

УДК 537.6:544.032.14

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ Ni@C****Новиков С.И., Конев А.С., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Привалова Д.В., Майков В.В.***Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: uimin@imp.uran.ru*

Магнитные нанопорошки широко используются в различных областях техники и в биомедицине. Изменение магнитных свойств с размером часто описывается с привлечением теории суперпарамагнетизма. Однако использование этих представлений зачастую не имеет достаточно строгого обоснования. Методом газофазного синтеза получены нанопорошки Ni@C со структурой ядро – оболочка. Изучены их магнитные свойства – начальная магнитная восприимчивость, кривые намагничивания в диапазоне температур от 20 °С до 360 °С. В данной работе показано, что изменение магнитных свойств с температурой не может быть описано в рамках суперпарамагнитной модели. Предполагается, что ядро наночастицы представляет собой твердый раствор углерода в никеле со значительным превышением концентрации углерода по сравнению с равновесным его значением.

**Ключевые слова:** наночастицы, углеродное покрытие, восприимчивость, суперпарамагнетизм, никель, углерод**MAGNETIC PROPERTIES OF Ni@C NANOCOMPOSITES****Novikov S.I., Konev A.S., Uymin M.A., Ermakov A.E., Privalova D.V., Maykov V.V.***M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: uimin@imp.uran.ru*

Magnetic nanopowders are widely used in various fields of technology and in biomedicine. The change in magnetic properties with a size is often described with the help of the theory of superparamagnetism. However, the use of these representations often does not have a sufficiently rigorous justification. Nanopowders Ni @ C with a core-shell structure were obtained by gas-condensation synthesis. Their magnetic properties-the initial magnetic susceptibility, magnetization curves in the temperature range from 20 °C to 360 °C have been studied. In this paper it is shown that a change in the magnetic properties with temperature can not be described in the framework of a superparamagnetic model. It is assumed that the core of a nanoparticle is a solid solution of carbon in nickel with a significant excess of the carbon concentration in comparison with its equilibrium value.

**Keywords:** nanoparticle, carbon coating, susceptibility, superparamagnetism, nickel, carbon

Металл-углеродные наночастицы со структурой ядро – оболочка представляют интерес для различных областей науки и техники, например в катализе и биомедицине. Для каталитических применений важны свойства углеродной оболочки, которые, как было установлено, зависят от состава ядра [1]. В биомедицинском плане оболочка играет защитную роль, предохраняя биологические среды от контакта с никелем или железом, входящими в состав ядра композита. Благодаря магнитным свойствам ядра эти частицы могут быть использованы либо для усиления контраста при МРТ исследованиях, либо для контроля доставки лекарств к требуемому органу. Металл-углеродные наночастицы могут быть получены различными способами, например химическим темплатным синтезом [2], с помощью лазерного испарения композитной мишени [3] или с помощью газофазного синтеза [4]. Структура частиц довольно сильно зависит от способа синтеза и даже при одном способе синтеза изменяется в зависимости от технологических параметров процесса. Важнейшими параметрами таких частиц являются размер и состав ядра.

Обычно применяемый рентгеновский дифракционный метод фазового анализа не позволяет в данном случае достаточно полно охарактеризовать такой нанокompозит. Дифрактограммы обычно содержат только несколько уширенных пиков, соответствующих основным линиям металлического ядра. Параметр элементарной ячейки, определенный по положению этих пиков, практически не отличается от параметра ячейки металла, составляющего ядро. Поэтому необходимо привлекать другие методы для анализа состава ядра. В частности, для анализа состава ядра в железо-углеродных композитах результативным является использование эффекта Мессбауэра. В случае никель-углеродных композитов эта методика неприменима без добавления изотопа <sup>57</sup>Fe [5]. Но даже с применением такого подхода весьма непросто определить состав ядра, поскольку при синтезе формируется неравномерная структура, а референтные данные для той или иной методики, как правило, получены для равновесных фаз в соответствующих системах металл – углерод. Мы попытались привлечь для этих целей результаты магнитных измерений. При-

