

05.12.18

## 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, В.В. Майков

Институт физики металлов УрО РАН,

Екатеринбург, Россия

E-mail: yermakov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 июня 2013 г.)

Методом газофазного синтеза в смеси аргона и бутана получены нанокompозиты на основе частиц железа и никеля, капсулированных в углерод ( $\text{Fe}@C$  и  $\text{Ni}@C$ ), со средним размером ядра в диапазоне от 5 до 20 nm и толщиной углеродной оболочки около 2 nm. Методом рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии установлено, что нанокompозиты железа, полученные в бутане, содержат кроме углеродной оболочки следующие фазы: карбид железа (цементит),  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe. Фазовый состав нанокompозита  $\text{Fe}@C$  коррелирует с величиной намагниченности, составляющей около 100 emu/g при комнатной температуре. Замена бутана на метан в качестве источника углерода приводит к другому состоянию наночастиц — углеродное покрытие не образуется, и при последующем контакте с воздухом на поверхности частиц формируется оксидная оболочка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Нанокompозиты на основе никеля, полученные в бутане, содержат кроме чистого никеля в металлическом ядре также метастабильный пересыщенный твердый раствор  $\text{Ni}(C)$  и углеродное покрытие. Твердый раствор  $\text{Ni}(C)$  может распадаться как в процессе синтеза, так и при последующем отжиге, причем полнота и степень распада зависит от режима синтеза и размера наночастиц никеля: чем меньше размер, тем больше степень расслоения на чистый никель и углерод. Намагниченность нанокompозитов  $\text{Ni}@C$  определяется несколькими вкладами — существованием магнитного твердого раствора  $\text{Ni}(C)$  и вкладом немагнитного углеродного покрытия, и некоторый вклад в намагниченность может быть вызван суперпарамагнитным поведением наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00323а) и Программ президиума УрО РАН: № 12-П-234-2003 и № 12-П-2-1050.

### 1. Введение

Наночастицы металлов, капсулированные в углеродную оболочку (металл-углеродные нанокompозиты), вызывают большой интерес в связи с перспективами их применения при создании новых материалов для техники и медицины [1]. Инертное углеродное покрытие частиц открывает возможность их медицинских применений в качестве биосовместимых и нетоксичных средств доставки для диагностики и терапии новообразований [2]. В работе [3] была обнаружена высокая каталитическая активность металл-углеродных нанокompозитов, вероятно, обусловленная структурным и электронным состоянием углеродной оболочки и металлического ядра [4–6].

Можно отметить несколько публикаций, в которых содержится информация о разных способах синтеза наночастиц 3d-металлов, покрытых углеродом (дуговой способ, разложение карбониллов, метод самовоспламеняющегося синтеза и др.) [7–13]. Нельзя не упомянуть первые работы по получению капсулированных в углерод наночастиц, в том числе магнитных частиц, методом Кратчмера [14–15]. Наночастицы металлов на основе никеля, железа часто используют в качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок (УНТ) [16–18]. Фазовое

состояние наночастиц металлов, синтезированных в углеводородных средах и выполняющих роль катализаторов, имеет принципиальное значение как для понимания механизма роста УНТ, так и для выяснения природы формирования углеродного покрытия наночастиц. Однако следует подчеркнуть, что структурное и фазовое состояние нанообъектов со структурой „металлическое ядро–углеродная оболочка“ изучено крайне недостаточно, принимая во внимание многообразие способов синтеза, каждый из которых вносит свои особенности в структуру таких композитов. Отчасти это связано с тем, что обычные дифракционные методы исследования оказываются недостаточно информативными из-за сильного уширения линий при малом размере частиц. Более полное представление о структурном состоянии углеродсодержащих нанокompозитов может быть получено при комплексном исследовании, использующем как дифракционные, так и локальные методы, такие как мессбауэровская спектроскопия.

Цель данной работы состояла в исследовании структуры и магнитных свойств нанокompозитов  $\text{Fe}@C$  и  $\text{Ni}@C$ , полученных методом газофазного синтеза в среде различных углеводородов (бутан, метан). В работе использовались методы мессбауэровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгенофазового анализа.

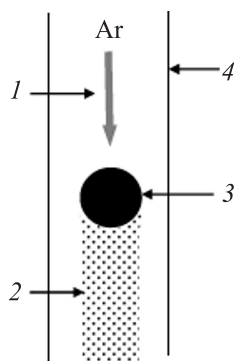
**Таблица 1.** Способы получения нанокompозитов в разных углеводородных средах (бутан, метан), средние размеры наночастиц и их обозначения. Давление буферного газа Ar 70 Torr, скорость — 5.9 m/s

| Образцы<br>нанокompозитов              | Режим синтеза 1                  |                      | Режим синтеза 2                    |
|----------------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------------------------|
|                                        | Ввод бутана в зону 1             | Ввод метана в зону 1 | Ввод бутана в зону 2               |
| Fe@C<br>(Ni+3 wt.% <sup>57</sup> Fe)@C | Fe@C(5 nm)Bu-1<br>Ni@C(5 nm)Bu-1 | Fe@C(25 nm)Mt-1<br>— | Fe@C(20 nm)Bu-2<br>Ni@C(15 nm)Bu-2 |

## 2. Метод синтеза нанокompозитов и методики исследования

Для получения наночастиц железа и никеля, покрытых углеродной оболочкой, использовалась оригинальная модифицированная газофазная установка, позволяющая проводить плавку во взвешенном состоянии с помощью индукционного нагрева и испарение расплавленного металла и конденсацию паров металла в потоке инертного газа Ar, содержащего углеводороды (например, метан или бутан). Метод синтеза подробно описан в работах [19–20]. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Метан и бутан отличаются энергией диссоциации связи углерод-водород [21] и, следовательно, можно ожидать различия в структурном состоянии нанокompозитов, полученных в разных углеводородных средах. Объемный характер конденсации металлических кластеров в среде, содержащей углеводород, обеспечивает получение близких к сферическим наночастиц металла, капсулированных в углерод. Толщина и совершенство углеродного слоя на металлическом ядре определяется концентрацией углеводородов в буферном газе Ar и способом подачи углеводорода в зону испарителя. В работе исследовались три типа железоуглеродных композитов, полученных при разных режимах: в режиме № 1 при использовании бутана и метана и в режиме № 2



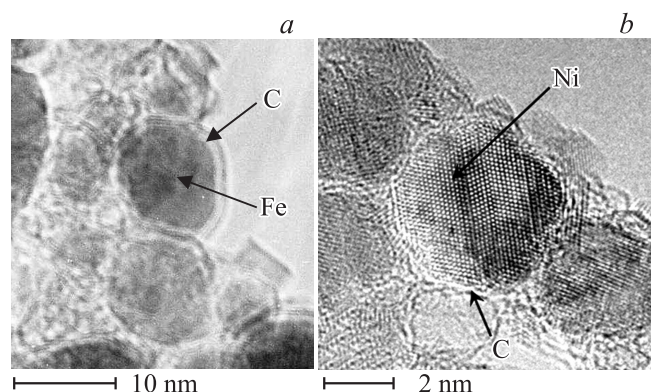
**Рис. 1.** Схема газофазного синтеза нанопорошков. 1 — поток буферного газа Ar (зона 1), 2 — зона охлаждения и конденсации частиц, 3 — капля перегретого металла, 4 — кварцевая трубка. Углеводород может подаваться в смеси с буферным газом Ar либо в зону (1), либо в зону конденсации и охлаждения (2).

при использовании бутана (табл. 1). Нанокompозиты на основе Ni@C получены с использованием бутана в первом и втором режимах. Нанокompозиты Fe@C, синтезированные в среде аргона с метаном, получены по первому режиму при вводе метана вместе с аргоном в зону 1. Нанокompозиты на основе Ni@C получены в условиях, аналогичных тем, которые использовались при синтезе Fe@C первого и второго режима. Режимы синтеза нанокompозитов, средние размеры наночастиц и обозначения образцов приведены в табл. 1.

Размер и структура синтезируемых нанокompозитов контролируется типом углеводорода, способом его введения (первая и вторая зона рис. 1), а также давлением буферного газа носителя Ar и скоростью его протекания вблизи зоны испарителя. Количественное соотношение металла и углерода определялось термогравиметрическим методом при нагревании нанокompозитов на воздухе. При этом углерод окислялся до CO<sub>2</sub>, а металлическое ядро окислялось до высшего оксида — в случае никеля до NiO, а в случае железа до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мы не определяли тип оксида, так как благодаря близости их химического состава погрешность в определении содержания углерода в исходном композите не превышает 2 wt.%.

Мессбауэровские исследования композитов Fe@C проводились с использованием железа с естественным содержанием изотопа <sup>57</sup>Fe. Для получения мессбауэровских спектров нанокompозитов Ni@C никель, из которого получали нанокompозит, был предварительно легирован изотопом <sup>57</sup>Fe в количестве 3 wt.%. Мессбауэровские спектры снимались с использованием спектрометра MC-2201 электродинамического типа в геометрии поглощения с помощью резонансного детектора при температуре 300 К. Источником  $\gamma$ -излучения служил изотоп <sup>57</sup>Co(Cr) с активностью 50 mKu. Математическая обработка экспериментальных спектров осуществлялась с использованием программного обеспечения MS TOOL [22]. Кривые намагничивания композитов Fe@C и Ni@C исследовались в импульсных полях до 35 Т при 77 К, а также с помощью СКВИД-магнитометра в полях до 50 кОе при 300 и 2 К.

Структурный и морфологический анализ образцов осуществлялся с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) (электронный микроскоп JEOL-1400 (МГУ) и микроскоп Philips CM-30 (ИФМ)). Рентгеноструктурные исследова-



**Рис. 2.** Высокоразрешающая электронная микроскопия капсулированных в углерод наночастиц железа  $\text{Fe@C}(5 \text{ nm})\text{Bu-1}$  (a) и никеля  $\text{Ni@C}(5 \text{ nm})\text{Bu-1}$  (b), полученных в бутане.

ния образцов проведены на дифрактометре ДРОН-6 в излучении  $\text{CrK}\alpha$ .

В качестве примера структуры „металлическое ядро–углеродная оболочка“ на рис. 2, a, b показано электронно-микроскопическое изображение частиц железа и никеля ( $\text{Fe@C}$  (a),  $\text{Ni@C}$  (b)), капсулированных в углерод, синтезированных по первому режиму.

