

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

*На правах рукописи*

БАСКАКОВ АРСЕНИЙ ОЛЕГОВИЧ

**СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА  
НАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ И КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
профессор Любутин Игорь Савельевич

Москва 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	16
1.1. Наноккомпозиты типа «ядро - оболочка» .....	16
1.1.1. Способы получения наноккомпозитов типа «ядро - оболочка» .....	17
1.1.2. Сравнение оксидов и карбидов железа в качестве ядер наноккомпозитов типа «ядро - оболочка».....	18
1.1.3. Способы характеристики наноккомпозитов типа «ядро - оболочка» ...	19
1.2. Наноккомпозиты с ядрами на основе оксидов железа.....	23
1.2.1. Различные оксиды железа.....	23
1.2.2. Мессбауэровская спектроскопия оксидов железа.....	24
1.2.3. Мессбауэровская спектроскопия наноразмерных оксидов железа .....	26
1.2.4. Наноккомпозиты типа «ядро - оболочка» на основе ядер из оксидов железа и оболочек из благородных металлов .....	27
1.2.5. Наноккомпозиты типа «ядро - оболочка» на основе ядер оксидов железа и оболочек из углерода.....	28
1.3. Наноккомпозиты с ядрами на основе карбидов железа.....	31
1.3.1. Карбиды железа.....	31
1.3.2. Кристаллическая структура карбидов железа .....	33
1.3.3. Структура гексагонального карбида железа $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ .....	34
1.3.4. Мессбауэровские исследования цементита $\text{Fe}_3\text{C}$ .....	35
1.3.5. Мессбауэровские данные по карбидам $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .....	36
1.3.6. Наноккомпозиты типа «ядро - оболочка» на основе ядер карбидов железа и оболочек из углерода.....	38
1.4. Механизм формирования наночастиц на основе карбидов железа .....	40
1.4.1. Различные способы синтеза наночастиц карбидов железа .....	40
1.4.2. Механика получения наночастиц карбидов железа .....	43
1.5. Выводы на основе литературного обзора.....	46
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	48
2.1. Предварительная характеристика наноккомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ .....	48
2.2. Предварительная характеристика наноккомпозитов на основе оксидов железа, покрытых углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{O}_y@ \text{C}$ .....	48

2.3. Предварительная характеристика нанокompозитов на основе карбидов железа, покрытых углеродной оболочкой $Fe_xC_y@C$ .....	49
2.4. Основные методики исследования магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц и нанокompозитов на основе мессбауэровской и рамановской спектроскопии.....	50
2.4.1. Мессбауэровская спектроскопия.....	50
2.4.1а. Приборная база для измерения мессбауэровских спектров .....	54
2.4.1б. Программное обеспечение для обcчета мессбауэровских спектров ....	56
2.4.2. Рамановская спектроскопия.....	57
<b>ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» <math>Fe_3O_4@Au</math> .....</b>	<b>60</b>
3.1. Структурный анализ наночастиц $Fe_3O_4$ и нанокompозитов $Fe_3O_4@Au$ по данным порошковой рентгеновской дифракции .....	61
3.2. Исследование наночастиц $Fe_3O_4$ и нанокompозитов $Fe_3O_4@Au$ посредством просвечивающей электронной микроскопии .....	63
3.3. Структурные свойства нанокompозитов $Fe_3O_4@Au$ по данным электронной дифракции .....	65
3.4. Спектроскопия оптического поглощения наночастиц золота Au, магнетита $Fe_3O_4$ и нанокompозитов $Fe_3O_4@Au$ .....	66
3.5. Особенности структурных и магнитных свойств магнетита в виде наночастиц и в составе нанокompозитов $Fe_3O_4@Au$ по данным мессбауэровской спектроскопии.....	67
3.6. Структурные свойства нанокompозитов по данным рамановской спектроскопии .....	72
3.7. Выводы по главе 3. ....	73
<b>ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ <math>Fe_xO_y@C</math> ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА», СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА.....</b>	<b>75</b>
4.1. Эволюция структурных свойств нанокompозитов $Fe_xO_y@C$ по данным порошковой рентгеновской дифракции .....	75
4.2. Просвечивающая электронная микроскопия нанокompозитов $Fe_xO_y@C$ , полученных при разных температурах синтеза.....	77
4.3. Характеризация углеродной оболочки нанокompозитов $Fe_xO_y@C$ по данным рамановской спектроскопии.....	79

4.4. Эволюция структурных и магнитных свойств оксидов железа по данным мессбауэровской спектроскопии .....	80
4.5. Магнитные свойства нанокompозитов $Fe_xO_y@C$ по температурным кривым намагниченности и магнитным гистерезисам .....	85
4.6. Выводы по главе 4 .....	88
<b>ГЛАВА 5. МЕХАНИЗМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНА В НАНОКОМПОЗИТЫ <math>Fe_xC_y@C</math> ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ.....</b>	<b>91</b>
5.1. Структурные свойства по данным рентгеновской дифракции .....	91
5.2. Поведение углеродной подсистемы по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света .....	94
5.3. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия ферроцена и продуктов его обработки.....	96
5.4. Структурные и магнитные свойства карбидов железа по данным мессбауэровской спектроскопии .....	100
5.5. Распределение атомов железа в неэквивалентных кристаллографических позициях гексагонального карбида $Fe_7C_3$ в наноструктурах типа ядро-оболочка .....	107
5.6. Выводы по главе 5 .....	111
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>116</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ .....</b>	<b>118</b>
<b>ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....</b>	<b>119</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>120</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Предмет диссертации и ее актуальность.**

Переход характерного размера объектов, исследуемых научным сообществом, к микрометровому и нанометровому диапазону, который произошел за последние несколько десятилетий, выявил широкий спектр отличий нанообъектов от объемных материалов по химическим и физическим свойствам. Именно новые физико-химические свойства, обусловленные размерными эффектами, и стали причиной интереса научного сообщества к исследованию нанообъектов. Уменьшение размера объектов приводит к увеличению отношения поверхностной площади объекта к его объему, что влечет повышенное влияние атомов поверхности на свойства объекта в целом. При этом, в поверхностной и приповерхностных областях, локальные свойства материала существенно меняются за счет различных квантовых эффектов.

Одними из первых объектов исследований в области нанометровых материалов были различные наночастицы (НЧ), причем особенный интерес вызывало сравнение свойств таких частиц со свойствами объемных материалов. С середины 1990-ых различные группы исследователей отмечали особенные свойства наноразмерных композитов на основе наночастиц одного материала, заключенных в оболочке другого материала. С того времени в научном сообществе для таких структур закрепилось название «ядро-оболочка» и интерес к таким композитам растет с каждым годом.

Свойства нанокомпозитов типа «ядро-оболочка» могут варьироваться в весьма широких пределах из-за различных вариантов материала ядра и оболочки, а также их структуры и размера. В связи с разнообразием сочетаний материалов ядра и оболочки, такие композиты могут быть исследованы различными методиками (в зависимости от состава, размера и формы) и применяться для различных целей. В качестве материалов оболочки и ядра могут быть использованы различные металлы, оксиды металлов и полупроводники.

Например, золотое покрытие наночастиц существенно улучшает такие свойства материала ядра как химическая стабильность, защищая ядро от окисления и коррозии, обеспечивая биосовместимость, улучшая оптические и другие свойства [1,2].

В проблемах применения НЧ, особое место занимают магнитные наночастицы (МНЧ). Непокрытые МНЧ, наряду с массой полезных свойств, имеют ряд недостатков для непосредственного использования в некоторых областях. В частности, МНЧ имеют высокую склонность к агрегации и могут подвергаться быстрой биодegradации в случае взаимодействия с биологическими системами. Если частицы недостаточно стабильны, исходные структуры частиц могут изменяться при механическом воздействии и в присутствии внешних магнитных полей. Покрытие МНЧ (и/или капсулирование) различными неорганическими материалами имеет исключительно важное значение при решении такого рода проблем.

Подобные нанокomпозиты используются в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ), в магнитном разделении олигонуклеотидов, в качестве магнитоориентированных систем при адресной доставке лекарств [1].

Существует много методик получения нанокomпозитов типа «ядро-оболочка». Их можно разделить на одноэтапные и двухэтапные методики. В двухэтапной методике НЧ ядра синтезируются отдельно от оболочки по определенным схемам синтеза, а затем (отдельно) покрываются оболочкой. В одноэтапном методе композит типа «ядро-оболочка» может быть получен в одной схеме химических реакций, например, за счет изменения температуры синтеза.

Тип методики синтеза также, как и состав нанокomпозитов существенно влияет на выбор методов, необходимых для характеристики и исследования свойств нанокomпозитов.

С помощью вариации условий синтеза и модификации поверхности МНЧ можно прецизионно контролировать их физические и химические свойства, а также биосовместимость. Например, в случае биомедицинского и фармакологического использования МНЧ необходимы малый размер НЧ, узкая ширина распределения частиц по размерам и высокие значения намагниченности. Такие НЧ дополнительно должны сочетать большую магнитную восприимчивость и, в некоторых случаях, обладать суперпарамагнитными свойствами, которые бы обеспечивали потерю намагниченности после снятия приложенного магнитного поля. Это важно при решении проблемы агрегирования таких частиц и их выведения из живого организма после использования.

Кроме этого, оболочки таких НЧ должны обладать свойствами биосовместимости и нетоксичности, а также обеспечивать возможность локализации наночастиц в заданном месте живого организма.

В последнее десятилетие происходит всплеск интереса к магнитным наночастицам (рисунок 1.1): активно изучаются их свойства и возможности воздействия на них различными способами [3–5]. Такой интерес обусловлен широкой возможностью вариации их состава и структур [6–9].



Рисунок 1.1. Рост количества публикаций по тематике «core-shell nanoparticles» согласно базе данных “Web of Science”.

Среди МНЧ одними из самых популярных и исследуемых материалов для ядер нанокompозитов типа «ядро-оболочка» являются оксиды [1,10–12] и карбиды железа [13–16] из-за их особенных магнитных и электро-физических свойств, привлекательных для практических применений. Оболочки из благородных металлов [17,18] и углерода [11,19–21] часто используются для покрытия МНЧ, так как они увеличивают биосовместимость и химическую инертность композитов.

Физикохимические свойства МНЧ активно изучаются научным сообществом с целью дальнейшего применения их в адресной доставке лекарств, гипотермическом лечении онкологических заболеваний, магнито-резонансной томографии (МРТ), тканевой инженерии, биосенсорах и биоанализе. На текущий момент различные группы ученых занимаются исследованием потенциала магнитных наносистем в фармацевтической и биомедицинской областях [5,22].

Таким образом, проблема исследования механизмов формирования и свойств различных нанокompозитов типа «ядро-оболочка» на основе оксидов и карбидов железа на современном этапе развития нанотехнологий является чрезвычайно актуальной задачей.

### **Цели и задачи работы.**

**Целью** данной работы является:

- исследование влияния оболочки на структуру и свойства ядра в нанокompозитах на основе оксидов железа, покрытых оболочкой золота  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ ;
- определение механизмов формирования нанокompозитов на основе оксидов железа, покрытых углеродной оболочкой  $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$ , при одностадийном синтезе и исследование их магнитных, структурных и электронных свойств;
- определение механизмов образования нанокompозитов на основе карбидов железа, покрытых углеродной оболочкой  $\text{Fe}_x\text{C}_y@C$ , при трансформации ферроцена в условиях высоких давлений и температур и исследование свойств полученных нанокompозитов.

Для достижения указанной цели ставятся следующие **задачи**:

1. Исследовать магнитные, электронные и структурные свойства образцов нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  типа «ядро-оболочка», полученных двухэтапным методом синтеза. Установить отличие свойств наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  покрытых и непокрытых золотой оболочкой. Сделать выводы о влиянии золотой оболочки на свойства нанокompозитов.
2. Установить типы оксидов железа, а также механизм их формирования и трансформации в ядре нанокompозитов  $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$  при различных температурах отжига в случае метода одностадийного синтеза. Изучить особенности магнитных и структурных свойств этих композитов.

3. Исследовать магнитные, электронные и структурные свойства нанокompозитов  $Fe_xC_y@C$ , полученных путем трансформации ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  при воздействии высоких давлений и температур. Установить механизм трансформации ферроцена при воздействии высоких давлений и температур.
4. Установить типы кристаллических структур карбидов железа в ядре нанокompозитов  $Fe_xC_y@C$  и определить заселенность кристаллографических позиций железа в карбиде  $Fe_7C_3$  в составе наноструктур, полученных в экстремальных условиях высоких давлений и температур.

#### **Научная новизна.**

- Впервые обнаружен эффект взаимодействия оболочки и ядра в интерфейсном слое нанокompозитов типа «ядро-оболочка»  $Fe_3O_4@Au$ .
- Установлен механизм формирования нанокompозитов  $Fe_xO_y@C$  и преобразования оксидов железа в ядре нанокompозитов под воздействием углеродной оболочки в образцах, полученных методом одностадийного термического разложения смеси нонагидрата нитрата железа-III, олеиновой кислоты и олеиламина. Впервые показано, что с ростом температуры обработки, оксид железа в ядре нанокompозитов восстанавливается под действием углеродной оболочки по схеме  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O$ . Получены данные о структурных и магнитных свойствах нанокompозитов  $Fe_xO_y@C$ .
- Установлен механизм трансформации кристаллического ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  в нанокompозиты типа «ядро-оболочка»  $Fe_xC_y@C$  под воздействием высоких давлений и температур. Впервые показано, что трансформация ферроцена в нанокompозиты  $Fe_7C_3@C$  и  $Fe_3C@C$  при высоких давлениях проходит через промежуточную стадию с образованием перенасыщенного углеродом, аморфного карбида железа  $Fe_{1-x}C_x$ .

- Исследованы структурные свойства гексагональной модификации карбида железа  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  в составе ядра нанокompозитов типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ , полученных в условиях высоких давлений и температур.
- Экспериментально определена относительная заселенность структурных позиций железа в гексагональной фазе  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  в составе нанокompозитов  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ .

### **Практическая значимость.**

НЧ магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проявляют ярко выраженные магнитные свойства при комнатной температуре и хорошо притягиваются внешним магнитом, что важно для применения в магнитной адресной доставке лекарств. Покрытие НЧ золотой или углеродной оболочкой предотвращает агломерацию МНЧ и уменьшает взаимодействие между частицами. Этот эффект важен для биомедицинских применений при выведении МНЧ из живого организма после их использования по назначению. Кроме того, покрытие НЧ золотом или углеродом существенно улучшает такие свойства материала ядра как химическая стабильность, защищая ядро от окисления и коррозии, обеспечивая биосовместимость, улучшая оптические и другие свойства.

НЧ карбидов железа объединяют химическую и магнитную активности железа, а также химическую инертность и механическую прочность углерода на наноуровне. Это позволяет использовать их в широком диапазоне областей техники и медицины. В биомедицине, НЧ карбидов железа ценятся из-за высокой коллоидной стабильности и хороших показателей в диагностиках, основанных на магнитозависимых методах (как, например, магнито-резонансная томография (МРТ), магнитная гипертермия и другие) из-за высоких значений намагниченности насыщения и низких значений коэрцитивных полей. Присутствие углерода в структуре карбидов железа предотвращает НЧ от окисления, что приводит к снижению токсичности и повышению срока службы,

а также увеличивает эффективность таких НЧ в углесодержащих терапевтических средствах.

### **Защищаемые положения.**

1. Эффект взаимодействия золотой оболочки и оксида железа на границе раздела ядра и оболочки нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ .
2. Механизм восстановления материала ядра от магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до вюститита  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  под действием углеродной оболочки в нанокompозитах  $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$  типа «ядро-оболочка» при вариации температуры обработки.
3. Механизм превращения кристаллического ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  в нанокompозиты «ядро-оболочка» состава  $\text{Fe}_7\text{C}_3@C$  и  $\text{Fe}_3\text{C}@C$  под действием высоких давлений и температур через промежуточную стадию с образованием аморфного, перенасыщенного углеродом карбида железа.
4. Особенности заселения неэквивалентных кристаллографических позиций железа в гексагональном карбиде железа  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  в составе нанокompозитов  $\text{Fe}_x\text{C}_y@C$  типа «ядро-оболочка», полученных в экстремальных условиях высоких давлений и температур.

### **Личный вклад автора.**

В основу диссертации легли результаты исследований, проведенных автором в 2015-2019 годах в Институте кристаллографии им. А.В Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Личный вклад автора заключается в подготовке образцов, проведении экспериментов и интерпретации полученных результатов по данным мессбауэровской спектроскопии в широком диапазоне температур (от 5 до 300

К), а также экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Кроме того, автором была проведена интерпретация результатов аттестации образцов методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (в том числе, высокого разрешения), спектроскопии оптического поглощения и магнитных измерений. Автором были предложены модели механизмов трансформации оксидов железа при их взаимодействии с углеродом в нанокompозитах  $Fe_xO_y@C$ , полученных по методу одностадийного синтеза, а также механизм образования фаз карбидов железа  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$  в ядре нанокompозитов  $Fe_xC_y@C$  при трансформации ферроцена в условиях высокого давления и высоких температур. Автор также принимал активное участие в написании статей по материалам всех исследований, в подготовке публикаций и научных докладов на многочисленных международных конференциях.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертационной работы были доложены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских научных конференциях:

- - European School on Magnetism - 2017, 09-21 октября 2017, коммуна Коржез, Корсика, Франция;
- - The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2017), 03-08 сентября 2017 г., г. Санкт-Петербург;
- - International Baltic Conference on Magnetism, 20-24 августа 2017 г., г. Светлогорск;
- - Moscow International Symposium on Magnetism, 01-05 июля 2017 г., г. Москва;
- XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», 30 июня – 05 июля 2018 г., г. Москва;

- - XV International conference "Mössbauer spectroscopy and applications", 10 – 16 сентября 2018 г., г. Сочи. (Диплом за лучший молодежный доклад);

Материалы данной работы, связанные с исследованием механизмов превращения ферроцена в условиях высоких давлений и температур, докладывались на молодежном конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН в секции «Кристаллографии» и удостоены Первой премии по молодежному конкурсу.

### **Публикации по теме диссертации.**

По теме диссертации опубликовано 5 научных работ в высокорейтинговых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 7 тезисов докладов в материалах международных конференций. Список публикаций приведен в конце диссертации

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, списка цитируемой литературы, состоящего из 135 ссылок. Объем диссертации составляет 134 страниц, включая 42 рисунков и 4 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели, научная новизна и практическая ценность работы, изложены основные положения, которые выносятся на защиту, описана структура диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы по исследованию наночастиц типа «ядро-оболочка».

Во второй главе описаны основы экспериментальных методик и анализа результатов измерений.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты, их анализ и обсуждение по исследованию нанокompозитов типа «ядро-оболочка» на основе наночастиц магнетита, покрытых золотом  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ , полученных двухстадийным методом синтеза. Сделаны выводы о влиянии золотой оболочки на свойства магнитных наночастиц оксидов железа.

В четвертой главе приводятся результаты по исследованию нанокompозитов типа «ядро-оболочка» на основе наночастиц оксидов железа, покрытых углеродом  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ , полученных в результате одностадийного синтеза. Сделаны выводы о механизмах формирования и трансформации оксидов железа под воздействием углерода при разных температурах.

В пятой главе обсуждаются результаты исследований нанокompозитов типа «ядро-оболочка» на основе наночастиц карбидов железа, покрытых углеродом  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ , полученных в условиях высоких давлений и температур. Обсуждается механизм образования таких нанокompозитов, а также структура и особенности заселенности неэквивалентных кристаллических позиций в структуре гексагонального карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

В заключении сформулированы выводы работы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Нанокompозиты типа «ядро - оболочка»

Для того чтобы магнитные наночастицы меньше взаимодействовали с окружающей средой (воздухом, водой и другими окислителями), их поверхность необходимо стабилизировать. Такая стабилизация может быть обеспечена покрытием поверхности МНЧ. Кроме того, поверхностное покрытие может улучшить коллоидную и физическую стабильность частиц, повысить их диспергируемость в воде и обеспечить функциональность для дальнейшего соединения с биоактивными молекулами или целевыми лигандами для получения многофункциональных МНЧ [23,24].

Взаимодействие между ядром и оболочкой может привести к качественно новым коллективным свойствам всей наноструктуры [25]. Для достижения различных эффектов и физических свойств, в качестве материалов для ядра и оболочки могут быть использованы разнообразные органические и неорганические соединения [26]. Вариация материалов, используемых в наноструктурах «ядро - оболочка», и, следовательно, физических свойств, могут сделать этот класс наноматериалов полезным в широком спектре применений (например, в наномедицине, микро- и нано-электронике, нанооптике, магнитных устройствах, бионанотехнологиях и других) [27–30].

При ближайшем рассмотрении наноструктур типа ядро-оболочка, возникает важный вопрос, какие эффекты происходят в промежуточном слое, где два материала (материал ядра и материал оболочки) напрямую контактируют друг с другом. В силу особенности наноструктуры, в настоящее время доступно довольно небольшое количество методик, способных определить эти свойства. Промежуточный слой представляет собой несколько атомных слоев внешней части ядра и внутренней части оболочки. Количество атомов, входящих в этот промежуточный слой мало (по сравнению с общим количеством атомов наноструктуры), и, при этом, они находятся внутри такой структуры.

### 1.1.1. Способы получения нанокомпозитов типа «ядро - оболочка»

Чаще НЧ типа «ядро – оболочка» синтезируют с использованием двухстадийного процесса, в котором сначала происходит синтез ядра, а затем синтез оболочки. Методы синтеза нанокомпозитов типа «ядро – оболочка» могут быть разделены на два типа в зависимости от алгоритма получения структуры:

1. Ядра частиц синтезируются отдельно и затем, в пределах новой реакции, покрываются материалом оболочки [2,22,31,32]. В этом процессе наиболее важными шагами являются равномерное покрытие ядра и тщательное регулирование толщины оболочки. С этой целью заряд и селективность ядра могут быть модифицированы полимерами и поверхностно-активными веществами, обеспечивая тем самым однородную оболочку и полное покрытие ядра [33].
2. Ядра частиц синтезируются *in situ* и покрываются материалом оболочки в пределах одной реакции [1,34,35].

В первом способе после того, как частицы ядра синтезируются отдельно, они очищаются путем последовательных промывок и высушивания, а затем подвергаются надлежащей модификации поверхности для покрытия материалом оболочки в реакционной смеси. Во втором способе частицы ядра сначала синтезируют с использованием подходящих реагентов поверхностного модификатора; а после завершения образования сердцевинки добавляется больше реагентов для образования частиц оболочки *in situ* [1]. Следовательно, материал оболочки избирательно осаждается на модифицированную поверхность ядра и образуются нанокомпозиты типа «ядро-оболочка». В группу методов, в котором ядро и оболочка синтезируются в пределах одной реакции, можно также отнести синтез наночастиц типа «ядро - оболочка» в условиях высоких давлений и температур (например, при разложении кристаллического ферроцена) [15,20]. Основным преимуществом первого метода является то, что частицы ядра доступны в чистом виде и, следовательно, на поверхности ядра меньше

примесей. В то время как в синтезе *in situ* основная проблема заключается в том, что некоторая примесь из реакционной среды может быть захвачена в промежуточном слое между ядром и оболочкой.

### **1.1.2. Сравнение оксидов и карбидов железа в качестве ядер нанокompозитов типа «ядро - оболочка»**

Самыми популярными магнитными наночастицами, используемыми в качестве ядер в структурах «ядро - оболочка», являются наночастицы оксидов железа (НЧОЖ) из-за их интересных магнитных свойств и простоты получения. Однако, возможности их применения ограничиваются низкими значениями намагниченности насыщения  $M_s$ , которые важны во многих приложениях. Значения  $M_s$  у металлического железа гораздо выше чем у оксидов железа, однако применения НЧ на основе металлического железа как в медицине, так и в технике, сильно ограничено из-за его нестабильности в кислородсодержащих средах, которая приводит к повышенной токсичности [36]. В таких условиях наночастицы карбидов железа (НЧКЖ) являются оптимальными кандидатами на использование, сочетая в себе высокие значения  $M_s$  (до двух раз больше, чем у оксидов) и низкую токсичность. Кроме того, присутствие углерода в структуре НЧКЖ, приводит к увеличенной способности таких НЧ поглощать свет, что позволяет найти применение таких НЧ также в фототермической терапии и фотоакустической томографии [37,38] и других областях.

Максимально достижимое значение  $M_s$  для НЧОЖ наблюдается в магнетите  $Fe_3O_4$  и составляет 92 эме/г, в то время как для НЧ карбида  $Fe_3C$  это значение может достигать величины 140 эме/г [39,40]. При этом, размер и морфология НЧ может существенно влиять на величины  $M_s$ , что вызывает необходимость выработать способ приготовления таких НЧ с предусмотренными заранее размерами и морфологией. Также, НЧ карбидов со смешанным составом могут иметь большие значения  $M_s$ , чем у компонент

состава по отдельности, из-за эффектов обмена и спаривания [41]. Величина  $M_S$  важна, в частности, для МРТ-томографии для увеличения качества соотношения сигнал/шум.

Биосовместимость карбидов железа выше чем у оксидов железа. При этом, дополнительное повышение биосовместимости наночастиц можно добиться с помощью инкапсулирования наночастиц в различные оболочки (например, в золотые или углеродные).

### **1.1.3. Способы характеристики нанокompозитов типа «ядро - оболочка»**

Набор методик для характеристики нанокompозитов типа «ядро - оболочка» зависит от элементного состава ядра и оболочки. Так, например, наночастицы, покрытые золотой оболочкой, а также наночастицы карбидов железа нельзя характеризовать рамановской спектроскопией из-за невозможности получить рамановский сигнал на металлах.

#### **1.1.3а. Размер и форма**

Размер и форма являются ключевыми особенностями, которые определяют физическую стабильность НЧ, как *in vitro*, так и *in vivo*. Размер сильно влияет на магнитный момент частиц и их последующий отклик на магнитные поля. Например, измерения намагниченности показывают, что намагниченность насыщения частиц оксида железа часто уменьшается с уменьшением размера. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению отношения площади их поверхности к объему, что может влиять на величину их магнитного момента и другие их свойства. При этом, наночастицы очень малого размера могут проявлять суперпарамагнитные свойства, что сильно влияет на области применения таких НЧ.

Размер и форма частиц нанокompозитов типа «ядро - оболочка» в основном характеризуются с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (рисунок 1.2). Эта методика обладает способностью разрешать атомную компоновку в наноразмерных частицах и, таким образом, используется для исследования межфазных структур в наночастицах. При этом, использование ПЭМВР, при возможности различить отдельные межплоскостные расстояния, позволяет разглядеть ядро и оболочку по отдельности и получить информацию об атомной структуре.

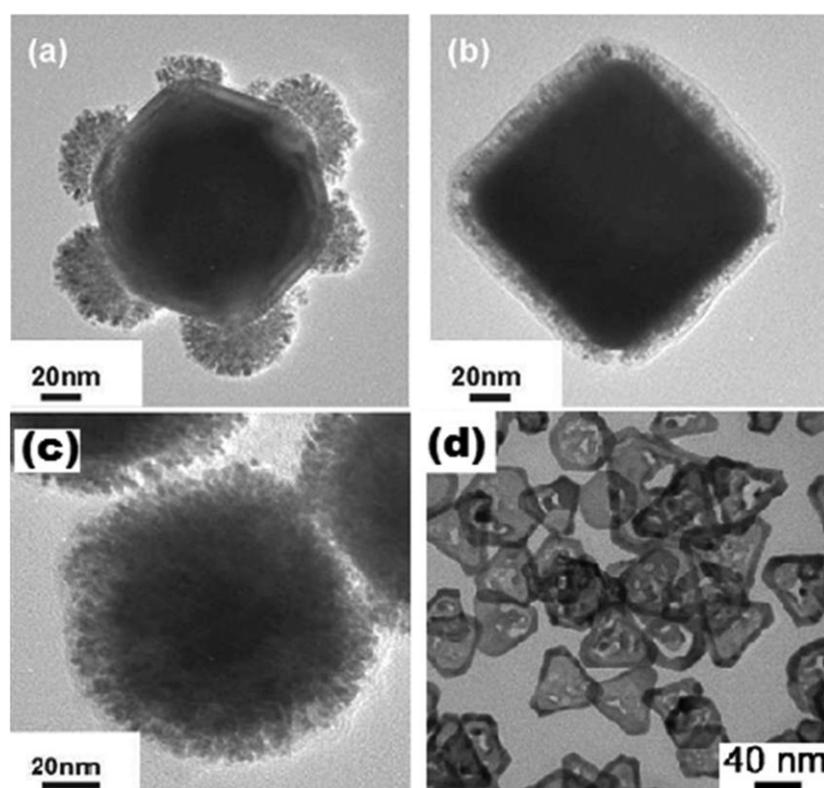


Рисунок 1.2 Примеры изображений ПЭМВР наночастиц типа «ядро - оболочка» различных форм: (a) Au(окт)/Pt, (b) Au(куб)/Pt, (c) Au(сфер)/Pt, (d) Ag/Au из работы [6].

Для уточнения формы и размера полученных наноструктур также активно используется сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

### 1.1.36. Структура

Гомогенность состава и степень кристалличности оксидов и карбидов железа определяют их магнитные свойства. Рентгеновская дифракция (с использованием как обычных источников, так и источников синхротронного излучения), рамановская, мессбауэровская и оптическая спектроскопии рассматриваются обычно как наиболее важные методы для выяснения и уточнения структуры НЧ.

Порошковая рентгеновская дифракция широко используется для характеристики синтезированных кристаллических материалов. Она может применяться для идентификации неизвестных материалов и для характеристики кристаллографической структуры, размера зерен и ориентации нанокристаллитов в поликристаллических или порошковых твердых образцах. При этом, в случае использования порошковой рентгеновской дифракции, появляется возможность одновременно получить структурную информацию как о материале оболочки, так и о материале ядра [42].

Для уточнения структуры НЧ возможно использование электронной дифракции. При этом, электронную дифракцию можно снимать с выбранной области образца и связывать ее с конкретными снимками электронной микроскопии, что может дать дополнительную информацию при интерпретации различий снимков электронной дифракции с различных участков образца.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и электронная дифракция также позволяют уточнить межплоскостные расстояния, дополняя информацию о структуре вещества (рисунок 1.3).