нято считать, что при размере ядра менее 10 нм для таких магнитных материалов, как железо или никель, при комнатной температуре магнитное состояние должно описываться в модели суперпарамагнетизма. В литературе часто именно таким образом и характеризуются подобные композиты на основании только одного показателя – близкой к нулю коэрцитивной силы [6]. Однако малая коэрцитивная сила может быть присуща и ферромагнитным частицам. Особенность суперпарамагнитных частиц ярче всего проявляется при измерении магнитных свойств в широком температурном интервале. В этой работе мы синтезировали наночастицы Ni@C с размером ядра порядка 5 нм и исследовали его магнитные свойства в диапазоне температур от комнатной до 360 °С с целью проверки применимости суперпарамагнитной модели для описания магнитных свойств этого вещества. Принцип действия установки газозафазного синтеза описан в работе [5]. Суть метода состоит в испарении металла в потоке смеси аргона и углеводорода. Давление газа-носителя (аргон) составляло 170 Торр, скорость потока – 170 л/час. В качестве источника углерода использовался бутан, добавляемый к аргону в количестве около 2%. Начальная магнитная восприимчивость от 20 до 360 °С измерялась методом дифференциального трансформатора. Петли гистерезиса при комнатной температуре измеряли с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кЭ. Кривые намагничивания при температурах от 20 до 360 °С измеряли с помощью весов Фарадея. Кривые намагничивания аппроксимировались набором ланжевеновских функций, что позволяло оценить распределение магнитных частиц по размеру в предположении справедливости суперпарамагнитного описания.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Проведенные нами ранее электронно-микроскопические исследования показали, что синтезированные при указанных условиях порошки состоят из частиц никеля размером (3–5) нм, окруженных стеклоподобным слоистым углеродом (рис. 1).

Кривая намагничивания композита Ni@C при 20 °С представлена на рис. 2. Вид кривой – достаточно крутой начальный участок и отсутствие насыщения в полях до 27 кЭ – вполне соответствует предположению о суперпарамагнитном состоянии композита. Кривая намагничивания суперпарамагнетика, состоящего из частиц разных

размеров, описывается суммой ланжевеновских функций

$$M_i(H, T) = M_{Si} L(m_i, H, T),$$

где  $M_i$  и  $M_{Si}$  – текущее значение намагниченности и намагниченность насыщения  $i$ -ой фракции частиц,  $m_i$  – магнитный момент частицы этой фракции  $H$  – магнитное поле,  $T$  – температура,  $L$  – функция Ланжевена.

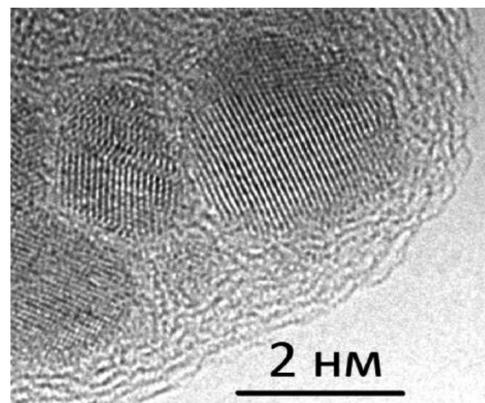


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение композита Ni@C

В результате аппроксимации экспериментальной кривой набором таких функций была получена кривая распределения частиц по размеру в единицах магнитного момента, выраженного в магнетонах Бора (рис. 3). Как видно из рис. 3, для адекватного описания экспериментальной кривой намагничивания магнитный момент частиц должен быть в диапазоне от десятков до 1–2 тысяч магнетонов Бора. Если учесть, что никель в металлическом состоянии имеет атомный момент около 0,6 магнетонов Бора, количество атомов никеля в частицах должно составлять от сотни до 2–4 тысяч штук, что дает диапазон размеров от 1,5 до 4 нм. Это не противоречит полученному из микроскопии среднему размеру ядра порядка 3–5 нм.

Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости представлена на рис. 4. Она принципиально отличается от типичной кривой для массивного никеля (кривая 2 на рис. 4), показывая непрерывное монотонное уменьшение сигнала с температурой. Такого типа кривые могут наблюдаться для суперпарамагнетиков с набором температур блокировки. Таким образом, представленные результаты не противоречат модели суперпарамагнитного состояния композита.