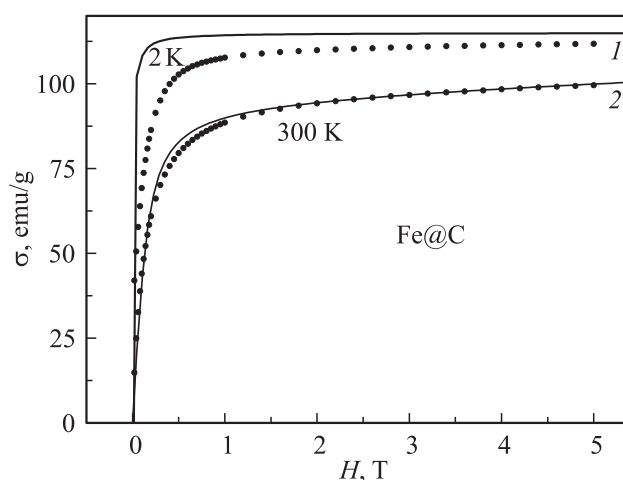
Как видно из рис. 2, a, b, средний размер частиц, включая углеродную оболочку, составляет примерно (5–10) nm при данных условиях синтеза. Можно хорошо различить несколько слоев углерода на частицах железа и никеля (рис. 2, a, b). Оценка размеров блоков когерентного рассеяния наночастиц никеля с использованием методики Дебая–Шеррера дает близкие к этим значениям размеров частиц, что свидетельствует о том, что каждая частица является монокристалльной. Иногда в частицах никеля наблюдаются двойники (рис. 2).

### 3. Магнитные свойства нанокомпозитов

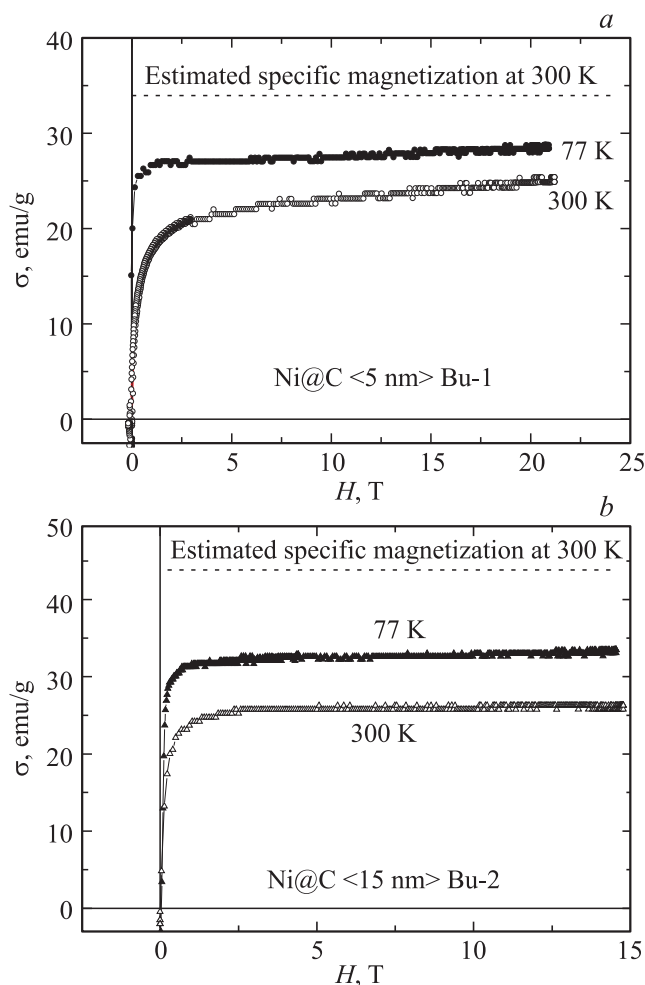
На рис. 3 приведены кривые намагничивания нанокомпозитов  $\text{Fe@C}$  ( $\text{Fe@C}(5 \text{ nm})\text{Bu-1}$ ), измеренные при 300 K и 2 K в полях до 5 T. Формально кривая намагничивания при 300 K может быть описана суммой двух ланжевеновских функций, соответствующих двум наборам частиц железа: 80 wt.% с размерами 3.8 nm и 20 wt.% с размерами около 1 nm (сплошная линия 1 на рис. 3). При этом расчетная кривая намагничивания такой системы при 2 K проходит существенно выше экспериментальной кривой намагничивания (сплошная линия 2 на рис. 3). При ланжевеном описании кривых при комнатной температуре формально получены очень малые размеры наночастиц, отличающиеся от фактических данных. Экспериментально измеренные средние размеры нанокомпозитов существенно больше (от 5 до 10 nm) с учетом распределения частиц по гранулометрическому составу.

Известно, что физические свойства таких нанообъектов должны радикально отличаться от массивного состояния [23]. Так, наночастицы с размером около 1 nm должны иметь жидкоподобный потенциал [24,25], и их свойства уже не могут быть описаны в предположении сохранения значений основных материальных констант в этом диапазоне из-за эффекта конечного размера. Возможно, причина в том, что кроме малого размера на процесс намагничивания при 300 K влияют магнитные взаимодействия разной природы (неоднородный обмен, локальная анизотропия и др.), которые, в отличие от суперпарамагнетизма, сохраняются и при 2 K, т.е., описывая кривую намагничивания при 300 K только в модели суперпарамагнетизма, мы искусственно завышаем его роль, что вызывает расхождение с экспериментальной кривой для 2 K. Кроме того, как будет видно из анализа фазового состава ниже, в рассматриваемых частицах присутствуют несколько ферромагнитных фаз, поэтому такие построения в предположении одной магнитной фазы, с некоторой эффективной анизотропией, отличающейся от анизотропии  $\alpha$ -железа, не имели бы особой ценности и физического смысла. Таким образом, описывать кривые намагничивания нанокомпозитов на основе  $\text{Fe@C}$  суперпарамагнитным поведением, по-видимому, нельзя, так как суперпарамагнетизм принципиально предполагает однородность обмена и эффективной константы анизотропии во всем объеме частицы.

Здесь следует отметить еще одну особенность, касающуюся величины намагниченности насыщения. Из кривой намагничивания при 2 K видно, что намагниченность насыщения композитов  $\text{Fe@C}$  составляет чуть более 110 emu/g. В соответствии с результатами термogrавиметрии содержание углерода в таких композитах составляет около 30 wt.%. Если все остальное отнести на  $\alpha$ -железо, намагниченность насыщения такого композита должна составлять 152 emu/g. Причина такого расхожде-



**Рис. 3.** Кривые намагничивания образцов нанокомпозитов  $\text{Fe@C}$  ( $\text{Fe@C}(5 \text{ nm})\text{Bu-1}$ ), измеренные в полях до 5 T при 2 K и 300 K. В образце  $\text{Fe@C}$  по данным дифференциального термического анализа (ДТА) содержится примерно 30 wt.% углерода.



**Рис. 4.** Кривые намагничивания образцов нанокompозитов Ni@C, полученных в бутане со средним размером 5 nm (a) и 15 nm (b), измеренные при 300 и 77 K в импульсных полях. В образце Ni@C(5 nm)Bu-1 (a) по данным ДТА содержится 39 wt.%C, в образце Ni@C(15 nm)Bu-2 (b) — 21 wt.%. Штриховыми линиями проведены теоретические оценки ожидаемой намагниченности насыщения при комнатной температуре для исследуемых образцов с учетом только углеродного вклада (для Ni@C(5 nm)Bu-1 — 33 emu/g и для Ni@C(15 nm)Bu-2 — 43 emu/g).

ния будет проанализирована ниже с учетом результатов фазового анализа.

Кривые намагничивания Ni@C (Ni@C(5 nm)Bu-1 и Ni@C(15 nm)Bu-2) представлены на рис. 4, a, b. Аналогично образцам наночастиц железа, капсулированным в углерод, намагниченность Ni@C также не достигает величины, рассчитанной в двухфазной модели (металлическое ядро+углеродная оболочка). Так, для образца Ni@C(5 nm)Bu-1 следует ожидать величину удельной намагниченности насыщения, равную 33 emu/g. Однако в поле 15 T при 77 K эта величина составляет примерно 27 emu/g; такое же расхождение наблюдается для образца Ni@C(15 nm)Bu-2 — вместо рассчитанной величины 43 emu/g (с учетом только углеродного покрытия) измеренная величина составляет 33 emu/g (рис. 4, a, b).