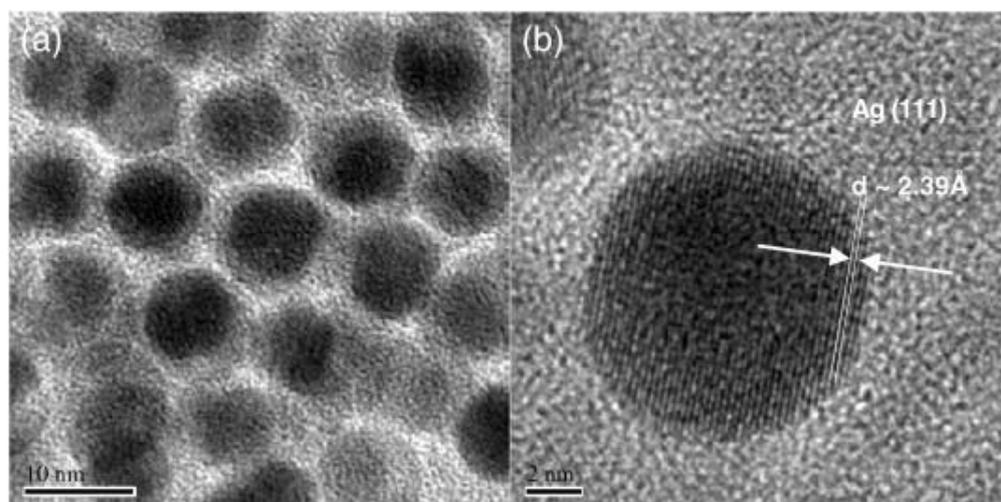


Рисунок 1.3. ПЭМ (a) и ПЭМВР (b) наночастиц Fe@Ag типа «ядро - оболочка» из работы [42]. На картине ПЭМВР выделено межплоскостное расстояние, характерное для серебра

### 1.1.3в. Магнитные свойства

Магнитные свойства нанокompозитов типа «ядро - оболочка» чаще всего обусловлены присутствием переходных  $3d$  элементов группы железа [15,43–45]. Поэтому в течение последних нескольких десятилетий мессбауэровская спектроскопия на ядрах железа оказалась очень эффективным инструментом для характеристики оксидов и карбидов железа в совершенно различных формах, структурах и образованиях, а ее количественная и качественная аналитическая мощность была широко рассмотрена и применена в ряде работ [46–50].

Мессбауэровская спектроскопия сильно чувствительна к структурным и валентным состояниям ионов железа и способна выделять компоненты, соответствующие различным структурным позициям железа [51,52].

## 1.2. Наноконпозиты с ядрами на основе оксидов железа

Оксиды железа (магнетит, маггемит, гематит и другие) являются самыми распространенными представителями МНЧ, которые уже успели получить достаточно пристальное внимание научного сообщества в плане применений в микроэлектронике и биомедицине. Модификаций оксидов железа, различающихся по структуре и стехиометрии достаточно много. При этом, самыми распространенными окислами железа являются магнетит  $Fe_3O_4$ , маггемит  $\gamma-Fe_2O_3$ , гематит  $\alpha-Fe_2O_3$  и вюстит  $Fe_{1-x}O$ .

### 1.2.1. Различные оксиды железа

Магнетит,  $Fe_3O_4$  – кубический ферримагнетик с пространственной группой  $Fd3m$ , имеющий структуру обращенной шпинели ( $a = 8.396 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ ). Ионы железа расположены в двух подрешетках, различающихся по кислородному окружению – тетраэдрической и октаэдрической  $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{3+}Fe^{2+}]_{oct}$ .

Маггемит,  $\gamma-Fe_2O_3$  – также ферримагнетик со структурой типа обращенной шпинели, пространственная группа  $P4_132$  ( $a = 8.3474 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ ). Ионы железа распределены по октаэдрической и тетраэдрической подрешеткам  $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{3+}_{1,67}Fe^{2+}_{0,33}]_{oct}$ .

Гематит,  $\alpha-Fe_2O_3$  – антиферромагнитный ромбоэдрический оксид железа с пространственной группой  $R\bar{3}c$  ( $a = 5.0356 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7489 \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ ).

Вюстит,  $Fe_{1-x}O$  – кубический нестехиометричный оксид железа пространственной группы  $Fm3m$ . Вюстит является антиферромагнетиком с температурой Нееля около 190 К.

### 1.2.2. Мессбауэровская спектроскопия оксидов железа

Мессбауэровская спектроскопия является уникальной методикой, очень чувствительной к свойствам и окружению атомов железа. Именно поэтому с помощью мессбауэровской спектроскопии можно прецизионно регистрировать и интерпретировать свойства различных окислов железа, отделяя их друг от друга.

Как было указано выше, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет структуру шпинели, в которой ионы железа распределены по двум подрешеткам: трехвалентные ионы в тетраэдрической подрешетке и двух- и трехвалентные в октаэдрической подрешетке. Такое распределение ионов приводит к ферримагнитным свойствам магнетита с температурой магнитного упорядочения  $T_c = 847 \text{ K}$ . При комнатной температуре спектр массивного магнетита обычно представляет собой два разрешенных магнитных секстета, соответствующих тетраэдрической и октаэдрической подрешеткам (рисунок 1.4). При температурах выше 121 К в октаэдрической подрешетке массивного магнетита происходит быстрый электронный обмен между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ионами железа. В результате этого, эффективным спектральным вкладом от двухвалентного  $\text{Fe}^{2+}$  и трехвалентного  $\text{Fe}^{3+}$  ионов железа из октаэдрической подрешетки становится один секстет. Причем, его сверхтонкое магнитное поле и изомерный сдвиг характерен для промежуточного состояния железа  $\text{Fe}^{2.5+}$ . Электронный обмен между ионами железа в октаэдрической подрешетке происходит настолько быстро, что ядерные спины железа фиксируют среднее значение действующего на них магнитного поля. При температуре Вервея  $T_v \sim 121 \text{ K}$ , электронный обмен в октаэдрической подрешетке существенно замедляется. При этом валентные состояния железа становятся стабильными, что позволяет идентифицировать дополнительные компоненты в спектре магнетита (рисунок 1.4). Спектр при этом становится комплексным и включает в себя более трех компонент. Температура Вервея сильно зависит от стехиометрии образца, размера частиц, примесей и его гомогенности.

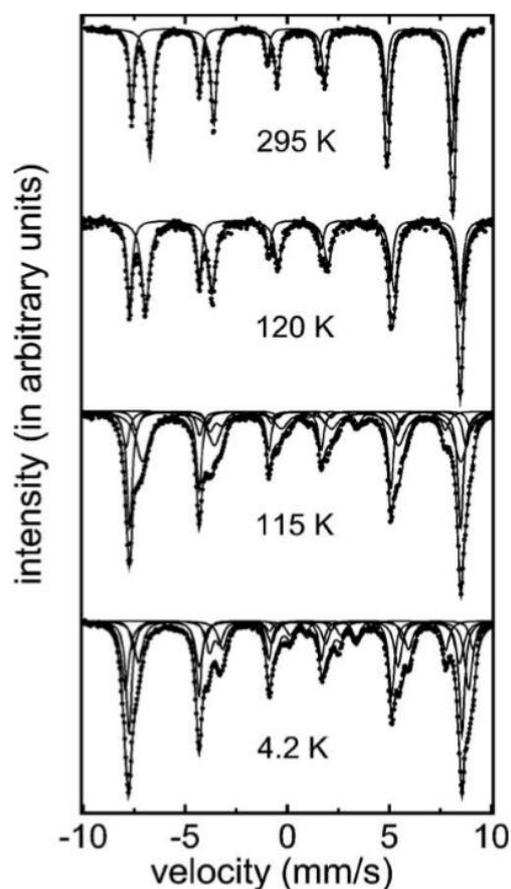


Рисунок 1.4. Спектры массивного магнетита при различных температурах выше и ниже точки Вервея (из [48]).

Маггемит,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , очень похож по своей структуре и составу на магнетит. Однако, в его структуре не содержится двухвалентных ионов железа, которые могут легко идентифицироваться мессбауэровской спектроскопией. Таким образом, типичный спектр маггемита содержит в себе два магнитных секстета со схожими параметрами: от тетраэдрического и октаэдрического трехвалентного железа. Отношение площадей компонент спектра может говорить об особенности стехиометрии маггемита.

### **1.2.3. Мессбауэровская спектроскопия наноразмерных оксидов железа**

При исследовании наночастиц на основе оксидов железа необходимо учесть также эффект суперпарамагнетизма. В магнитоупорядоченном состоянии вещества, магнитные моменты катионов ориентированы в некоторых определенных кристаллографических направлениях, в то время как в парамагнитном веществе магнитные моменты разупорядочены.

Суперпарамагнетизм характерен для особенно мелких наночастиц изначально магнитного вещества. В суперпарамагнитном веществе направление магнитных моментов ионов не является случайным. Направление магнитных моментов может меняться с частотой, зависящей от температуры, вдоль оси легкого намагничивания, от одного направления к другому. При суперпарамагнитной релаксации регистрируемый магнитный сигнал будет зависеть от характерного времени измерения.

Эффект суперпарамагнетизма может привести значительные изменения в мессбауэровские спектры (рисунок 1.5). Влияние эффекта размера в мессбауэровских спектрах зачастую выражается в увеличении ширины спектральных линий, а также в распределении сверхтонких параметров (которое связано с распределением частиц по размерам).

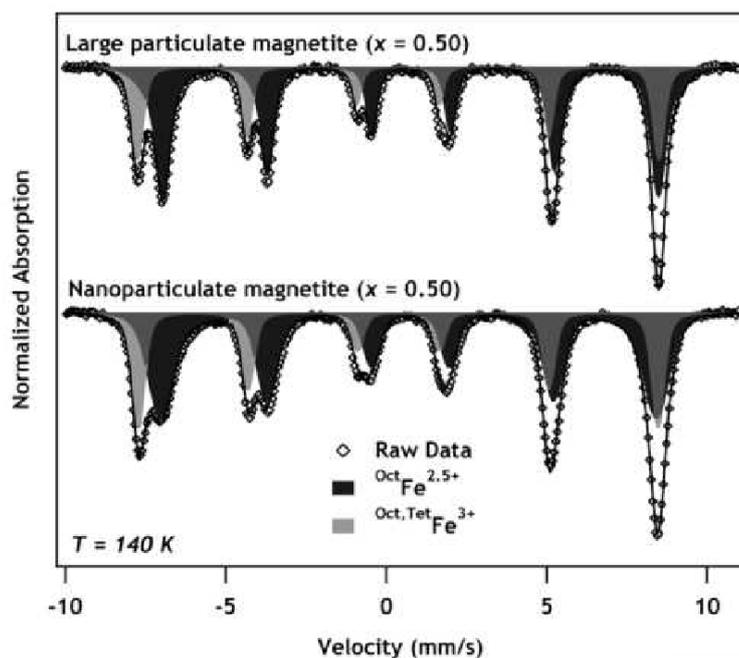


Рисунок 1.5. Спектр объемного магнетита (сверху) и спектр наночастиц магнетита (снизу) с одинаковой стехиометрией ( $x = 0.50$ ), измеренные при температуре 140 К из [53].

#### 1.2.4. Наноконпозиты типа «ядро - оболочка» на основе ядер из оксидов железа и оболочек из благородных металлов

Такие благородные металлы как золото или палладий являются плазмонно активными металлами и вместе с ядрами оксидов железа зачастую используются для синтеза наноконпозитов типа «ядро - оболочка» [12,54]. Такие структуры могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых катализаторов, биосовместимых наночастиц - магнитных агентов, для направленной доставки лекарственных средств, в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ) и для разделения белков [17,55,56].

Когда металлическое золото полностью покрывает оксидное ядро, оно препятствует исследованию подобных наноконпозитов с помощью порошковой рентгеновской дифракции и такими оптическими методами, как спектроскопия

комбинационного рассеяния света. Это существенно ограничивает набор методов, которые можно использовать для исследования таких структур.

Такие наночастицы зачастую получают двухэтапным методом синтеза, когда сначала синтезируется ядро, а затем оболочка. Таким образом, сравнивая покрытые и непокрытые золотом наночастицы оксидов железа можно было бы отследить вклад золотого покрытия в общие свойства наночастицы и выявить особенности взаимодействия оксида железа и золота в промежуточном слое. Межфазный слой между золотой оболочкой и ядром оксида железа может занимать достаточно большую часть общего количества атомов в структуре за счет наноскопического размера частиц и большого вклада поверхности.

Методик, позволяющих сосредоточиться именно на промежуточном слое в таких нанокompозитах не так много, при этом публикации по данной тематике отсутствуют.

### **1.2.5. Нанокompозиты типа «ядро - оболочка» на основе ядер оксидов железа и оболочек из углерода**

Нанокompозиты типа «ядро - оболочка» на основе оксидов железа, заключенных в углеродные оболочки, в последнее время часто предлагаются для использования как в качестве альтернативы наночастицам, покрытым благородными металлами в биомедицинских целях [39], так и в качестве анодов в литий-ионных аккумуляторах благодаря большой перезаряжаемой емкости и стабильности [57,58]. При этом, наряду с углеродной оболочкой зачастую используют графеновые слои для закрепления наночастиц (рисунок 1.6), что дополнительно увеличивает электрическую проводимость получающихся структур.

Наночастицы с углеродной оболочкой удобно исследовать, в том числе, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Она позволяет

прецизионно следить за степенью упорядоченности и дефектностью углеродной фазы. Рамановская спектроскопия исторически играла важную роль в изучении и характеристике углеродных материалов. В течении последних четырех десятилетий она широко использовалась для характеристики пиролитического графита, углеродных волокон, стеклообразного углерода, графитовых пенопластов на основе смолы, лент нанографитов, фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена.

Растяжение связи C-C в графитовых материалах приводит к так называемому G-пику комбинационного рассеяния в рамановском спектре, который является общей особенностью для всех  $sp^2$  углеродных систем. Эта спектральная особенность аналогична для графенов и углеродных нанотрубок, но обладает свойствами, которые позволяют отличать одну углеродную наноструктуру от другой. Гексагональная симметрия графена нарушается, когда длины и углы углеродных связей в графене модифицируются деформацией, вызванной взаимодействием с подложкой, с другими графеновыми слоями или из-за внешних возмущений.

Таким образом, G-пик в рамановском спектре является высокочувствительным к эффектам деформации в  $sp^2$  наноуглеродах и может быть использован для исследования любой модификации плоской геометрической структуры графена. Такая деформация может быть вызвана внешними силами, расположением одного графенового слоя над другим в графене с несколькими слоями или в многослойных нанотрубках.

Наличие беспорядка в  $sp^2$ -гибридизованных углеродных системах приводит к разнообразным особенностям в их спектрах комбинационного рассеяния, что делает рамановскую спектроскопию одной из самых чувствительных и информативных методик, характеризующих беспорядок в  $sp^2$  углеродных материалах. Комбинационная спектроскопия стала ключевым инструментом и широко используется для выявления беспорядка в различных

углеродных структурах, таких как алмазоподобный углерод, аморфный углерод, наноструктурированный углерод, графен, углеродные нановолокна и нанотрубки.

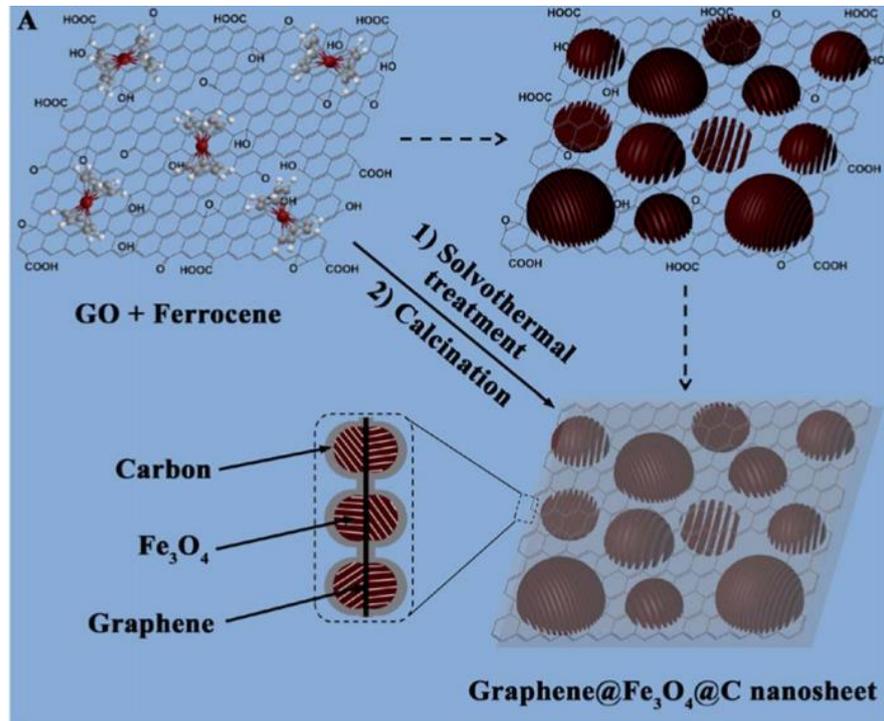


Рисунок 1.6. Механизм синтеза наноструктур на основе наночастиц магнетита, инкапсулированных в углеродные оболочки, размещенные на графеновых листах из [58].

Количественную оценку дефектности в графитовых структурах обычно проводят путем анализа отношения интенсивности D и G пиков  $I_D/I_G$ .

### **1.3. Нанокompозиты с ядрами на основе карбидов железа**

Наночастицы карбидов железа объединяют химическую и магнитную активности железа, а также химическую инертность и механическую прочность углерода на наноуровне. Это позволяет использовать их в широком диапазоне областей техники и медицины. В биомедицине, НЧКЖ ценятся из-за высокой коллоидной стабильности и хороших показателей в диагностиках, основанных на магнитозависимых методах (как, например, магнито-резонансная томография (МРТ), магнитная гипотермия и прочие), из-за высоких значений намагниченности насыщения и низких значений коэрцитивных полей. Присутствие углерода в структуре карбидов железа предотвращает НЧ от окисления, что приводит к снижению токсичности и повышению срока службы, увеличивает эффективность таких НЧ в углесодержащих терапевтических средствах.

#### **1.3.1. Карбиды железа**

Карбиды железа представляют собой интерметаллические соединения состоящие из атомов углерода, расположенных между плотноупакованными атомами железа [59]. При этом, атомы могут упорядочиваться в различные кристаллические структуры. Присутствие атомов углерода приводит к увеличению химической и механической инертности, а химическая активность атомов железа позволяет использовать такие карбиды в катализе. Благодаря возможности перехода к наноразмеру, который позволяет увеличить относительную площадь поверхности НЧКЖ, с середины прошлого десятилетия возникла новая волна интереса к НЧКЖ из-за возможностей их применения в синтезе Фишера-Тропша [60–62], реакциях восстановления кислорода [63–65], электрокатализе [66], в аккумуляторах и суперконденсаторах [67–70].

Как и большая часть железосодержащих систем, НЧКЖ проявляют ярко выраженные магнитные свойства, что приводит к возможности их применения в различных магнитных областях. В работе [5] перечислены различные доводы для

использования наночастиц на основе карбидов железа для биомедицинских применений.

В статье [71] предложено использовать НЧ на основе железа и карбидов железа в графитовой оболочке в качестве экрана для электромагнитного излучения. Дисперсия таких НЧ в углеродной матрице хорошо экранирует излучение в диапазоне 8-18 ГГц. В этом случае оказываются важны хорошая дисперсия НЧ, большая площадь соприкосновения ядра и оболочки, а также высокая магнитная коэрцитивность. Увеличенная площадь между углеродной оболочкой таких НЧ и железо-карбидным ядром приводит к модуляции межфазной поляризации Максвелла – Вагнера, которая приводит к большим диэлектрическим потерям. В это же время ферромагнитный резонанс таких структур обеспечивает магнитные потери. Сумма омических, диэлектрических и магнитных потерь в таких НЧ приводит к поглощению микроволнового излучения. Эффект, при этом, усиливается за счет промежуточного слоя наноструктур.

Карбиды железа активно исследуются в области высоких давлений. В работе [72] рассматриваются температурные зависимости фазовых состояний карбидов железа. Так, оказалось, что при давлениях в 5 ГПа фаза чистого цементита  $Fe_3C$  с графитом стабильно может наблюдаться в диапазоне температур  $\sim 1700-1850$  К, а при 10 ГПа эта зона исчезает.

### 1.3.2. Кристаллическая структура карбидов железа

Одними из самых известных карбидов железа являются соединения  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . В кристаллической решетке цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  (пространственная группа  $Pnma$ ;  $a = 5.082$ ,  $b = 6.733$ ,  $c = 4.514$  Å) имеется два положения железа с соотношением заселенностей 1:2 [73]. Симметрия каждого локального узла различается незначительно. Карбид  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  может получаться как в виде микрокристаллов при катализе CO в присутствии железа при высоких температурах [74], так и в виде наночастиц при синтезе в условиях высокого давления [75,76] или при карбидизации ферритов [73,77,78]. Известны два типа кристаллической структуры  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ : с гексагональной структурой (h- $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , пространственная группа  $P6_3mc$ ,  $a = 6.88$ ,  $c = 4.54$  Å,  $V = 93.05$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ) и орторомбической структурой (o- $\text{Fe}_7\text{C}_3$  пространственная группа  $Pnma$ ,  $a = 6.879$ ,  $b = 11.940$ ,  $c = 4.540$  Å,  $V = 93.22$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ).

Ковальски [79] предположил, что в реальных кристаллах этого карбида встречаются области, состоящие из разных политипов. Однако, в других работах установлено существование отдельных кристаллов с гексагональной [80,81] и орторомбической [82] структурой. Несмотря на многочисленные исследования карбидов железа, информация о структурных позициях атомов железа весьма противоречива [83,84]. Поэтому представляет интерес исследование карбида  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  методом мессбауэровской спектроскопии, который, среди прочего, позволяет проследить изменение свойств карбида при переходе к наноразмерным структурам. При этом, особенности заселения трех кристаллографических позиций гексагонального  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  в литературе изучены слабо, однако они необходимы для обработки результатов измерений и интерпретации результатов как порошковой рентгеновской дифракции, так и мессбауэровской спектроскопии.

### 1.3.3. Структура гексагонального карбида железа $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$

В гексагональной фазе карбида  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  в элементарной ячейке содержится 14 атомов железа, которые занимают три структурно неэквивалентные позиции [83,85]. В этой структуре атомы железа образуют тригональную призму вокруг центрального атома углерода (рисунок 1.7(а)). Три такие призмы, повернутые на  $120^\circ$ , образуют триады, которыми может быть представлена элементарная ячейка (рисунок 1.7(б)). Согласно структурным данным, атомы железа полностью занимают три структурно неэквивалентные позиции: *Fe-I* (2b), *Fe-II* (6c) и *Fe-III* (6c) по Уайкову [85] (рисунок 1.7). Соотношение атомов железа в этих позициях равно 1 : 3 : 3, соответственно [83,85].

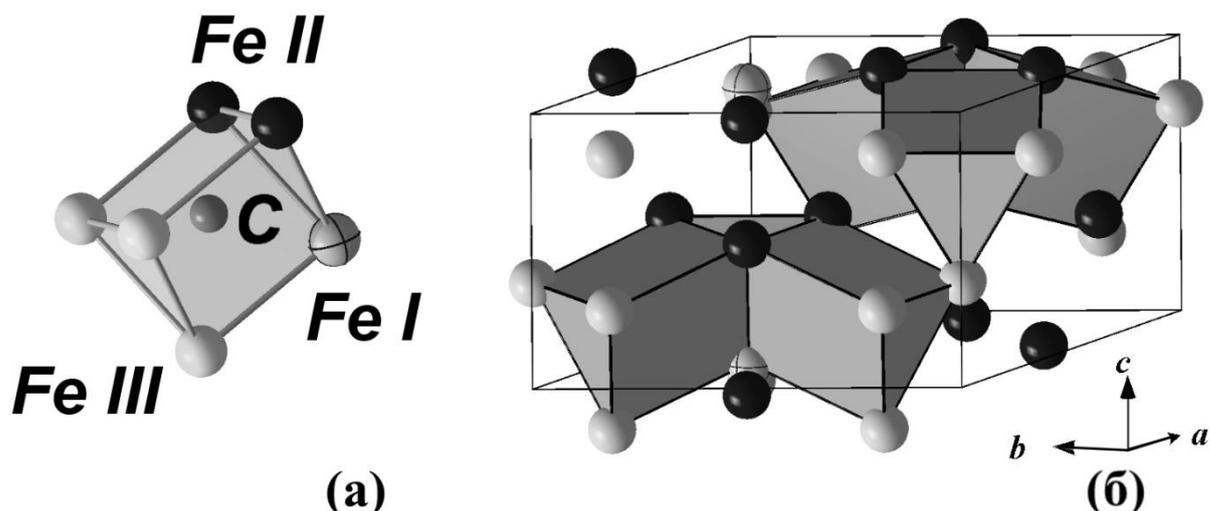


Рисунок 1.7. Кристаллическая структура гексагональной фазы карбида  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  согласно [80]. Атомы углерода расположены в центре тригональных призм, образованных атомами железа (а). Три такие призмы образуют треугольные упаковки (б). Атомы железа занимают три неэквивалентные позиции *Fe-I*, *Fe-II* и *Fe-III*.

В литературе имеются противоречивые данные о реальной заселенности кристаллографических узлов атомами железа. Группа Экланда [73] представила мессбауэровские измерения смеси фаз  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$ , из которых выделено три позиции железа в карбиде  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , однако, без уточнения их заселенности. Группа

Liu [84] представила теоретически рассчитанные мессбауэровские спектры гексагональной фазы  $Fe_7C_3$ . Из этих расчетов следует, что компонента с самым большим значением магнитного сверхтонкого поля  $H_{hf}$  на ядрах атомов железа связана с наименее заселенной позицией *Fe-I* (2b) в структуре h- $Fe_7C_3$ . Соответственно, в этой позиции находятся атомы железа с самым большим значением магнитного момента  $M_1$ .

Однако, в теоретической работе группы Fang [83], где рассчитаны значения магнитного момента атомов железа в каждой структурной позиции, получены другие результаты. Авторы показали, что наименее заселенной позиции *Fe-I* (2b) соответствует промежуточное значения магнитного момента  $M_1 = 1.70 \mu_B$ , тогда как в позиции *Fe-II* (6c) магнитный момент равен  $M_2 = 2.03 \mu_B$ , а в позиции *Fe-III* (6c) он равен  $M_2 = 1.46 \mu_B$ .

Учитывая известную прямую пропорциональную зависимость между магнитным моментом атома железа и значением магнитного сверхтонкого поля  $H_{hf}$  на его ядре, можно получить заселенности позиций, сопоставляя магнитный момент в каждой позиции из [35] с магнитным полем  $H_{hf}$  для этой позиции из [33]. Тогда отношение заселенностей, согласно работе [35], в соответствии со значением поля  $H_{hf}$  будет равно  $N_{Fe-I} : N_{Fe-II} : N_{Fe-III} = 1 : 3 : 3$ , в то время как по данным работы [33] это отношение равно  $3 : 1 : 3$ .

#### 1.3.4. Мессбауэровские исследования цементита $Fe_3C$

Как и в случае с оксидами железа, в исследовании карбидов железа методика мессбауэровской спектроскопии является высокоэффективной за счет возможности выделения различных компонент, соответствующих тем или иным положениям железа в составе структуры.

В литературе хорошо изучен мессбауэровский спектр  $Fe_3C$ , состоящий из двух близких по параметрам секстетов в отношении 1:2 [83,84,86] (рисунок 1.8). Сверхтонкие параметры секстетов при комнатной температуре: изомерные

сдвиги  $\delta_1 = 0.19$  мм/сек,  $\delta_2 = 0.18$  мм/сек; квадрупольное расщепление  $\Delta_1 = 0.01$  мм/сек,  $\Delta_2 = -0.01$  мм/сек; сверхтонкое магнитное поле  $H_1 = 211$  кЭ,  $H_2 = 206$  кЭ.

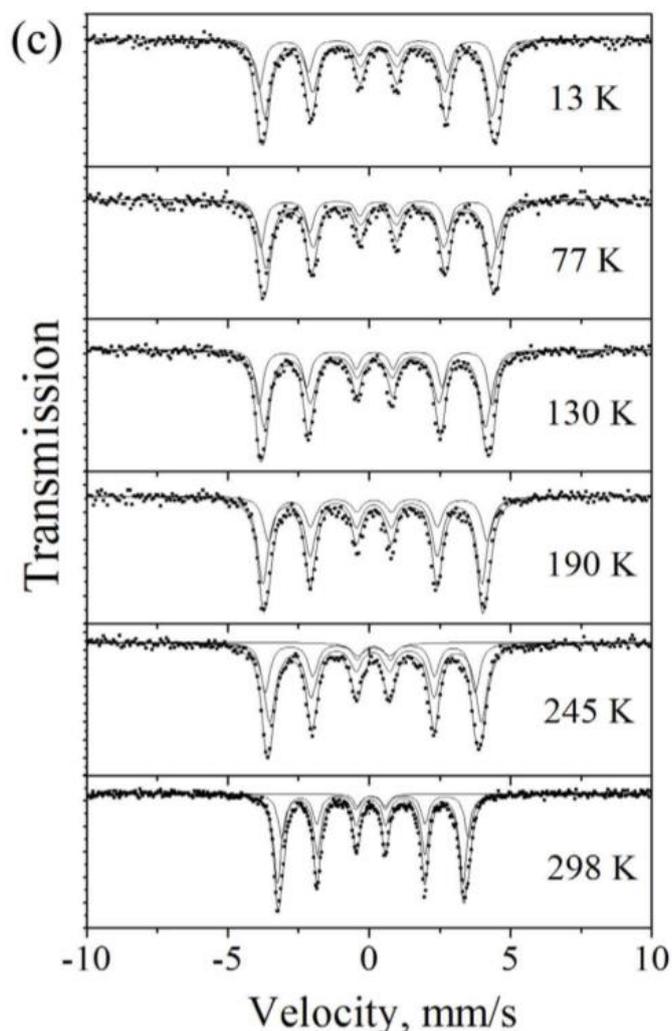


Рисунок 1.8. Мессбауэровские спектры цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , измеренные при различных температурах из [84].

### 1.3.5. Мессбауэровские данные по карбидам $\text{Fe}_7\text{C}_3$

Существует две структурные модификации  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ : орторомбическая  $o\text{-Fe}_7\text{C}_3$  и гексагональная  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ . По орторомбической модификации в литературе есть довольно хорошо промеренные данные группы Баринова [47], где авторы в различных условиях получения наночастиц карбида механическим способом смогли идентифицировать пять магнитных компонент

мессбауэровского спектра, соответствующие пяти различным структурным позициям ионов железа в структуре.

В том, что касается гексагонального  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ , ситуация намного сложнее. Существует довольно мало экспериментально известных мессбауэровских спектров  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ . В работе Ви [86] авторы показывают спектры нанокристаллического  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ , измеренного при 300 и 12 К (рисунок 1.9). Авторы выделяют три магнитные компоненты мессбауэровского спектра гексагонального карбида железа, соответствующие трем кристаллографическим позициям в структуре  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ . Параметры компонент при комнатной температуре: изомерные сдвиги  $\delta_1 = 0.32$  мм/сек,  $\delta_2 = 0.20$  мм/сек,  $\delta_3 = 0.21$  мм/сек; квадрупольное расщепление  $\Delta_1 = -0.17$  мм/сек,  $\Delta_2 = -0.04$  мм/сек,  $\Delta_3 = -0.07$  мм/сек; сверхтонкое магнитное поле  $H_1 = 228$  кЭ,  $H_2 = 185$  кЭ,  $H_3 = 163$  кЭ. Однако, авторы не предоставляют информации о площади этих компонент, которую можно было бы связать с заселенностью соответствующих позиций.