Но наиболее важным способом проверки справедливости этой модели является измерение кривых намагничивания при разных температурах. Эти кривые представлены на рис. 5 в координатах  $M/M_s(\text{Ni}) - H/T$ .

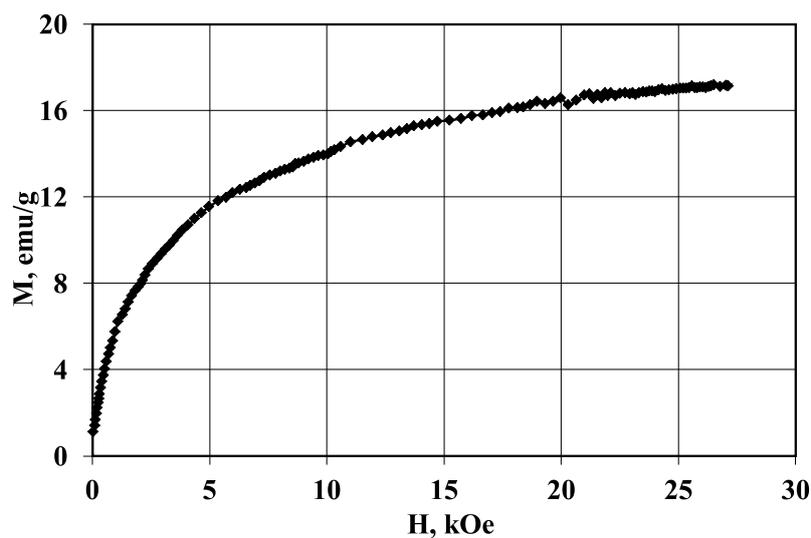


Рис. 2. Кривая намагничивания нанокompозита Ni@C при 20 °С

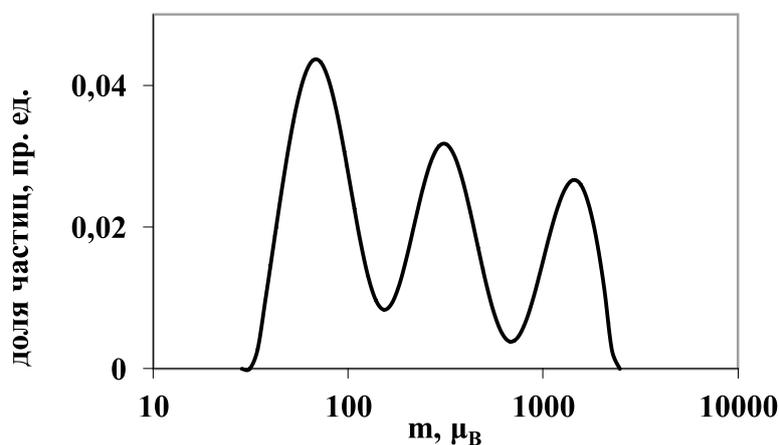


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в единицах магнитного момента (магнетоны Бора)

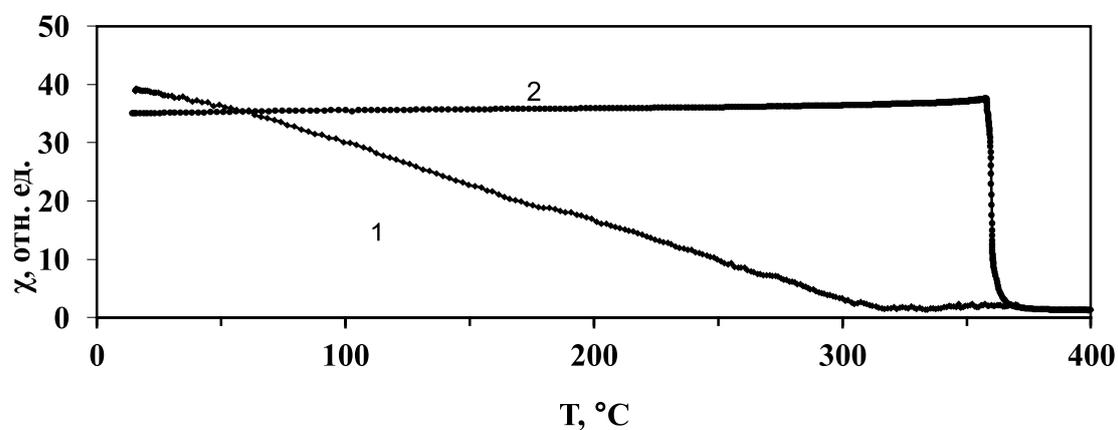


Рис. 4. Магнитная восприимчивость композита Ni@C (1) и крупного порошка никеля (2)