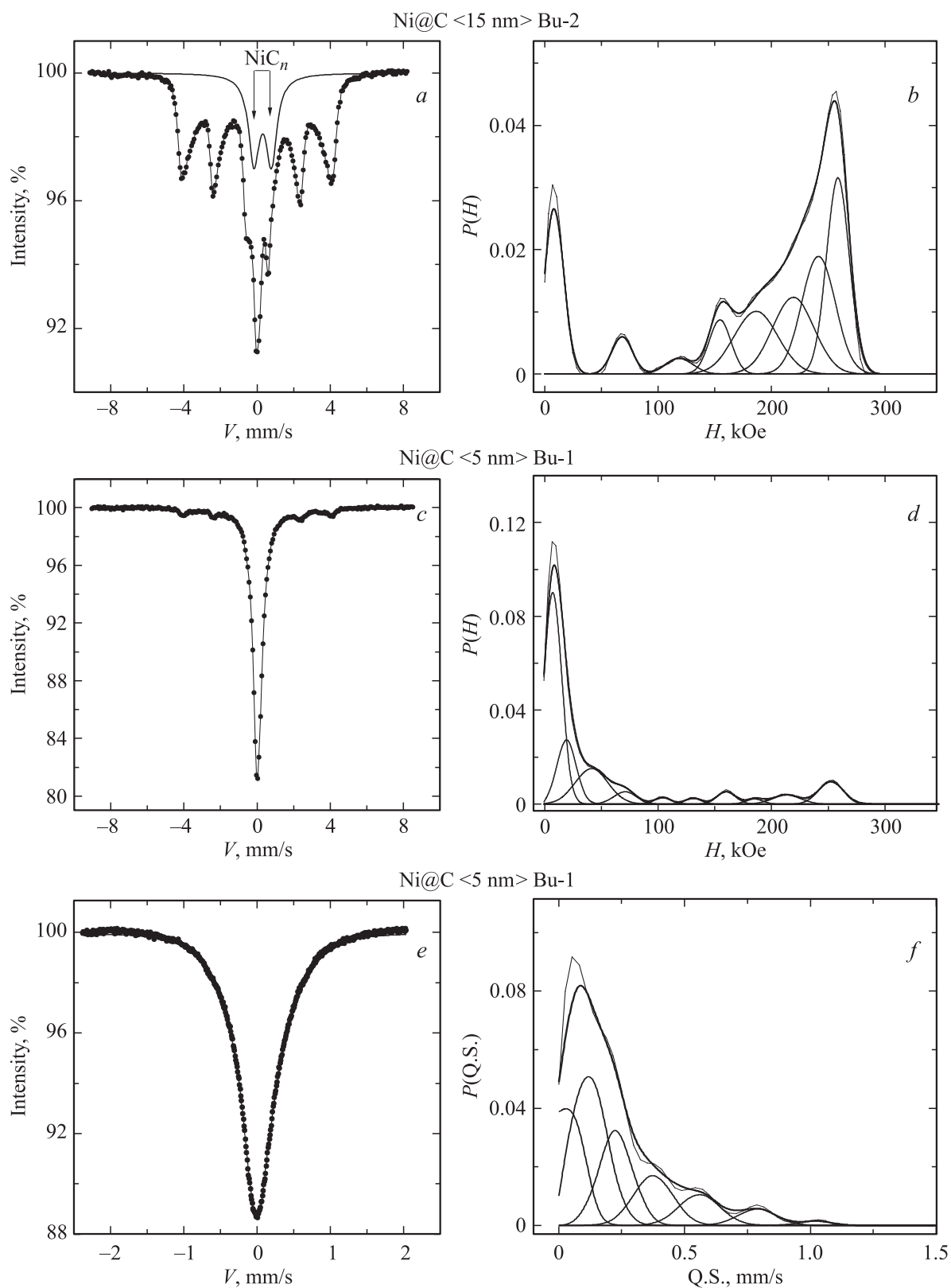
Для образцов с размером частиц 5 nm это частично может быть связано с проявлением суперпарамагнетизма (кривая намагничивания на рис. 4, a в больших полях при 300 K обнаруживает заметный парапроцесс), однако, вероятно, есть и другие причины дефицита намагниченности, что будет обсуждаться ниже.

Итак, исходя из величины намагниченности, фазовый состав нанокompозитов Ni@C также нельзя описать только существованием углеродного слоя и чистого металлического ядра никеля.

#### 4. Мессбауэровское исследование нанопорошков Ni+3% $^{57}\text{Fe}$ , капсулированных в углерод

На рис. 5, a, b представлены мессбауэровские спектры образцов порошков, синтезированных в разных режимах: Ni@C(5 nm)Bu-1 и Ni@C(15 nm)Bu-2 (табл. 1). Спектр порошка Ni@C(15 nm)Bu-2 представляет собой суперпозицию монолинии и секстета с уширенными линиями с одинаковой величиной изомерного сдвига  $\sim 0.02$  mm/s относительно  $\alpha\text{-Fe}$ , а также дублета NiC<sub>n</sub> с квадрупольным расщеплением Q.S. = 0.96 mm/s и изомерным сдвигом I.S. = 0.309 mm/s, рис. 5, a. Относительная площадь дублета равна 19%. На рис. 5, b показана функция распределения сверхтонкого поля  $P(H)$ , рассчитанная из экспериментального спектра, из которого вычтен дублет NiC<sub>n</sub>. Функцию  $P(H)$  можно представить в виде набора гауссианов (с шириной до 25 kOe) с разной средней величиной сверхтонкого поля от нуля до 259 kOe. Нами было измерено сверхтонкое поле на ядре  $^{57}\text{Fe}$  для чистого никеля без углерода, которое составило около 270 kOe. Полученное распределение сверхтонких полей характерно либо для набора частиц с разным размером и суперпарамагнитным поведением, либо это может быть обусловлено существованием соединений на основе Ni с разной концентрацией углерода. Подобный секстет с уширенными линиями и соответствующее распределение  $P(H)$  были получены для твердого раствора углерода Ni(1% $^{57}\text{Fe}$ )-C, механически синтезированного кручением в наковальнях Бриджмэна из смеси никеля с термической сажой [26]. По данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [26], содержание углерода в позициях внедрения твердого раствора никеля составило 1.5–2 at.%. Содержание углерода в настоящем эксперименте, в предположении твердого раствора внедрения, по виду функции  $P(H)$ , составляет десятки at.% и является неоднородным.

Как обсуждалось выше, из анализа кривых намагничивания в больших полях можно скорее сделать вывод об относительно малом вкладе суперпарамагнитных частиц даже при комнатной температуре. Измерения при температуре 77 K убедительно доказывают, что этот вклад не является определяющим. Таким образом, широкий набор сверхтонких полей в диапазоне от 100 до  $\sim 259$  kOe (рис. 5, b) для частиц Ni@C со средним размером около 15 nm отчетливо свидетельствует об



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры образцов Ni@C(15 nm)Bu-2 (*a*) и Ni@C(5 nm)Bu-1 (*c*) и распределение их сверхтонких полей (*b* и *d*) соответственно. На *e, f* выделена центральная часть спектра образца Ni@C(5 nm)Bu-1 (*e*), снятая в растянутом скоростном диапазоне с соответствующим набором квадрупольных расщеплений (*f*).



образовании твердого раствора на основе никеля и углерода. Существование гауссиана со средним полем около 259 кОе (вместо 270 кОе для чистого никеля) отвечает позициям  $^{57}\text{Fe}$  в матрице никеля, в ближайших октаэдрических междоузлиях которых уже присутствует углерод, а значения с еще меньшим полем — более высокой концентрации углерода в ближайшем и более удаленных окружениях по отношению к  $^{57}\text{Fe}$ . Подобный вид спектра наблюдается и для частиц меньшего размера (средний размер  $\sim 5$  nm). Однако вклад твердого раствора на основе  $\text{Ni}(\text{C})$  при мессбауэровском исследовании при комнатной температуре, особенно для наночастиц малого размера (около 5 nm) и при отсутствии внешних магнитных полей, частично вуалируется суперпарамагнитным поведением нанокомпозитов. Существенная трансформация мессбауэровского спектра (рис. 5, c) с уменьшением размера частиц (до 5 nm) связана с уменьшением времени прецессии магнитного момента частицы. Действительно, время релаксации магнитного момента каждой отдельной частицы может попадать в мессбауэровское временное окно ( $10^{-11}$ – $10^{-6}$  s для ядер  $^{57}\text{Fe}$ ), и суперпарамагнитная релаксация, тем более в отсутствии внешнего магнитного поля и при относительно высокой температуре, может оказаться важным фактором в формировании спектра поглощения, например, хорошо выраженного парамагнитного вклада, особенно для частиц малого размера (например, сравни рис. 5, a и 5, c) [27]. В результате спектр и функция  $P(H)$  (рис. 5, b) демонстрирует при отсутствии внешнего магнитного поля лишь малую часть магниторасщепленной компоненты, которая может быть связана с наличием в порошке частиц с размерами  $\geq 10$  nm. На рис. 5, c показана центральная часть спектра образца  $\text{Ni}@\text{C}(5\text{ nm})/\text{Bu}-1$ , снятая в расширенном скоростном диапазоне. Уширение центральной линии свидетельствует о наличии твердого раствора на основе  $\text{Ni}(\text{C})$ . Уширение, скорее всего, свидетельствует о распределении температур блокировки отдельных частиц вследствие различных магнитных характеристик и градиента состава по углероду в твердом растворе никеля. Из мессбауэровских данных также следует, что благодаря защитному действию углеродного слоя на поверхности даже самых малых частиц оксид никеля не образуется — иначе наблюдались бы вклады с полями вблизи 450 кОе. Дублет  $\text{NiC}_n$ , который наблюдается в спектре образца  $\text{Ni}@\text{C}(15\text{ nm})/\text{Bu}-2$ , а также в спектре образца  $\text{Ni}@\text{C}(5\text{ nm})/\text{Bu}-1$  после отжига, как это будет показано ниже, по значению мессбауэровских параметров, а именно квадрупольному расщеплению и изомерному сдвигу, можно отнести к метастабильным карбидам [28–30], вероятно, образующимся в интерфейсной (близко к границе) области частиц. Значения  $I.S.$  объясняются ролью s-электронов углерода как доноров, а также возможным увеличением периода решетки матрицы в интерфейсной области.

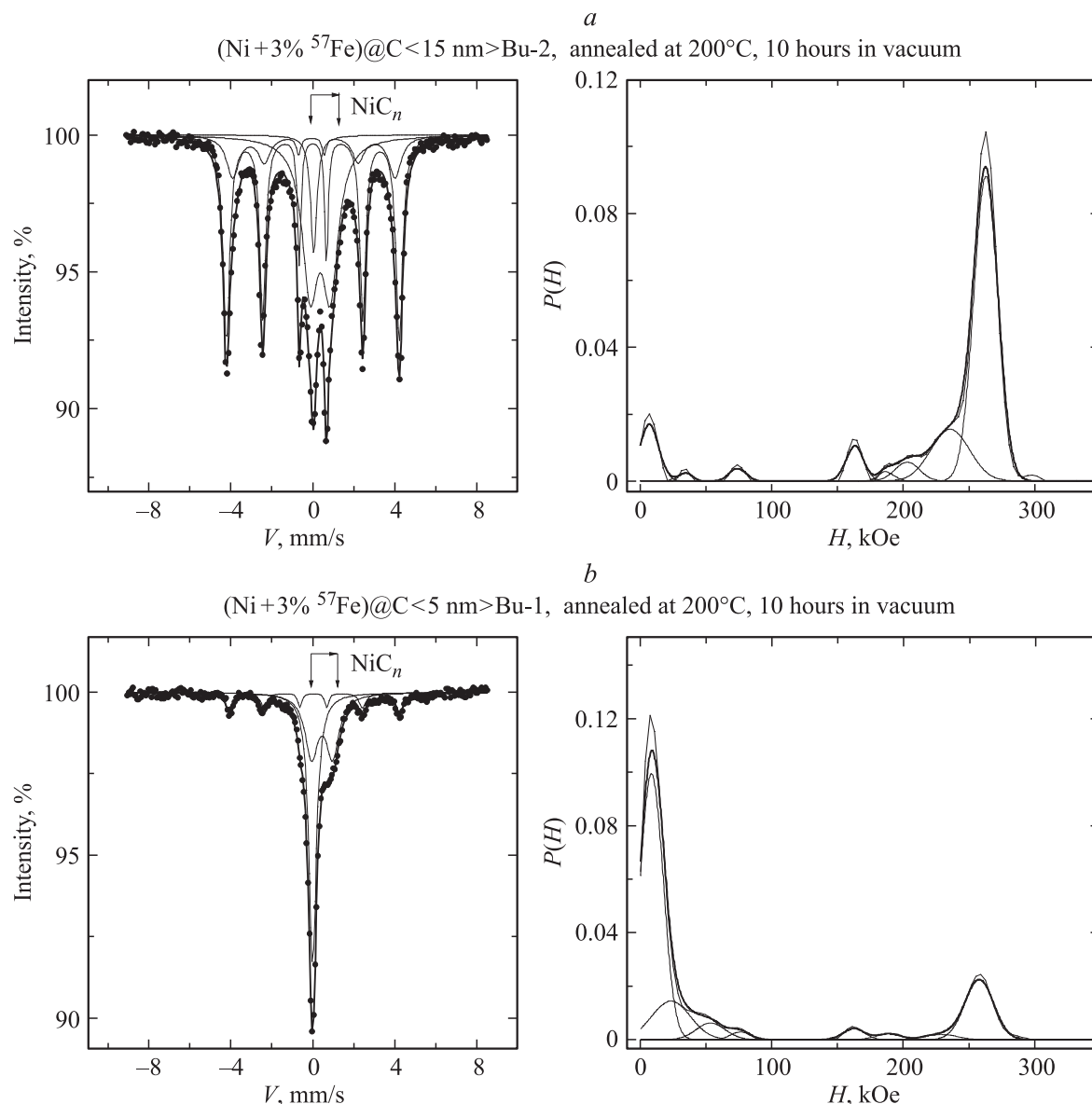
Таким образом, анализ распределения сверхтонких полей позволяет выявить существенную компоненту в фазовом составе никель-углеродных композитов — метастабильное соединение типа твердого раствора  $\text{Ni}(\text{C})$ .