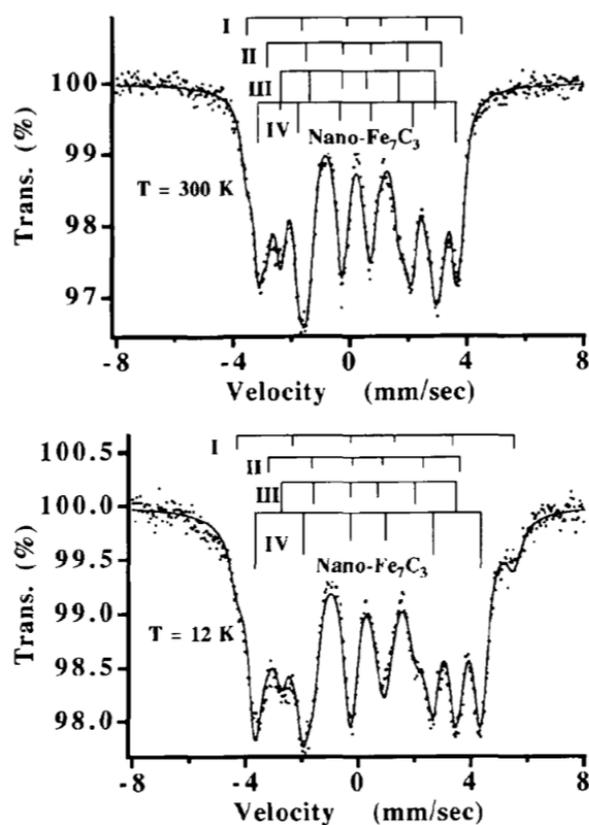


Рисунок 1.9. Спектры  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  из [86], измеренные при 300 К (сверху) и 12 К (снизу). Компоненты I, II и III соответствуют различным позициям карбида  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ , а компонента IV соответствует цементиту  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

### 1.3.6. Наноккомпозиты типа «ядро - оболочка» на основе ядер карбидов железа и оболочек из углерода

В последнее время наноккомпозиты на основе карбидов железа, особенно типа «ядро - оболочка», привлекли большое внимание благодаря своим новым свойствам и применениям по сравнению с чистыми карбидами железа [87,88]. Было обнаружено, что теоретическая емкость  $\text{Fe}_3\text{C}$  в ионно-литиевых батареях составляет всего  $\sim 26 \text{ мАч г}^{-1}$ , в то время как  $\text{Fe/Fe}_3\text{C@C}$  наночастицы типа «ядро - оболочка» имеют более высокую емкость  $\sim 500 \text{ мАч г}^{-1}$  [89]. Кроме того, из-за низкой токсичности и упомянутых выше отличительных магнитных свойств карбидов железа, а также нетоксичности углеродных оболочек,

наночастицы на основе ядер карбидов железа и углеродных оболочек, как ожидается, будут сильно конкурентоспособны в качестве носителя для доставки лекарств [20,90]. В работе [91] авторы, используя смесь железного порошка и аморфного углерода, механическим способом получали наночастицы альфа-железа и карбидов железа в углеродной оболочке. Причем, согласно мессбауэровским исследованиям полученных материалов, относительное количество альфа-железа возрастало при термической обработке полученных нанокомпозитов.

Несмотря на большой интерес к данной тематике, механика и особенности синтеза наночастиц на основе карбида железа исследованы гораздо хуже, чем синтез наночастиц оксида железа. При этом, в случае одноэтапного синтеза наночастиц типа «ядро - оболочка», невозможно синтезировать схожим образом покрытые и непокрытые оболочкой наночастицы. В таких условиях, для составления представления о физических свойствах таких наночастиц и о зависимости этих свойств от условий их получения, необходимо разобраться в механизмах получения этих наночастиц.

## 1.4. Механизм формирования наночастиц на основе карбидов железа

### 1.4.1. Различные способы синтеза наночастиц карбидов железа

Недавние исследования превращений ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , индуцируемых высокими давлениями и температурами [15,20,92], открыли еще одно направление синтеза различных наноразмерных фракций железосодержащих материалов, инкапсулированных в углеродные оболочки различного типа. Возможности синтеза магнитных наноструктурных материалов на основе железа и карбидов железа, покрытых углеродными оболочками, были достаточно подробно исследованы методами лазерного пиролиза газофазных смесей пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с этиленом  $\text{C}_2\text{H}_4$  и ультрафиолетового фотолиза ферроцена в атмосфере аргона в ряде работ [73,93–97]. Инкапсулированные в углеродные оболочки наноразмерные частицы железа и карбидов железа могут быть также получены различными методиками. Среди них: метод электродугового разряда между углеродными электродами, содержащими металлические вставки [98], процессы карбонизации бинарных смесей тетраметилбезола с ферроценом под автогенным давлением в автоклаве [99], детонационный метод с использованием взрывчатых смесей с различным сочетанием углерод и металл-содержащих материалов [14], газопламенное напыление на базе термических превращений смесей металлоорганических соединений с ацетиленом [39], метод лазерной абляции железа в органических растворителях [100].

Существует довольно ограниченное количество работ по исследованию особенностей синтеза карбидов железа. Так, в работе [96] на основе методов теории функциональной плотности и моделирования молекулярной динамики рассчитывалось поведение молекулы ферроцена под воздействием температуры и ее термическая дефрагментация. Авторы обнаружили, что в молекуле ферроцена С-Н связь является слабой (492 КДж/моль) и первыми из молекулы ферроцена уходят атомы водорода при температурах между 1000 и

2000 К. Следующей по силе является связь С-С (602 КДж/моль), поэтому при термической дефрагментации, следующей после С-Н связи, разрушается С-С связь. Согласно авторам работы [96], наиболее сильной связью в данной молекуле, является связь атома железа с ароматическим кольцом Fe-Cp (1480 КДж/моль). Она разрушается последней. Итогом термической дефрагментации ферроцена становятся наночастицы железа, покрытые углеродом.

В работе [73] с помощью пиролиза  $\text{CO}_2$  лазером газовой смеси карбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$ , получали близкие к монофазным нанокристаллические частицы  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Несмотря на то, что в рабочем объеме будет присутствовать достаточно СО групп после диссоциации карбонила железа для протекания химической реакции  $3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ , авторы обнаружили, что при пиролизе подобной смеси, более вероятным и химически предпочтительным является появление  $\alpha\text{-Fe}$ .

Карбиды, при таком методе синтеза, будут получаться за счет проникновения углерода в железные частицы при разложении  $\text{C}_2\text{H}_4$  на поверхности железных частиц. Отношение количества железа к углероду в потоке газообразного реагента при пиролизе будет влиять на то, какой карбид железа может получиться. Если температуры синтеза не будет достаточно для проникновения углерода вглубь железных частиц, то углеродный слой будет образовываться лишь на поверхности частиц, а внутри останется чистое железо  $\alpha\text{-Fe}$ .

В работе [101] авторы исследовали фотолитическое разложение ферроцена различными оптическими методами. Авторы рассматривали два варианта разложения: при низком давлении (0.1 мбар) и при повышенном до 20 мбар. Было обнаружено, что при низком давлении, молекула ферроцена разлагается на отдельный атом железа (который удавалось зарегистрировать) и два ароматических кольца. При повышенном давлении (20 мбар) атомы железа

быстро охлаждаются и конденсируются в виде железных наночастиц, а ароматические кольца осаждаются на их поверхности, образуя поверхностные Fe-C связи. Водород, при этом, уходит, и остаются соединения на основе железа и углерода. Углеродная (отчасти аморфная) оболочка таких наночастиц предотвращает окисление внутрилежащего железа.

В работе [102] также с помощью пиролиза смеси  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в качестве источника железа, ацетилен в качестве источника углерода и аммиака получили суперпарамагнитные частицы карбидов железа. При исследовании наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии при пониженных температурах, оказалось, что в их составе присутствует оксид железа. Присутствие оксида железа может косвенно говорить о появлении чистого железа во время синтеза, которое затем окислилось.

В работе [103] с помощью пиролиза органических прекурсоров (в том числе, ферроцена) получили наночастицы карбида железа в углеродной матрице. Авторы обнаружили, что условия приготовления и степень порядка углеродной матрицы в значительной степени влияют на магнитные свойства полученных образцов.

В работе [47] авторы изучали карбид железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (в зернах размером до 100 микрон), полученный механическим методом из порошка чистого железа и тулола ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ). Изучая экспериментальные мессбауэровские спектры полученных образцов, авторы обнаружили, что в элементарной ячейке  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  находится 32 атома железа, распределенных по пяти кристаллографическим позициям.

В работе [100] с помощью лазерной абляции железа в органических растворителях (пентане, гексане или декане) были сформированы наночастицы карбидов железа. Мессбауэровская спектроскопия выявила две парамагнитные компоненты кроме магнитных секстетов, соответствующих карбидам железа. Парамагнитные компоненты были связаны с двухвалентным железом Fe(II) в высоко спиновом состоянии в составе аморфного железного карбида с высоким

содержанием углерода. Стоит отметить, что у данных авторов эти компоненты остаются парамагнитными даже при 7К.

В работе [104] с помощью технологии распыления плазмы получали частицы карбида железа из сырьевого порошка, содержащего железо, углерод, кремний и марганец. Сравнивая фазовый состав изначального порошка и получившихся частиц, было установлено, что на первом этапе вылета частиц происходит их окисление и потеря углерода. Оказалось, что поверхностная и внутренняя часть частиц отличается по концентрации углерода.

#### 1.4.2. Механика получения наночастиц карбидов железа

Несмотря на методическое разнообразие указанных вариантов синтеза инкапсулированных магнитных наноразмерных материалов, с точки зрения теории физико-химической эволюции твердого вещества все они представляют один и тот же конденсационный подход к получению наноразмерных состояний вещества. Данный подход заключается в предварительном диспергировании, атомизации структурообразующих элементов вещества и их последующей конденсации в условиях газофазной, жидкой или более сложной комбинированной среды. При этом очевидно, что механизмы и характер продуктов превращений должны определяться природой исходных компонентов реакционных смесей, относительным содержанием структурообразующих элементов на различных стадиях конденсации, а также параметрами давления и температуры протекания процессов конденсации.

Говоря о механизмах образования магнитных наночастиц железа и карбидов железа, инкапсулированных в углеродные оболочки, следует отметить, что они наиболее детально исследованы для случаев газофазного синтеза.

Так, в работах [73,93], показано, что инкапсулированные наночастицы  $\alpha$ -Fe@C, Fe<sub>3</sub>C@C Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>@C могут быть получены в результате лазерного пиролиза паровых смесей Fe(CO)<sub>5</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Относительное содержание разных наночастиц

в продуктах превращения смесей зависит от мощности лазерного излучения, доли  $C_2H_4$  в газовой смеси и, соответственно, значения атомного отношения  $C/Fe$ , а также от величины общего давления в реакционной зоне камеры. Согласно данным [73,93], первичным продуктом конденсации плазмы, возникающей в результате лазерного возбуждения газовой  $Fe(CO)_5-C_2H_4$  смеси, являются частицы  $\alpha-Fe$ , на поверхности которых происходит каталитическое разложение  $C_2H_4$ . При этом, в случаях, когда температура частиц  $\alpha-Fe$  является достаточно высокой, атомы углерода, осаждающиеся на их поверхности в результате разложения  $C_2H_4$ , диффундируют внутрь частиц, что приводит к образованию карбидов. При понижении температуры диффузия углерода практически прекращается и на поверхности частиц происходит образование слоев углеродного покрытия. Учитывая проточный характер реактора, авторы [73,93] отмечают, что в такого рода системе превращения протекают в явно не равновесных условиях и при очень высоких скоростях изменения температуры в процессах нагрева и охлаждения вещества в реакционной зоне, достигающих  $\sim 100000^\circ/сек.$

Механизм газофазного фотолитического превращения собственно ферроцена рассмотрен в цикле экспериментальных и теоретических исследований [94–97]. В этих работах изучены превращения ферроцена в условиях газовой смеси с аргоном под действием  $ArF$  эксимерного лазера. Также теоретически, методами молекулярной динамики и теории функционала плотности, проанализированы процессы термоиндуцированной фрагментации молекул ферроцена. Согласно полученным результатам высокотемпературная деструкция ферроцена протекает в несколько стадий. На первой стадии происходит разрыв  $C-H$ , затем  $C-C$  и в последнюю очередь  $Fe-C$  связей в молекулах ферроцена [94,96]. Характерные времена полной фрагментации  $Fe(C_5H_5)_2$  при температурах  $\sim 2700$  К составляют  $\sim 300$  фс. Конденсация возникающей атомно-молекулярной газовой смеси, содержащей атомы  $Fe$ ,  $C$ ,  $H$  и различные молекулярные фрагменты, типа  $CH$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , протекает, согласно [94],

с образованием, в первую очередь, наночастиц чистого железа. При этом наночастицы чистого железа могут находиться как в форме  $\alpha$ -Fe, так и  $\gamma$ -Fe. Характерные размеры наночастиц  $\alpha$ -Fe составляют 13 нм,  $\gamma$ -Fe – 5 нм. На основе измерений термических эмиссионных спектров проведена оценка температур образующихся частиц железа, достигаемая под действием лазерного облучения. При мощности излучения  $100 \text{ мДж/см}^2$  эта температура составляет  $\sim 2750 \text{ К}$ . По мнению авторов [94,97], образование наночастиц железа происходит главным образом за счет последовательного присоединения отдельных атомов железа к формирующейся частице. Роль процессов коалесценции в росте частиц полагается незначительной. Учитывая то, что температура плавления железа составляет  $1808 \text{ К}$ , считается, что углеродные фрагменты разложения, осаждающиеся на поверхности наночастиц, находящихся в зоне воздействия лазерного излучения, способны растворяться в жидких металлических каплях, приводя к образованию растворов углерода в железе. В процессе остывания наночастиц происходит снижение растворимости углерода в железе и избыточный углерод выходит из объема частицы на поверхность, формируя углеродное покрытие наночастиц. Углеродные оболочки наночастиц зачастую состоят из внутренних слоев, прилежащих к металлсодержащему ядру и состоящих из двумерно упорядоченного углерода графитного типа и внешних слоев слабоупорядоченного аморфного углерода. Поэтому авторы [94,97] высказали предположение о том, что формирование внешних углеродных оболочек происходит в 2 этапа.

Первоначально образуются слои двумерноупорядоченного углерода, за счет атомов углерода, выделяющихся на поверхности частиц из-за снижения растворимости углерода при понижении температуры. Формирование аморфной части оболочки происходит за счет адсорбции на поверхности различных углеродсодержащих компонентов газовой фазы.

Следует отметить, что по данным [94–97] в процессах фотолиза ферроцена не наблюдается образование инкапсулированных частиц карбидов железа

$\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$  или  $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$ , которые являются основным продуктом термических превращений ферроцена при высоких давлениях. Данный факт свидетельствует о качественном различии механизмов газофазных фотолитических превращений ферроцена и его термических превращений при высоких давлениях.

### 1.5. Выводы на основе литературного обзора

На основе анализа доступной литературы можно сделать следующие выводы:

- Одними из наиболее перспективных с точки зрения практических применений ядер в составе нанокompозитов типа «ядро – оболочка» являются ядра оксидов и карбидов железа.
- Наиболее благоприятными оболочками для практических применений нанокompозитов типа «ядро – оболочка» в биомедицине являются оболочки на основе углерода и благородных металлов.
- На текущий момент в нанокompозитах типа «ядро – оболочка» практически не исследованы свойства промежуточного слоя между ядром и оболочкой.
- В литературе недостаточно данных по механизму одностадийного синтеза наночастиц карбидов и оксидов железа, инкапсулированных в углеродные оболочки, особенно, полученных в условиях высоких температур и давлений. Знание такого механизма необходимо для возможности вариации и настройки свойств таких наноструктур.
- В одностадийном методе синтеза невозможно получить покрытые и непокрытые наночастицы, синтезированные схожим образом, что не позволяет сравнение свойств таких наночастиц.
- В литературе нет надежных экспериментальных данных о свойствах карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , в том числе о заселенности структурных позиций железа в гексагональной фазе  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ .

Исходя из полученных выводов, цель исследования сформулирована следующим образом:

**Исследование механизмов образования наноструктур типа «ядро - оболочка» на основе оксидов и карбидов железа и изучение характера взаимодействия между ядром и оболочкой.**

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Предварительная характеристика нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$

Нанокompозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  были получены с использованием двухстадийного метода синтеза. Наночастицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (далее используемые в качестве ядра) были синтезированы с помощью методики восстановления солей железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в отношении один к двум с использованием одномолярного водного раствора гидроксида натрия

Фазовый состав полученных частиц контролировали с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Измерения дифракции проводили с помощью Bruker D8 Advance спектрометра (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Эксперименты по электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции проводились с помощью электронного микроскопа JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ в режиме светлого поля. Электронно-дифракционные измерения проводились в режиме микродифракции. Оптические свойства изучали с помощью инфракрасного спектрометра Varian Cary 5 UV-vis.

### 2.2. Предварительная характеристика нанокompозитов на основе оксидов железа, покрытых углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$

Наночастицы оксидов железа, покрытые углеродом, были синтезированы с помощью одностадийного термического разложения смеси нонагидрата нитрата железа-III, олеиновой кислоты (ОА) и олеиламина (ОЛА).

Кристаллическую структуру и фазовую чистоту образцов исследовали с помощью порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (излучение  $\text{Cu K}\alpha$ , 40 кВ, 25 мА,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Морфология и микроструктура частиц характеризовались просвечивающей электронной микроскопией. Изображения ПЭМ были получены с помощью электронного транслятора JEOL JEM-2010. Измерения

комбинационного рассеяния света проводились на спектрографе Shamrock 750, оборудованном CCD-детектором. Использовалось неполяризованное излучение HeNe лазера на линии 533 нм. Магнитные свойства анализировали с использованием вибрационного магнитометра при температурах между 78 и 390 К и приложенном поле  $0 < H < 15$  кЭ.

### **2.3. Предварительная характеристика нанокompозитов на основе карбидов железа, покрытых углеродной оболочкой $Fe_xC_y@C$**

Нанокompозиты  $Fe_xO_y@C$  были получены из кристаллического ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  путем приложения давления в 8 ГПа и высоких температур.

Полученные образцы были исследованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}Fe$ , сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также с помощью рамановской спектроскопии. Порошковые рентгенограммы получены на дифрактометре INEL CPS 120 с использованием источника излучения  $Co K\alpha 1$ . Микроскопическая характеристика образцов проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа Ultra-Plus Gemini (Zeiss) и просвечивающих электронных микроскопов JEM 1230 и JEOL 2100.

## 2.4. Основные методики исследования магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц и нанокompозитов на основе мессбауэровской и рамановской спектроскопии.

### 2.4.1. Мессбауэровская спектроскопия

Методика мессбауэровской спектроскопии широко используется в физическом материаловедении, физике высоких давлений, кристаллографии (включая белковую кристаллографию), химии и минералогии. Мессбауэровская спектроскопия часто применяется для определения валентного состояния железа ( $\text{Fe}^0$  (металл),  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и промежуточные степени окисления), координационного полиэдра, в котором находятся атомы железа (тригональный, тетраэдрический, октаэдрический и т.д.), а также идентификации фаз оксидов и карбидов железа на основе их магнитных и структурных свойств.

Наиболее популярным мессбауэровским изотопом является изотоп железа  $^{57}\text{Fe}$ . Изотоп железа  $^{57}\text{Fe}$ , являющийся продуктом распада  $^{57}\text{Co}$ , неустойчив. Распад  $^{57}\text{Co}$  происходит с испусканием гамма-квантов. При испускании гамма-кванта свободным ядром, квант теряет энергию на отдачу ядра  $E_R$ , а для резонансного поглощения другим ядром, кванту необходимо иметь энергию большую энергии перехода ядра на энергию отдачи  $E_R$ . Для эффекта резонанса в такой системе необходимо каким-то образом преодолеть потери энергии отдачи. Когда ядро связано в твердотельной матрице эффективная масса ядер становится значительно выше, что приводит к существенному уменьшению  $E_R$ . Если энергия гамма-квантов достаточно мала для того, чтобы эффект отдачи ядер передавался как фонон на решетку, то система реагирует на эффект отдачи как единое целое и энергия отдачи становится близкой к нулю. В этом случае матрицы источника и поглотителя гамма-квантов будут находиться на одном энергетическом уровне, и в системе возможен резонанс.

В 1958 году Рудольф Мессбауэр открыл эффект резонансного поглощения и излучения гамма-квантов без отдачи, и за это получил Нобелевскую премию по физике в 1961 году.

Мессбауэровская спектроскопия является полезным аналитическим инструментом благодаря тому, что уровни ядерной энергии могут быть модифицированы (сдвинуты и расщеплены) вследствие взаимодействия ядра с электронным окружением. Данный эффект известен как сверхтонкое взаимодействие. Между расщепленными энергетическими уровнями могут происходить переходы (рисунок 2.1), что приводит к изменениям в форме резонансного спектра. Атомы железа в разных локальных окружениях, имеющие разные степени окисления, поглощают разные энергии.

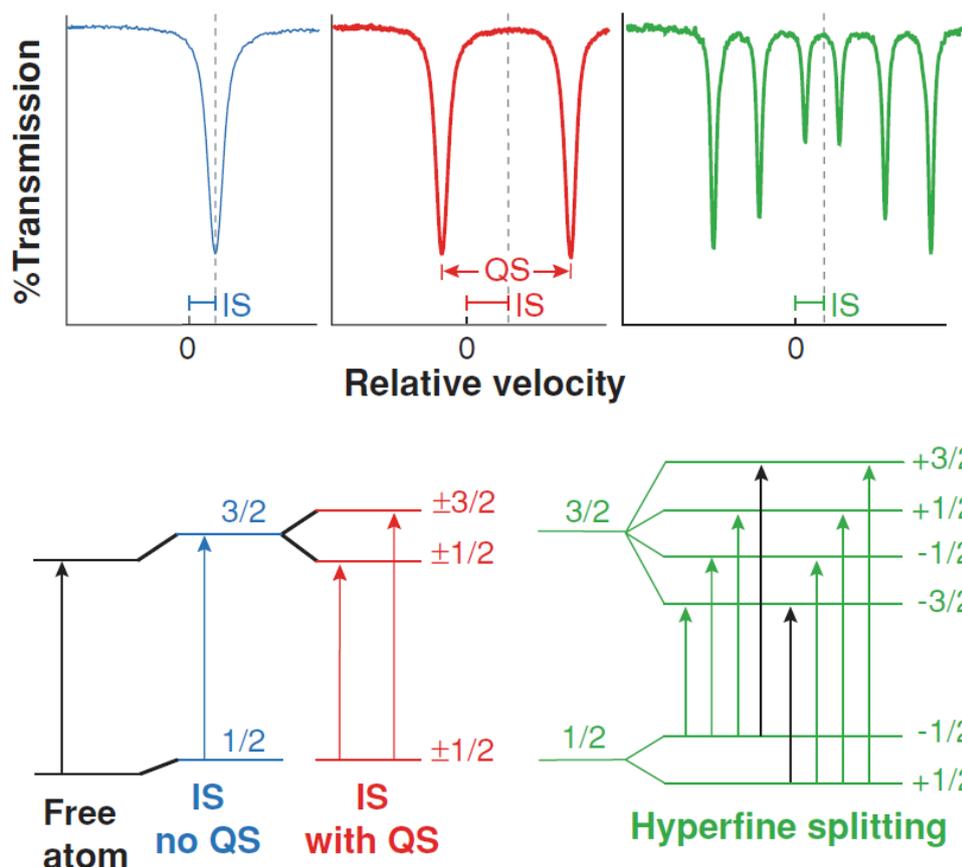


Рисунок 2.1 иллюстрирует влияние сверхтонких взаимодействий на форму мессбауэровского спектра из [105]. Когда атомы нерасщепленного источника и поглотителя находятся в разных локальных средах, различаются и энергетические уровни их ядер. В простейшем случае (выделен синим), это проявляется в спектре поглощения как сдвиг минимума от нулевой скорости (изомерный сдвиг  $\delta$ ). Метки 1/2 и 3/2 обозначают ядерный спин  $I$ . Взаимодействие ядерного квадрупольного момента с градиентом электрического поля приводит к расщеплению уровней ядерной энергии (выделено красным). Это приводит к тому, что отдельный пик в спектре поглощения расщепляется на дублет (красный), имеющий квадрупольное расщепление  $\Delta$ . Когда на ядре присутствует магнитное поле, происходит зеемановское расщепление, что дает картину секстета (зеленый); в простейшем случае площади линий находятся в соотношении 3: 2: 1: 1: 2: 3. Два дополнительных возможных перехода, выделенных черным, ( $m_I =$  от  $-1/2$  до  $+3/2$  и  $m_I = +1/2$  до  $-3/2$ ), не происходят из-за правила отбора,  $|\Delta m_I| \leq 1$ .

Таким образом, в мессбауэровском спектре наиболее информативными являются четыре параметра:

- изомерный сдвиг ( $\delta$ ), который возникает из-за разницы в электронной плотности электронов между источником и поглотителем;
- квадрупольный сдвиг (или расщепление)  $\Delta$ , который представляет собой сдвиг уровней ядерной энергии, индуцированный градиентом электрического поля;
- магнитное сверхтонкое поле  $H_{hf}$  на ядре
- площадь (и форма) резонансных линий мессбауэровского спектра

Основными элементами мессбауэровского спектрометра являются источник гамма-квантов, образец (поглотитель), детектор и вибратор, осуществляющий движение источника или поглотителя (рисунок 2.2).

Для модуляции энергии испускания, необходимой для настройки резонанса, обычно используется эффект Доплера. Для этого осуществляется движение источника к образцу и от него с линейной зависимостью скорости от времени (режим постоянного ускорения).

Таким образом, скорость, выраженная в единицах «мм/с» является «энергетической» единицей в мессбауэровской спектроскопии. В «мм/с» измеряют такие характеристики мессбауэровских спектров как изомерный сдвиг  $\delta$ , квадрупольное расщепление  $\Delta$  и ширины линий  $\Gamma$ .

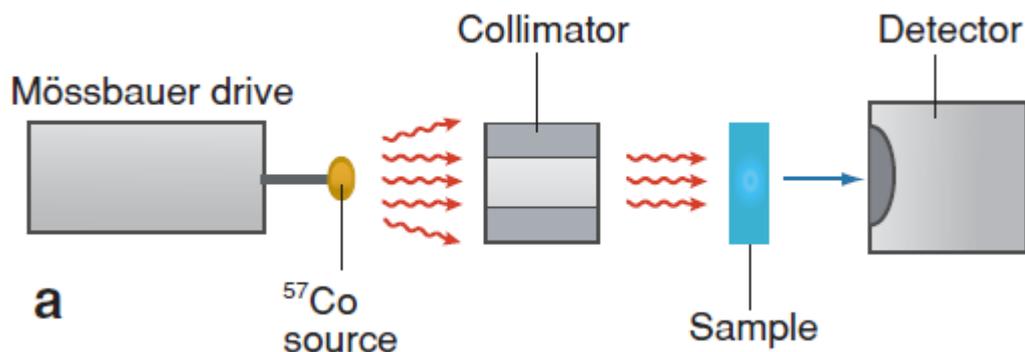


Рисунок 2.2. Принципиальная схема мессбауэровского спектрометра из [105]. Вибратор осуществляет движение источника относительно поглотителя по определенному закону.  $\gamma$ -кванты поглощаются образцом при некоторых скоростях движения источника при наступлении условий резонанса.

Непоглощенные  $\gamma$ -кванты регистрируются детектором.

#### 2.4.1а. Приборная база для измерения мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры образцов регистрировали в диапазоне температур от 5 до 300 К с помощью стандартного спектрометра MS-1104Em (рисунок 2.3). Источник гамма-излучения  $^{57}\text{Co}$  (Rh) находился при комнатной температуре. Для калибровки использовался стандартный поглотитель из металлического железа  $\alpha\text{-Fe}$ .



Рисунок 2.3. Спектрометр MS-1104Em для измерения образцов при комнатной температуре с двумя каналами для измерений.

Исследования в области криогенных температур до 5 К проводились с помощью безжидкостного гелиевого криостата замкнутого цикла (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4. Мессбауэровский спектрометр с гелиевым безжидкостным криостатом замкнутого цикла для измерений в диапазоне температур 5 – 300 К.

#### **2.4.16. Программное обеспечение для обсчета мессбауэровских спектров**

Компьютерный анализ спектров проводился с использованием программы SpectrRelax [106]. Это программное обеспечение (ПО) позволяет анализировать, моделировать и подгонять как эмиссионные, так и трансмиссионные экспериментальные мессбауэровские спектры в различных моделях. Используемое ПО позволяет также калибровать измеренные мессбауэровские спектры, а также модифицировать спектры (удалять различные части спектра, аппроксимировать спектры по соседним точкам для уменьшения шума спектра).

Существует несколько вариантов подгонки экспериментального спектра. В ПО доступны как статические модели (с добавлением отдельных компонент с

профилем псевдо-Войта (с распределением сверхтонких параметров у компонент и без него)), так и динамические релаксационные модели. Программа позволяет восстанавливать распределение сверхтонких параметров с модификацией моделей подгонки. Программа позволяет использовать модели с распределениями сверхтонких параметров вплоть до 500 точек. Части распределения (в том числе, его отдельные точки) или распределения целиком могут быть зафиксированы по форме. Распределения сверхтонких параметров в основном определяются начальными и конечными точками распределений, формой распределения и его относительным весом. Значения мессбауэровских параметров зависят от размеров наночастиц, а модельное соответствие спектров, основанных на распределении сверхтонких параметров, более уместно в случае распределения в геометрических размерах частиц. Таким образом, в случае наночастиц часто имеет смысл использовать подгонку с помощью распределения сверхтонких параметров.

SpectrRelax использует алгоритм Левенберга-Маркварта для поиска критерия согласия Пирсона  $\chi^2$  для подгонки экспериментальных мессбауэровских спектров.

#### **2.4.2. Рамановская спектроскопия**

Спектроскопия комбинационного рассеяния света, называемая, также, рамановской спектроскопией, является эффективной методикой для получения информации о молекулярных колебаниях и фононных спектрах кристаллов. В этом методе используется источник лазерного излучения для облучения образца и генерируется малое (по сравнению с упруго рассеянным светом) количество комбинационно рассеянного света, которое регистрируется как спектр комбинационного рассеяния с помощью ПЗС (прибор с зарядовой связью) детектора. Характеристические пики рамановских спектров позволяют идентифицировать состав вещества, оценивать степень кристалличности

образцов, их ориентацию и напряжение, анализировать вибрационные моды отдельных молекул и кристаллических комплексов.

Рамановская спектроскопия имеет ряд уникальных преимуществ:

- Это бесконтактный и неразрушающий тип анализа
- Высокое пространственное разрешение вплоть до нескольких микронов
- Не требуется специальной подготовки образцов
- Можно измерять как органические, так и неорганические вещества
- Образцы в камере можно измерять через стекло

Когда свет рассеивается веществом, почти все рассеяние - это упругий процесс (рэлеевское рассеяние) и нет изменения энергии. Однако очень небольшой процент излучения рассеивается неупругим образом, и рассеянный свет имеет энергию отличную от падающего света. Это неупругое рассеяние света наблюдалось экспериментально независимо группой Ландсберга и Мандельштама в МГУ, а также Чандрасехарой Венката Раманом в 1928 году.