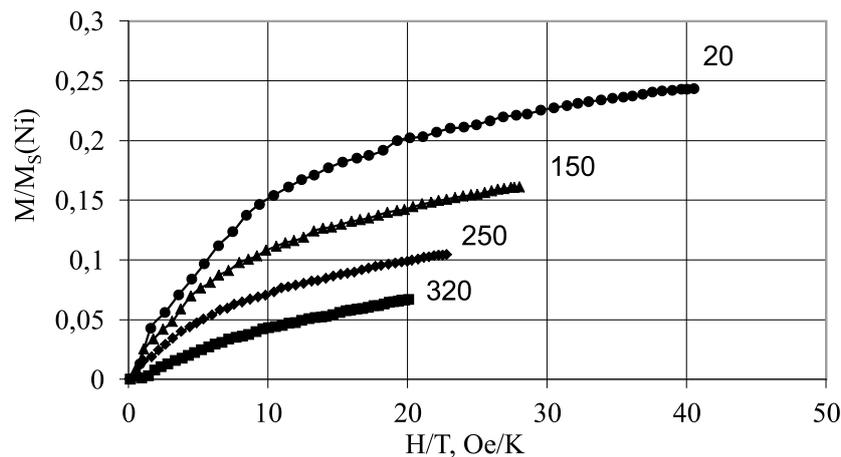


Рис. 5. Кривые намагничивания нанокompозита Ni@C в приведенных координатах при разных температурах

В этих координатах кривые намагничивания при разных температурах должны совпадать. Однако, как видно из рис. 5, этот тест на справедливость суперпарамагнитного описания кривых намагничивания дает отрицательный результат. Намагниченность композита уменьшается гораздо быстрее с температурой, чем должна была бы делать это в соответствии с формулой Ланжевена. Видимо, это является результатом того, что температура Кюри значительной части ядер композита заметно ниже, чем у никеля. Скорее всего, имеет место довольно широкое распределение частиц по температурам Кюри, и при нагреве постепенно все больше и больше частиц переходят в парамагнитное состояние, понижая таким образом общую намагниченность в данном поле по сравнению с суперпарамагнитной моделью, в которой предполагалось, что ядра состоят только из никеля, т.е. вещества с температурой Кюри 358 °С. Единственной, на наш взгляд, причиной такого снижения температуры Кюри в данном случае может быть растворение углерода в никелевом ядре, значительно превышающее предел растворимости по равновесной диаграмме состояний (3 атомных процента). Следует отметить, что этот вывод о химическом составе ядра невозможно получить с помощью методов локального химического анализа, такого как EDAX, поскольку в области съема сигнала обязательно оказалась бы и углеродная оболочка, и долю сигнала от углерода из ядра невозможно было бы выделить из суммарного сигнала от углерода оболочки и от углерода в ядре. К сожалению, определить точную концентрацию углерода в ядре из наших данных не представляется возможным.