Итак, несмотря на то, что в системе  $\text{Ni}-\text{C}$  на равновесной фазовой диаграмме отсутствует заметная растворимость углерода в массивном состоянии (максимальная растворимость углерода в никеле не превышает 2.7 at.%) [31], в нанодиапазоне формируется твердый раствор  $\text{Ni}(\text{C})$  с широкой областью гомогенности. Доля этой компоненты зависит от размера наночастиц, режимов газофазного синтеза и может составлять десятки процентов, как видно из рис. 5, b. Принимая во внимание возможность снижения магнитного момента никеля при допировании углеродом, можно объяснить отмеченное выше количественное различие в рассчитанной и измеренной величине намагниченности для нанокомпозитов на основе  $\text{Ni}@\text{C}$ .

Таким образом, полученные результаты позволили выяснить структурное и фазовое состояние  $\text{Ni}@\text{C}$  и объяснить магнитные свойства нанокомпозитов  $\text{Ni}@\text{C}$ . Мы полагаем, что образовавшийся в процессе диссоциации бутана углерод быстро диффундирует в объем наночастиц. При этом формирование покрытия можно описывать как рост поверхностного слоя из паровой углеродной фазы либо полагать, что при последующем снижении температуры активно проходит распад метастабильного раствора  $\text{Ni}(\text{C})$ , который сопровождается диффузией углерода на поверхность частицы. Степень распада пересыщенного твердого раствора будет зависеть от времени пребывания наночастиц при температуре, при которой твердый раствор является неустойчивым, а также от размера частиц.

Таким образом, формирование пересыщенного метастабильного твердого раствора  $\text{Ni}(\text{C})$  и его последующий распад, вероятно, контролируется кинетическими параметрами (диффузия) и термодинамическими факторами (размер наночастиц). Для проверки этого предположения нами был дополнительно проведен отжиг образцов в вакууме с целью ускорения распада пересыщенного твердого раствора  $\text{Ni}(\text{C})$ . Отжиг проводился при относительно низких температурах (около 200°C), чтобы избежать существенного укрупнения и агломерации наночастиц никеля в процессе отжига. Кроме того, низкая температура отжига предотвращает ранее обнаруженную диффузию никеля через углеродное покрытие при высоких температурах (свыше 600°C) [32].

На рис. 6, a, b приведены мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких полей для образцов наночастиц никеля  $\text{Ni}@\text{C}(5\text{ nm})/\text{Bu}-1$  и  $\text{Ni}@\text{C}(15\text{ nm})/\text{Bu}-2$ , отожженных при температуре 200°C в вакууме в течение 10 h. Отжиг приводит к существенным изменениям спектров (сравни рис. 5, a, c и рис. 6, a, b), что свидетельствует о фазовой неустойчивости метастабильного твердого раствора, особенно для образца  $\text{Ni}@\text{C}(15\text{ nm})/\text{Bu}-2$  с большим средним размером наночастиц. Распределение сверхтонких магнитных полей в этом случае демонстрирует значительный распад системы на области, сильно обогащенные никелем за счет уменьшения доли парамагнитной/или суперпарамагнитной фаз. Отсутствие дублета  $\text{NiC}_n$ , являющегося



**Рис. 6.** Мессбауровские спектры и функции распределения сверхтонких полей для образцов наночастиц никеля  $(\text{Ni}+3\%^{57}\text{Fe})@\text{C}<5\text{ nm}>\text{Bu-1}$  (a) и  $(\text{Ni}+3\%^{57}\text{Fe})@\text{C}<15\text{ nm}>\text{Bu-2}$  (b), отожженных при температуре  $200^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 10 h.

следствием появления карбидов и распада в синтезированных частицах с  $\text{Ni}@\text{C}<5\text{ nm}>\text{Bu-1}$ , объясняется меньшей концентрацией углерода в пересыщенном твердом растворе, а также, возможно, размерным эффектом, обуславливающим термодинамическую неустойчивость твердого раствора при малом размере наночастиц. Появление дублета в образце  $\text{Ni}@\text{C}<5\text{ nm}>\text{Bu-1}$  после 10-часовой выдержки при  $200^\circ\text{C}$  и снижение вклада от твердорастворной компоненты  $\text{Ni}(\text{C})$ , см. рис. 6, b, подтверждает карбидную природу дублета  $\text{NiC}_n$ . Удельная намагниченность образца  $\text{Ni}@\text{C}<15\text{ nm}>\text{Bu-2}$  в поле  $25\text{ kOe}$  при комнатной температуре после отжига заметно выросла с  $28\text{ emu/g}$  до  $34\text{ emu/g}$ . С учетом оставшейся парамагнитной компоненты и некоторой малой доли твердого раствора (см. рис. 6, b, суммарно около 20–25%) величина намагниченности оказывается

близкой к ожидаемой расчетной величине намагниченности с учетом только массовой доли углеродного покрытия.

Для образцов  $\text{Ni}@\text{C}<5\text{ nm}>\text{Bu-1}$  также происходят изменения после отжига, как в образце со средним размером  $15\text{ nm}$ . После отжига намагниченность образца  $\text{Ni}@\text{C}<5\text{ nm}>\text{Bu-1}$  при комнатной температуре продолжает возрастать с  $26\text{ emu/g}$  до  $29\text{ emu/g}$  при  $25\text{ kOe}$ . Таким образом, отжиг приводит к дополнительному распаду твердого раствора, увеличивая долю обогащенного никеля в ядре, сохраняя при этом значительную долю парамагнитной/или частично суперпарамагнитной компоненты в образце.

Итак, полученные результаты доказывают формирование пересыщенного твердого раствора в процессе синтеза и его дальнейшую фазовую неустойчивость,

зависящую как от кинетических параметров системы, так и от размера наночастиц. Таким образом, дефицит намагниченности насыщения наноконпозитов Ni@C обусловлен двумя основными причинами — метастабильным твердым раствором Ni(C) и суперпарамагнитным поведением наночастиц, заметно проявляющимся для порошков с размером частиц около 5 nm.

## 5. Мессбауровское и рентгеноструктурное исследование нанопорошков железа, капсулированных в углерод, приготовленных методом газофазного синтеза в бутане

Порошки железа Fe@C(5 nm)Bu-1 и Fe@C(20 nm)Bu-2 синтезированы в бутане по той же технологии, как и никелевые нанопорошки. На рис. 7,а представлены мессбауровские спектры образцов Fe@C(5 nm)Bu-1.

Вид спектра представляет собой суперпозицию секстетов, дублета и парамагнитной линии. Вычитание из экспериментального спектра секстета Fe<sub>3</sub>C и дублета Fe—C позволило вычислить по разностному спектру (рис. 7,б) функцию распределения сверхтонкого поля  $P(H)$ , изображенную на рис. 7,с. Отрицательный изомерный сдвиг парамагнитной компоненты  $I.S. = -0.09$  mm/s характерен, как отмечается в литературе [8,33,34], скорее для  $\gamma$ -Fe(C), а не для суперпарамагнитных частиц  $\alpha$ -Fe. Кроме этой парамагнитной составляющей и гауссиана с  $H_{hf} = 330$  kOe, отвечающего частицам  $\alpha$ -Fe в ферромагнитном состоянии, присутствует широкое распределение сверхтонких полей, которые могут соответствовать как твердым растворам углерода в железе Fe(C) с разным содержанием углерода, так и карбидам железа Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Секстет с  $H_{hf} = 208$  kOe, вероятно, соответствует карбиду железа Fe<sub>3</sub>C. Нельзя исключать и формирование карбида на основе Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> с четырьмя неэквивалентными узлами железа, сверхтонкие поля на которых близки к значениям для Fe<sub>3</sub>C [35], имеющего два неэквивалентных узла железа. Кроме этого, также в литературе упоминаются и другие метастабильные карбидные фазы (карбиды Хэгга Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>x</sub>C,  $2 < x < 3$ ), Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>20</sub>C<sub>9</sub>, и Fe<sub>4</sub>C<sub>9</sub>), которые иногда могут формироваться в процессе синтеза [35].

