

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель:

Любутин Игорь Савельевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Официальные оппоненты:

Русаков Вячеслав Серафимович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор по кафедре общей физики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Поликарпов Михаил Алексеевич, доктор физико-математических наук, заместитель руководителя отдела фотоники и аддитивных технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет».

Защита состоится «___» _____ 2019 г. в ___ ч ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <http://crys.ras.ru/>.

Автореферат разослан _____ 2019 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.114.01

кандидат физ.-мат. наук
К.В. Фролов

Общая характеристика работы

Актуальность темы. 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 свойства, обусловленные размерными эффектами, и стали причиной интереса к исследованию наночастиц (НЧ). Уменьшение размера приводит к увеличению отношения площади поверхности объекта к его объему, что влечет повышенное влияние атомов поверхности на свойства материала в целом. При этом, в поверхностной и приповерхностных областях, локальные свойства материала существенно меняются за счет различных квантовых эффектов.

Свойства нанокompозитов 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 методами (в зависимости от состава, размера и формы) и применяться для различных целей. Металлы, оксиды металлов и полупроводники могут быть использованы как в качестве материалов оболочки, так и в качестве материалов ядра. Так, золотое покрытие на любых частицах существенно улучшает такие свойства материала ядра, как химическая стабильность, защищая ядро от окисления, обеспечивая биосовместимость, улучшая оптические и другие свойства [1,2].

Особое место в этой тематике занимают магнитные НЧ (МНЧ). Непокрытые МНЧ, наряду с массой полезных свойств, имеют ряд недостатков для использования в областях, связанных с биологическими применениями. В частности, магнитные частицы 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 может иметь исключительно важное значение при решении таких проблем.

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

Существует много методик получения нанокompозитов типа «ядро-оболочка». Их можно разделить на одноэтапные и двухэтапные методики. В двухэтапной методике НЧ ядра синтезируются отдельно от оболочки по разработанным схемам синтеза, а затем определенным способом покрываются оболочкой. В одноэтапном методе композит типа «ядро-оболочка» может быть

получен в одной схеме химических реакций, например, за счет изменения температуры синтеза.

Среди МНЧ, одними из самых популярных и исследуемых материалов для ядер нанокompозитов типа «ядро-оболочка» являются оксиды железа [3,4] и карбиды железа [5,6] из-за их особенных магнитных и электро-физических свойств, привлекательных для практических приложений. Оболочки из благородных металлов [7] и углерода [3,8] часто используются для покрытия магнитных частиц, так как они обеспечивают биосовместимость и химическую инертность композитов.

Целью диссертационной работы является:

- исследование влияния оболочки на структуру и свойства ядра в нанокompозитах на основе оксидов железа, покрытых оболочкой золота $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$;

- определение механизмов формирования нанокompозитов на основе оксидов железа, покрытых углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$, при одностадийном синтезе и исследование их магнитных, структурных и электронных свойств;

- определение механизмов образования нанокompозитов на основе карбидов железа, покрытых углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$, при трансформации ферроцена в условиях высоких давлений и температур и исследование свойств полученных нанокompозитов.

Для достижения указанных целей ставятся следующие **задачи**:

1. Исследовать магнитные, электронные и структурные свойства образцов нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ типа «ядро-оболочка», полученных двухэтапным методом синтеза. Установить отличие свойств наночастиц магнетита Fe_3O_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 $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ 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 $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$, полученных путем трансформации ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 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 $h-Fe_7C_3$ в составе ядра нанокompозитов типа «ядро-оболочка» $Fe_xC_y@C$, полученных в условиях высоких давлений и температур.
- Экспериментально определена относительная заселенность структурных позиций железа в гексагональной фазе $h-Fe_7C_3$ в составе нанокompозитов $Fe_xC_y@C$.

Практическая значимость. НЧ магнетита Fe_3O_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 агрегацию магнитных наночастиц 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 углеродсодержащих терапевтических средствах.