В литературе имеются сообщения о появлении неравновесных фаз в системе Ni-C с содержанием углерода от 5 до 60% [7]. Авторы получили набор пленок с разным соотношением углерода и никеля с помощью магнетронного распыления. Следует сразу отметить, что использование подложки при таком синтезе может детерминировать тип кристаллической структуры вещества, конденсирующегося на подложке. Тем не менее авторы [7] наблюдали несколько типов кристаллических структур в полученных пленках, а именно ГЦК NiC<sub>x</sub> при x = 0,05, ГПУ NiC<sub>x</sub> при x от 16 до 61%, а также аморфную фазу, которая вытесняет кристаллические фазы по мере увеличения концентрации углерода. К сожалению, в работе [7] не исследовались магнитные свойства полученных пленок, и мы не нашли в литературе магнитных данных относительно пересыщенных растворов углерода в никеле. В нашем случае мы не наблюдали на дифрактограммах признаков появления ГПУ фазы NiC<sub>x</sub> – эта фаза должна была бы дать линии в области углов чуть меньше 2θ = 40 град., но в этой области углов никаких рефлексов не фиксировалось. В принципе при высокой концентрации углерода в наших порошках могла бы образовываться аморфная фаза, которая давала бы основной пик на дифрактограммах, близкий к основному пику фазы ГЦК Ni или ГЦК NiC<sub>x</sub> [7]. Однако, как видно из рис. 1, ядра частиц обладают высокой степенью кристалличности, так как в каждой частице видны кристаллографические плоскости, а в одной из частиц наблюдаются двойники, характерные для ГЦК металлов, к которым относится никель. Таким образом, предположение об образовании аморфной фазы или фазы с ГПУ решеткой

не имеет каких-либо подтверждений в нашем случае. Возможно, при формировании относительно равноосных частиц в отличие от пленок на подложке даже при высоких концентрациях углерода сохраняется ГЦК структура. Высказанное предположение об образовании сильно пересыщенного ГЦК твердого раствора  $NiC_x$  можно проверить, проводя отжиги таких порошков. В результате таких отжигов должен будет происходить распад твердого раствора, что приведет к увеличению намагниченности и возвращению температурной зависимости восприимчивости к нормальному виду, характерному для металлического никеля. Но при этом атомы углерода должны иметь возможность сформировать свою фазу (графит), что, скорее всего, потребует разрушения углеродной оболочки, так как при относительно низких температурах скорость диффузии в углеродной оболочке будет невысокой. Оба эти явления (увеличение намагниченности и разрушение оболочек) можно наблюдать, и это будет являться направлением нашей дальнейшей работы.

#### Выводы

Анализ магнитных свойств нанокompозита  $Ni@C$  со структурой ядро – оболочка показывает, что в состав никелевого магнитного ядра должен входить углерод в достаточно высоких концентрациях, что может объяснить аномально быстрое снижение намагниченности в диапазоне температур от комнатной до  $320^\circ C$ . Наличие углерода в ядре практически невозможно зафиксиро-

вать такими рутинными методами, как EDAX, поскольку этому препятствует наличие углеродной оболочки, и магнитные методы анализа в этом случае оказываются более эффективными.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Магнит», № 01201463328).*

#### Список литературы

1. Boukhalov D.W., Gornostyrev Y.N., Uimin M.A., Korolev A.V., Yermakov A.Y. Atomic, electronic and magnetic structure of graphene/iron and nickel interfaces: theory and experiment // RSC Adv. Royal Society of Chemistry. – 2015. – vol. 5, no. 12. – P. 9173–9179.
2. Zhou W., Kun Zheng K., He L., Wang R., Guo L., Chen C., Han X., and Zhang Z. Ni/Ni<sub>3</sub>C core-shell nanochains and its magnetic properties: One-step synthesis at low temperature // Nano Lett. – 2008. – vol. 8. – no. 4. – P. 1147–1152.
3. Ma Y., Hu Z., Yu L., Hu Y., Yue B., Wang X., Chen Y. Chemical Functionalization of Magnetic Carbon-Encapsulated Nanoparticles Based on Acid Oxidation // J. Phys. Chem B. – 2006. – vol. 110, no. 41. – P. 20118–201220.
4. Комбинационное рассеяние света и электронная микроскопия нанокompозитов со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка / Ю.С. Поносов [и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 7. – С. 1425–1432.
5. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод / Цурин В.А. [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 2. – С. 287–300.
6. Tucek J., Sofer Z., Bousa D., Pumera M., Hola K., Mala A., Polakova K., Havrdova M., Cepe K., Tomanec O. and Zboril R. Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix // Nat. Commun. – 2016. – Vol. 7. – P. 12879.
7. Furlan A., Lu J., Hultman L., Jansson U., Magnuson M. Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites // Journal of Physics: Condensed Matter 26 2014. – Vol. 26. – 415501 (11 p).