Свет часто характеризуется длиной волны, однако в рамановской спектроскопии часто используется волновое число, поскольку оно линейно связано с энергией и делает форму спектра комбинационного рассеяния независимой от длины волны возбуждения.

Рамановское рассеяние возникает из-за вынужденных колебаний дипольного момента молекулы, индуцированных полем падающей волны света. Интенсивное рамановское рассеяние происходит за счет искажения электронного облака вокруг молекулы (при этом, ядра атомов в молекуле смещаются незначительно). Пик, появляющийся в спектре комбинационного рассеяния связан со специфической вибрацией молекул или колебаниями решетки. Позиция пика связана с колебательной модой каждой молекулярно-функциональной группы, находящейся в образце.

Обычно, рамановская установка включает в себя четыре основных компонента:

1. Источник возбуждения (лазер)
2. Система освещения образца и светочувствительная оптическая система
3. Световой фильтр или спектрофотометр
4. ПЗС детектор

Образец освещается лазерным лучом определенной длины волны, рассеянный свет собирается с помощью линз и отправляется через спектрофотометр на ПЗС детектор для получения рамановского спектра образца.

Рамановские спектры чувствительны к свойствам химических связей – как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллах. По этой причине каждый материал обладает своим особенным рамановским спектром. Рамановская спектроскопия является особенно удобным инструментом при анализе углеродных систем (таких как графит, графен, углеродные нанотрубки, алмаз).

В нашей работе спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре с помощью криптонового лазера Spectra-Physics Beamlock 2080 с длиной волны 647,1 нм. Princeton Instruments Acton SP2500 монохроматор / спектрограф, оснащенный системой Spec-10 и детектором CCD с азотным охлаждением, был использован для регистрации сигналов комбинационного рассеяния. Мощность лазера на образце составляла около 0,5 мВт.

### ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$

Наноконпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  были получены с использованием двухстадийного метода синтеза. Наночастицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (далее используемые в качестве ядра) были синтезированы с помощью методики восстановления солей железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в отношении один к двум с использованием одномолярного водного раствора гидроксида натрия. Полученные наночастицы собирали магнитом, промывали водой, сушили и повторно диспергировали в 50 мл воды с помощью ультразвука. Дисперсионную смесь нагревали до 80 °С, затем добавляли 25 мг полиэтиленгликоля (ПЭГ) и перемешивали в течение одного часа. Наночастицы осаждали магнитом, промывали водой и этанолом, а затем сушили на воздухе. Затем свежеприготовленную дисперсию  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5 мг в 50 мл воды) подкисляли с помощью 0,1 М HCl (pH 6,5). При непрерывном перемешивании добавляли 6 мг гексамина и 1 мл 0,0242 М  $\text{HAuCl}_4$ . Через 30 минут по каплям добавляли 10 мл свежеприготовленного раствора  $\text{NaBH}_4$  (0,15 М) и затем смесь перемешивали в течение одного часа. После этого в образовавшийся темно-коричневый коллоидный раствор наночастиц добавляли 50 мг ПЭГ и перемешивали в течение 20 часов. Полученное вещество осаждали центрифугированием (5000 об / мин в течение 20 мин), промывали водой и спиртом, а затем сушили в вакууме в течение 6 часов. Полученные наночастицы ядра-оболочки, состоящие из магнетита и золота, активно реагировали на приложенное внешнее магнитное поле (рисунок 3.1).

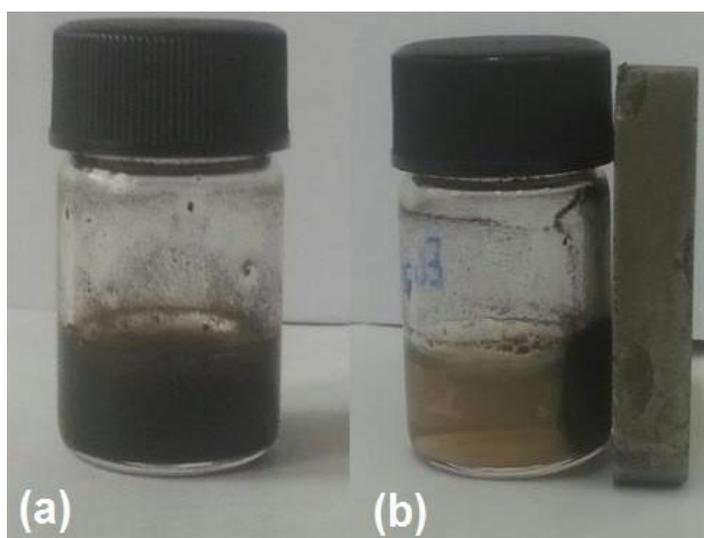


Рисунок 3.1. Коллоидный раствор полученных нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  (a) и их реакция на внешнее магнитное поле (b)

### 3.1. Структурный анализ наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4$ и нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ по данным порошковой рентгеновской дифракции

На рисунке 3.2 показаны рентгенограммы исходных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и образцов наночастиц, покрытых золотой оболочкой  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ . Наночастицы магнетита имеют рефлексы, характерные для кубической структуры шпинели (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). Согласно стандартной базе данных JCPDS это соответствует фазе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 85-1436). Рефлексы значительно уширены, что указывает на небольшой размер частиц. Размер частиц, оцененный по уширению (311) рефлексов по формуле Шеррера, оказался около 15 нм.

Рентгеновский анализ состава нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  типа «ядро-оболочка» (рисунок 3.2) показал наличие фазы золота с гранецентрированной кубической решеткой, тогда как пики фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  почти незаметны. Средний размер областей когерентного рассеяния от нанокompозита составил около 17,5 нм. Слабый вклад оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в рентгеновскую дифрактограмму  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  можно объяснить экранированием ядра тяжелыми атомами Au на поверхности частицы. Этот эффект согласуется с данными

[18,107], где отсутствие пиков магнетита наблюдалось также в рентгенограммах  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  в случае достаточно толстой золотой оболочки.

Таким образом, данные результаты продемонстрировали, что рентгеновские лучи могут проникать в ядро, когда оболочка Au достаточно тонкая; в противном случае рентгеновский сигнал от ядра экранируется золотом и становится слабо детектируемым. Это означает, что способность метода порошковой рентгеновской дифракции идентифицировать структуру ядра в нанокompозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ , зависит от толщины золотой оболочки, а образцы с толстой оболочкой должны изучаться другими методами, например, с использованием мессбауэровской спектроскопии.

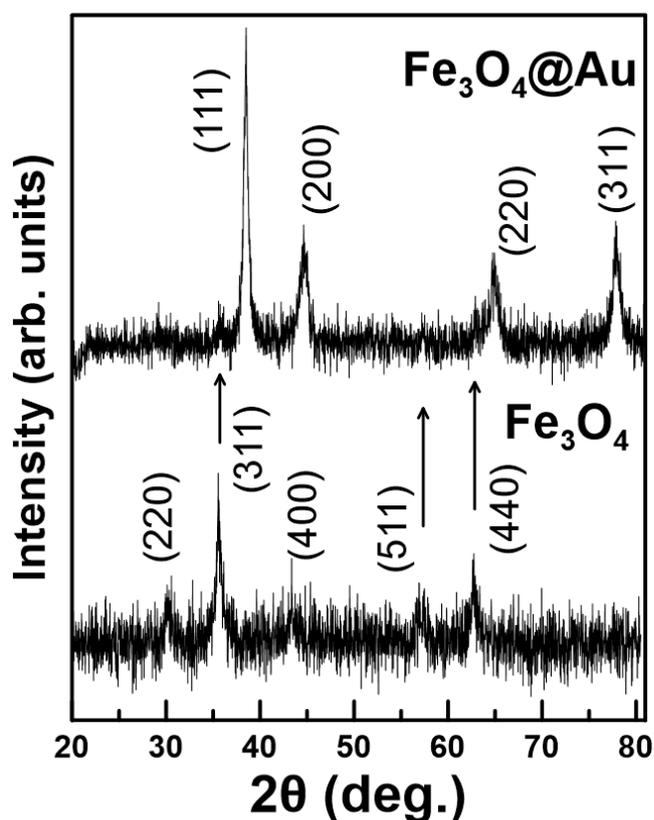


Рисунок 3.2. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ . Стрелками показаны следы рефлексов магнетита в композите типа «ядро-оболочка».

### 3.2. Исследование наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4$ и нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ посредством просвечивающей электронной микроскопии

На рисунках 3.3 и 3.4 показаны изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) полученных наночастиц на различных стадиях синтеза. Изначальные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , показанные на рисунках 3.3(a), имеют форму, близкую к кубической, с характерным размером около 15 нм. Частицы темного цвета, показанные на рисунке 3.3(b), соответствуют магнетиту, покрытому золотом на промежуточной стадии синтеза. Как видно на картинах ПЭМВР на рисунках 3.4, после покрытия золотом, нанокompозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  имеют круглую форму и диаметр около 20 нм. Темные и светлые области на рисунке 3.4(a) относятся к частицам  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  и магнетита соответственно. На рисунке 3.4(a) и рисунке 3.4(b) можно видеть типичные для золота и магнетита межатомные расстояния в монокристаллических наночастицах. Как показано на вставках рисунка 3.4(a) и рисунка 3.4(b), расчетные межплоскостные расстояния 2,59 и 2,22 Å соответствует плоскости (311) магнетита и плоскости (111) золота соответственно.

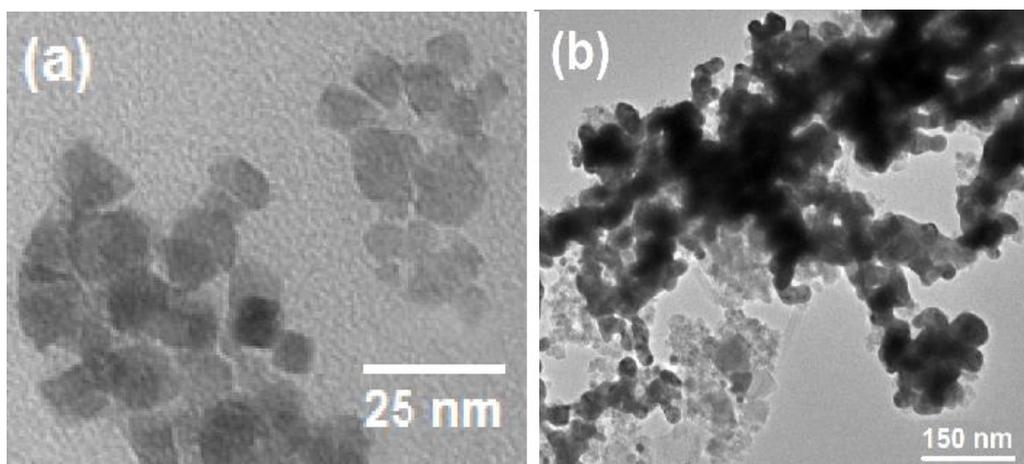


Рисунок 3.3. Изображения просвечивающей электронной микроскопии исходных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) и смеси наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (светлый цвет) и нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  (темный цвет) (b).

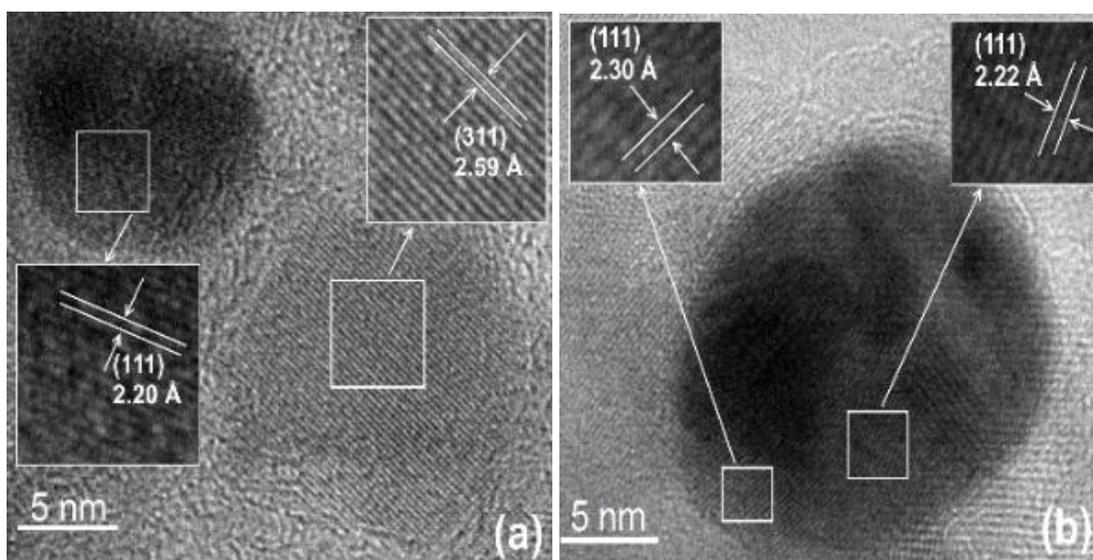


Рисунок 3.4. Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (светлый цвет) и нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  (темный цвет). На вставках показаны определенные межатомные расстояния плоскости (311) в магнетите и плоскости (111) в золоте.

### 3.3. Структурные свойства нанокomпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ по данным электронной дифракции

На рисунке 3.5 показана картина электронной дифракции наноструктуры  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ . На дифрактограмме видны как рефлексы магнетита, так и рефлексы золота. По-видимому, рефлексы магнетита происходят из непокрытых наночастиц, некоторое количество которых все еще присутствует в образце. При этом, высокое поглощение электронов атомами золота в оболочке наноструктуры приводит к низкому вкладу золота в дифракционную картину. Сопоставимая яркость отражений магнетита и золота указывает на относительно небольшое количество наночастиц непокрытого магнетита в образце. Этот эффект демонстрирует различия между методами электронной дифракции и порошковой рентгеновской дифракции при характеристике таких соединений.

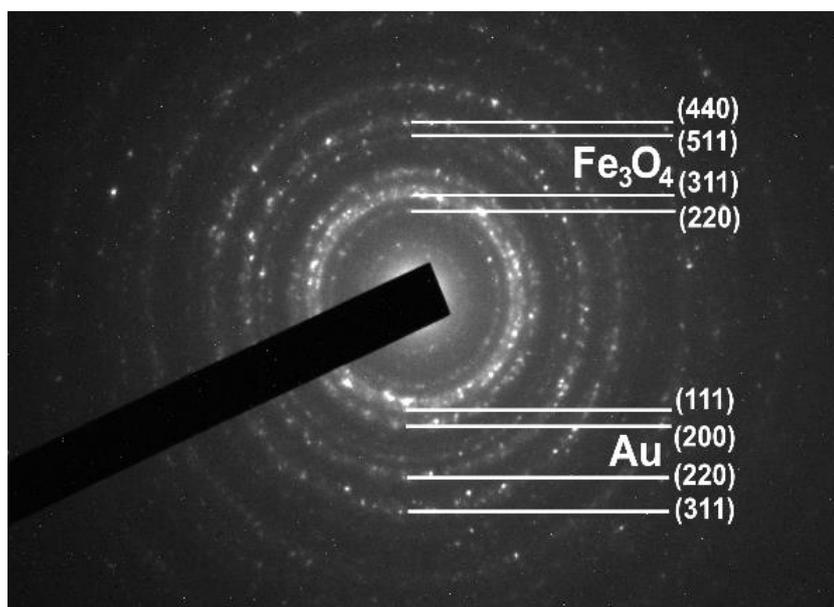


Рисунок 3.5. Электронная дифрактограмма нанокomпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ . Показаны рефлексы, соответствующие магнетиту и золоту.

### 3.4. Спектроскопия оптического поглощения наночастиц золота Au, магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и нанокомпозитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au

На рисунке 3.6 показан спектр оптического поглощения отдельных наночастиц Au, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и нанокомпозитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au, диспергированных в воде. Полученные данные демонстрируют отсутствие плазмонных линий в наночастицах непокрытого оксида железа, тогда как наночастицы золота показывают полосу плазмонного резонанса с максимумом на длине волны ~ 525 нм. Малоинтенсивный максимум, наблюдаемый на частоте золота в спектре поглощения образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au, указывает на присутствие золота в оболочке. Обнаруженный пик, однако, уширен и смещен в красную область по отношению к изначальному сигналу от наночастиц золота. Красный сдвиг связан с диэлектрической проницаемостью, которая обратно пропорциональна частоте плазмонных колебаний. Квантовые эффекты в модифицированных наноструктурах могут приводить к красному смещению этой частоты из-за изменения диэлектрической проницаемости [108]. Уширение пиков связано с изоляцией нанокластеров Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au, диспергированных в воде, что уменьшает электронный обмен между наночастицами золота [108].

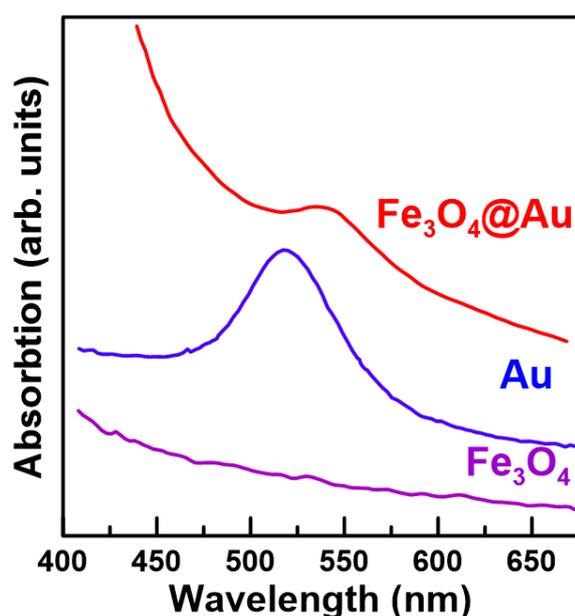


Рисунок 3.6. Спектры оптического поглощения образцов Au, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au.

### 3.5. Особенности структурных и магнитных свойств магнетита в виде наночастиц и в составе нанокмползитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ по данным мессбауэровской спектроскопии

Экспериментальные мессбауэровские спектры наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  показаны на рисунках 3.7(a) и 3.7(b). Спектры проявляют магнитное сверхтонкое расщепление резонансных линий, что указывает на то, что ионы железа находятся в магнитоупорядоченном состоянии при комнатной температуре. Внешние линии спектров сильно уширены, что свидетельствует о наличии нескольких неэквивалентных структурных положений ионов железа.

Как показано на рисунках 3.7(a) и 3.7(b), обработка мессбауэровских спектров наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и нанокмползитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  проводилась в соответствии с моделью, состоящей из двух магнитных компонент (зеemanовских секстетов) и одной парамагнитной составляющей (квадрупольный дублет). Две магнитные компоненты связаны с двумя неэквивалентными положениями ионов железа в тетраэдрической (А-) и октаэдрической (В-) кислородной координации в кубической решетке  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  типа шпинели. Было установлено, что магнитные компоненты в исходных наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют изомерные сдвиги  $\delta_1 = 0,26$  и  $\delta_2 = 0,56$  мм/с, а в нанокмползитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  эти значения составляют  $\delta_1 = 0,29$  и  $\delta_2 = 0,54$  мм/с (таблица 3.1).

В образцах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  значения  $\delta_1$  типичны для высокоспинового состояния ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических А-позициях, а значению  $\delta_2$  соответствуют ионы железа с усредненной валентностью  $\text{Fe}^{2.5+}$  в октаэдрических В-узлах. Наличие ионов железа с промежуточным валентным состоянием  $\text{Fe}^{2.5+}$  указывает на быстрый обмен электронами между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в В-узлах магнетита, который обычно наблюдается в объемных кристаллах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре выше температуры Вервея ( $T_V = 119$  К) [109]. Этот переход влияет на транспортные и структурные свойства магнетита. Примечательно, что

квадрупольный сдвиг в магнитной компоненте близок к нулю, что также характерно для магнетита. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия подтверждает тот факт, что исследуемый оксид железа – магнетит.

Для более точной обработки экспериментальных спектров в отношении распределения частиц по размерам была построена функция распределения вероятных значений магнитных сверхтонких полей  $P(H_{hf})$  для каждого зеемановского секстета. С учетом предварительного анализа были зафиксированы изомерные и квадрупольные сдвиги каждого компонента. Кроме того, из-за сильных обменных взаимодействий между А- и В-подрешетками в магнетите, форма распределения магнитного поля принималась эквивалентной между А- и В-компонентами. Компьютерная обработка этой модели показала хорошее согласие между экспериментальными и расчетными спектрами (рисунок 3.7), а оценочные значения мессбауэровских параметров приведены в таблице 3.1.

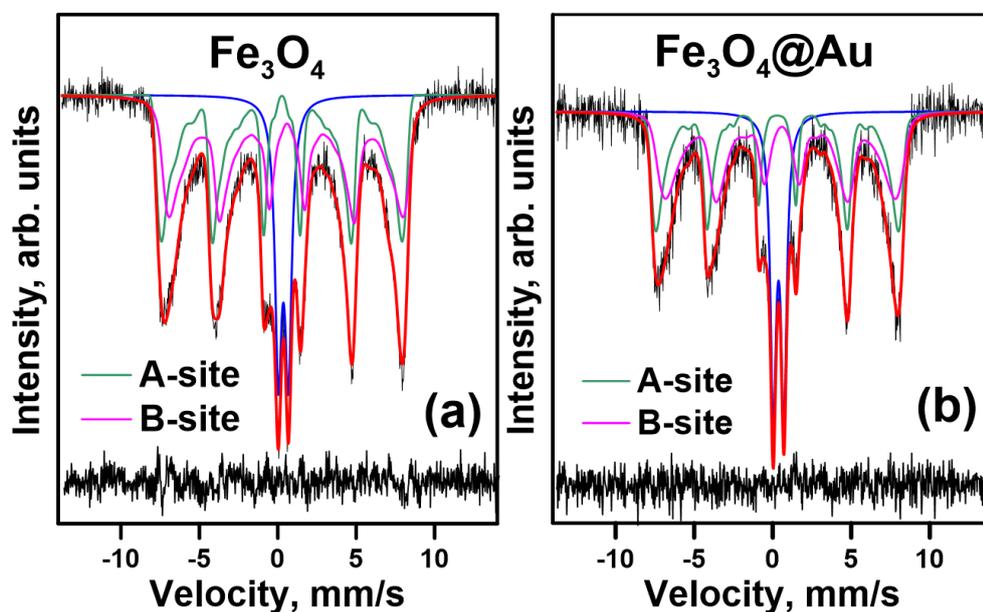


Рисунок 3.7. Мессбауэровские спектры наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) и нанокomпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  (b) при комнатной температуре. Сплошными линиями выделены рассчитанные подспектры, соответствующие тетраэдрическому (A) и октаэдрическому [B] узлам железа в магнетите.

Таблица 3.1. Мессбауэровские сверхтонкие параметры, полученные из распределения магнитного поля в тетраэдрическом и октаэдрическом узлах образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ .  $\delta$  - изомерный сдвиг,  $H_1$  и  $H_2$  - магнитные сверхтонкие поля на ядрах железа во внутренней области и в поверхностном слое наночастиц соответственно

	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{тетра}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@Au/\text{тетра}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{окта}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@Au/\text{окта}$
$\delta$ , мм/сек	0.26(1)	0.29(1)	0.56(1)	0.54(1)
$H_1$ , кЭ	479(1)	484(1)	469(1)	466(3)
$H_2$ , кЭ	433(1)	459(1)	420(1)	431(3)

На рисунках 3.8(a) и 3.8(c) показана вероятность распределения магнитного сверхтонкого поля  $P(H)$  для октаэдрической [B] и тетраэдрической (A) подрешетки в исходных наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при комнатной температуре. Для каждой компоненты в распределении  $P(H)$  имеются два наиболее интенсивных пика, которые соответствуют следующим значениям полей: для A-подрешетки  $H_1(A) = 479$  кЭ и  $H_2(A) = 433$  кЭ; и для B-подрешетки  $H_1(B) = 469$  кЭ и  $H_2(B) = 420$  кЭ (таблица 3.1). Более высокие значения пиков найденного распределения  $H_1(A)$  и  $H_1(B)$  типичны для A- и B-подрешеток в объемном магнетите [110] и, очевидно, их можно отнести к ионам железа во «внутренней» (внутрилежащей) области наночастиц. Более низкие значения пиков распределения  $H_2(A)$  и  $H_2(B)$ , по-видимому, связаны с ионами железа в поверхностном слое наночастиц. Обрывы обменных связей на поверхности частиц приводят к уменьшению эффективного магнитного момента частицы, что отражается и на величине магнитного поля на ядрах ионов железа.

Аналогичная картина распределения магнитных полей  $P(H)$  наблюдалась для нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  (рисунки 3.8(b) и 3.8(d)). Два максимума при  $H_1$

и  $H_2$  типичны для внутренней и поверхностной зоны частиц магнетита соответственно. Между тем, покрытие золотом привело лишь к небольшим изменениям в поле внутри наночастиц магнетита  $H_1(A)$  и  $H_1(B)$ , однако оно оказало большое влияние на значений магнитных полей в областях, ассоциированных с поверхностью наночастиц. При покрытии золотом, значения полей  $H_2(A)$  и  $H_2(B)$  в поверхностном слое магнетита в А-подрешетке увеличивались на 26 кЭ и на 11 кЭ в В-подрешетке (таблица 3.1). Это указывает на то, что атомы золота на границе раздела композитов взаимодействуют с оборванными связями магнетита.

Этот результат указывает, что взаимодействие между золотом и магнетитом стабилизирует свойства атомов магнетита на поверхности и приближают их к свойствам атомов во внутренней части наночастиц.

Разнообразие разностей полей для поверхностных атомов в А- и В-подрешетках  $\Delta H_2(A) = 26$  кЭ и  $\Delta H_2(B) = 11$  кЭ, вызванное золотым покрытием, вероятно, связано с различным числом обменных связей у А- и В-ионов железа с ближайшими соседями. В структуре шпинели ион  $Fe^{3+}$  в А-узле имеет 12 ближайших соседей, а ион железа в В-узле имеет только 6 ближайших соседей. Поэтому частичная потеря связей для атомов на поверхности частицы должна более существенно влиять на А-подрешетку [111]. Это согласуется с экспериментальными наблюдениями, полученными в данной работе.

Кроме того, было обнаружено, что отношение площадей мессбауэровских компонент  $S_B/S_A$  в соответствующих А- и В-узлах как в исходных частицах  $Fe_3O_4$ , так и в  $Fe_3O_4@Au$  составляет около 1,3, что указывает на значительную нестехиометрию наночастиц магнетита [112].

Небольшие частицы (менее 10 нм) оксидов железа обладают суперпарамагнитными свойствами, а при комнатной температуре они находятся в парамагнитном состоянии из-за тепловых флуктуаций магнитных моментов. Из мессбауэровских спектров было обнаружено, что количество парамагнитной

фракции (присутствующей в дублетной компоненте) при комнатной температуре в нанокompозите  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  составляет около 21,2% от общего количества железа, тогда как в начальном  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  она составляет 16,6%.

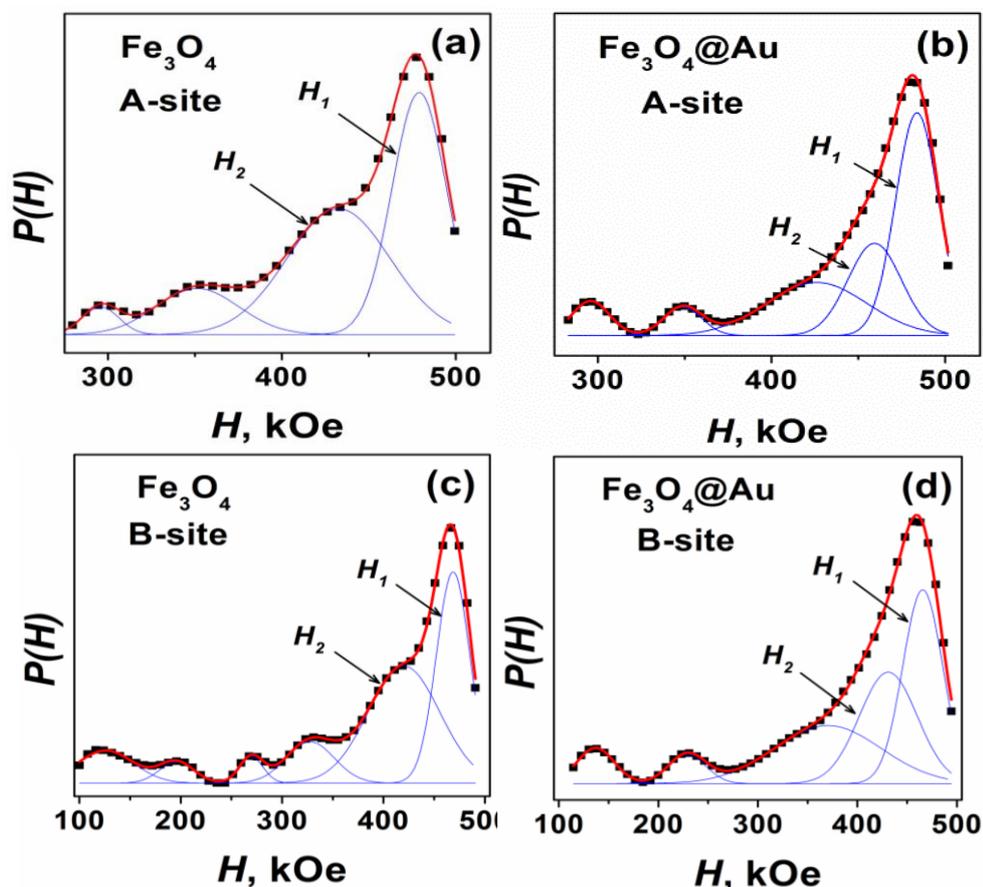


Рисунок 3.8. Картины восстановленных распределений магнитных сверхтонких полей для А-узлов (а) и В-узлов (с) в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; и для А-узлов (b) и В-узлов (d) в  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ .

Очевидно, парамагнитная составляющая может быть связана с очень маленькими частицами, которые немагнитны при комнатной температуре. Эффект взаимодействия между частицами проявляется в виде парамагнитного дублета как для частиц с золотым покрытием, так и для частиц без покрытия. Парамагнитная составляющая возрастает, когда частицы покрыты золотом, что указывает на уменьшение взаимодействия между частицами. Разница в площади парамагнитной составляющей частиц без покрытия и с золотым покрытием указывает на то, что золотое покрытие увеличивает площадь парамагнитной

составляющей. Это указывает на то, что золотое покрытие предотвращает агломерацию магнитных наночастиц и, таким образом, уменьшает взаимодействие между ними.

