. (а) $\text{Fe}_{0.43}\text{Co}_{0.57}@C$; (б) $\text{Fe}_{0.56}\text{Co}_{0.44}@C$ (для сравнения приведен спектр (синяя линия ●) отожженных наночастиц $\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$ без углеродной оболочки); (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 ◆, отожженные – красным ▲. Плавными линиями показана обработка спектров в программе Simul [21] для получения средних значений наведённых полей. Частоты, соответствующие различному количеству железа в ближайшем окружении кобальта, показаны на спектре пунктирными линиями

При температуре $T = 295$ К известны положения резонансных линий многодоменного ($\nu_L = 212.5$ МГц – ГЦК, $\nu_L = 219$ МГц – ГПУ) и однодоменного состояний ($\nu_L = 216$ МГц – ГЦК) кобальта,

а также кобальт-углеродной фазы (205-210 МГц) [19, 20]. 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 атомной моделью в ближайшем окружении для ОЦК решётки (пунктирные линии на рисунке 19). 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 наведённое поле ^{59}Co на 15 - 80 кЭ, согласно данным ЯМР и ЯГР ^{57}Fe [22]. 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 19 в), так и для отожженных частиц $\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$ без углерода, совпадает (рисунок 19 б). Это означает, что углерод не находится в ближайшем окружении атомов кобальта отожженного образца $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34}\text{@C}$. 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.

Спектры ЯМР ^{57}Fe наночастиц $\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{@C}$, полученные в нулевом внешнем магнитном поле при температуре 77 К (рисунок 20) сильно уширены и представляет собой суперпозицию линий, соответствующих различному атомному окружению Fe-Co. В работе [23] авторами была предложена модель для сплавов наночастиц Fe-Co, которая описывает вероятность изменения количества атомов Co в ближайшем окружении ОЦК решётки. Данная модель была использована при обработке полученных спектров. Линия со значением наведённого поля порядка $^{57}\text{H}_{\text{loc}} = 330$ кЭ, соответствующая 8 атомам железа в ближайшем окружении Fe, не наблюдается. Распределение полей от 340 до 370 кЭ соответствует окружениям от 1 до 6 атомов кобальта вблизи ядра-зонда железа с учетом поправки на температурный сдвиг 9 кЭ. Сигнал от ^{57}Fe ($^{57}\text{H}_{\text{loc}} = 339$ кЭ) в спектре не наблюдается, что исключает наличие фракции альфа - железа в образце.

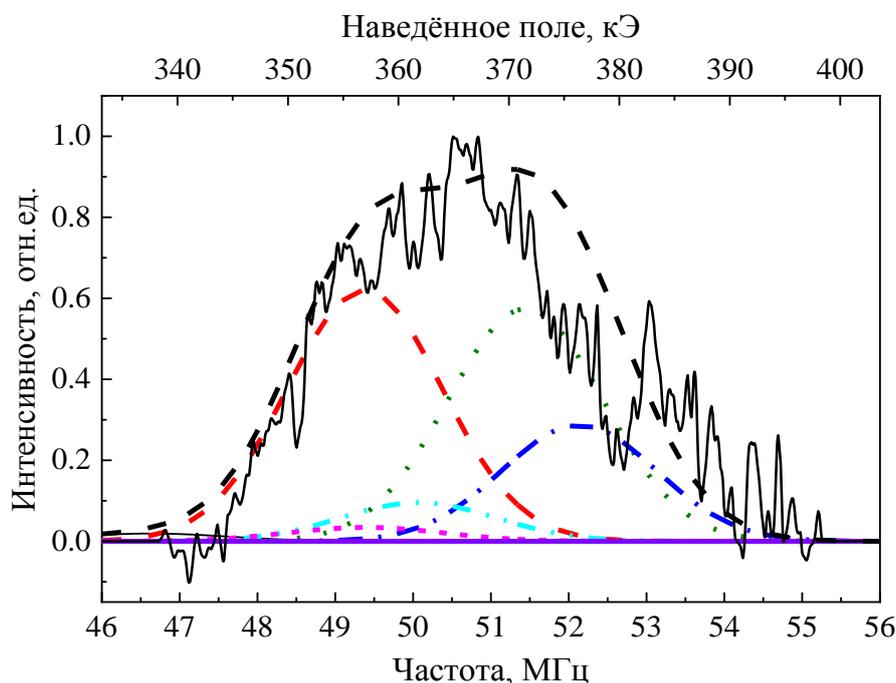


Рисунок 20 – Спектр ЯМР ^{57}Fe исходных наночастиц $\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{@C}$, полученный в нулевом магнитном поле при $T = 77$ К. Чёрный «—» 0 Co (0.164) 339 кЭ (не наблюдается), красный «- ·» 1 Co (0.332) 359 кЭ, зелёный «- -» 2 Co (0.295) 374 кЭ, синий «— -» 3 Co (0.150) 379 кЭ, голубой «—·» 4 Co (0.048) 364 кЭ, фиолетовый «- - -» 5 Co (0.010) 354 кЭ, 6 Co, 7 Co, 8 Co, (0.001), чёрный «- ·» расчётный спектр, чёрный «—» экспериментальный спектр

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-решётку, образуя однородную ОЦК-структуру. Подобные изменения сопровождаются выделением углерода из сплава в оболочку.

Несмотря на то, что средний размер наночастиц FeCo@C меньше критического размера однодоменности (таблица 4), размерного эффекта не наблюдается из-за значительного уширения спектральных линий.

Основные результаты работы

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 зависит только от размера и формы 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 публикаций 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.

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. 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.
5. 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.
6. Mikhalev, K.N. Crystal structure and magnetic properties of Al₂O₃ nanoparticles by ²⁷Al 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.
7. Dho, J. External Field Dependence of ⁵⁷Fe 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Lipert, K. Magnetic properties of cementite (Fe₃C) 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.
12. 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’Espinoze de Lacaillerie, O. B. Lapinaab, and A. Gerashenko. - Текст: непосредственный // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2015. – Vol. 17. - №. 22. – P. 14598–14604.
13. 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.
14. Burrows Ch., Bulletin of Bureau of Standards. - 1917. - Vol. 13. - №. 3. – Текст: непосредственный.
15. 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.

16. Ul'yanov, A.I. Magnetic properties of mechanically alloyed and annealed powders Fe100-XCX (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.
17. Baker, H. ASM handbook. vol. 3. alloy phase diagrams / H. Baker, H. Okamoto // USA: ASM International. – 1992. - P. 501. – Текст: непосредственный.
18. 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.
19. Mikhalev, K. N. Magnetic state and phase composition of carbon-encapsulated Co@C nanoparticles according to ⁵⁹Co, ¹³C 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.
20. 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.
21. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091. Simul 2018 / А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков, А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалёв // Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
22. 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.
23. 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.