Дублет с параметрами изомерного сдвига  $I.S. = 0.2$  mm/s относительно  $\alpha$ -Fe и квадрупольным расщеплением  $Q.S. = 0.6$  mm/s характерен для структуры типа Fe<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> [36–38] — аналога твердого раствора железа с высокой концентрацией углерода. Параметры мессбауровского спектра, капсулированного в углероде порошка Fe@C(5 nm)Bu-1, приведены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, фазовая картина в наноконпозите на основе Fe@C в отличие от никеля оказывается достаточно сложной и может описываться разным набором фаз, принимая во внимание образование карбидов, в

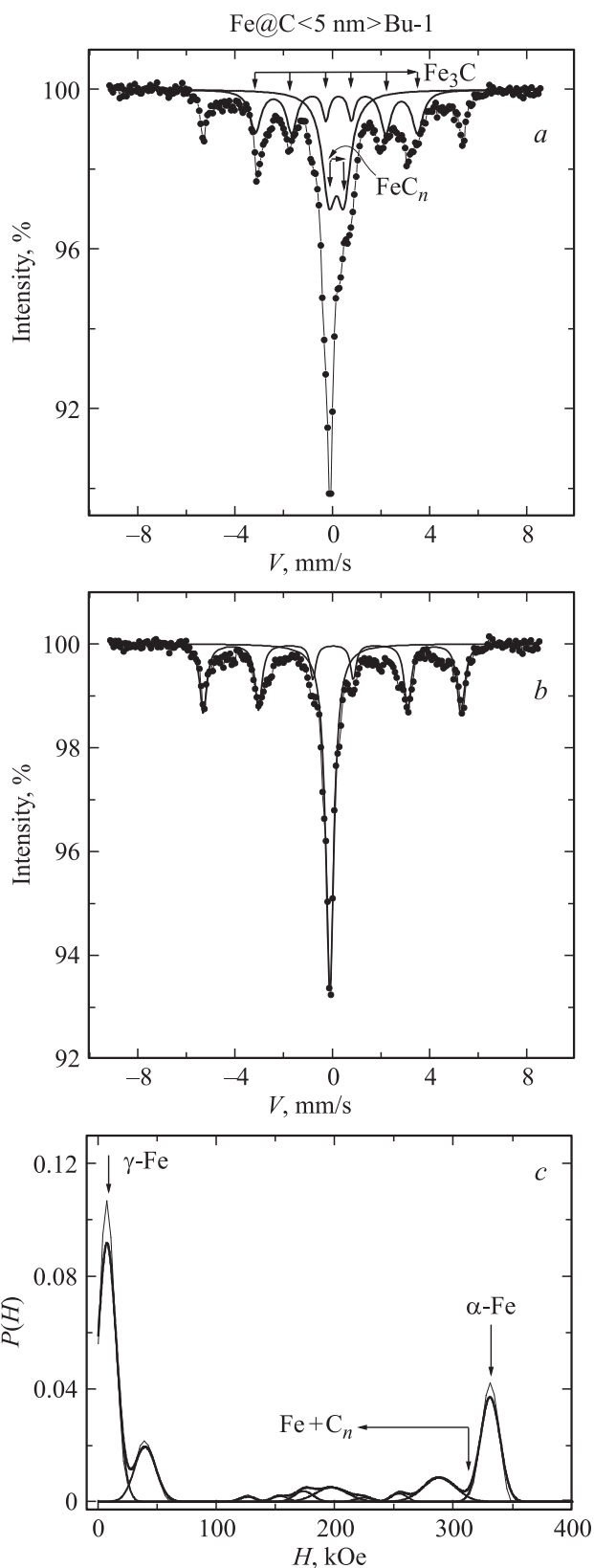


Рис. 7. Мессбауровский спектр образца Fe@C(5 nm)Bu-1 (а) сразу после синтеза. (б) — спектр, из которого вычтены фазы на основе карбидов железа и фаза, отвечающая дублету. (с) — функция  $P(H)$  для этого спектра.

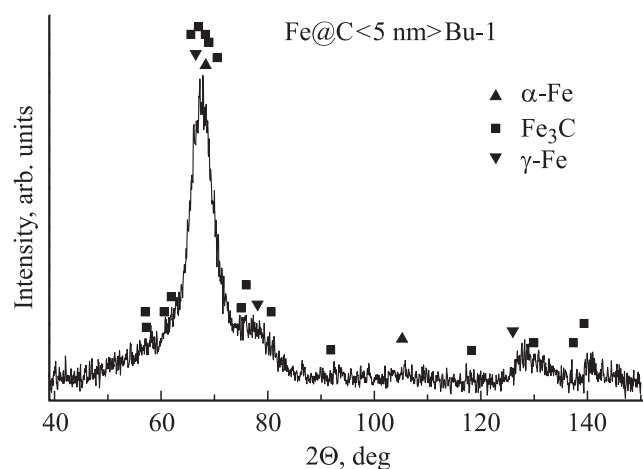


**Таблица 2.** Параметры (парциальный вклад подспектров —  $S$ , изомерный сдвиг —  $I.S.$ , сверхтонкое поле —  $H_{hf}$ , квадрупольное расщепление —  $Q.S.$ , ширина линии —  $G$ ) мессбауэровского спектра капсулированного в углерод нанопорошка  $Fe@C(5\text{ nm})Bu-1$ , приготовленного методом газозафазного синтеза в бутане

| Фаза                       | $S$ , % | $I.S.$ , mm/s | $H_{hf}$ , kOe | $Q.S.$ , mm/s | $G$ , mm/s |
|----------------------------|---------|---------------|----------------|---------------|------------|
| $\gamma$ -Fe               | 25      | -0.09         | —              | —             | 0.42       |
| $\alpha$ -Fe               | 22      | 0.0           | 330            | 0             | 0.39       |
| $Fe_3C$                    | 24      | 0.23          | 207            | 0.04          | 0.54       |
| Железо-графитовый комплекс | 29      | 0.184         | —              | 0.62          | 0.68       |

том числе и метастабильных, образование альфа-железа и высокотемпературной гамма-фазы, способной формировать метастабильные твердые растворы с высокой концентрацией углерода в наносостоянии.

На рис. 8 приведена рентгенограмма того же самого образца  $Fe@C(5\text{ nm})Bu-1$ . Обращает на себя внимание значительная ширина рефлексов, обусловленная как малым размером наночастиц, так и набором различных фаз в составе образца. При достаточно широких и малоинтенсивных линиях строгая количественная оценка разных фаз затруднена. Тем не менее, из обработки рентгенограмм качественно можно выделить несколько фаз —  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, карбид  $Fe_3C$  со структурой цементита. Таким образом, образец на основе  $Fe@C$  имеет сложный фазовый состав, предположительно, со сравнимым количеством разных фаз. Представленные соотношения фаз следует рассматривать, скорее, как оценочные и свидетельствующие только о присутствии этих фаз в образце. Полученный результат качественно коррелирует с мессбауэровскими данными, которые также можно интерпретировать и описывать набором фаз разного состава. Среди них отчетливо установлено формирование



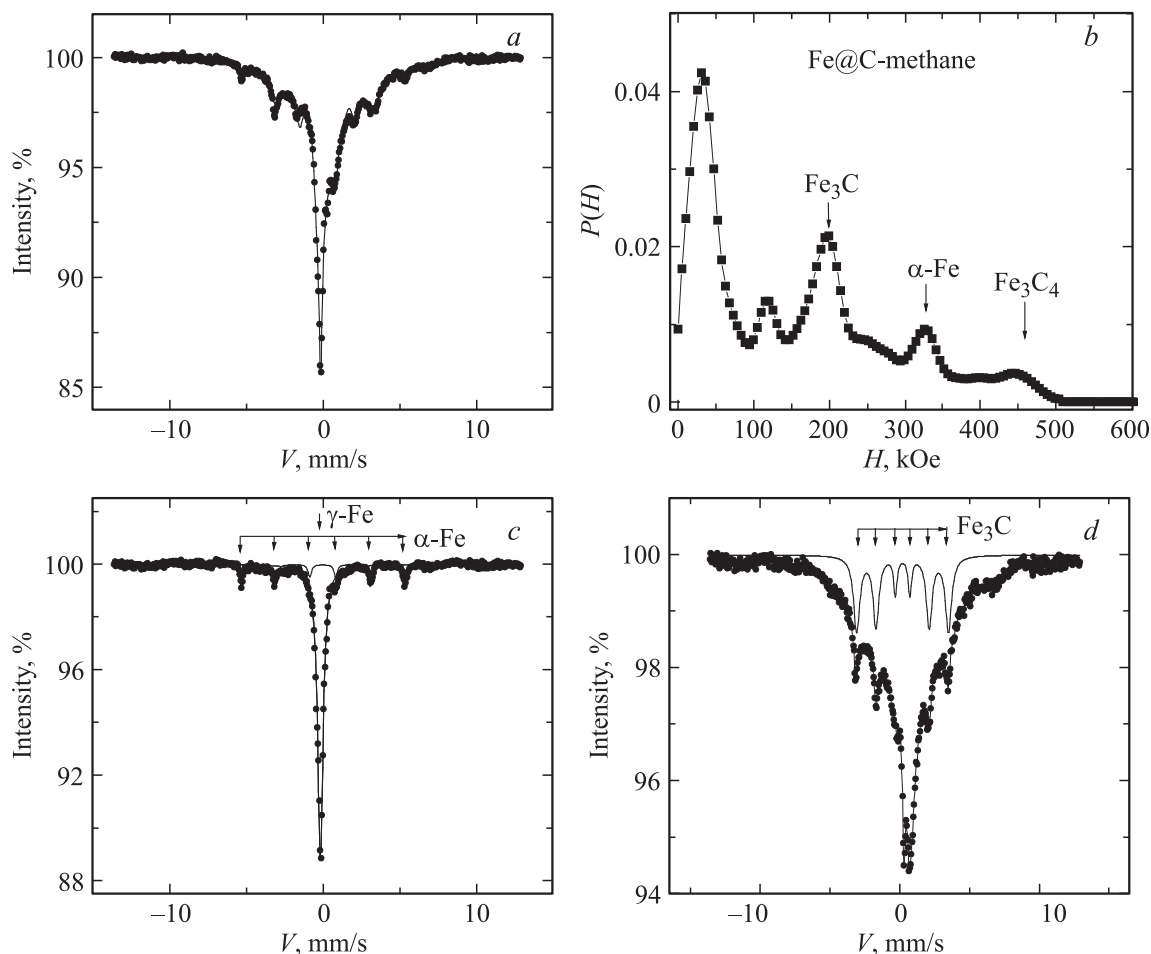
**Рис. 8.** Рентгенограмма образца  $Fe@C$  ( $Fe@C(5\text{ nm})Bu-1$ ). На рентгенограмме представлены рефлексы следующих фаз:  $\blacktriangle$  —  $\alpha$ -Fe;  $\blacktriangledown$  —  $\gamma$ -Fe;  $\blacksquare$  —  $Fe_3C$ .