### 3.6. Структурные свойства нанокompозитов по данным рамановской спектроскопии

Как показано на рисунке 3.9, в рамановских спектрах наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  присутствуют несколько характерных пиков, соответствующих активным фоннным модам комбинационного рассеяния. Значения рамановских смещений получены равными 304, 381, 457, 506, 669, 719  $\text{см}^{-1}$ . Четыре из них (381, 457, 506 и 719  $\text{см}^{-1}$ ) соответствуют фазе маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); пик при 304  $\text{см}^{-1}$  соответствует фазе магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а пик при 669  $\text{см}^{-1}$  соответствует как магнетитовой, так и маггемитовой фазам [53]. Этот результат согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии, которые также обнаружили нестехиометрию магнетита. Наночастицы нестехиометрического магнетита можно рассматривать как в качестве магнетита со структурными вакансиями, так и в качестве смеси магнетитовых / маггемитовых фаз с особыми свойствами.

Между тем, рамановские пики не наблюдаются в спектре комбинационного рассеяния образца нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  (нижняя линия на рисунке 3.9). Это указывает на то, что наночастицы магнитного оксида полностью покрыты золотом. Металлическое золото не имеет рамановских пиков и экранирует магнетитовые наночастицы от лазерного излучения.

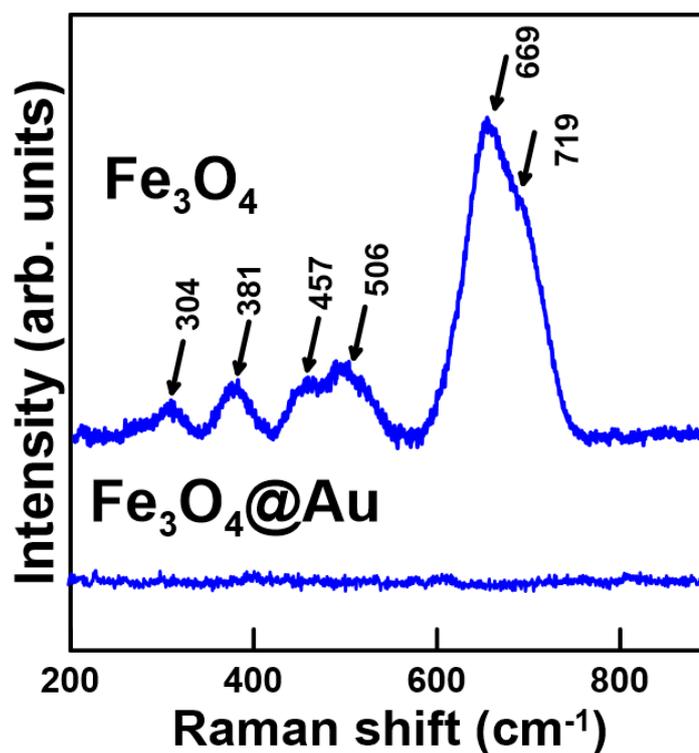


Рисунок 3.9. Спектры комбинационного рассеяния исходных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (сверху) и нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  (снизу).

### 3.7. Выводы по главе 3.

По новой оригинальной методике были получены нанокompозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ . Мессбауэровская спектроскопия оказалась крайне важной для анализа поведения магнитных наночастиц внутри золотой оболочки, потому что рентгеновские лучи, а также рамановское излучение лазера экранируются оболочкой и не могут проникнуть внутрь ядра, если золотая оболочка недостаточно тонка.

Из данных мессбауэровской спектроскопии было установлено, что магнетит, как в исходных наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и в нанокompозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  находится в нестехиометрической фазе с избытком трехвалентного железа. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  также присутствуют в небольших частицах маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые парамагнитны при комнатной температуре из-за суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов. Золотое покрытие предотвращает агломерацию магнитных наночастиц и уменьшает взаимодействие между

частицами. Это увеличивает объем парамагнитной фазы в композите  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ . Этот эффект важен для биомедицинских применениях при выведении магнитных частиц из живого организма после их использования по назначению.

Наночастицы магнетита проявляют ярко выраженные магнитные свойства при комнатной температуре и хорошо притягиваются внешним магнитом, что важно для применения в магнитной адресной доставке лекарств. Было обнаружено, что ионы железа в октаэдрических узлах магнетита имеют промежуточное валентное состояние  $\text{Fe}^{2.5+}$ , обусловленное быстрым электронным обменом между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , что характерно для объемных кристаллов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре выше температуры Вервея. Это влияет на транспортные свойства материала и приводит к металлической проводимости.

С помощью мессбауэровской спектроскопии установлено влияния золотой оболочки на магнитные свойства ядра в приповерхностном слое между наночастицами магнетита и золота. Атомы золота на границе раздела композита взаимодействуют с оборванными связями магнетита. Взаимодействие между золотом и магнетитом стабилизирует свойства атомов магнетита на поверхности и приближают их к свойствам атомов во внутренней области наночастиц. Рамановская спектроскопия подтвердила полное покрытие полученных наночастиц золотом.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА», СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА

Наночастицы оксидов железа, покрытые углеродом, были синтезированы с помощью одностадийного термического разложения смеси нонагидрата нитрата железа-III, олеиновой кислоты (ОА) и олеиламина (ОЛА). 8 ммоль  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  смешивали с 20 мл ОА и 5 мл ОЛА в колбе. Реакцию проводили в присутствии потока аргона, и температуру контролировали термопарой. Смесь нагревали до  $140^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 60 минут для удаления воды, затем температуру повышали до  $240^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение одного часа. Для получения образцов с различными оксидами железа, конечную температуру реакции ( $T_R$ ) изменяли в пределах от  $360$  до  $400^\circ\text{C}$ . Наночастицы, синтезированные при  $T_R \leq 395^\circ\text{C}$ , после охлаждения смеси до комнатной температуры могут быть отделены от суспензии магнитным полем. Чтобы полностью удалить избыточный органический растворитель и побочные продукты из образцов, их отделяли магнитной декантацией и несколько раз промывали гексаном. Наночастицы, полученные при  $T_R = 400^\circ\text{C}$ , центрифугировали и несколько раз промывали гексаном.

### 4.1. Эволюция структурных свойств наноконпозитов $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ по данным порошковой рентгеновской дифракции

Данные порошковой рентгеновской дифракции образцов, синтезированных при разных температурах реакции  $T_R$ , показаны на рисунке 4.1. Для образцов, синтезированных при  $T_R$  от  $350$  до  $385^\circ\text{C}$ , положение дифракционных пиков согласуется со структурой типа шпинели, характерной для магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а картины порошковой рентгеновской дифракции не содержат признаков других оксидов железа, таких как вюстит или гематит. Однако, ситуация меняется, когда температура реакции возрастает до  $390^\circ\text{C}$ . Картины

дифракции образцов, полученных при  $T_R = 390$  и  $395$  °C, демонстрируют пики, соответствующие вюститу, наряду с пиками магнетита. Наконец, в образце, синтезированном при  $T_R = 400$  °C, наблюдаются лишь следы уширенных пиков фазы магнетита, а пики, соответствующие вюститу, доминируют. Важно отметить, что увеличение температуры синтеза лишь на 10-15 °C приводит к существенному превращению магнетита в вюстит.

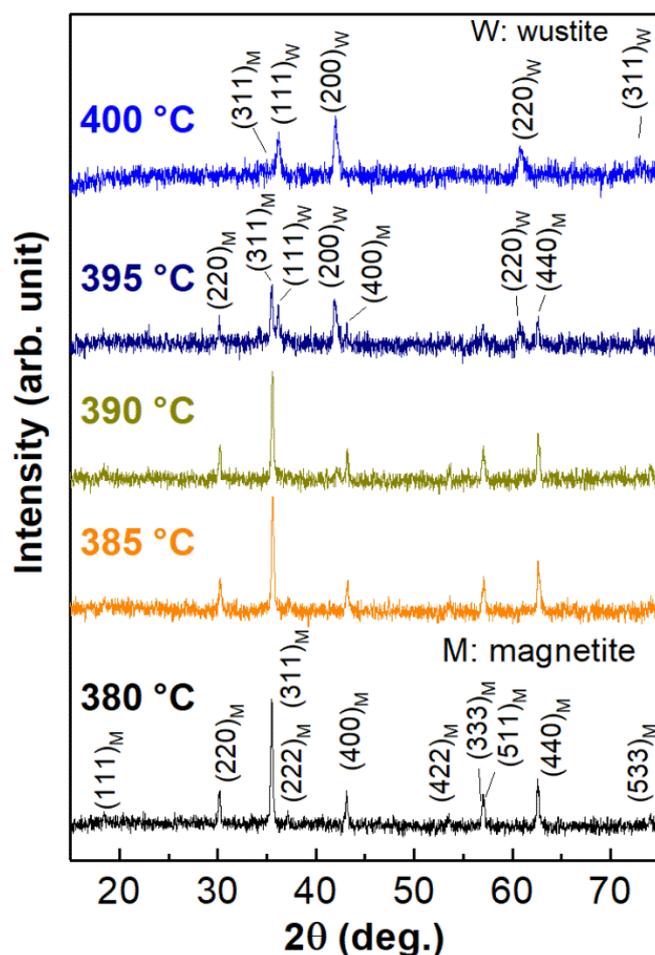


Рисунок 4.1. Картины порошковой рентгеновской дифракции наночастиц оксида железа покрытых углеродом ( $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ ) при температурах реакции в интервале  $380 \leq T_R \leq 400$  °C.

## 4.2. Просвечивающая электронная микроскопия нанокompозитов $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ , полученных при разных температурах синтеза

На изображении просвечивающей электронной микроскопии, показанном на рисунке 4.2(a), видно, что частицы, полученные при 400 °С довольно монодисперсные и имеют сферическую форму с характерным диаметром около 40-50 нм. На изображениях ПЭМ высокого разрешения, полученных при  $T_R > 360$  °С, видна светло-серая оболочка, покрывающая наночастицы оксида железа (рисунок 4.2(b)). Толщина оболочки составляет около 5-10 нм. Как было установлено из измерений порошковой рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии, оболочка состоит из аморфного углерода. На картине электронной дифракции образца, полученного при  $T_R = 400$  °С (рисунок 4.2(c)) видны кольца, соответствующие атомным плоскостям магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и вюститита  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ .

На изображениях ПЭМ высокого разрешения на рисунке 4.2(d,e) для сравнения показаны частицы, полученные при 370 и 400 °С. Частица, полученная при 370 °С, является достаточно однородной, монокристаллической и состоит из чистого магнетита, как следует из данных порошковой рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, приведенных ниже. Как видно из рисунка 4.2(e), внутренняя часть частиц, полученных при 400 °С, не является гомогенной и довольно неоднородна в сравнении с наночастицей, полученной при 370 °С.

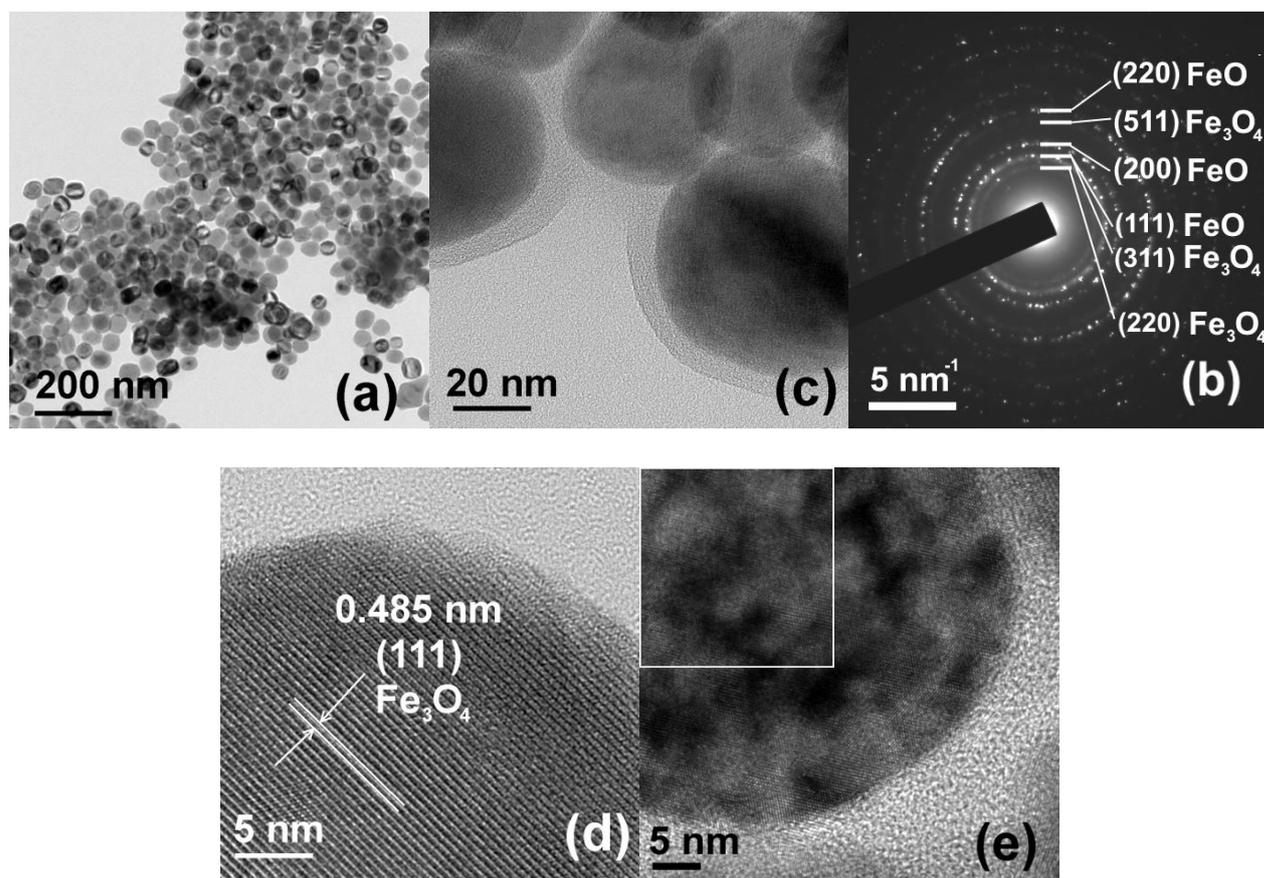


Рисунок 4.2. Изображения ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения и картина электронной дифракции наночастиц оксидов железа с углеродным покрытием, полученных при различных температурах реакции  $T_R$ . (а) и (б) изображения ПЭМ образцов, полученных при 400 и 395 °С, соответственно. Хорошо видна структура типа «ядро-оболочка». (с) электронная дифракция от образца, полученного при 400 °С, иллюстрирует наличие как рефлексов  $Fe_3O_4$ , так и  $FeO$ ; (d) ПЭМ высокого разрешения образца 370 °С показывает монокристаллическую структуру всей наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ ; (е) изображение ПЭМ высокого разрешения от образца 400 °С, демонстрирующее неоднородность внутренней части ядра наночастицы.

### 4.3. Характеризация углеродной оболочки нанокompозитов $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ по данным рамановской спектроскопии

Рамановские спектры наших образцов в диапазоне  $1000\text{-}1800\text{ см}^{-1}$  показаны на рисунке 5.3.

Для образцов, синтезированных при  $T_R \geq 360\text{ °C}$ , на спектрах комбинационного рассеяния видны два пика при около  $1356\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ . Первый из этих пиков связан с дышащими модами колебаний атомов углерода в углеродных кольцах и называется D-пиком [113]. Второй широкий пик около  $1600\text{ см}^{-1}$  (G-пик) представляет собой дважды вырожденную фононную моду ( $E_{2g}$ -симметрии) в центре зоны Бриллюэна и возникает из-за растяжения C-C связей в графитовых материалах [114]. Однако, в случае исследуемых образцов он сдвинут на  $20\text{ см}^{-1}$  от типичного для всех углеродных  $sp^2$  систем значения, равного  $1580\text{ см}^{-1}$  [113–115]. Такое поведение соответствует аморфному углероду, что подтверждает данные порошковой рентгеновской дифракции.

Таким образом, из данных ПЭМ, порошковой рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии можно сделать вывод, что образцы, синтезированные в температурном диапазоне от  $360$  до  $400\text{ °C}$ , представляют собой сферические или квазисферические наночастицы оксидов железа со средним диаметром  $40\text{-}50\text{ нм}$  и покрыты слоем аморфного углерода толщиной около  $5\text{-}10\text{ нм}$ . Следует отметить, что углеродная оболочка довольно тонкая и аморфная, поэтому дифракционный пик около  $23,0^\circ$ , связанный с плоскостью углерода (002) [20,116], не наблюдался в исследуемых в данной работе образцах [20,116].

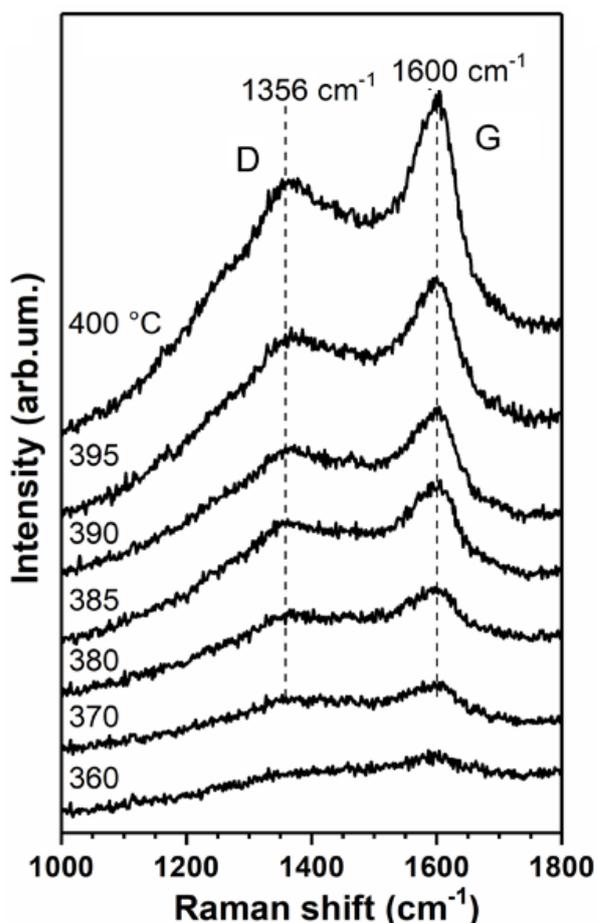


Рисунок 4.3. Измеренные при комнатной температуре спектры комбинационного рассеяния света в диапазоне 1000–1800 cm<sup>-1</sup> для наночастиц оксидов железа, покрытых углеродом (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@C) при различной температуре синтеза.

#### 4.4. Эволюция структурных и магнитных свойств оксидов железа по данным мессбауэровской спектроскопии

Для лучшей идентификации различных фаз оксидов железа, были выполнены измерения мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, для образцов, полученных при  $360 \leq T_R \leq 390$  °C, демонстрируют хорошо различимое магнитное сверхтонкое расщепление резонансных линий (Рисунок 4.4). Спектры хорошо аппроксимируются тремя магнитными подрешетками. Узкие линии спектров

указывают на отсутствие релаксационных процессов, характерных для суперпарамагнитного поведения частиц.

Результаты подгонки мессбауэровских спектров к трем магнитным компонентам  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{тетра}}$ ,  $[\text{Fe}^{2.5+}]_{\text{окта}}$  и  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{окта}}$  приведены в таблице 4.1. Обозначения параметров сверхтонкого взаимодействия следующие:  $H_{\text{hf}}$  - магнитное сверхтонкое поле на ядрах железа,  $\delta$  - изомерный сдвиг,  $\Delta$  - квадрупольный сдвиг,  $S$  - относительная площадь компонентов.

Как видно на рисунке 4.4, в образцах, полученных при температурах выше  $385^\circ\text{C}$ , в центре спектров появляются парамагнитные дублеты вместе с линиями магнетита. Как следует из значений сверхтонких параметров (таблица 4.1), эта парамагнитная мессбауэровская компонента соответствует ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в фазе  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  вюстита [117]. При повышении температуры синтеза до  $395$  и  $400^\circ\text{C}$ , количество фазы вюстита увеличивается, тогда как мессбауэровские компоненты магнетита становятся уширены за счет термоактивированной суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов мелких частиц. Этот эффект объясняет данные порошковой рентгеновской дифракции, которые показывают только следы уширенных пиков фазы магнетита в образце, полученном при  $T_R = 400^\circ\text{C}$ , тогда как относительное содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_{1-x}\text{O}$  составляет около 60/40 по железу, как это следует из мессбауэровских данных.

Мессбауэровская компонента фазы вюстита может быть хорошо аппроксимирована двумя парамагнитными дублетами, соответствующими разным узлам железа (I и II)  $\text{Fe}^{2+}$  в дефектной кристаллической структуре вюстита [117]. Значения сверхтонких параметров  $\delta = 1,05$  мм/с и  $\Delta = 0,61$  мм/с являются довольно характерными для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в более симметричных октаэдрических узлах кубической структуры вюстита (компонента-I), тогда как компонента-II с  $\delta = 0,87$  мм/с и  $\Delta = 0,71$  мм/с соответствует ионам  $\text{Fe}^{2+}$ , ассоциированным с дефектами (таблица 4.1) [117]. Мы установили, что

концентрация вюстита увеличивается с увеличением  $T_R$ , но переход в чистый вюстит не происходит до  $T_R = 400$  С.

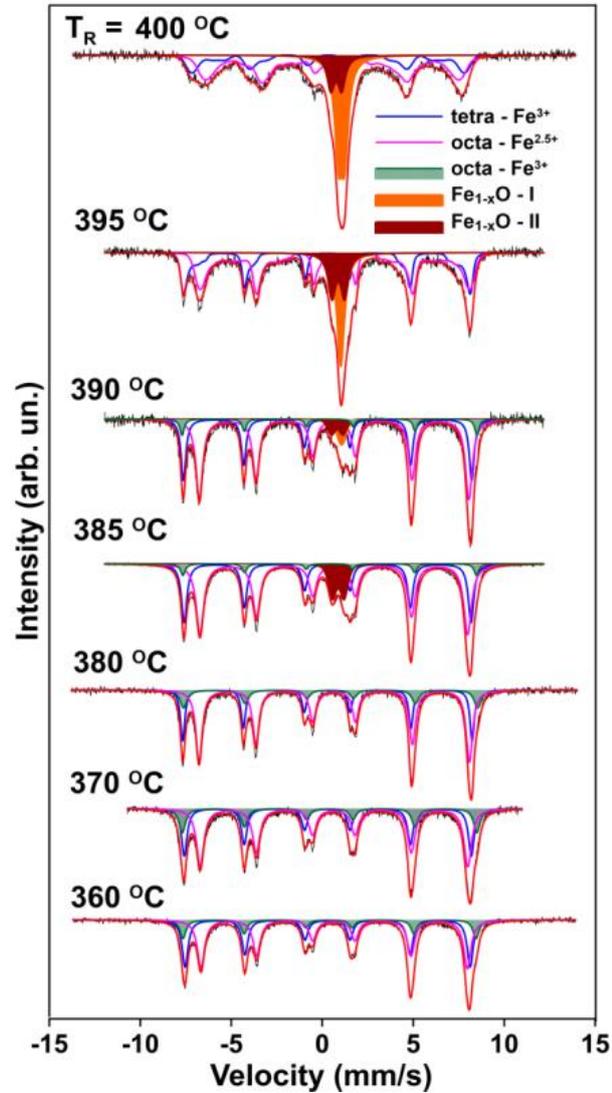


Рисунок 4.4. Мессбауэровские спектры при комнатной температуре для образцов наночастиц Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@C типа «ядро-оболочка», полученных в области температур синтеза 360 - 400 °С.

Таблица 4.1. Параметры сверхтонкого взаимодействия, полученные из мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре для образцов наночастиц  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  типа «ядро-оболочка».  $H_{hf}$  - магнитное сверхтонкое поле на ядре железа,  $\delta$  – изомерный сдвиг,  $\Delta$  квадрупольное смещение и  $S$  - относительная площадь компонент спектра.

Компонента	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$H_{hf}$ , кОе	$S$ , %
$T_R = 360 \text{ }^\circ\text{C}$				
$\text{Fe}^{3+}$ в тетра-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.29	0	486	37.6
$\text{Fe}^{2.5+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.65	0	454	47.4
$\text{Fe}^{3+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.39	0	500	15
$T_R = 385 \text{ }^\circ\text{C}$				
$\text{Fe}^{3+}$ в тетра-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.29	0	489	31.6
$\text{Fe}^{2.5+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.64	0	456	53.5
$\text{Fe}^{3+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.41	0	501	5.2
$\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - II	0.88	0.64	-	9.7
$T_R = 390 \text{ }^\circ\text{C}$				
$\text{Fe}^{3+}$ в тетра-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.28	0	491	29.9
$\text{Fe}^{2.5+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.65	0	459	55.6
$\text{Fe}^{3+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.41	0	503	6.6
$\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - I	1.06	0.25	-	3.6
$\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - II	0.82	0.64	-	4.3
$T_R = 395 \text{ }^\circ\text{C}$				
$\text{Fe}^{3+}$ в тетра-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.27	0	491	26.6
$\text{Fe}^{2.5+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.69	0	465	41.9
$\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - I	1.01	0	-	18
$\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - II	0.88	0.69	-	13.5
$T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$				
$\text{Fe}^{3+}$ в тетра-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.33	0	472	18.4
$\text{Fe}^{2.5+}$ в окта-узлах $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.61	0	441	42.7
$\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - I	1.06	0.34	-	28.5
$\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - II	0.77	0.59	-	10.4

Таким образом, данные мессбауэровской спектроскопии позволяют контролировать динамику восстановления оксида железа с увеличением температуры синтеза (рисунок 4.5). Фаза вюстита появляется и растет с параллельным уменьшением доли ионов трехвалентного железа в октаэдрических узлах магнетита  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{в}}$ , которые не участвуют в электронном обмене. Это указывает на то, что фаза вюстита может генерироваться и образовываться на поверхности частиц магнетита, находящихся в контакте с углеродом (т.е. под воздействием углерода).

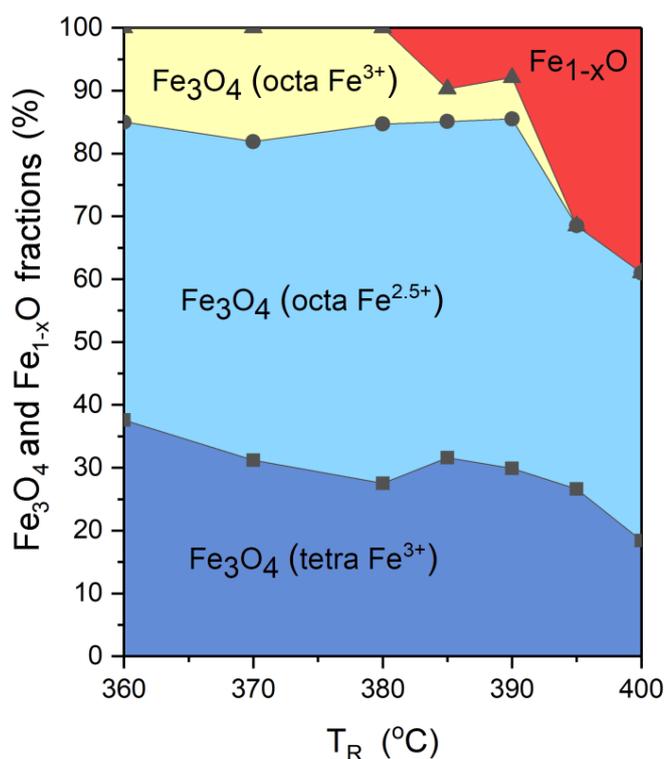


Рисунок 4.5. Диаграмма содержания железосодержащих компонент в зависимости от температуры синтеза, полученная из данных мессбауэровской спектроскопии.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (tetra  $\text{Fe}^{3+}$ ) – фракция трехвалентного железа в тетраэдрической подрешетке магнетита,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (octa  $\text{Fe}^{2.5+}$ ) – фракция железа с промежуточной валентностью из октаэдрической подрешетки магнетита,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (octa  $\text{Fe}^{3+}$ ) – фракция трехвалентного железа из октаэдрической подрешетки магнетита, не участвующего в электронном обмене,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  – фракция вюстита.

#### 4.5. Магнитные свойства нанокomпозитов $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ по температурным кривым намагниченности и магнитным гистерезисам

На рисунках 4.6 (a-d) показаны кривые намагничивания с охлаждением при включенном внешнем магнитном поле 200 Э (режим FC – Field Cooled) и кривые намагничивания с охлаждением без внешнего магнитного поля (режим ZFC – Zero Field Cooled). В образцах, синтезированных при  $T_R$  от 350 до 395 °С, кривые ZFC и FC не пересекаются во всем диапазоне температур от 80 до 300 К (рисунки 4.6 a, b, c). Это указывает на то, что наночастицы не являются свободными, но сильно связаны магнитными взаимодействиями [118]. Эти результаты коррелируют с данными мессбауэровской спектроскопии, которые не обнаруживают никаких следов суперпарамагнетизма в этих частицах до 300 К.

Кривые намагничивания образцов, полученных при  $350 \leq T_R \leq 395$  °С, имеют аномалию около 102 К (рисунок 4.6), что близко к температуре перехода Вервея в объемном магнетите ( $T_V = 123$  К). Аномалия типа перехода Вервея является типичной для магнетита, и ее наблюдение подтверждает образование магнетита в этих условиях синтеза. Уменьшение намагниченности ниже  $T_V$  можно объяснить появлением прямой ковалентной связи  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$  в В-подрешетках магнетита [119]. Поскольку спины 3d электронов в ковалентных связях компенсируются (антиферромагнитная связь), магнитный момент железа уменьшается.

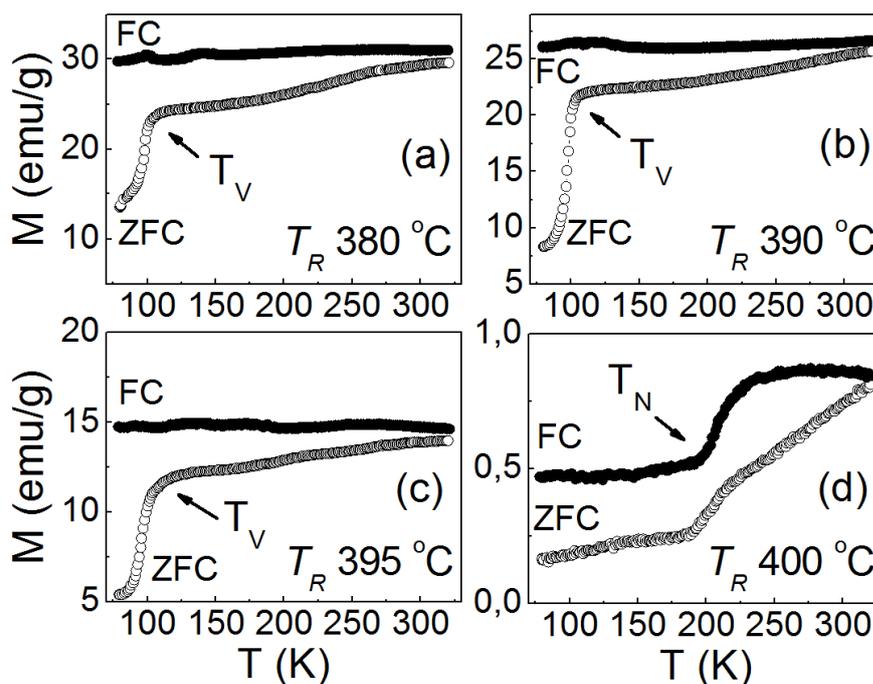


Рисунок 4.6. Кривые намагниченности, измеренные в нулевом поле (ZFC) и в приложенном поле 200 Э (FC) для образцов наночастиц оксидов железа  $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$ , покрытых углеродом (типа ядро оболочка), полученных при различных температурах синтеза  $T_R$ .