Методы исследования. Для решения поставленных задач применялись следующие экспериментальные методики:

- Мессбауэровская спектроскопия в широком диапазоне температур (от 5 К до 300 К);
- Спектроскопия комбинационного рассеяния света;
- Порошковая рентгеновская дифракция;
- Сканирующая электронная микроскопия
- Просвечивающая электронная микроскопия (в том числе и высокого разрешения);
- Электронная дифракция;
- Спектроскопия оптического поглощения света;
- Температурные и полевые измерения намагниченности.

В качестве объектов исследования были выбраны наноконпозиты типа «ядро-оболочка»:

- на основе оксидов железа с золотой оболочкой $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$;
- на основе оксидов железа, покрытых углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{O}_y@ \text{C}$;
- на основе карбидов железа с углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{C}_y@ \text{C}$.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Эффект взаимодействия золотой оболочки и оксида железа на границе раздела ядра и оболочки наноконпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$.
2. Механизм восстановления материала ядра от магнетита Fe_3O_4 до вюститита Fe_{1-x}O под действием углеродной оболочки в наноконпозитах $\text{Fe}_x\text{O}_y@ \text{C}$ 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 $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 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 $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ типа «ядро-оболочка», полученных в экстремальных условиях высоких давлений и температур.

Достоверность. Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается всесторонними исследованиями нанокompозитов несколькими взаимодополняющими современными методиками, а также применением оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами. Достоверность результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах и представлением результатов на международных и всероссийских научных 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.

Личный вклад. 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.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 научных работ в журналах, индексируемых международными базами (Scopus, Web of Science) и рекомендованных ВАК, а также 7 тезисов докладов в материалах международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из Введения, пяти Глав и Заключения, списка цитируемой литературы, состоящего из 135 ссылок. Объем диссертации составляет 135 страниц, включая 41 рисунок и 4 таблицы.

Содержание работы

Во **введении** даны общие сведения о диссертационной работе: обсуждается предмет диссертации и обосновывается её актуальность, формулируются цели и задачи работы, обсуждается научная новизна и практическая значимость, приводится информация по личному вкладу автора диссертационной работы и описана её структура.

Первая глава содержит обзор литературы, посвященный особенностям физико-химических свойства нанокompозитов типа «ядро-оболочка» и методикам, которые применяются для их изучения.

В **разделе 1.1** обсуждаются общие сведения, имеющиеся в литературе про нанокompозиты типа «ядро-оболочка». Обсуждаются способы получения таких нанокompозитов. Также в этом разделе обсуждаются особенности ядер на основе оксидов и карбидов железа и различные способы характеристики этих нанокompозитов.

Раздел 1.2 посвящен особенностям исследований нанокompозитов с ядрами на основе оксидов железа. Обсуждаются особенности структуры различных оксидов железа и вопросы применения мессбауэровской спектроскопии для их исследования. Приводятся примеры использования

углеродной оболочки и оболочек на основе благородных металлов для покрытия ядер оксидов железа.

В **разделе 1.3** обсуждаются особенности свойств нанокompозитов с ядрами на основе карбидов железа. Дается современное представление и экспериментальные данные о кристаллической структуре различных карбидов железа (Fe_3C , $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$, $\text{h-Fe}_7\text{C}_3$).

В **разделе 1.4** описаны известные способы синтеза наночастиц карбидов железа (в том, числе и инкапсулированные в углеродные оболочки). Обсуждаются механизмы получения подобных наноструктур, и особенно механизмы превращения ферроцена под действием лазерного пиролиза.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методики, используемые при характеристике различных образцов. Приведено описание некоторых физических явлений, на которых основаны данные методики, а также описано принципиальное устройство экспериментальных установок мессбауэровской и рамановской спектроскопии.

Третья глава посвящена исследованию структурных и магнитных свойств нанокompозитов типа «ядро-оболочка» $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ (наночастиц магнетита в золотой оболочке). В этой главе сравниваются свойства исходных (непокрытых) наночастиц магнетита Fe_3O_4 , полученных на первом этапе двухстадийного синтеза, со свойствами нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$.