сверхтонких полей, типичных для альфа-железа, гамма-железа и карбида  $Fe_3C$ . К аналогичному выводу пришли авторы работы, анализируя мессбауэровские спектры и рентгеноструктурные данные образцов на основе железа, капсулированного в углерод, и синтезированных разными методами [7,11,25,27,39].

Итак, точный количественный состав карбидных фаз установить не удастся, можно только отметить, что параметры мессбауэровского спектра и рентгеноструктурные данные можно удовлетворительно описать, предполагая существование, преимущественно, следующих фаз — цементита,  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -железа и твердого раствора железа с углеродом.

С учетом этих фаз можно провести грубую оценку ожидаемой величины намагниченности. С учетом только углеродного вклада (около 30%) и чистого  $\alpha$ -железа намагниченность должна составить величину около 152 emu/g. Если полагать, что в образце присутствуют гамма-железо, альфа-железо и карбид железа (цементит) примерно в равных количествах (около 23 wt.%), то можно оценить величину ожидаемой намагниченности, равную примерно  $(85 \pm 10)$  emu/g (с учетом колебаний весового содержания фаз в образце), считая гамма-железо немагнитным. Измеренная величина удельной намагниченности при комнатной температуре колеблется от образца к образцу и составляет около 95–100 emu/g. Таким образом, разница, равная примерно 5–10 emu/g, может быть связана, с одной стороны, с невысокой точностью определения относительного объема фаз, а с другой, с существованием некоторого количества слабомагнитной фазы на основе твердого раствора гамма-железа и углерода. Суперпарамагнитный вклад, судя по кривым намагничивания образцов  $Fe@C$ , составляет небольшую величину.

Спектр образца  $Fe@C(15\text{ nm})Bu-2$  (не приведен) с более крупными фракциями частиц также представляет собой суперпозицию различных компонент. Основной вклад (65,5%) дает  $\alpha$ -Fe с параметрами магнитного сверхтонкого расщепления  $H_{hf} = 330\text{ kOe}$  и шириной крайних линий  $G = 0.28\text{ mm/s}$ . Присутствует также ферромагнитная компонента карбида железа  $Fe_3C$  ( $H_{hf} = 208\text{ kOe}$ ,  $S(Fe_3C) = 19\%$ ) и два секстета с параметрами  $H_1 = 429\text{ kOe}$  и  $H_2 = 392\text{ kOe}$ , которые идентифицируются как  $Fe_3O_4$ . Площадь спектров, соответствующих  $Fe_3O_4$ , составляет  $S(Fe_3O_4) = 14\%$ . Образование оксидной фазы, вероятно, связано с тем, что частично эти порошки окислились после вынесения на воздух, из-за несовершенного углеродного покрытия наночастиц при подаче бутана в зону 2 (рис. 1). Необходимо отметить, что формирование карбидов и некоторой доли (1,5%) гамма-фазы демонстрирует, что пиролиз углеводорода и его диффузия в ядро в этом режиме также протекает достаточно полно. Однако, как предполагалось выше, в результате кинетических и термодинамических ограничений последующее фазовое расслоение метастабильного раствора и карбидов в системе  $Fe@C$ , вероятно, оказалось недостаточно полным



**Рис. 9.** Мессбауэровский спектр образца Fe@C (a), полученного в метане Fe@C(25 nm)Mt-1, и соответствующая ему функция распределения плотности вероятности сверхтонких магнитных полей  $P(H)$  (b). На c, d выделены парциальные вклады сверхтонких полей, соответствующих положениям атомов железа в  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  (c), а также вклад полей на ядрах железа, характерных для цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  (d).

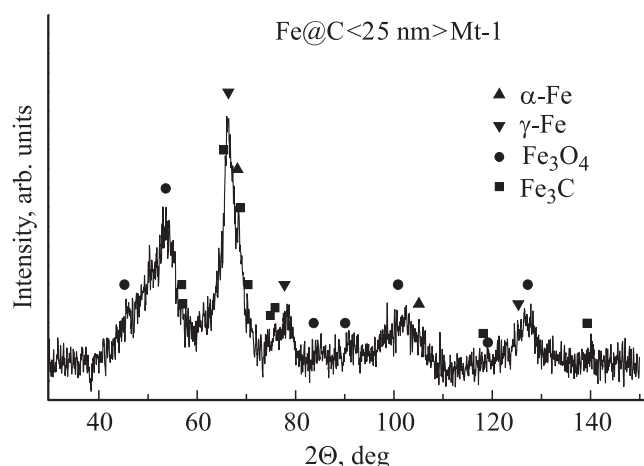
и сформировалось несовершенное углеродное покрытие, не способное обеспечить высокую антикоррозионную стабильность.

## 6. Мессбауэровское исследование нанопорошков железа, капсулированных в углерод, приготовленных методом газофазного синтеза в метане

Порошки железа Fe@C(25 nm)Mt-1 со средним размером частиц  $\sim 25$  nm были приготовлены по той же технологии, но с использованием метана в качестве углеводорода (см. табл. 1). На рис. 9 представлены мессбауэровский спектр этого образца (a) и соответствующая ему функция  $P(H)$  (b). Как видно из функции распределения, мессбауэровский спектр можно рассмат-

ривать как суперпозицию нескольких парциальных спектров. На рис. 9, c–d проведено выделение парциальных спектров, а в табл. 3 — расчет их параметров. Анализ мессбауэровских данных позволил идентифицировать частицы как металлическое ядро, состоящее из небольшого объема  $\alpha\text{-Fe}$  и, в основном, фазы  $\gamma\text{-Fe}$ . Анализ спектров и функция распределения сверхтонких полей демонстрирует, что также имеется некоторый вклад, обусловленный атомами железа, находящимися в позициях, характерных для цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  и оксида на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Центральный парамагнитный пик, как следует из рентгеновских данных, вероятно, соответствует фазе на основе  $\gamma\text{-Fe}$  и частично связан с суперпарамагнитной составляющей.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают выводы мессбауэровского исследования о структурном состоянии наноконкомпозитов, синтезированных в метане. На рис. 10 приведены дифрактограммы нанопорошка железа Fe@C(25 nm)Mt-1 после газофазного син-



**Рис. 10.** Дифрактограммы нанопорошка железа Fe@C(25 nm)Mt-1 после газофазного синтеза в метане. На рентгенограмме символами представлены рефлексы следующих фаз: ▲ —  $\alpha$ -Fe; ▼ —  $\gamma$ -Fe; ■ —  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; ● —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

теза в метане. Рентгеноструктурный качественный анализ фазового состава образца свидетельствует о том, что в составе образца содержатся  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Наряду с оксидной фазой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  может быть и фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая обладает катионнодефицитной кристаллической решеткой на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и рефлексы этой фазы в исследуемом диапазоне углов совпадают с рефлексами решетки магнетита [40]. На рис. 11, *a–d* приведены электронно-микроскопические микрофотографии и электронограмма наночастиц Fe@C(25 nm)Mt-1, полученные в метане.

Отчетливо видна оболочечная структура наночастиц, ядро которой содержит дефекты, возможно двойники или дефекты упаковки, характерные для ГЦК-решетки. Высокоразрешающая электронная микроскопия позволяет сделать оценку межплоскостных расстояний в поверхностном слое. Эта величина оказалась равной 0.48 nm. Это межплоскостное расстояние может соответствовать оксиду железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , либо  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, из анализа электронограмм (рис. 11, *b*) следует, что состав ядра частиц нанокompозита может быть описан набором фаз на основе  $\alpha$ -железа,  $\gamma$ -железа, карбидов и окси-

дов, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа.

## 7. Обсуждение механизмов формирования фаз и углеродного покрытия в нанокompозитах

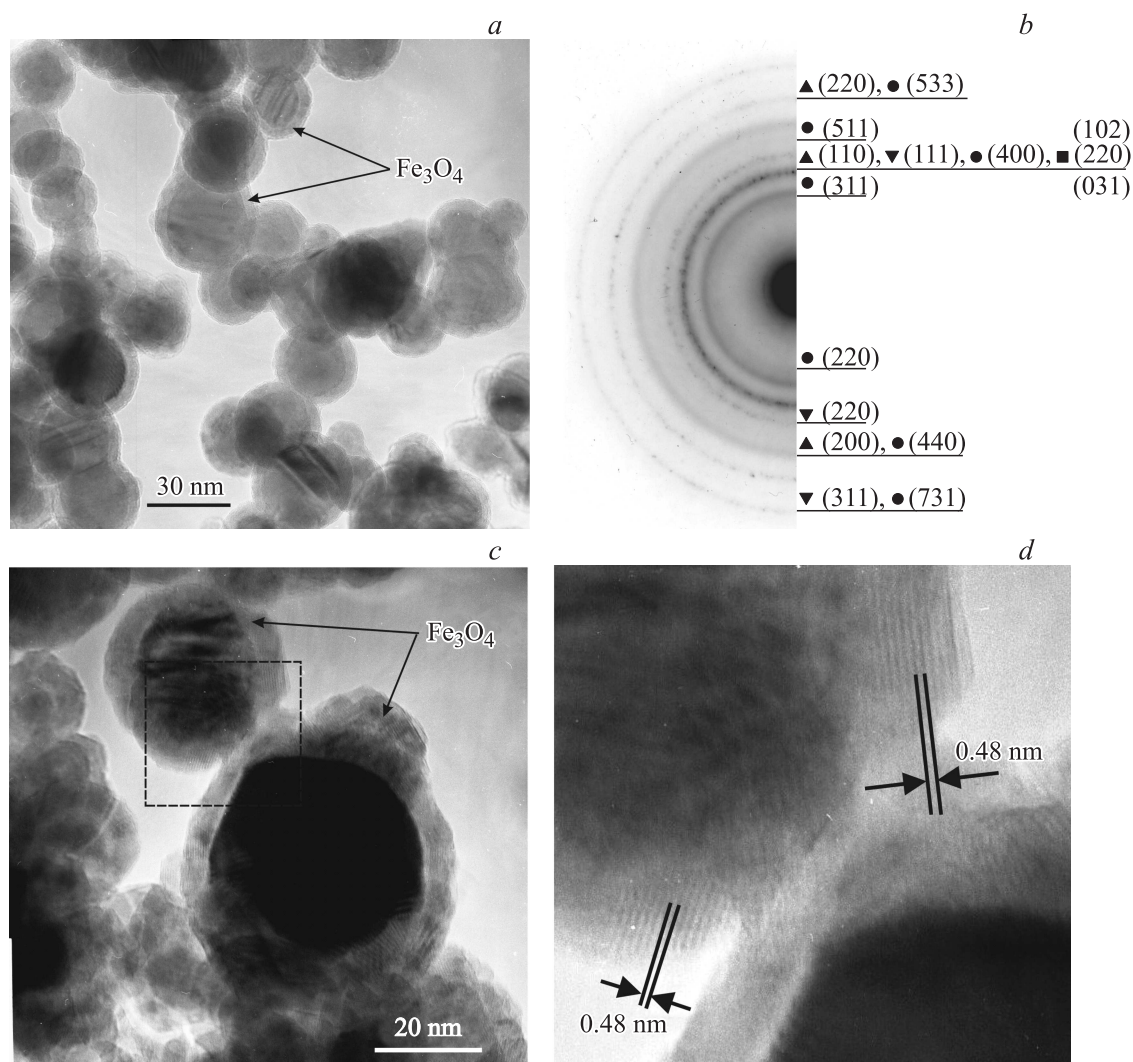
Природа формирования неравновесного твердого раствора, карбидных фаз и углеродного покрытия в наночастицах в процессе синтеза представляет фундаментальный интерес и пока остается до конца не ясной. Эта же проблема часто обсуждается при анализе механизмов роста углеродных нанотрубок и углеродных структур в присутствии металлических катализаторов. Достаточно полный анализ состояния этой проблемы можно найти в обзоре [41]. В недавнем исследовании [42] по механизму роста углеродных нанотрубок в присутствии катализаторов на основе железа было показано, что в зависимости от кинетических условий формируются неравновесные каталитические фазы на основе гамма-железа и карбида железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), которые играют ключевую роль при росте нанотрубок на наномасштабе. В теоретической работе [43] обсуждаются несколько сценариев формирования фаз в катализаторах на основе наночастиц железа и углерода, контролирующих рост углеродных нанотрубок. О формировании пересыщенных растворов в наночастицах никеля с углеродом как функции размера частиц и их важной роли в формировании углеродных нанотрубок указывается в работах [44,45].