Значения  $T_V$ , оцененные как точки пересечения прямых, аппроксимирующих кривые ZFC намагниченности до и после перехода Вервея, показывают значения  $T_V$  около 102 К для всех образцов, полученных при  $T_R$  от 350 до 395 °С. Более низкие значения  $T_V$  в наночастицах (по сравнению с объемным магнетитом) и уширение температуры перехода Вервея можно объяснить нестехиометрией магнетита  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ . В литературе было показано, что с ростом  $x$  в  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  переход Вервея уширяется, а само значение температуры перехода уменьшается [120–122].

В образце, полученном при  $T_R = 400$  ° С, аномалия перехода Вервея отсутствует, однако другая магнитная аномалия появляется вблизи 190 К (рисунок 4.6(d)). Эта аномалия, очевидно, связана с фазовым переходом Нееля в вюстите, который при этой температуре претерпевает переход из антиферромагнетика в парамагнитное состояние [123]. По-видимому, отличная

от нуля намагниченность, наблюдаемая на рисунок 4.6(d), и небольшой гистерезис (рисунок 4.7) происходят в связи с небольшой долей магнетита, присутствующей в этом образце вместе с вюститом.

На рисунках 4.7 (a, b) показаны петли магнитного гистерезиса, измеренные при комнатной температуре и 100 К для образцов, синтезированных при  $380 \leq T_R \leq 400$  °С, а на вставке демонстрируется часть петель гистерезиса в увеличенном масштабе. Коэрцитивная сила  $H_C$  в образцах с  $T_R \leq 385$  °С находится в диапазоне 40-60 Э. Эти величины значительно ниже, чем объемная коэрцитивность (200-400 Э) для чистого магнетита, и это можно объяснить однодоменной магнитной структурой исследуемых наночастиц [124]. Ниже критического размера, составляющего примерно 10 нм, магнитные моменты наночастиц становятся неустойчивыми и начинают проявлять суперпарамагнитные свойства. Однако, в нашем случае суперпарамагнетизм в образцах с  $T_R \leq 385$  °С не наблюдался в магнитных и мессбауэровских измерениях.

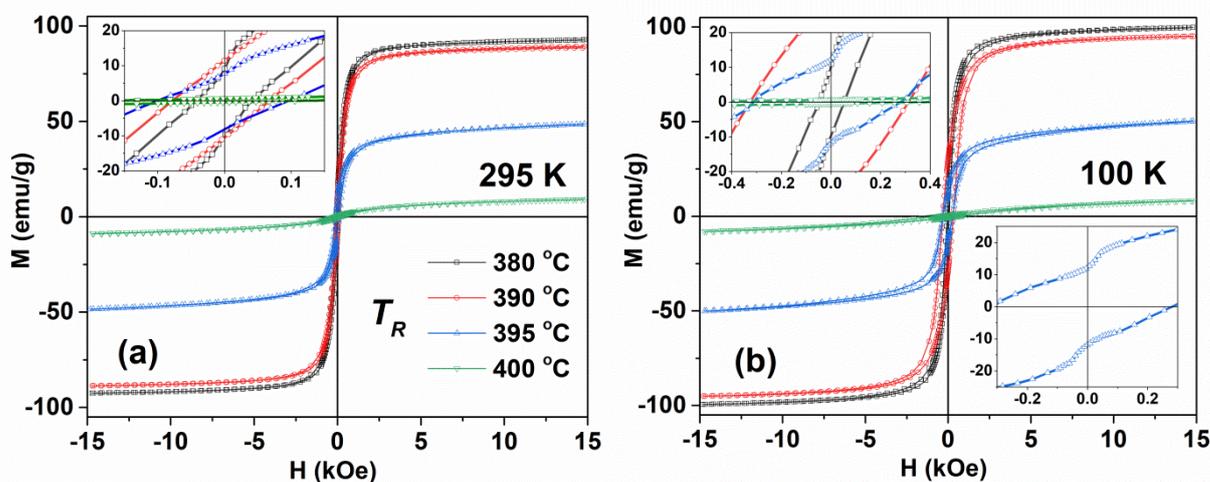


Рисунок 4.7. Петли магнитного гистерезиса, измеренные при 295 К (a) и 100 К (b), для некоторых образцов наночастиц оксида железа, покрытых углеродной оболочкой ( $Fe_xO_y@C$ ) синтезированных при указанных температурах  $T_R$ .

Намагниченность насыщения  $M_S$  образцов, полученных при  $T_R \leq 390$  °С, составляет около 80-94 эме/г. По мере увеличения  $T_R$  значение  $M_S$  уменьшается и  $H_C$  значительно увеличивается до 190 Э для образца с  $T_R = 400$  °С. Это можно объяснить ростом фазы вюстита ( $Fe_{1-x}O$ ) в наночастицах  $Fe_xO_y@C$ , что подтверждается измерениями порошковой рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Кроме того, значение  $H_C$  зависит от температуры измерений, а в образце  $T_R = 390$  °С, коэрцитивная сила увеличивается в 4 раза при уменьшении  $T$  от комнатной до 100 К (рисунок 4.7).

В образце, синтезированном при  $T_R = 395$  °С, наблюдалось аномальное поведение петли гистерезиса с резким падением намагниченности в слабом поле, приложенном в обратном направлении (рисунок 4.7(b)). Такая аномалия является специфической особенностью петель двухфазных композитов, которые возникают при сосуществовании магнито-жесткой и магнито-мягкой фаз [125–127]. Очевидно, что двухфазная система обусловлена соединениями магнетита и вюстита, относительное содержание которых в этом образце составляет около  $Fe_3O_4 / Fe_{1-x}O \approx 68/32$ , как следует из мессбауэровских данных, приведенных в таблице 4.1. По-видимому, антиферромагнитный вюстит с кубической структурой играет роль «магнито-мягкого» материала, тогда как ферромагнитный магнетит играет здесь как «магнито-твердое» магнитное соединение.

#### 4.6. Выводы по главе 4

Хорошо диспергированные железоксидные наночастицы, инкапсулированные в углеродные оболочки, которые образуют типичную структуру «ядро-оболочка» ( $Fe_xO_y@C$ ), были успешно синтезированы методом одностадийного термического разложения в течение одной непрерывной реакции.

Как следует из данных ПЭМ, порошковой рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии, образцы, синтезированные при  $T_R$  от 350 до 400 °С,

представляют собой сферические и почти монодисперсные монокристаллические наночастицы оксидов железа со средним диаметром 40-50 нм и покрыты оболочкой аморфного углерода с толщиной около 5-10 нм.

Экспериментально установлено, что при разных температурах реакции ( $T_R$ ) сначала образуются ядра магнетита  $Fe_3O_4$  при нагревании до примерно 340-350 °С, а углеродная оболочка начинает появляться при температуре выше 360 °С. Чистая магнетитовая фаза в ядре наночастиц получается при температурах реакции  $T_R$  вплоть до 380 °С. Магнитные свойства этих наночастиц типичны для магнетита. Дальнейшее увеличение  $T_R$  приводит к появлению фазы вюстита  $Fe_{1-x}O$  (вместе с магнетитом), содержание которого увеличивается с увеличением температуры реакции. Важно отметить, что восстановление магнетита до вюстита под влиянием углерода происходит в ядре композита, а отдельные частицы магнетита и вюстита не появляются.

Данные мессбауэровской спектроскопии показывали, что содержание вюстита по железу увеличивается примерно от 9% до 39% в образцах, синтезированных при 390 и 400 °С, соответственно. Скачок намагниченности в петле гистерезиса вблизи  $H = 0$  Э для образца, синтезированного при 395 °С, типичен для двухфазных магнитных систем с жесткими и мягкими магнитными свойствами, которые не переключаются совместно при приложении внешнего поля в обратном направлении. В двухфазной системе образца 400 °С с относительным содержанием  $Fe_3O_4 / Fe_{1-x}O \approx 61/39$  скачок отсутствует, а магнитные свойства определяются фазой вюстита, поскольку нанокластеры магнетита стали малыми и суперпарамагнитными.

Мессбауэровские данные показывают, что в наночастицах магнетита, полученных при  $360 < T_R < 390$  °С, часть ионов трехвалентного железа в В-узлах  $[Fe^{3+}]_B$  не участвует в электронном обмене  $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ , характерном для магнетита при температуре выше перехода Вервея. Это может быть связано с

ионами железа на поверхности частиц и вблизи нее, которые находятся в контакте с углеродной оболочкой.

Как было установлено из данных мессбауэровской спектроскопии, фаза вюстита появляется и растет параллельно с соответствующим уменьшением доли ионов трехвалентного железа  $[\text{Fe}^{3+}]_B$ , которые не подвергаются электронному обмену. Это доказывает, что фаза вюстита генерируется и образуется на поверхности частиц магнетита под воздействием углерода. Таким образом, мессбауэровские данные позволяют контролировать динамику восстановления оксида железа от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  под влиянием углерода с увеличением температуры синтеза.

На основе данных, полученных всеми комплиментарными методами, была построена схема, демонстрирующая механизм термического восстановления магнетита до вюстита под воздействием углерода с образованием наночастиц типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  (рисунок 4.8). Важно отметить, что превращение магнетита в вюстит происходит внутри ядра частицы, но отдельные частицы магнетита и вюстита не создаются.

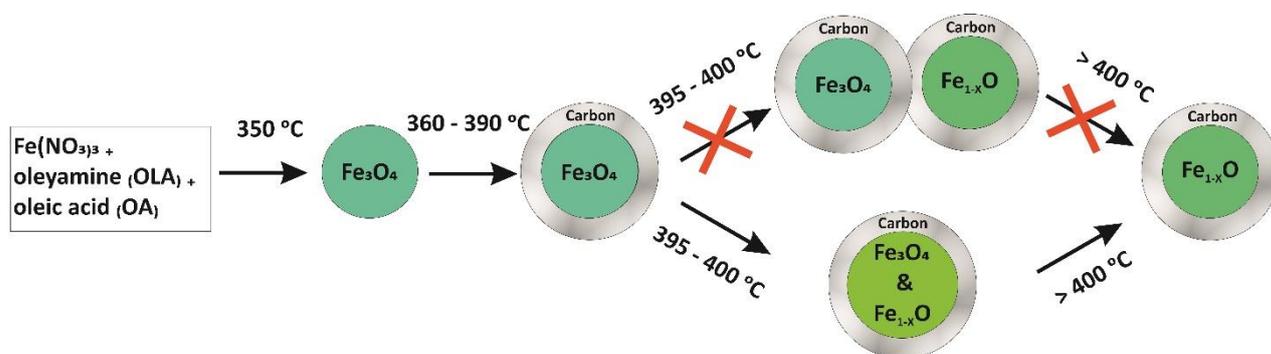


Рисунок 4.8. Схема процесса термического восстановления магнетита до вюстита под влиянием углерода с созданием наночастиц типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ . На схеме показано, что процесс восстановления магнетита в вюстит происходит внутри ядра частицы, а не через возникновение отдельных частиц магнетита и вюстита.

## ГЛАВА 5. МЕХАНИЗМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНА В НАНОКОМПОЗИТЫ $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Наноккомпозиты  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  были получены путем приложения высокого давления в условиях высокой температуры к кристаллическому ферроцену  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . В качестве исходного материала использовался порошок ферроцена, производства фирмы Aldrich, с содержанием посторонних примесей менее 2%. Прессованные таблетки исходного ферроцена (диаметр 4,5 мм и высота 3 мм) помещались в графитовый нагреватель и вставлялись затем в камеру высокого давления. Обработка образцов при высоких давлениях и температурах проводилась с использованием аппарата высокого давления типа «Тороид». Экспериментальная процедура заключалась в нагружении аппарата до давления 8 ГПа, последующем нагреве образцов до заданных значений температуры и их изотермической выдержке в течение 20 секунд при этой температуре и постоянной нагрузке. Образующиеся продукты превращения ферроцена методом закалки до комнатной температуры под давлением сохранялись при нормальных условиях и извлекались из камеры высокого давления после снятия нагрузки.

### 5.1. Структурные свойства по данным рентгеновской дифракции

На рисунке 5.1 показаны рентгенограммы исходного ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и продуктов его обработки при воздействии высокого давления 8 ГПа и различных температур.

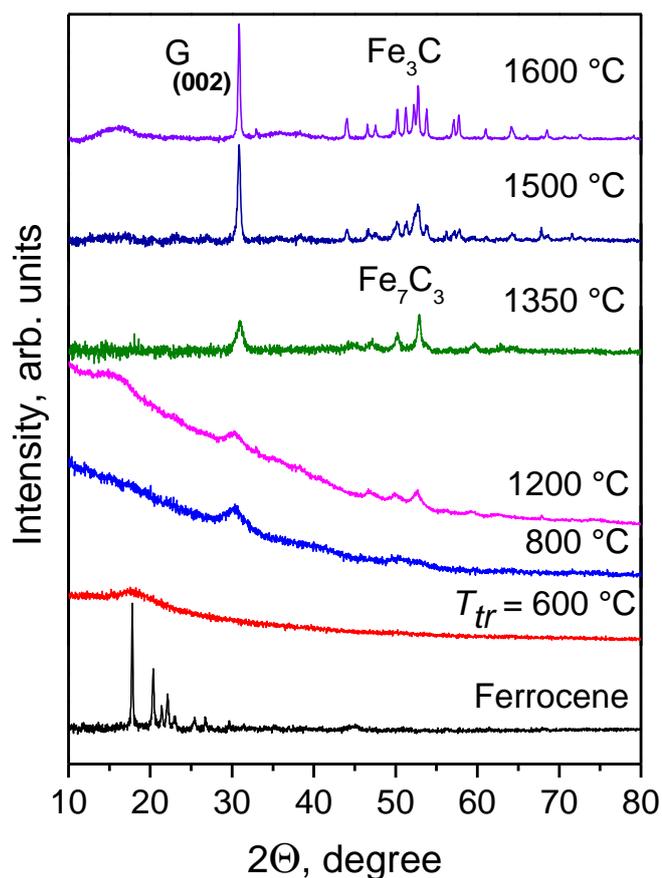


Рисунок 5.1. Картины порошковой рентгеновской дифракции образцов ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и продуктов его обработки при давлении 8 ГПа и различных температурах. Пик G соответствует рефлексу (002) графита.

С кристаллографической точки зрения твердая фаза ферроцена в нормальных условиях представляет собой молекулярный кристалл, имеющий моноклинную элементарную ячейку (пространственная группа  $P2_1/a$ ) с параметрами:  $a = 9,00$ ,  $b = 7,52$ ,  $c = 5,94 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,5^\circ$  [128]. В таких кристаллах основная группа интенсивных пиков на рентгеновских дифрактограммах обычно располагается в области малых углов  $2\theta \sim 10\text{-}30^\circ$  (рисунок 5.1), соответствующих большим значениям межплоскостных расстояний. Превращения органических молекулярных кристаллов, вызванные высокими давлениями и температурами в области умеренных температур, обычно связаны со структурными фазовыми переходами [129] и аморфизацией кристаллических состояний.

Как следует из данных порошковой рентгеновской дифракции, в наших образцах при давлении 8,0 ГПа и коротких временах обработки (20 сек), используемых в работе, ферроцен сохраняет стабильность при нагреве до температур  $\sim 600$  °С. Это хорошо согласуется с предельным значением температуры стабильности ферроцена при атмосферном давлении, которая составляет 500 °С [130,131].

Процессы аморфизации исходной кристаллической фазы ферроцена проявляются в постепенном уширении дифракционных пиков (рисунок 5.1) при увеличении температуры обработки. Это приводит к образованию полностью аморфного состояния при температуре 600 °С, которое характеризуется одной широкой бесструктурной зоной, присутствующей на дифрактограмме в области  $2\Theta \sim 15-25$  °. Появление широких линий при  $2\Theta \approx 30$  ° и в диапазоне 45-55° на дифрактограммах образцов, полученных при 800 °С, свидетельствует о начале разрушения ферроцена и образовании наноразмерных модификаций графеновых слоев и наноразмерных частиц карбида железа. Сильно уширенная полоса в области 45-55° указывает на то, что частицы карбида железа имеют небольшие размеры и не имеют четко определяемой кристаллической структуры. Значительный наклон уровня фона, наблюдаемый в области малых углов дифрактограммы, указывает на содержание неупорядоченного углерода в образце. Мы установили, что при дальнейшем увеличении температуры обработки  $T_{tr}$  ферроцена дифракционные пики становятся более резкими, а фоновый уровень постепенно уменьшается. Это указывает на увеличение степени структурного упорядочения и размеров как углеродистых, так и карбидных образований.

Для образца, полученного при 1300 °С, анализ дифрактограмм в области  $2\Theta \approx 45-55$ ° показал наличие кристаллической фазы карбида  $Fe_7C_3$ . Установлено, что полученная фаза  $Fe_7C_3$  имеет гексагональную симметрию (пространственная группа  $P63mc$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 6,85$  и  $c = 4,53$  Å. При  $T_{tr} = 1500$  °С хорошо заметно появление пиков новой фазы кристаллического

цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Эта фаза становится доминирующей при  $T_{\text{tr}} = 1600\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 5.1). Орторомбическая фаза  $\text{Fe}_3\text{C}$  имеет параметры элементарной ячейки:  $a = 5.059$ ,  $b = 6.070$  и  $c = 4.500\text{ \AA}$ , пространственная группа  $Pnma$ . Между тем, узкий и интенсивный пик G в области углов около  $2\Theta = 30,87^\circ$  соответствует рефлексу (002) графита с высоким уровнем кристаллического совершенства.

В итоге, полученные данные показывают, что процесс разложения ферроцена приводит к распаду первоначально однородной системы на два типа подсистем: чистый углерод и карбиды. Последующие преобразования вещества с ростом температуры обработки происходят в каждой из этих подсистем практически независимо, слабо влияя друг на друга.

## 5.2. Поведение углеродной подсистемы по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света

Рамановская спектроскопия является эффективным методом структурной характеристики материалов на основе углерода и позволяет детально проследивать эволюцию состояний углерода, образующихся в исследуемой системе, в зависимости от температуры обработки.

Рамановские спектры исходного ферроцена и продукты его обработки под давлением 8 ГПа при различных температурах представлены на рисунке 5.2. Заметно, что разрушение молекул ферроцена при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к появлению очень широкой полосы с двумя максимумами около  $1350$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют линиям D и G  $sp^2$  гибридованных углеродных материалов. Последующее увеличение  $T_{\text{tr}}$  приводит к постепенному увеличению степени структурного упорядочения углеродной системы. В результате значение отношения интенсивности пиков  $I_D/I_G$  уменьшается. На рамановских спектрах образцов, полученных при  $1500$  и  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , заметно, что в этих образцах присутствует кристаллический графит с низкой степенью дефектности. Этот факт хорошо коррелирует с данными порошковой рентгеновской дифракции.

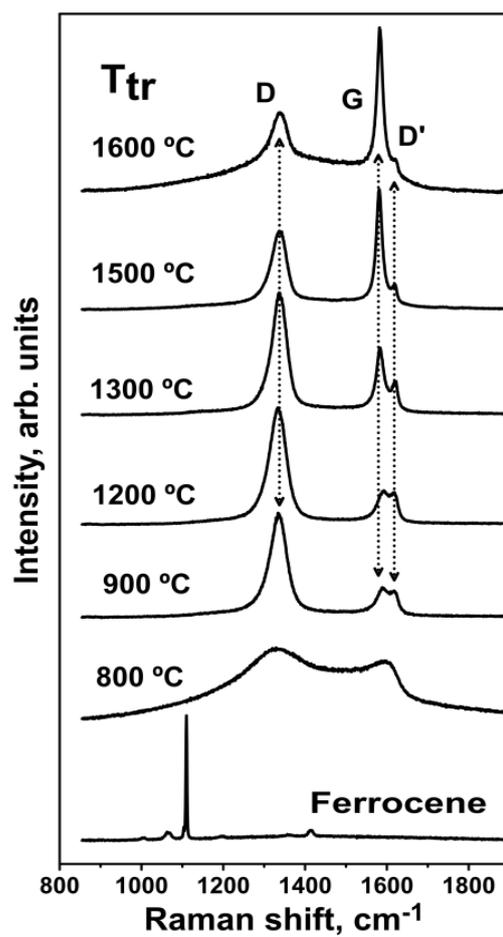


Рисунок 5.2. Спектры комбинационного рассеяния ферроцена и продуктов его разложения при давлении 8 ГПа и различных температурах.

### 5.3. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия ферроцена и продуктов его обработки

Электронная микроскопия позволяет визуализировать основные этапы формирования наночастиц карбидов железа, инкапсулированных в углеродные оболочки. Продукты превращения ферроцена при давлении 8,0 ГПа и различных температурах показаны на изображениях сканирующей, просвечивающей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на рисунках 5.3,5.4. Как видно на рисунке 5.3(a), продукты превращения ферроцена при 800 °С представляют собой агломерации довольно однородных наночастиц размером 10-20 нм. Здесь нет четких признаков разделения наночастиц на железосодержащие и графитоподобные фракции. Однако такое разделение наблюдается в продуктах, обработанных при 1100 °С (рисунок 5.3(b)). При этой температуре  $T_{tr}$  в изображении сканирующей электронной микроскопии видны квазисферические и плоские дискообразные образования, связанные с железосодержащими наночастицами и чисто углерод-графитоподобных материалов. В продуктах, полученных при 1300 °С (рисунок 5.3(c)), квазисферические железосодержащие наночастицы диаметром 25-100 нм становятся хорошо видны на фоне массы плоских частиц графитоподобного материала субмикронных размеров.

При  $T_{tr} = 1500$  °С (рисунок 5.3(d)) основными продуктами разложения ферроцена являются квазисферические частицы субмикронных размеров и плоские частицы высокоупорядоченного графита, достигающие нескольких микрон (см. верхнюю и нижнюю вставки на рисунке 5.3(d)). Кроме того, увеличение размеров частиц, содержащих карбид железа, сопровождается изменением формы частиц, которая из сферической становится многогранной (верхняя вставка на рисунке 5.3(d)).

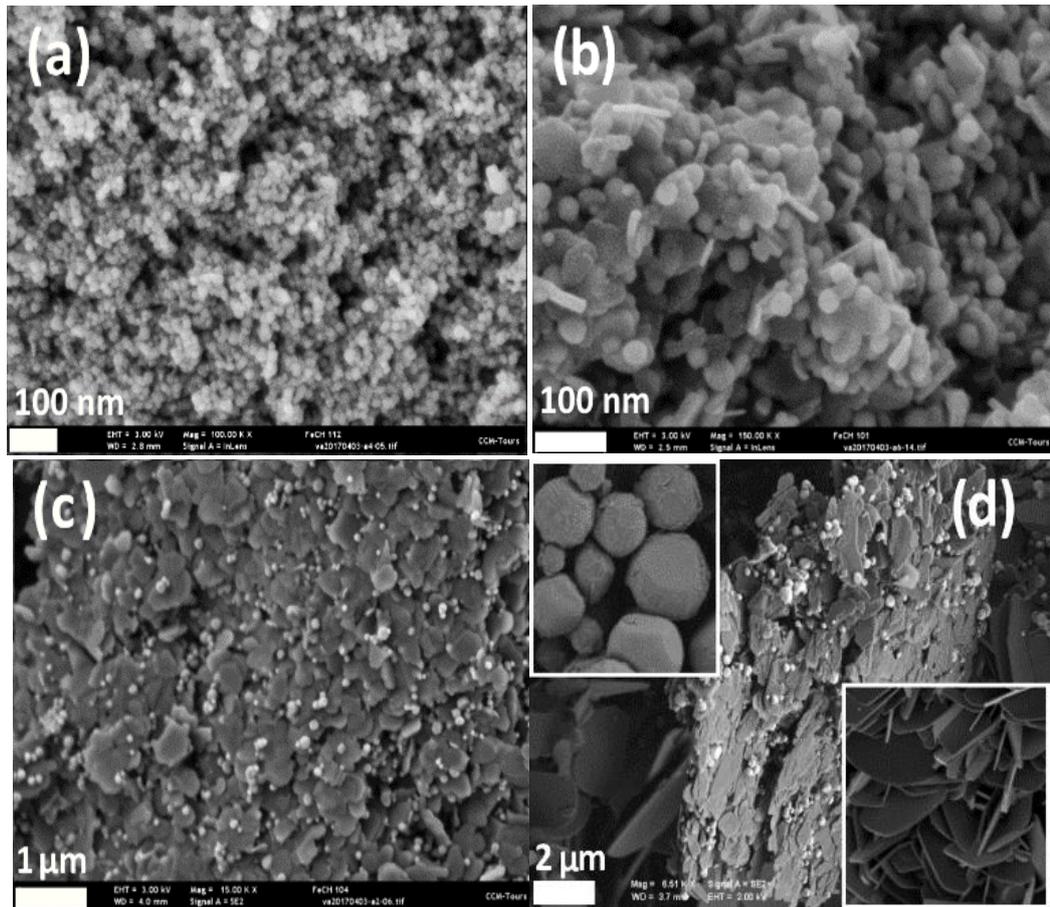


Рисунок 5.3. Изображения сканирующей электронной микроскопии продуктов обработки ферроцена при 8 ГПа и различных температурах: 800 (а), 1100 (b), 1300 (с), 1500 °С (d).

Дальнейшие подробности структурной эволюции инкапсулированных наночастиц в зависимости от температуры обработки ферроцена прослеживаются на изображениях просвечивающей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показанных на рисунке 5.4. ПЭМ изображение материала, полученного при 8,0 ГПа и 800 °С (рисунок 5.4(а)), показывает начальные стадии образования карбидных наночастиц размером около 2-8 нм. Наночастицы расположены в матрице аморфного углерода. Важно, что в соответствии с изображением ПЭМ высокого

разрешения (рисунок 5.4(a)) полученные наночастицы карбида железа еще не имеют ярко выраженной углеродной оболочки.

При  $T_{tr} = 1100$  ° С размер наночастиц карбида увеличивается до 10-20 нм (рисунок 5.4(b)). Наночастицы все еще находятся в матрице аморфного углерода, который на рисунке 5.4(b) показан серым фоном. В этом случае наночастицы карбидов железа приобретают углеродную оболочку толщиной около 4-6 нм. ПЭМ высокого разрешения таких наночастиц показывает довольно сложную структуру углеродной оболочки (рисунок 5.4(c)). Она состоит из слоев аморфного углерода, непосредственно прилегающих к карбидному ядру и несколько более упорядоченных наружных углеродных слоев, в которых были обнаружены фрагменты плоских и изогнутых 2-5-слойных графеновых упаковок различной длины (рисунок 5.4(c)). Слоистую структуру типа «луковицы» можно наблюдать во внешних углеродных слоях (рисунок 5.4(c)).

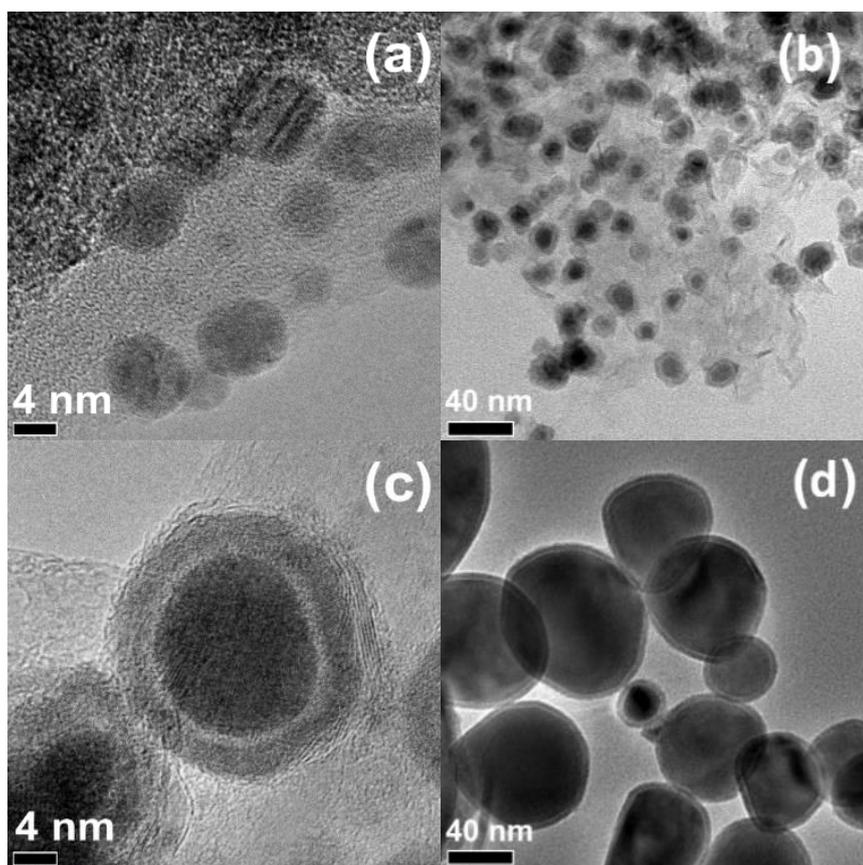


Рисунок 5.4. Изображения ПЭМ и ПЭМВР продуктов обработки ферроцена при давлении 8 ГПа и различных температурах: 800 (а), 1100 (b, c) и 1500 ° C (d).

Карбидные наночастицы, образованные при 1500 ° C, имеют размеры от нескольких десятков до сотни нанометров (рисунок 5.4(d)). В этом случае увеличение размера частиц происходит главным образом за счет увеличения размеров карбидного ядра, тогда как толщина наружной углеродной оболочки остается около 4-6 нм. Образцы больше не содержат аморфную углеродную матрицу, которая преобразована в частицы графита (см. рисунок 5.4(d)).

#### 5.4. Структурные и магнитные свойства карбидов железа по данным мессбаэровской спектроскопии

Мессбаэровские спектры образцов при комнатной температуре демонстрируют резкое изменение формы и параметров спектров в зависимости от температуры обработки ферроцена (рисунок 5.5).