В **разделе 3.1** приводится анализ порошковой рентгеновской дифракции $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ нанокompозитов и наночастиц Fe_3O_4 . Было обнаружено, что в случае нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ преобладают рефлексы золота, а рефлексы от магнетита сильно подавлены [A1]. Тяжелые атомы золота поглощают рентгеновское излучение [9] и то, что следы рефлексов магнетита всё-таки видны на дифрактограмме $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ говорит о том, что золотая оболочка нанокompозитов достаточно тонкая.

В **разделе 3.2** обсуждаются данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на покрытых и непокрытых золотом нанокompозитах. Определение межплоскостных расстояний, характерных для золота и магнетита позволило определить, что светлые наночастицы состоят из непокрытого магнетита, а темные наночастицы покрыты золотом.

В **разделе 3.3** приводятся данные электронной дифракции нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$. Несмотря на то, что атомы золота поглощают электроны гораздо сильнее магнетита, рефлексы золота и магнетита на электронной дифрактограмме сопоставимы по интенсивности. Это связано с тем, что рефлексы магнетита, по-видимому, связаны с небольшим количеством оставшихся непокрытых наночастиц магнетита в образце. Они и дают сопоставимый по интенсивности с золотыми рефлексами вклад в электронную дифрактограмму.

В **разделе 3.4** обсуждаются спектры оптического поглощения наночастиц золота Au, магнетита Fe_3O_4 и нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$. Золотые наночастицы

имеют пик оптического поглощения на длине волны ~ 525 нм. При этом, пик нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ сдвинут в область больших длин волны, что весьма характерно для оболочек нанокompозитов типа «ядро-оболочка» [10].

В **разделе 3.5** приводится анализ особенностей структурных и магнитных свойств покрытых и непокрытых золотом частиц магнетита по данным мессбауэровской спектроскопии. Для подгонки экспериментально измеренных мессбауэровских спектров магнетита были использованы три компонента: два магнитных секстета, соответствующих тетраэдрической (А) и октаэдрической [В] подрешеткам магнетита, а также парамагнитный дублет, соответствующий особо мелким суперпарамагнитным наночастицам магнетита. Было обнаружено, что парамагнитная компонента растет на 4.6 % при покрытии наночастиц золотом, что говорит о предотвращении агломерации наночастиц. Подспектры, соответствующие магнитным компонентам, были промоделированы с использованием функций распределения сверхтонких полей (рисунок 1). Было выделено два наиболее интенсивных пика: H_1 (большой по полю) и H_2 (меньший по полю). Пик H_1 был проассоциирован со внутренними областями наночастиц магнетита, а пик H_2 с приповерхностными слоями [11]. Обнаружено, что при покрытии золотом пики H_1 практически не меняют своего положения ни для какой из подрешеток. Напротив, пик H_2 увеличивается на 26 кЭ в А-подрешетке и на 11 кЭ в В-подрешетке при покрытии золотом [A2]. Это указывает на то, что атомы золота на границе раздела композитов взаимодействуют с оборванными связями магнетита. При этом, разница во влиянии золота на пики H_2 в А- и В-подрешетках обусловлена разницей в количестве ближайших соседей у ионов железа. В структуре шпинели магнетита ион Fe^{3+} в А-узле имеет 12 ближайших соседей, а ион железа в В-узле имеет только 6 ближайших соседей [12]. Поэтому частичная потеря связей для атомов на поверхности частицы должна более существенно влиять на А-подрешетку.

В **разделе 3.6** приводится обсуждения данных рамановской спектроскопии. У покрытых золотом нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ рамановского сигнала нет (что характерно для металлов). У непокрытых же наночастиц магнетита Fe_3O_4 присутствуют характерные для магнетита рефлексии в рамановском спектре [13]. Такая разница в спектрах подтверждает комплексное покрытие исследуемых нанокompозитов.