Результаты по фазовым превращениям, полученные в настоящей работе, также позволяют высказать экспериментально обоснованную гипотезу о формировании структурно-фазового состояния исследуемых нанокompозитов. Очевидно, обсуждая эти механизмы, следует рассматривать как кинетический фактор (диффузия), так и термодинамический характер этих превращений, связанный с размерным эффектом и температурой. Можно предполагать, что одной из причин образования карбидных фаз является относительно быстрая диффузия углерода внутрь металлического ядра сразу после пиролиза углеводорода на поверхности наночастиц в процессе синтеза. Одновременно, частично, паровая фаза углерода может наращиваться на поверхности наночастиц, обеспечивая требуемое покрытие.

По нашему мнению, более существенный механизм формирования нанокompозита, который необходимо рассмотреть, и он все чаще обсуждается в литературе [36], состоит в том, что в процессе синтеза наночастиц сначала образуется сверхпересыщенный твердый раствор, например на основе железо-углерод без образования углеродного покрытия. Затем сверхпересыщенный твердый раствор испытывает фазовое расслоение, распадаясь на  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe, карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$  или другие карбиды в объеме и чистый углерод на поверхности наночастиц, формируя, таким образом, нанокompозит с покрытием [37,38]. Образование  $\gamma$ -фазы железа может быть связано с малым размером частиц, способствующим ее стабилизации, а

**Таблица 3.** Параметры (парциальный вклад подспектров — *S*, изомерный сдвиг — *I.S.*, сверхтонкое поле —  $H_{hf}$ , квадратное расщепление — *Q.S.*, ширина линии — *G*) мессбауэровского спектра капсулированного в углерод нанопорошка Fe@C(25 nm)Mt-1, приготовленного методом газофазного синтеза в метане

| Фаза                         | <i>S</i> , % | <i>I.S.</i> , mm/s | $H_{hf}$ , kOe        | <i>Q.S.</i> , mm/s | <i>G</i> , mm/s |
|------------------------------|--------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------|
| $\gamma$ -Fe                 | 17           | −0.1               | —                     | —                  | 0.39            |
| $\alpha$ -Fe                 | 3            | 0.0                | 330                   | 0                  | 0.30            |
| $\text{Fe}_3\text{C}$        | 16           | 0.215              | 205                   | 0                  | 0.53            |
| СПМ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 64           | 0.177              | $\langle 450 \rangle$ | —                  | —               |



**Рис. 11.** Электронно-микроскопические снимки (*a, c, d*) и электронограмма (*b*) нанокompозита  $\text{Fe@C}(25 \text{ nm})\text{Mt-1}$ . *a, c* — наночастицы со структурой „ядро-оболочка“, состав оболочки представляет собой оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На *d* приведена вставка увеличенной области (квадрат), обозначенной штриховой линией на *c*, на которой приведено межплоскостное расстояние, характерное для межплоскостного расстояния плоскостей (111) оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *b* демонстрирует электронограмму образца, на которой идентифицируются различные фазы на основе железа:  $\blacktriangle$  —  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\blacktriangledown$  —  $\gamma\text{-Fe}$ ;  $\blacksquare$  —  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\bullet$  —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

вторая причина может быть обусловлена значительным растворением углерода в  $\gamma$ -фазе, который дополнительно ее стабилизирует.

При понижении температуры углерод как наиболее подвижный атом концентрируется на поверхности наночастицы, которая является стоком для мобильных атомов. Малые размеры наночастиц (finite size effect) позволяют осуществлять указанные диффузионные процессы за очень короткое время. Такое же описание применимо и для нанокompозитов на основе никеля, в котором в отличие от железа в процессе синтеза в углеводородной среде формируется метастабильный пересыщенный твердый раствор  $\text{Ni}(\text{C})$ , несмотря на термодинамический запрет с учетом только равновесной фазовой диаграммы. Результаты мессбауровского исследования по формированию такого раствора в системе никель-углерод сразу после синтеза убедительно доказы-

вают это предположение. Фазовая устойчивость такого раствора является относительно невысокой и при подходящих термодинамических и кинетических условиях углерод будет активно диффундировать на поверхность частиц, снижая энергию системы, особенно при высокой концентрации таких границ.

Таким образом, для частиц с малым размером этот эффект расслоения будет выражен еще ярче. При этом твердый раствор может частично либо полностью распадаться, понижая концентрацию углерода в металлическом ядре. В нашем исследовании этот механизм формирования наночастиц на основе никеля, капсулированных в углерод, является наиболее предпочтительным и ранее был высказан в работе [46]. На состоятельность этого подхода указывают наши эксперименты по формированию твердого раствора в никеле при подаче бутана в зону 2, в которой имеются, в основном,



только наночастицы никеля в присутствии углеводорода (см. рис. 1). В этом случае как процесс формирования твердого раствора, так и последующий распад системы может протекать только в этой области. Как следствие этого процесса сначала формируется твердый раствор, а затем и углеродное покрытие. Покрытие также может дополнительно наращиваться на сформировавшейся углеродной поверхности. Время пребывания частиц в этой области, температурный режим и размер образующихся частиц будут определять термодинамику, кинетику распада метастабильного раствора и сценарии фазовых превращений. Действительно, дальнейший отжиг, как свидетельствуют наши эксперименты, приводит к существенному дополнительному распаду системы. Для наночастиц  $\text{Ni@C}$  малого размера ( $\text{Ni@C}(5\text{ nm})\text{Bu-1}$ ), в котором ожидается более высокая концентрация углерода в ядре, из-за условия испарения науглероженной капли тем не менее установлено, что доля пересыщенного твердого раствора в объеме металлического ядра оказалась меньше, чем для частиц, синтезированных по второму режиму ( $\text{Ni@C}(15\text{ nm})\text{Bu-2}$ ), а толщина углеродного слоя больше. Это также дополнительно подтверждает гипотезу о первоначальном формировании метастабильного твердого раствора, а затем последующего его расслоения, скорость которого зависит не только от температуры, но и от размера наночастиц: чем меньше размер, тем выше скорость и глубина расслоения. При достаточно малом размере наночастиц может произойти распад на чистый металл и углерод, несмотря на то, что в системе с учетом равновесной фазовой диаграммы могут существовать стабильные фазы и твердый раствор [47–50]. Возможно, именно с этим фактом связана относительно малая доля метастабильного твердого раствора в нанокompозитах  $\text{Ni@C}(5\text{ nm})\text{Bu-1}$  по сравнению с  $\text{Ni@C}(15\text{ nm})\text{Bu-2}$ , из-за его неустойчивости, вызванного конечным размером (сравни рис. 5, *d* и 5, *b*). Дальнейшей низкотемпературный отжиг усиливает расслоение твердого раствора на основе  $\text{Ni}(\text{C})$  (см. рис. 6, *a, b*).

Таким образом, в работе были экспериментально подтверждены ранее высказанные гипотезы о формировании в процессе роста капсулированных наночастиц или УНТ пересыщенных твердых растворов на основе  $\text{Ni}(\text{C})$  и  $\text{Fe}(\text{C})$ . Однако для окончательного вывода о механизме формирования нанокompозитов на основе 3d-металлов, капсулированных в углерод в процессе газофазного синтеза, требуются дополнительные исследования.

## 8. Заключение

1. В работе методом газофазного синтеза в углерод-содержащей среде (бутан) синтезированы нанокompозиты на основе железа  $\text{Fe@C}$  и никеля  $\text{Ni@C}$ , капсулированные в углерод со средним размером частиц в диапазоне от 5 до 20 nm и толщиной углеродной оболочки около 2 nm. Средний размер частиц железа, полученных в метане, составляет 25 nm.

2. Методом рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии установлено, что фазовый

состав нанокompозитов железа, капсулированного в углерод в бутане, состоит из карбидов железа (цементита),  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\gamma\text{-Fe}$  и, предположительно, твердого раствора  $\text{Fe-C}$ .