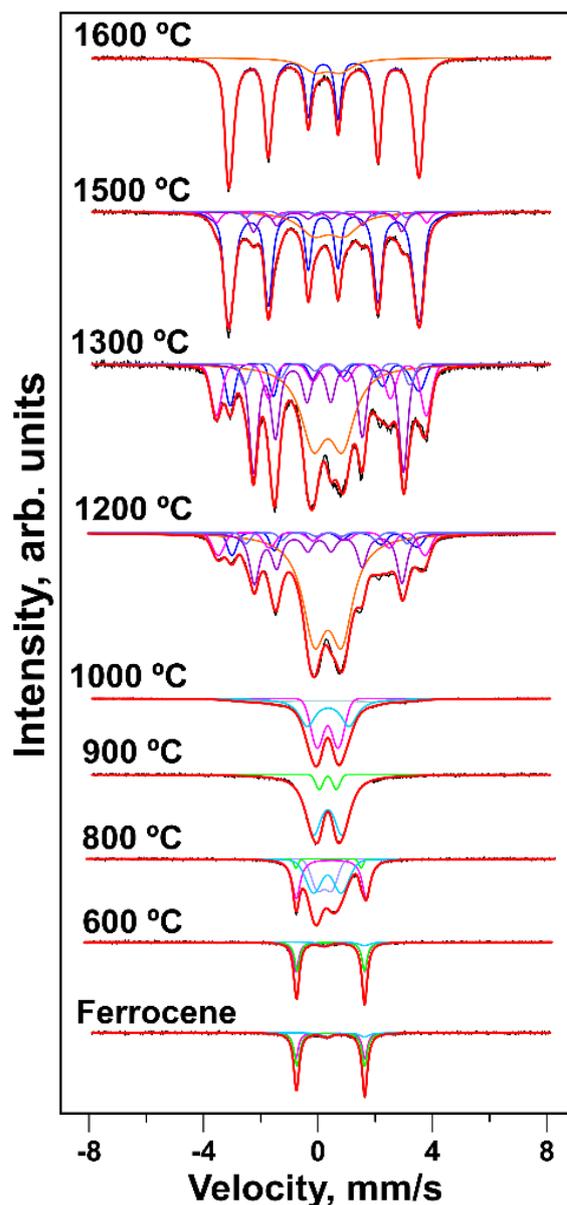


Рисунок 5.5. Мессбаэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, продуктов обработки ферроцена при 8 ГПа и различных температурах. Сплошные линии - это расчетные спектры, полученные по программе SpectrRelax.

Для образцов, полученных при температурах обработки  $T_{tr}$  до 600 °С, мессбауэровские спектры не отличаются от спектра исходного ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$ . Спектры состоят из квадрупольного дублета, указывающего на парамагнитное состояние ионов железа при комнатной температуре (рисунок 5.5). Сверхтонкие параметры - изомерный сдвиг  $\delta$  и квадрупольное расщепление  $\Delta$  составляют 0,44 мм/с и 2,36 мм/с соответственно. Это указывает на то, что локальное окружение железа остается неизменным при этих температурах обработки. Мессбауэровские спектры не показывают магнитного расщепления, что указывает на немагнитное состояние атомов железа при комнатной температуре.

В спектре, полученном от образца с температурой обработки  $T_{tr} = 800$  °С, появляется новая парамагнитная фаза с уширенными линиями с параметрами  $\delta = 0,23$  мм/с и  $\Delta = 0,25$  мм/с. Мессбауэровская составляющая ферроценовой фазы также присутствует. Однородно уширенные линии мессбауэровского спектра новой фазы указывают на ее аморфность. По-видимому, при этой температуре химические связи между железом и углеродом в ферроцене начинают разрушаться, и образуется смесь ферроценовых фаз с аморфными соединениями углерода с железом. Однако данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что только часть ферроцена превращается в промежуточное аморфное состояние при данных условиях синтеза. Следует отметить, что эта смесь фаз не проявляет магнитных свойств даже при температуре 90 К.

При дальнейшем увеличении  $T_{tr}$  до 900 °С ферроцен полностью превращается в новую аморфную парамагнитную фазу (рисунок 5.5). Мессбауэровские спектры этой фазы похожи на спектры аморфных парамагнитных карбидов железа  $Fe_{1-x}C_x$ , пересыщенные углеродом, уже обнаруженных в некоторых исследованиях [46,100]. Мессбауэровский спектр этого образца, измеренный при 5 К, демонстрирует магнитный секстет с уширенными линиями (рисунок 5.6), что указывает на магнитное упорядочение этой фазы при низких температурах. Та же магнитная компонента была

обнаружена при 10 К в спектре образца, обработанного при 1600 °С (см. низкоинтенсивные внешние линии на рисунке 5.6). Это подтверждает наличие аморфной магнитной фазы во всем диапазоне температур обработки от 900 до 1600 °С.

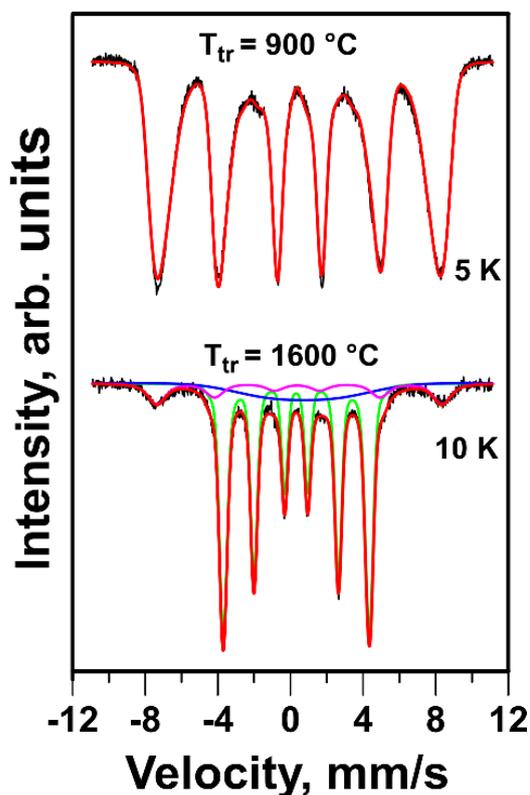


Рисунок 5.6. Низкотемпературные мессбауэровские спектры продуктов разложения ферроцена, полученных при 900 и 1600 °С. Сплошными линиями показаны расчетные спектры, полученные по программе SpectrRelax.

При  $T_{tr} \geq 1000$  °С мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, показывают появление новой фазы карбида железа с магнитным расщеплением (рисунок 5.5). После сравнения сверхтонких параметров этой фазы с имеющимися в литературе [132], выяснилось, что это кристаллическая фаза гексагонального  $Fe_7C_3$ . Кроме того, в спектрах образцов, полученных в диапазоне температур обработки 1200-1600 °С, по найденным параметрам компонент, была идентифицирована также кристаллическая магнитная фаза

цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , параметры которой хорошо известны [46,86,87,132]. Магнитные компоненты с узкими линиями указывают на образование магнитных карбидов железа. При увеличении  $T_{\text{tr}}$  содержание аморфной фазы карбида  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  уменьшается за счет образования кристаллических фаз  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$ , однако небольшое количество аморфной фазы остается даже при самой высокой температуре обработки  $T_{\text{tr}} = 1600\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 5.5,5.6).

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 5.1), в образце, полученном при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , присутствуют две фазы карбидов железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Мессбауэровская спектроскопия может надежно идентифицировать обе сосуществующие фазы. В гексагональной элементарной ячейке соединения  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  имеется 14 атомов железа, которые расположены в трех возможных структурных участках. В соединении  $\text{Fe}_3\text{C}$  ионы железа занимают два узла, близкие по своим структурным параметрам, поэтому их мессбауэровские спектры очень близки друг к другу [86]. Мессбауэровские спектры образцов, содержащих фазы  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$ , были рассчитаны с помощью модели, содержащей нескольких магнитных компонент (секстетов) и один парамагнитный дублет.

Установлено, что мессбауэровский спектр магнитной фазы  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  может быть аппроксимирован тремя подспектрами (рисунок 5.7(a)) в соответствии с тремя возможными неэквивалентными структурными позициями железа в гексагональной структуре  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (пространственная группа  $P63mc$ ) [84–86]. В случае  $\text{Fe}_3\text{C}$  уширенный магнитный мессбауэровский спектр был аппроксимирован распределенными значениями магнитного сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  на ядрах железа  $P(H_{\text{hf}})$ . Пример модели, показанной на рисунке 5.7(b), указывает на узкое распределение полей  $P(H_{\text{hf}})$ , которое соответствует ожидаемым близким структурным параметрам железа в двух кристаллических позициях этого соединения [86].

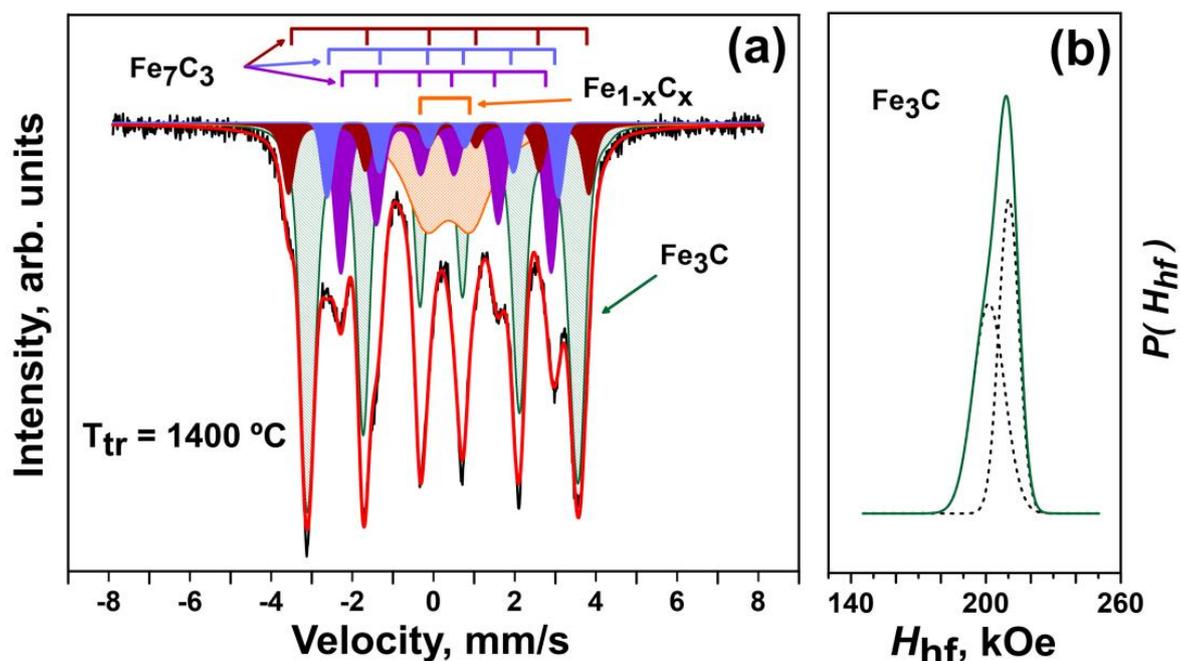


Рисунок 5.7. Мессбауэровский спектр, измеренный при комнатной температуре, продуктов обработки ферроцена при давлении 8,0 ГПа и температуре 1400 °С (а). Сплошные линии - это рассчитанные подспектры, соответствующие нескольким магнитным компонентам (секстетам) и одному парамагнитному дублету. Распределенные значения магнитного сверхтонкого поля  $H_{hf}$  на атомах железа, соответствующих магнитной фазе  $Fe_3C$ , показаны функцией распределения  $P(H_{hf})$  в (b). Два пика распределения  $P(H_{hf})$  соответствуют атомам железа в неэквивалентных позициях кристаллической структуры  $Fe_3C$ . Пунктирные линии - гауссово приближение.

Из количественного анализа мессбауэровских спектров рассчитывалось относительное содержание ферроценовых, аморфных ( $Fe_{1-x}C_x$ ) и кристаллических ( $Fe_7C_3$ ,  $Fe_3C$ ) карбидных фаз по железу в продуктах трансформации ферроцена при разных температурах обработки (рисунок 5.8).

В итоге было установлено, что активное разложение ферроцена при коротких временах изотермического выдерживания, используемых в работе (20 секунд), наблюдается при температурах выше 700 °С. Разложение ферроцена

сопровождается образованием аморфного парамагнитного карбида железа с высоким содержанием углерода  $Fe_{1-x}C_x$ . С повышением температуры обработки до 1000 °С в системе развивается твердофазная кристаллизация фазы аморфного карбида, что приводит к образованию кристаллической фазы гексагонального карбида железа  $Fe_7C_3$ , которая становится основным компонентом продуктов конверсии при 1300 °С. Однако, согласно данным мессбауэровской спектроскопии, даже при  $T_{tr} \sim 1200$  °С кристаллизация аморфного карбида железа происходит с образованием не только карбида  $Fe_7C_3$ , но и другой кристаллической фазы карбида - цементита  $Fe_3C$ . Оказалось, что с помощью порошковой рентгеновской дифракции фаза цементита не может быть однозначно идентифицирована в продуктах конверсии ферроцена при этих температурах. При  $T_{tr} = 1600$  °С присутствует только одна кристаллическая фаза карбида железа  $Fe_3C$ . В образцах, полученных при температурах 1500-1600 °С, аморфная фаза карбида железа  $Fe_{1-x}C_x$  также остается на уровне около 10 %.

Интересно отметить изменение значений изомерного сдвига  $\delta$  в образцах при превращении ферроцена в карбиды железа. Как показано в таблице 5.1, значение  $\delta$  изменяется от 0,44 мм/с в исходном ферроцене до 0,19 мм/с в  $Fe_3C$ . Такое уменьшение  $\delta$  с уменьшением относительного количества углерода в карбидах железа уже упоминалось в литературе [133]. Это подтверждает имеющееся предположение, что парамагнитная промежуточная фаза представляет собой аморфный карбид  $Fe_{1-x}C_x$ , который перенасыщен углеродом [134,135]. Здесь важно отметить, что в металлическом железе ( $\alpha$ -Fe, которое можно проассоциировать с карбидом железа с минимально возможным количеством углерода) значение сдвига  $\delta$  составляет 0 мм/с. Однако, образование чистых наночастиц железа в процессах термического превращения ферроцена при высоких давлениях не наблюдалось во всем исследованном диапазоне температур до 1600 °С. Таким образом, был установлен новый механизм превращения ферроцена в наноконкомпозиты  $Fe_7C_3@C$  и  $Fe_3C@C$  типа ядро-оболочка.

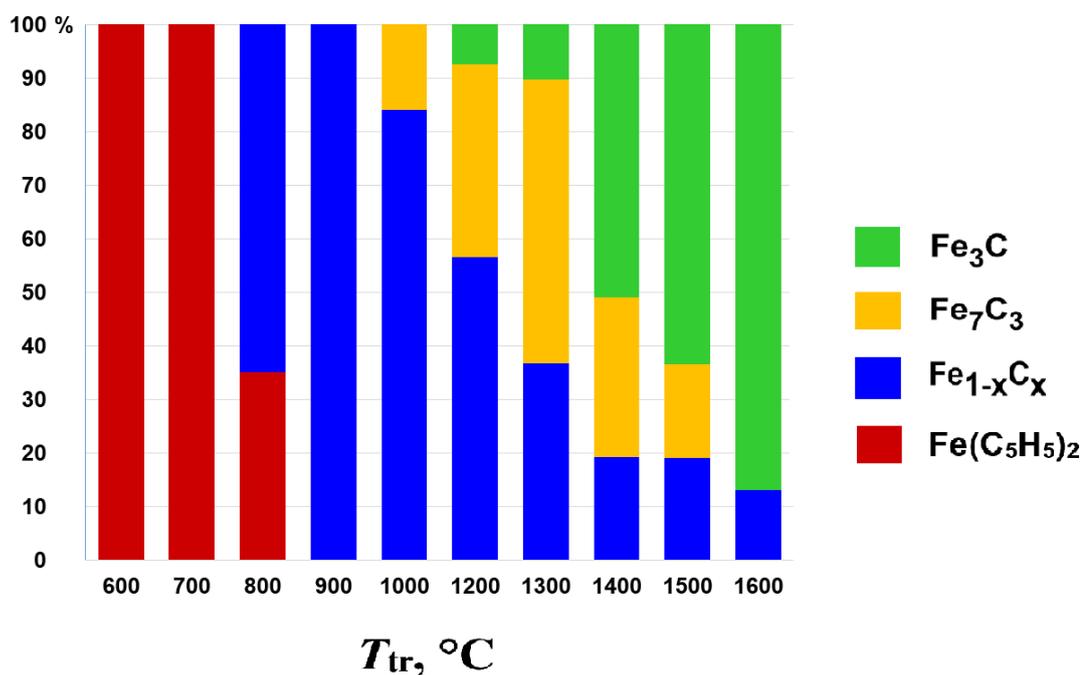


Рисунок 5.8. Относительное содержание железа в виде ферроцена и продуктах его разложения при давлении 8 ГПа и различных температурах обработки.

Таблица 5.1. Значения изомерных сдвигов  $\delta$  в продуктах разложения ферроцена на карбиды железа, полученные из экспериментальных мессбауэровских спектров при комнатной температуре.

	Ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$	$\text{Fe}_7\text{C}_3$ *)	$\text{Fe}_3\text{C}$
$\delta$ , мм/сек	0.44	0.34	0.20 ÷ 0.39	0.19

\*) Указанный диапазон значений  $\delta$  соответствует атомам железа в разных локальных кристаллических участках структуры  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

### 5.5. Распределение атомов железа в неэквивалентных кристаллографических позициях гексагонального карбида $\text{Fe}_7\text{C}_3$ в наноструктурах типа ядро-оболочка

Значения магнитных полей  $H_{\text{hf}}$ , полученные в нашем мессбауэровском эксперименте для трех магнитных компонент в НЧ карбида  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , представлены в таблице 5.2. Опираясь на данные работ [83,84,86], наблюдаемые в спектре компоненты  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  были сопоставлены с атомами железа в соответствующих кристаллографических позициях. Для большей надежности, при сопоставлении экспериментальных значений сверхтонких магнитных полей  $H_{\text{hf}}$  с теоретически рассчитанными магнитными моментами, были проведены низкотемпературные измерения (при 10 К) мессбауэровского спектра образца, синтезированного при 1300 °С (рисунок 5.9). В этом спектре, так же, как и при комнатной температуре, наблюдаются три магнитных секстета, соответствующие трем позициям железа в  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Также в спектре содержатся компонента, соответствующая цементиту, и широкий секстет от аморфного  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ .

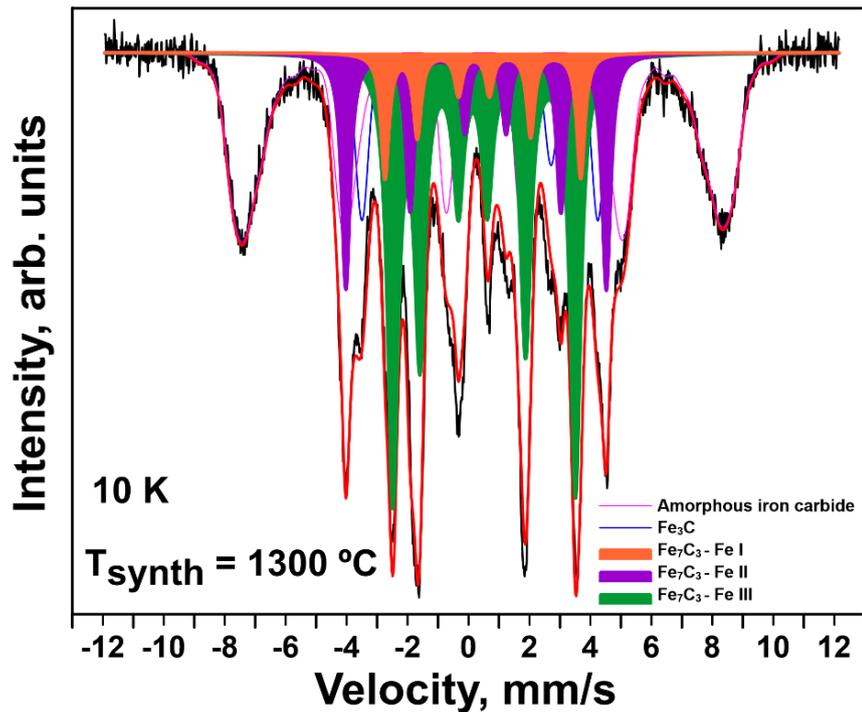


Рисунок 5.9. Мессбауэровский спектр образца, синтезированного при температуре 1300 °С, измеренный при 10 К. Подспектры, соответствующие трём компонентам фазы  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , закрашены.

Полученные значения магнитных сверхтонких полей  $H_{\text{hf}}$  соответствуют теоретически рассчитанным значениям локальных магнитных моментов железа [83,84] (таблица 5.2).

Значения изомерного сдвига  $\delta$  и магнитного сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  для трех компонент в карбиде  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  при температурах 297 и 10 К и соответствующие им рассчитанные значения магнитных моментов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Значения изомерного сдвига и магнитного сверхтонкого поля для трех компонент железа в  $Fe_7C_3$  и соответствующие им значения магнитных моментов, рассчитанных в статье [83].

Компонента	$\delta$ , мм/с при 297 К	$H_{hf}$ , кЭ при 297 К	$\delta$ , мм/с при 10 К	$H_{hf}$ , кЭ при 10 К	M, Fang, et.al. [83]
<i>Fe – I (2b)</i>	0.39	179	0.49	214	1,70 $\mu_B$
<i>Fe – II (6c)</i>	0.31	228	0.38	266	2,03 $\mu_B$
<i>Fe – III (6c)</i>	0.20	163	0.31	188	1,46 $\mu_B$

Из площади мессбауэровских компонент, относящихся к трем позициям железа в карбиде  $Fe_7C_3$ , оценена относительная доля железа в каждой из компонент. Отношение заселенностей позиций  $N_{Fe-I} : N_{Fe-II} : N_{Fe-III}$  найдено равным 1 : 3 : 6. Это отличается от соотношения 1 : 3 : 3, которое ожидается для объемных образцов, полученных в стандартных условиях (рисунок 5.10). По-видимому, такое распределение железа по неэквивалентным структурным позициям в карбиде  $Fe_7C_3$  является следствием особенностей условий синтеза НЧ в условиях высоких температур и высоких давлений.

В этих условиях с ростом температуры синтеза происходит постепенная трансформация ферроцена в соединения железа с углеродом, при этом вначале образуется аморфный карбид железа, а затем последовательно кристаллизуются фазы карбидов железа – сначала  $Fe_7C_3$ , потом  $Fe_3C$ . Таким образом, трансформация карбидов из одной структуры в другую при промежуточных температурах существенно сказывается на заселении позиций железа в той или иной фазе.

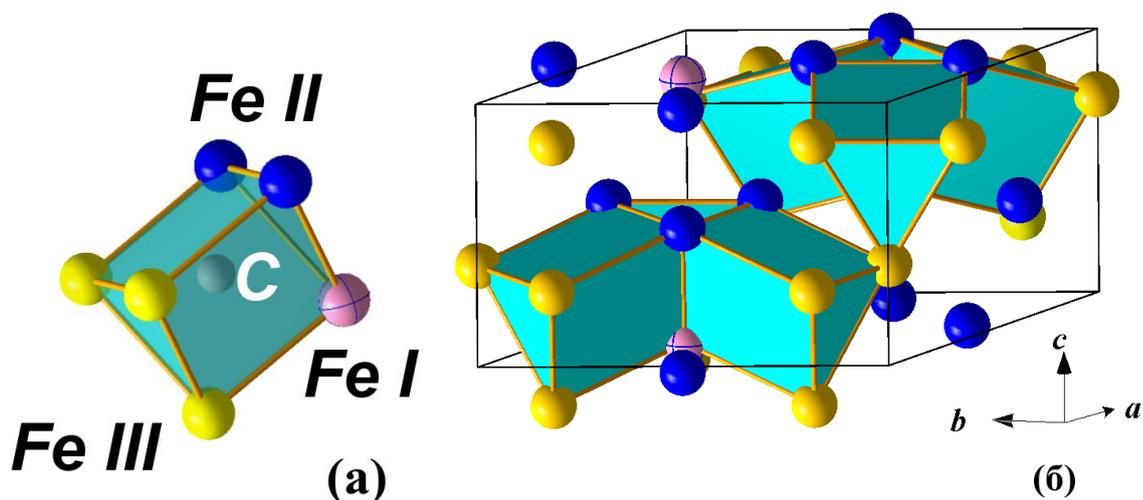


Рисунок 5.10. Кристаллическая структура гексагональной фазы карбида  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  согласно [80]. Атомы углерода расположены в центре тригональных призм, образованных атомами железа (а). Три такие призмы образуют треугольную упаковку (б). Атомы железа занимают три неэквивалентные позиции: *Fe-I* – розовые, *Fe-II* – синие и *Fe-III* – желтые.

Кроме того, неравновесные условия получения НЧ могли способствовать появлению ромбической фазы  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , в которой, согласно теоретическим расчетам, часть железа находится в состоянии с мессбауэровскими параметрами, близкими к найденным для компоненты *Fe-III*. Об одновременном сосуществовании областей гексагонального и ромбического карбидов  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  указывалось в [79]. При этом из-за сложной формы мессбауэровского спектра не представляется возможным точно определить количественное содержание разных карбидных модификаций в наночастицах  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

## 5.6. Выводы по главе 5

Ключевой вопрос о механизме термических превращений ферроцена при высоких давлениях заключается в том, проходит ли термическое разложение ферроцена через стадию образования наноразмерных частиц чистого железа, что характерно для газофазных пиролитических или фотолитических превращений металлоорганических соединений под действием лазера или электрической дуги.

Данные порошковой рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, полученные в настоящем исследовании, показывают, что образование наночастиц чистого железа не наблюдается при превращениях ферроцена во всем исследованном диапазоне давлений и температур.

Этот факт свидетельствует о том, что образование карбидов железа в продуктах конверсии ферроцена происходит не из-за диффузии атомов углерода, осажденных на поверхности наночастиц чистого железа  $\alpha$ -Fe или  $\gamma$ -Fe, как это происходит в газо-фазовом пиролизе металлоорганических систем при температурах 2500-3000 °С. В нашем случае процесс протекает через прямую коагласценцию железоуглеродных кластеров, образование наночастиц аморфного карбида  $Fe_{1-x}C_x$  и последующую кристаллизацию карбидов железа.

Возможность такого механизма образования инкапсулированных углеродом наночастиц  $Fe_7C_3@C$  и  $Fe_3C@C$  объясняется более низкими температурами превращений ферроцена при высоких давлениях и повышенной плотностью вещества в реакционной зоне по сравнению с температурами и плотностью вещества, возникающими при фотолитических превращениях под действием лазерного облучения.

Принимая во внимание то, что фотолиз ферроцена проводят при температуре около 2500-3000 °С, а термические превращения под давлением проходят при температурах ниже 1600 °С, можно предположить, что конверсии ферроцена в нашем случае не достигают стадии полной атомизации молекул с разделением на отдельные атомы железа и углерода, как это происходит во время

разложения ферроцена при мощном лазерном облучении. Таким образом, процесс разрушения ферроцена при температурах ниже 1600 °С завершается на стадии образования различных кластеров чистого углерода, углеводорода и железоуглеродных кластеров, который предшествует окончательному разрыву всех связей Fe-C и полному разрушению ферроцена при лазерном фотоллизе.

Конденсация железоуглеродных кластеров при высоких давлениях и температурах 800-1100 °С приводит к образованию наночастиц слабо упорядоченного аморфного карбида железа  $Fe_{1-x}C_x$  с высоким содержанием углерода. Продуктами конденсации углеродных компонентов являются различные формы аморфного углерода и наночастицы графитоподобного материала. Некоторые из углеродных кластеров осаждаются на наночастицах карбида  $Fe_{1-x}C_x$ , образуя поверхностные углеродные оболочки. Увеличение температуры обработки  $T_{tr}$  приводит к существенному увеличению диффузионной подвижности атомов железа и углерода. В результате, кинетические ограничения, препятствующие переходу метастабильных состояний системы в термодинамические равновесные состояния, постепенно сходят на нет. Затем начинают развиваться процессы кристаллизации аморфных состояний карбидов и углерода железа, что приводит к образованию кристаллических фаз  $Fe_7C_3$  и  $Fe_3C$  и совершенного графита. Представленные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о прогрессе процессов кристаллизации как в карбиде, так и в углеродных подсистемах.

Принимая во внимание высокое содержание углерода в наночастицах аморфного карбида железа  $Fe_{1-x}C_x$ , кристаллизация наночастиц с образованием кристаллических фаз  $Fe_7C_3$  и  $Fe_3C$  должна сопровождаться выделением избытка углерода из объема  $Fe_{1-x}C_x$  наночастиц на поверхность. Углерод, выделяющийся во время этого процесса, участвует в образовании углеродной оболочки кристаллических частиц карбида железа.

Таким образом, с точки зрения поведения углерода механизмы образования инкапсулированных наночастиц карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  в газофазном лазерном пиролизе и при термических превращениях металлоорганических систем под давлением являются антиподами. В одном случае образование карбидных ядер наночастиц происходит за счет диффузии углерода с поверхности в объем наночастиц чистого железа. В другом случае образование кристаллических ядер карбидных наночастиц обусловлено кристаллизацией аморфных состояний карбида железа и высвобождением избыточного углерода из объема на поверхность наночастиц.

В данной работе, применение нескольких комплементарных методик для изучения продуктов превращения ферроцена при давлении 8,0 ГПа и различных температурах до 1600 °С позволило установить новый механизм превращения ферроцена в нанокompозиты  $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ . Схематическая иллюстрация этого механизма представлена на рисунке 5.11.

Образование инкапсулированных наночастиц начинается с образования ядер этих частиц на основе аморфного состояния карбида железа  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  с высоким содержанием углерода. Аморфный карбид железа  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  появляется в результате конденсации железоуглеродных кластеров, которые являются продуктом разрушения ферроцена при температурах выше 700 °С. Эта температура превышает предел термической стабильности ферроцена при давлении 8,0 ГПа. Образование кристаллических модификаций карбидов  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  происходит в результате кристаллизации частиц аморфной фазы  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  при температурах выше 1000 °С. Процесс кристаллизации сопровождается выделением избыточного углерода из объема наночастиц на их поверхность и образованием внешней углеродной оболочки наночастиц. В формировании оболочки может также принимать участие и свободный углерод, который присутствует в продуктах разложения ферроцена, окружающих наночастицу, и может осаждаться на ее поверхность.

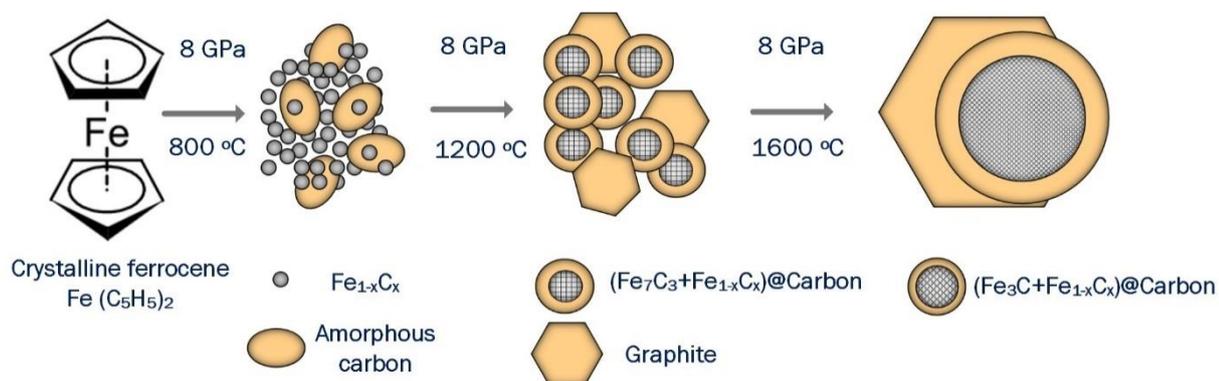


Рисунок 5.11. Иллюстрация механизма превращения ферроцена в нанокompозиты  $\text{Fe}_7\text{C}_3@ \text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{C}$  при давлении 8 ГПа и различных температурах обработки.

Однако основная часть углеродного материала, образующегося при разложении ферроцена, трансформируется при температурах выше 1300 °C в частицы графита с высокой степенью кристаллографического совершенства. С увеличением температуры обработки, размеры наночастиц карбида железа увеличиваются от нескольких нанометров до нескольких десятков, а затем и сотен нанометров. При  $T_{tr}$  около 1600 °C фаза  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  полностью превращается в фазу  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Таким образом, механизм образования нанокompозитов  $\text{Fe}_7\text{C}_3@ \text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{C}$  из кристаллического ферроцена в условиях высокого давления и температуры связан с резким изменением структуры ферроцена, ее переходом в парамагнитный, аморфный, перенасыщенный углеродом карбид железа  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  и дальнейшей кристаллизации в магнитноупорядоченные фазы  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Этот процесс сопровождается уменьшением концентрации углерода в железосодержащей фазе и высвобождением углерода в свободной форме и в виде оболочки нанокompозитов типа «ядро-оболочка».

Несмотря на сложный фазовый состав образцов, нам удалось с помощью мессбауэровской спектроскопии выделить три неэквивалентных положения

атомов железа  $Fe-I$  (2b),  $Fe-II$  (6c) и  $Fe-III$  (6c) в гексагональной кристаллической решетке карбида  $Fe_7C_3$  и определить относительную заселенность этих структурных позиций. Установлено, что заселенности позиций находятся в соотношении  $N_{Fe-I} : N_{Fe-II} : N_{Fe-III} = 1 : 3 : 6$ . Это отличается от соотношения  $1 : 3 : 3$ , ожидаемого для объемных образцов, полученных в стандартных условиях. По-видимому, этот эффект является следствием неравновесных условий высоких температур и градиентов давлений в ходе кристаллизации нанокompозитов.

Полученные нами результаты открывают еще одно направление для получения фракций различного размера аморфной и кристаллической фаз наночастиц карбидов железа, инкапсулированных в углеродных оболочках.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено влияние золотой оболочки на свойства нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ . На основе данных мессбауэровской спектроскопии показано, что при покрытии золотом, значения магнитных сверхтонких полей в приповерхностном слое магнетита в тетра-подрешетке увеличивались на 26 кЭ и на 11 кЭ в окта-подрешетке. Показано, что такое влияние обусловлено взаимодействием оборванных связей магнетита и кристаллического золота на границе раздела нанокompозитов.
2. Установлено, что в нанокompозитах  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  типа «ядро-оболочка», полученных методом одностадийного термического пиролиза, происходит восстановление оксидов железа от магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  к вюстити  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  при росте температуры синтеза. Восстановление происходит в ядре нанокompозитов под влиянием углерода в пределах одной оболочки. При этом отдельные нанокompозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}@\text{C}$  не образуются.
3. Установлен ранее неизвестный механизм превращения кристаллического ферроцена в нанокompозиты типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$  в условиях высоких давлений и температур. Обнаружено, что при давлении 8 ГПа и температуре порядка  $800^\circ\text{C}$ , кристаллический ферроцен превращается в аморфный, перенасыщенный углеродом карбид железа  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ . При температурах около  $1000 - 1200^\circ\text{C}$  происходит кристаллизация аморфной фазы в карбиды железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (гексагональная фаза) и цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Преобразование фаз карбидов железа сопровождается выделением большого количества свободного углерода, а также образованием углеродной оболочки нанокompозитов.
4. Экспериментально определена заселенность кристаллографических позиций железа в гексагональном карбиде  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  в составе нанокompозитов типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ . Найдено отношение заселенности неэквивалентных кристаллографических позиций  $N_{\text{Fe-I}} : N_{\text{Fe-II}} : N_{\text{Fe-III}} = 1:3:6$ . Эта величина

отличается от ожидаемой для объемных образцов, полученных в стандартных условиях 1:3:3, что обусловлено особенностями синтеза нанокompозитов в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю – профессору Любутину Игорю Савельевичу за профессиональное руководство и внимательное отношение, проявленное на всех этапах выполнения исследований и во время работы над диссертационной работой.

Автор благодарит всех сотрудников отдела ядерных методов и магнитных структур за ценное сотрудничество, помощь и поддержку.

Автор глубоко признателен:

- Старчикову Сергею Сергеевичу за ценные советы и помощь в работе над материалами диссертации;
- Давыдову Валерию Александровичу за продуктивное сотрудничество в работе с образцами на основе ферроцена и над публикациями по этой теме;
- Трояну Ивану Александровичу и Фролову Кириллу Владимировичу за помощь в работе над экспериментальной частью диссертации;
- Авилову Анатолию Сергеевичу за помощь в интерпретации данных электронной микроскопии и дифракции.

**ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Baskakov A. O. et al. Magnetic and interface properties of the core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  nanocomposites //Applied Surface Science. – 2017. – Т. 422. – С. 638-644.
2. Соловьева А. Ю. и др. Синтез core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$  наночастиц //Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – №. 6. – С. 725-728.
3. Baskakov A. O. et al. Mechanism of Transformation of Ferrocene into Carbon-Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles at High Pressures and Temperatures //Inorganic chemistry. – 2018. – Т. 57. – №. 23. – С. 14895-14903.
4. Баскаков А. О. и др. Распределение атомов железа в неэквивалентных кристаллографических позициях карбида  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  в наноструктурах типа ядро–оболочка //Кристаллография. – 2019. – Т. 64 - №. 2. – С. 301-307.
5. Lyubutin I. S. et al. Structural and magnetic evolution of  $\text{Fe}_x\text{O}_y@ \text{carbon}$  core-shell nanoparticles synthesized by a one-step thermal pyrolysis //Materials Characterization. – 2019. – Т. 150 – С. 213-219.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Wang L. et al. Monodispersed core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2005. Vol. 109, № 46. P. 21593–21601.
2. Zanella R. et al. New preparation method of gold nanoparticles on SiO<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2006. Vol. 110, № 17. P. 8559–8565.
3. Sun C., Lee J.S.H., Zhang M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery // Adv. Drug Deliv. Rev. Elsevier, 2008. Vol. 60, № 11. P. 1252–1265.
4. Laurent S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, № 6. P. 2064–2110.
5. Yu J. et al. Iron carbide nanoparticles: An innovative nanoplatform for biomedical applications // Nanoscale Horizons. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 2, № 2. P. 81–88.
6. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // Chem. Rev. American Chemical Society, 2012. Vol. 112, № 4. P. 2373–2433.
7. Gawande M.B. et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 21. P. 7540–7590.
8. Douvalis A.P. et al. A facile synthetic route toward air-stable magnetic nanoalloys with Fe-Ni/Fe-Co core and iron oxide shell // J. Nanoparticle Res. Springer Netherlands, 2012. Vol. 14, № 9. P. 1130.
9. Bachhuka A. et al. Hybrid core/shell microparticles and their use for

- understanding biological processes // *J. Colloid Interface Sci.* Academic Press, 2015. Vol. 457. P. 9–17.
10. Zheng J. et al. One-step solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core-shell nanoparticles with tunable sizes // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2012. Vol. 23, № 16. P. 165601.
  11. Wu T. et al. Facile Hydrothermal Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C Core-Shell Nanorings for Efficient Low-Frequency Microwave Absorption // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2016. Vol. 8, № 11. P. 7370–7380.
  12. Sood A. et al. Multifunctional gold coated iron oxide core-shell nanoparticles stabilized using thiolated sodium alginate for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. C*. Elsevier, 2017. Vol. 80. P. 274–281.
  13. Yu J. et al. Iron carbide nanoparticles: An innovative nanoplatform for biomedical applications // *Nanoscale Horizons*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 2, № 2. P. 81–88.
  14. Luo N. et al. Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron/iron carbide nanoparticles by a detonation method // *Carbon* N. Y. Pergamon, 2010. Vol. 48, № 13. P. 3858–3863.
  15. Davydov V. et al. Solid state synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles and their interaction with living cells // *J. Mater. Chem. B*. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 2, № 27. P. 4250–4261.
  16. Davydov V.A., Agafonov V., Khabashesku V.N. Comparative Study of Condensation Routes for Formation of Nano- and Microsized Carbon Forms in Hydrocarbon, Fluorocarbon, and Fluoro-Hydrocarbon Systems at High Pressures and Temperatures // *J. Phys. Chem. C*. American Chemical Society, 2016. Vol. 120, № 51. P. 29498–29509.
  17. Li J. et al. Hyaluronic acid-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au core/shell nanostars for

- multimodal imaging and photothermal therapy of tumors // *Biomaterials*. Elsevier, 2015. Vol. 38. P. 10–21.
18. Liu H.L. et al. Synthesis of monosized core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au multifunctional nanoparticles by PVP-assisted nanoemulsion process // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* Elsevier, 2010. Vol. 356, № 1–3. P. 21–27.
  19. Wu W. et al. Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method // *Carbon N. Y.* 2003. Vol. 41, № 2. P. 317–321.
  20. Davydov V. et al. Carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles in the thermal conversions of ferrocene at high pressures // *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*. Taylor & Francis Group, 2012. Vol. 20, № 4–7. P. 451–454.
  21. Wang D. et al. Hierarchical nanostructured core-shell Sn@C nanoparticles embedded in graphene nanosheets: Spectroscopic view and their application in lithium ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, № 10. P. 3535–3542.
  22. El-Toni A.M. et al. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 5. P. 2510–2531.
  23. Gupta A.K., Curtis A.S.G. Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: Interaction studies with human fibroblasts in culture // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* Kluwer Academic Publishers, 2004. Vol. 15, № 4. P. 493–496.
  24. Chastellain M. et al. Superparamagnetic Silica-Iron Oxide Nanocomposites for Application in Hyperthermia // *Adv. Eng. Mater.* Wiley-Blackwell, 2004. Vol. 6, № 4. P. 235–241.
  25. Wang Z. et al. Strong metal-support interaction in novel core-shell Au-

- CeO<sub>2</sub> nanostructures induced by different pretreatment atmospheres and its influence on CO oxidation // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 11. P. 5865–5872.
26. Kim Y.S. et al. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-embedded poly(styrene)/poly(thiophene) core/shell composite particles // *Synth. Met.* Elsevier, 2013. Vol. 175. P. 56–61.
27. Knopp D., Tang D., Niessner R. Review: Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles // *Anal. Chim. Acta*. Elsevier, 2009. Vol. 647, № 1. P. 14–30.
28. Kumar K.S., Kumar V.B., Paik P. Recent Advancement in Functional Core-Shell Nanoparticles of Polymers: Synthesis, Physical Properties, and Applications in Medical Biotechnology // *J. Nanoparticles*. 2013. Vol. 2013. P. 1–24.
29. Mitsudome T., Kaneda K. Advanced core-shell nanoparticle catalysts for efficient organic transformations // *ChemCatChem*. Wiley-Blackwell, 2013. Vol. 5, № 7. P. 1681–1691.
30. Pustovalov V.K., Astafyeva L.G., Fritzsche W. Optical Properties of Core-Shell Gold-Silver and Silver-Gold Nanoparticles for Near UV and Visible Radiation Wavelengths // *Plasmonics*. Springer US, 2012. Vol. 7, № 3. P. 469–474.
31. Solovieva A.Y. et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au core-shell nanoparticles // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62, № 6. P. 711–714.
32. Baskakov A.O. et al. Magnetic and interface properties of the core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au nanocomposites // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 422. P. 638–644.
33. Cao Y. et al. Polymer-controlled core-shell nanoparticles: A novel strategy for sequential drug release // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 57. P. 30430–30439.

34. Phadtare S. et al. Direct assembly of gold nanoparticle “shells” on polyurethane microsphere “cores” and their application as enzyme immobilization templates // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2003. Vol. 15, № 10. P. 1944–1949.
35. Prozialeck W.C., Lamar P.C. Comparison of the cytotoxic effects of cadmium (Cd<sup>2+</sup>) in high and low resistance strains of MDCK cells that express different levels of E-cadherin // *Toxicol. Vit.* Elsevier, 1998. Vol. 12, № 6. P. 633–647.
36. Peng S. et al. Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2006. Vol. 128, № 33. P. 10676–10677.
37. Chen Y.W. et al. A High-Sensitivity and Low-Power Theranostic Nanosystem for Cell SERS Imaging and Selectively Photothermal Therapy Using Anti-EGFR-Conjugated Reduced Graphene Oxide/Mesoporous Silica/AuNPs Nanosheets // *Small.* Wiley-Blackwell, 2016. Vol. 12, № 11. P. 1458–1468.
38. Yu J., Chu X., Hou Y. Stimuli-responsive cancer therapy based on nanoparticles // *Chem. Commun.* Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 50, № 79. P. 11614–11630.
39. Herrmann I.K. et al. Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2009. Vol. 21, № 14. P. 3275–3281.
40. Tang W. et al. Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> nanoparticles with high mri contrast enhancement for tumor imaging // *Small.* Wiley-Blackwell, 2014. Vol. 10, № 7. P. 1245–1249.
41. Meffre A. et al. A simple chemical route toward monodisperse iron carbide nanoparticles displaying tunable magnetic and unprecedented hyperthermia properties // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2012. Vol. 12, № 9. P. 4722–4728.

42. Guo H. et al. Facile synthesis of near-monodisperse Ag@Ni core-shell nanoparticles and their application for catalytic generation of hydrogen // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2011. Vol. 22, № 19. P. 195604.
43. Yu G. et al. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2010. Vol. 132, № 3. P. 935–937.
44. Karpychev V.A. Displacement of the interface of two nonmixing liquids in rotating porous systems // *Fluid Dyn.* North-Holland, 1973. Vol. 6, № 2. P. 358–360.
45. Eklund P.C. Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C, and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> produced by CO<sub>2</sub> laser pyrolysis // *J. Mater. Res.* Cambridge University Press, 1993. Vol. 8, № 7. P. 1666–1674.
46. Miyatani R., Yamada Y., Kobayashi Y. Mössbauer study of iron carbide nanoparticles produced by sonochemical synthesis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Springer Netherlands, 2015. Vol. 303, № 2. P. 1503–1506.
47. Barinov V.A., Tsurin V.A., Surikov V.T. Study of mechanically synthesized carbide Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> // *Phys. Met. Metallogr.* SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2010. Vol. 110, № 5. P. 474–484.
48. D'zsi I. et al. Phase transition in nanomagnetite // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103, № 10. P. 104312.
49. Schneeweiss O. et al. Solid-state synthesis of  $\alpha$ -Fe and iron carbide nanoparticles by thermal treatment of amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Hyperfine Interactions*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. Vol. 189, № 1–3. P. 167–173.
50. Lyubutin I.S. et al. Structural, Magnetic, and Electronic Properties of Mixed Spinel NiFe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Chemical Combustion //

- Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 20. P. 12469–12475.
51. Barinov V.A., Tsurin V.A., Surikov V.T. Study of mechanically synthesized carbide  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  // Phys. Met. Metallogr. SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2010. Vol. 110, № 5. P. 474–484.
  52. Vandenberghe R.E. et al. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: The present state of the art // Hyperfine Interact. Kluwer Academic Publishers, 2000. Vol. 126, № 1–4. P. 247–259.
  53. Gorski C.A., Scherer M.M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review // Am. Mineral. GeoScienceWorld, 2010. Vol. 95, № 7. P. 1017–1026.
  54. Encina E.R., Coronado E.A. Size Optimization of Iron Oxide@Noble Metal Core-Shell Nanohybrids for Photothermal Applications // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2016. Vol. 120, № 10. P. 5630–5639.
  55. Wang H. et al. Magnetic/NIR-responsive drug carrier, multicolor cell imaging, and enhanced photothermal therapy of gold capped magnetite-fluorescent carbon hybrid nanoparticles // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 7, № 17. P. 7885–7895.
  56. Wang D.W. et al. Folate-conjugated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ @gold nanorods@mesoporous  $\text{SiO}_2$  hybrid nanomaterial: A theranostic agent for magnetic resonance imaging and photothermal therapy // J. Mater. Chem. B. The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 1, № 23. P. 2934–2942.
  57. Fei H. et al. Preparation of carbon-coated iron oxide nanoparticles dispersed on graphene sheets and applications as advanced anode materials for lithium-ion batteries // Nano Res. Tsinghua University Press, 2014. Vol. 7, № 4. P. 1–9.
  58. Zhang Z. et al. Synthesis of graphene@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @C core-shell nanosheets for

- high-performance lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 13. P. 7036–7043.
59. Thomas J.A. President's address. Some aspects of dysphagia. // *Proc. R. Soc. Med. American Chemical Society*, 1974. Vol. 67, № 6. P. 477–484.
60. De Smit E. et al. Nanoscale chemical imaging of a working catalyst by scanning transmission X-ray microscopy // *Nature*. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 456, № 7219. P. 222–225.
61. Blanchard J., Abatzoglou N. Nano-iron carbide synthesized by plasma as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in slurry reactors: The role of iron loading and K, Cu promoters // *Catal. Today*. Elsevier, 2014. Vol. 237. P. 150–156.
62. Xu K. et al.  $\epsilon$ -Iron carbide as a low-temperature Fischer-Tropsch synthesis catalyst // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 5. P. 5783.
63. Xiao M. et al. Meso/macroporous nitrogen-doped carbon architectures with iron carbide encapsulated in graphitic layers as an efficient and robust catalyst for the oxygen reduction reaction in both acidic and alkaline solutions // *Adv. Mater.* Wiley-Blackwell, 2015. Vol. 27, № 15. P. 2521–2527.
64. Zakaria M.B. Nanostructuring of nanoporous iron carbide spheres via thermal degradation of triple-shelled Prussian blue hollow spheres for oxygen reduction reaction // *RSC Adv.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 13. P. 10341–10351.
65. Vij V. et al. Hemoglobin-carbon nanotube derived noble-metal-free Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>-based catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № 1. P. 20132.
66. Huang H. et al. One-step pyrolytic synthesis of small iron carbide nanoparticles/3D porous nitrogen-rich graphene for efficient electrocatalysis //

- J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 9. P. 4976–4982.
67. Tan Y. et al. N-doped graphene/Fe-Fe<sub>3</sub>C nano-composite synthesized by a Fe-based metal organic framework and its anode performance in lithium ion batteries // Chem. Eng. J. Elsevier, 2014. Vol. 258. P. 93–100.
  68. Ujimine K., Tsutsumi A. Electrochemical characteristics of iron carbide as an active material in alkaline batteries // J. Power Sources. Elsevier, 2006. Vol. 160, № 2, SI. P. 1431–1435.
  69. Yan M. et al. A facile method to synthesize Fe<sub>x</sub>Cy/C composite as negative electrode with high capacitance for supercapacitor // J. Alloys Compd. Elsevier, 2015. Vol. 641. P. 170–175.
  70. Vermisoglou E.C. et al. Reduced graphene oxide/iron carbide nanocomposites for magnetic and supercapacitor applications // J. Alloys Compd. Elsevier, 2014. Vol. 590. P. 102–109.
  71. Kumar R. et al. Carbon encapsulated nanoscale iron/iron-carbide/graphite particles for EMI shielding and microwave absorption // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 34. P. 23268–23279.
  72. Lord O.T. et al. Melting in the Fe-C system to 70 GPa // Earth Planet. Sci. Lett. Elsevier, 2009. Vol. 284, № 1–2. P. 157–167.
  73. Eklund P.C. Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C, and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> produced by CO<sub>2</sub> laser pyrolysis // J. Mater. Res. Cambridge University Press, 1993. Vol. 8, № 7. P. 1666–1674.
  74. Audier M., Bowen P., Jones W. Transmission electron microscopic study of single crystals of Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> // J. Cryst. Growth. North-Holland, 1983. Vol. 63, № 1. P. 125–134.

75. Serna M.M. et al. An Overview of the Microstructures Present in High-Speed Steel -Carbides Crystallography // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publications, 2006. Vol. 530–531. P. 48–52.
76. Wu W. et al. Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method // Carbon N. Y. Pergamon, 2003. Vol. 41, № 2. P. 317–321.
77. Blank V.D. et al. Transmission electron microscopy studies of nanofibers formed on Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-carbide // Diam. Relat. Mater. Elsevier, 2002. Vol. 11, № 3–6. P. 931–934.
78. Miura K., Itoh M., Machida K.I. Surfactant-assisted preparation and magnetic properties of iron-based nanowires // Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing, 2008. Vol. 47, № 4 PART 1. P. 2342–2344.
79. Kowalski M. Polytypic structures of (Cr,Fe)//7C//3-carbides. // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 1985. Vol. 18, № pt 6. P. 430–435.
80. Herbstein F.H., Snyman J.A. Identification of Eckstrom-Adcock Iron Carbide as Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, № 6. P. 894–896.
81. Morniroli J.P. et al. Transmission electron microscopy of Ru<sub>7</sub>B<sub>3</sub>borides // J. Less-Common Met. Elsevier, 1989. Vol. 155, № 2. P. 215–227.
82. Fruchart R.J.P. et al. A propos de la structure exacte du carbure de fer Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> // Bull. Soc. Chim. Fr. 1965. Vol. 2. P. 392–393.
83. Fang C.M., Van Huis M.A., Zandbergen H.W. Structural, electronic, and magnetic properties of iron carbide Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phases from first-principles theory // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. American Physical Society, 2009. Vol. 80, № 22. P. 224108.

84. Liu X.W. et al. Mossbauer Spectroscopy of Iron Carbides: From Prediction to Experimental Confirmation // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № 1. P. 26184.
85. Yakel H.L. Crystal structures of stable and metastable iron-containing carbides // *Int. Met. Rev.* Taylor & Francis, 1985. Vol. 30, № 1. P. 17–44.
86. Eklund P.C. Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C, and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> produced by CO<sub>2</sub> laser pyrolysis // *J. Mater. Res.* Cambridge University Press, 1993. Vol. 8, № 7. P. 1666–1674.
87. Giordano C. et al. Non-conventional Fe<sub>3</sub>C-based nanostructures // *J. Mater. Chem.* The Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 21, № 42. P. 16963–16967.
88. Wen Z. et al. Nitrogen-enriched core-shell structured Fe/Fe<sub>3</sub>C-C nanorods as advanced electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Adv. Mater.* Wiley-Blackwell, 2012. Vol. 24, № 11. P. 1399–1404.
89. Su L., Zhou Z., Shen P. Core-shell Fe@Fe<sub>3</sub>C/C nanocomposites as anode materials for Li ion batteries // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2013. Vol. 87. P. 180–185.
90. Reddy L.H. et al. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications // *Chem. Rev.* American Chemical Society, 2012. Vol. 112, № 11. P. 5818–5878.
91. Novakova A.A. et al. Formation of graphite encapsulated iron nanoparticles during mechanical activation and annealing analyzed by Mössbauer spectroscopy // *Hyperfine Interactions.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. Vol. 189, № 1–3. P. 105–110.
92. Bagramov R.H. et al. High pressures synthesis of iron carbide nanoparticles covered with onion-like carbon shells // *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* Taylor & Francis Group, 2012. Vol. 20, № 1. P. 41–48.

93. Eklund P.C., Bi X.X. Synthesis of single phase.  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> nano-particles by CO<sub>2</sub> laser pyrolysis technique. Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV, 1992.
94. Elihn K. Synthesis of carbon-covered iron nanoparticles by photolysis of ferrocene. Acta Universitatis Upsaliensis, 2002.
95. Elihn K. et al. Size distributions and synthesis of nanoparticles by photolytic dissociation of ferrocene // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. Springer-Verlag, 2001. Vol. 72, № 1. P. 29–34.
96. Elihn K., Larsson K. A theoretical study of the thermal fragmentation of ferrocene // Thin Solid Films. Elsevier, 2004. Vol. 458, № 1–2. P. 325–329.
97. Elihn K. et al. Size and structure of nanoparticles formed via ultraviolet photolysis of ferrocene // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 2007. Vol. 101, № 3. P. 034311.
98. Jiao J. et al. Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 1996. Vol. 80, № 1. P. 103–108.
99. Song H., Chen X. Large-scale synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by co-carbonization of durene with ferrocene // Chem. Phys. Lett. North-Holland, 2003. Vol. 374, № 3–4. P. 400–404.
100. Matsue T., Yamada Y., Kobayashi Y. Iron carbide nanoparticles produced by laser ablation in organic solvent // Hyperfine Interactions. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. Vol. 205, № 1–3. P. 31–35.
101. Heszler P., Elihn K., Boman M. Optical characterisation of the photolytic decomposition of ferrocene into nanoparticles // Appl. Phys. A Mater. 2000. Vol. 616. P. 613–616.

102. David B. et al. Powders with superparamagnetic Fe<sub>3</sub>C particles studied with Mössbauer spectrometry // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing, 2010. Vol. 217, № 1. P. 012097.
103. Sajitha E.P. et al. Size-dependent magnetic properties of iron carbide nanoparticles embedded in a carbon matrix // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2007. Vol. 19, № 4. P. 046214.
104. Schneeweiss O., Voleník K. Analysis of powder particles of high carbon cast iron after air plasma spraying // Hyperfine Interactions. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. Vol. 189, № 1–3. P. 39–44.
105. Dyar M.D. et al. Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2006. Vol. 34, № 1. P. 83–125.
106. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // AIP Conference Proceedings. 2012. Vol. 1489. P. 178–185.
107. Liu H.L. et al. Synthesis of streptavidin-FITC-conjugated core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au nanocrystals and their application for the purification of CD4<sup>+</sup>lymphocytes // Biomaterials. Elsevier, 2008. Vol. 29, № 29. P. 4003–4011.
108. Tom R.T. et al. Freely dispersible Au@TiO<sub>2</sub>, Au@ZrO<sub>2</sub>, Ag@TiO<sub>2</sub>, and Ag@ZrO<sub>2</sub>core-shell nanoparticles: One-step synthesis, characterization, spectroscopy, and optical limiting properties // Langmuir. American Chemical Society, 2003. Vol. 19, № 8. P. 3439–3445.
109. Hargrove R.S., Kündig W. Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition // Solid State Commun. 1970. Vol. 8, № 5. P. 303–308.
110. Nikolaev V.I., Shipilin A.M., Zakharova I.N. On estimating nanoparticle size with the help of the Mössbauer effect // Phys. Solid State. Nauka/Interperiodica, 2001. Vol. 43, № 8. P. 1515–1517.

111. Daniels J.M., Rosencwaig A. Mössbauer spectroscopy of stoichiometric and non-stoichiometric magnetite // *J. Phys. Chem. Solids*. Pergamon, 1969. Vol. 30, № 6. P. 1561–1571.
112. Nieuwoudt M.K., Comins J.D., Cukrowski I. The growth of the passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman micro-spectroscopy and electrochemical polarisation. Part I: Near-resonance enhancement of the Raman spectra of iron oxide and oxyhydroxide compounds // *J. Raman Spectrosc.* 2011. Vol. 42, № 6. P. 1335–1339.
113. Pimenta M.A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2007. Vol. 9, № 11. P. 1276–1291.
114. Cooper V.K., Ludwig T.G. Most cited: Number 7 effect of fluoride and of soil trace elements on the morphology of the permanent molars in man // *N. Z. Dent. J.* American Physical Society, 2009. Vol. 105, № 4. P. 138–139.
115. Dresselhaus M.S. et al. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2010. Vol. 10, № 3. P. 751–758.
116. Xuan S. et al. A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core/shell composites // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2007. Vol. 18, № 3. P. 035602.
117. Wilkinson C. et al. Polarized neutron diffraction and mossbauer-effect study of the magnetic ordering in wüstite, FeO // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 1984. Vol. 23, № 20. P. 3136–3141.
118. Suzdalev P. et al. Magnetic phase transitions in nanosystems: Role of size effects, intercluster interactions and defects // *J. Nanoparticle Res.* Kluwer Academic Publishers, 2003. Vol. 5, № 5–6. P. 485–495.

119. Goodenough J.B., Loeb A.L. Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels // *Phys. Rev. American Physical Society*, 1955. Vol. 98, № 2. P. 391–408.
120. Aragan R. et al. Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1985. Vol. 31, № 1. P. 430–436.
121. Brabers V., Walz F., Kronmüller H. Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. American Physical Society*, 1998. Vol. 58, № 21. P. 14163–14166.
122. Guigue-Millot N., Keller N., Perriat P. Evidence for the Verwey transition in highly nonstoichiometric nanometric Fe-based ferrites // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. American Physical Society*, 2001. Vol. 64, № 1. P. 124021–124024.
123. Koch F.B., Fine M.E. Magnetic properties of  $\text{Fe}_x\text{O}$  as related to the defect structure // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, 1967. Vol. 38, № 3. P. 1470–1471.
124. Bird S. Is exercise really good for us? // *Biologist. Wiley*, 1997. Vol. 44, № 5. 465-468 p.
125. Kneller E.F., Hawig R. The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets // *IEEE Trans. Magn.* 1991. Vol. 27, № 4. P. 3588–3600.
126. Skomski R., Coey J.M.D. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1993. Vol. 48, № 21. P. 15812–15816.
127. Schrefl T., Kronmüller H., Fidler J. Exchange hardening in nano-structured two-phase permanent magnets // *J. Magn. Mater. North-Holland*, 1993. Vol. 127, № 3. P. L273–L277.

128. Eiland P.F., Pepinsky R. X-ray examination of iron biscyclopentadienyl // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, № 19. P. 4971.
129. Evans R., Napper D.H. Flocculation of latices by low molecular weight polymers // Nature. 1973. Vol. 246, № 5427. P. 34–35.
130. Johns I.B., McElhill E.A., Smith J.O. Thermal Stability of Some Organic Compounds. // J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society, 1962. Vol. 7, № 2. P. 277–281.
131. Porterfield W. Elements, Atoms, and Periodicity // Inorganic Chemistry. Academic Press, 1993. 3-60 p.
132. Liu X.W. et al. Mossbauer Spectroscopy of Iron Carbides: From Prediction to Experimental Confirmation // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № 1. P. 26184.
133. Bauer-Grosse E., Le Caër G. Structural evolution of sputtered amorphous  $Fe_{1-x}C_x$  films for  $0.19 \leq x \leq 0.49$  // Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop. Taylor & Francis Group, 1987. Vol. 56, № 4. P. 485–500.
134. Le Caër G., Bauer-Grosse E. Aperiodic carbides formed by crystallization of amorphous Fe-C alloys // Hyperfine Interact. 1989. Vol. 47–48, № 1–4. P. 55–67.
135. Le Caër G. et al. Mössbauer study of mechanical alloying in Fe-V and Fe-C alloys // J. Phys. Colloq. 1990. № C4.