3. Мессбауэровское, электронномикроскопическое и рентгеноструктурное исследование нанокompозитов железа  $\text{Fe@C}$ , синтезированных в метане, демонстрирует, что композит состоит из  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\gamma\text{-Fe}$ , цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  и тонкой оксидной пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

4. Величина намагниченности для нанокompозитов железа  $\text{Fe@C}$ , равная примерно  $\sim 100\text{ emu/g}$ , вместо ожидаемой  $152\text{ emu/g}$  при комнатной температуре, при учете только углеродного вклада, может быть объяснена, с учетом фазовых вкладов —  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\gamma\text{-Fe}$  и неравновесного твердого раствора углерода в железе, а также наличием цементита. Суперпарамагнитный вклад в намагниченность является несущественным даже при комнатной температуре.

5. Нанокompозиты на основе никеля, полученные в бутане, содержат преимущественно никель в металлическом ядре, пересыщенный метастабильный твердый раствор на основе  $\text{Ni}(\text{C})$  и углеродное покрытие, при этом нельзя полностью исключать формирование неустойчивых карбидов никеля, которые могут составлять относительно небольшую долю.

6. Снижение величины намагниченности нанокompозита  $\text{Ni@C}$  (со средним размером частиц 5 nm) до  $\sim 27\text{ emu/g}$  при комнатной температуре обусловлено несколькими факторами — углеродным покрытием и существованием метастабильного твердого  $\text{Ni}(\text{C})$ . Доля суперпарамагнетизма составляет небольшую величину.

7. В работе исследованы условия формирования разных фаз и углеродного покрытия в нанокompозитах на основе  $\text{Fe@C}$  и  $\text{Ni@C}$ . Сделаны экспериментально обоснованные предположения о том, что механизм фазовых превращений, например, в  $\text{Ni@C}$  может быть вызван формированием пересыщенных твердых растворов на основе  $\text{Ni}(\text{C})$  и последующим его распадом, преимущественно, на чистый никель в ядре и образованием углеродного покрытия на поверхности наночастиц. Процесс фазового расслоения может резко интенсифицироваться по скорости и глубине распада для частиц малого размера (finite size effect). Нельзя исключать из рассмотрения и механизм каталитического наращивания углеродной оболочки при одновременном формировании твердого раствора и соединений на основе металла с углеродом. В нанокompозитах на основе  $\text{Fe@C}$ , более сложных по фазовому составу, по сравнению с системой  $\text{Ni}(\text{C})$ , вероятно, также наблюдается фазовая неустойчивость, которая сопровождается распадом системы. Пересыщенные твердые растворы на основе  $\text{Ni}(\text{C})$  и, например,  $\alpha\text{-Fe}(\text{C})$  и  $\gamma\text{-Fe}(\text{C})$  могут выполнять роль трансфер-фазы для диффузии углерода на поверхность частицы.

Мы признательны за помощь Е.Г. Герасимову и А.В. Королеву (ИФМ УрО РАН) при проведении магнитных исследований, а также сотрудникам МГУ А. Ерохину и Е.С. Локтевой и сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН за электронномикроскопические исследования.



## Список литературы

- [1] I.H. Herrmann, R.N. Grass, W.J. Stark. *Nanomedicine* **4**, 787 (2009).
- [2] Y. Xu, M. Mahmood, Z. Li, E. Dervishi, S. Trigwell, V.P. Zharov, N. Ali, V. Saini, A.R. Biris, D. Lupu, D. Boldor, A.S. Biris. *Nanotechnology* **19**, 435 102 (2008).
- [3] Е.С. Локтева, С.А. Качевский, А.О. Туракулова, Е.В. Голубина, В.В. Лунин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик. *ЖФХ* **83**, 1463 (2009).
- [4] 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, D.W. Boukhvalov. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24 615 (2011).
- [5] A.Ye. Yermakov, D.W. Boukhvalov, M.A. Uimin, E.S. Lokteva, A.V. Erokhin, N.N. Shchegoleva. *Chem. Phys. Chem. Chem. Phys. Chem.* **14**, 381 (2013).
- [6] В.Р. Галахов, С.Н. Шамин, Е.М. Миронова, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, Д.В. Бухвалов. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 794 (2012).
- [7] B. David, N. Pizúrová, O. Schneeweiss, P. Bezdička, I. Morjan, R. Alexandrescu. *J. Alloys Comp.* **378**, 112 (2004).
- [8] H. Zhang. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1845 (1999).
- [9] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, S. Cudziło, W. Kiciński. *Diamond Related Mater.* **16**, 225 (2007).
- [10] Z.H. Wanga, Z.D. Zhang, C.J. Choi, B.K. Kim. *J. Alloys Comp.* **361**, 289 (2003).
- [11] X.L. Dong, Z.D. Zhang, Q.F. Xiao, X.G. Zhao, Y.C. Chuang, S.R. Jin, W.M. Sun, Z.J. Li, Z.X. Zheng, H. Yang. *J. Mater. Sci.* **33**, 1915 (1998).
- [12] Ping-Zhan Si, Zhi-Dong Zhang, Dian-Yu Geng, Cai-Yin You, Xin-Guo Zhao, Wei-Shan Zhang. *Carbon* **41**, 247 (2003).
- [13] H. Tokoro, S. Fujii. *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q512 (2006).
- [14] S.A. Majetich, J.O. Artman, M.E. VcHenry, N.T. Nuhfer, S.W. Staley. *Phys. Rev. B* **48**, 16 845 (1993).
- [15] J. Henry, J. Scott, S.A. Majetiich. *Phys. Rev. B* **52**, 12 564 (1995).
- [16] R. Sharma, E. Moore, P. Rez, M.M.J. Treacy. *Nano Lett.* **9**, 689 (2009).
- [17] Z. He, Jean-Luc Maurice, A. Gohier, C.S. Lee, D. Pribat, C.S. Cojocaru. *Chem. Mater.* **23**, 5379 (2011).
- [18] H. Zhu, K. Suenaga, A. Hashimoto, K. Urita, K. Hata, S. Iijima. *Small* **1**, 1180 (2005).
- [19] А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, Е.С. Локтева, А.А. Мысик, С.А. Качевский, А.О. Туракулова, В.С. Гавико, В.В. Лунин. *ЖФХ* **83**, 1 (2009).
- [20] V.R. Galakhov, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22 413 (2010).
- [21] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 80th ed. / Ed. D.R. Lide. CRC Press, Boca Raton, London–N.Y.–Washington, DC (1999). 2500 p.
- [22] V.S. Rusakov. *Mossbauer spectroscopy of locally heterogeneous systems*. Alma-Ata (2000). 257 c.
- [23] S. Sugano, H. Koizumi. *Microcluster Physics*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1998). 250 p.
- [24] P.C. Берри, Б.М. Смирнов. *УФН* **179**, 147 (2009).
- [25] F. Liu, S.N. Khanna, P. Jana. *PRB* **42**, 976 (1990).
- [26] A.G. Mukoseev, V.A. Shabashov, V.V. Sagaradze, I.V. Sagaradze. *Mater. Sci. Eng. A* **316**, 174 (2001).
- [27] Г. Вертхейм. *Эффект Мессбауэра*. Мир, М. (1966). 160 с.
- [28] Р.А. Аренц, Ю.В. Максимов, И.П. Суздалев, В.К. Имшенник, Ю.Ф. Крупянский. *ФММ* **36**, 277 (1973).
- [29] H. Bernas, I.A. Campbell. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 17 (1967).
- [30] Z. Mathalone, M. Ron, J. Pipman. *J. Appl. Phys.* **42**, 687 (1971).
- [31] *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. T.B. Massalski. Vol. 1, 2nd ed. Publisher William W. Scott, jr. ASM International (2001). 970 p.
- [32] J. Jiao, S. Seraphin. *J. Appl. Phys.* **83**, 2442 (1998).
- [33] J. Borysiuk, A. Grabias, J. Szczytko, M. Bystrzejewski, A. Twardowski, H. Lange. *Carbon* **46**, 1693 (2008).
- [34] T. Enz, M. Winterer, B. Stahl, S. Bhattacharya, G. Miehe, K. Foster, C. Fase, H. Hahn. *J. Appl. Phys.* **99**, 044 306 (2006).
- [35] X.X. Bi, B. Ganguly, G.P. Huffman, F.E. Huggins, M. Endo, P.C. Eklund. *J. Mater. Res.* **8**, 1666 (1993).
- [36] E. Bauer-Grosse, G. Le Caer, L. Fournes. *Hyperfine Interactions* **27**, 297 (1986).
- [37] G. Le Caer, P. Matteazzi. *Hyperfine Interactions* **66**, 309 (1991).
- [38] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, A.V. Zagainov, N.F. Vildanov, A.N. Maratkanov. *Mater. Sci. Eng. A* **369**, 16 (2004).
- [39] H. Tokoro, S. Fujii, S. Muto, S. Nasu. *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q512 (2006).
- [40] W. Kim, C.Y. Suh, S.W. Cho, K.M. Roh, H. Kwon, K. Song, I.J. Shon. *Talanta* **94**, 348 (2012).
- [41] F. Banhart, N. Grobert, M. Terrones, J.C. Charlier, P.M. Ajayan. *Int. J. Modern Phys. B* **15**, 4037 (2001).
- [42] C.T. Wirth, B.C. Bayer, A.D. Gamalski, S. Esconjauregui, R.S. Weatherup, C. Ducati, C. Baetz, J. Robertson, S. Hoffmann. *Chem. Mater.* **24**, 4633 (2012).
- [43] A.R. Harutyunyan, N. Awasthi, A. Jiang, W. Setyawan, E. Mora, T. Tokune, K. Bolton, S. Curtarolo. *PRL* **100**, 195 502 (2008).
- [44] M. Diarra, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, C. Bichara. *PRL* **109**, 185 501 (2012).
- [45] M. Diarra, H. Amara, F. Ducastelle, C. Bichara. *Phys. Status Solidi B* **249**, 2629 (2012).
- [46] N. Grobert, M. Terrones, O.J. Osborne, H. Terrones, W.K. Hsu, S. Trasobares, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. *Appl. Phys. A* **67**, 595 (1998).
- [47] A.Ye. Yermakov, V.L. Gapontsev, V.V. Kondratyev, Yu.N. Gornostyrev, M.A. Uimin, A.Yu. Korobeinikov. *Mater. Sci. Forum.* **343**, 577 (2000).
- [48] Yu.N. Gornostyrev, I.K. Razumov, A.Ye. Yermakov. *J. Mater. Sci.* **39**, 5003 (2004).
- [49] I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 759 (2008).
- [50] I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov. *J. Alloys Comp.* **434**, 535 (2007).