В **разделе 3.7** представлены выводы по третьей главе: обсуждаются результаты сравнения непокрытых наночастиц магнетита Fe_3O_4 и покрытых золотом нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, влияние золотой оболочки на свойства нанокompозитов и эффект её влияния на приповерхностный слой ионов железа в наночастицах магнетита.

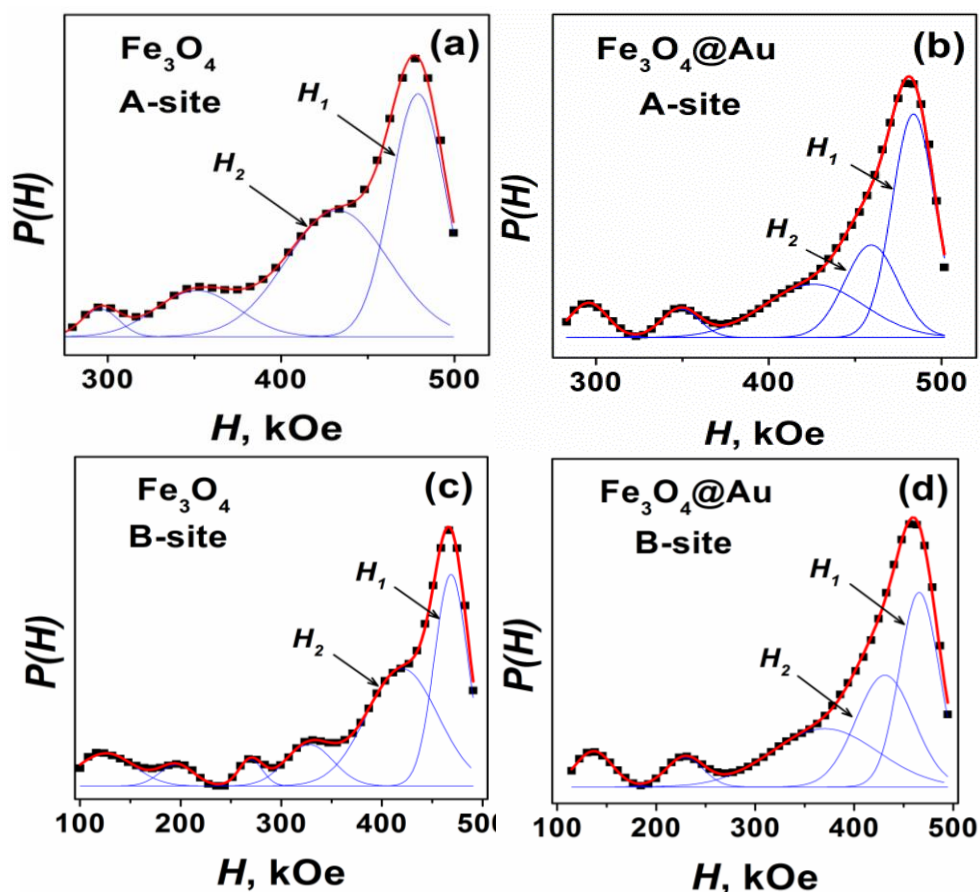


Рисунок 1. Картины восстановленных распределений магнитных сверхтонких полей для А-узлов (а) и В-узлов (с) в исходном Fe_3O_4 ; и для А-узлов (b) и В-узлов (d) в нанокompозите $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ [A2].

Глава 4 посвящена структурным и магнитным превращениям в нанокompозитах типа «ядро-оболочка» $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$, синтезированных методом одностадийного термического пиролиза. На основании подробного анализа свойств нанокompозитов, полученных при различных температурах синтеза (от 360 до 400 °C), в данной главе делаются выводы о механизме трансформации оксидов железа под влиянием углерода в процессе исследуемого синтеза.

В **разделе 4.1** обсуждаются данные порошковой рентгеновской дифракции нанокompозитов. При температурах синтеза вплоть до 390 °C, на дифрактограммах видны ярковыраженные рефлексы магнетита Fe_3O_4 . При температурах синтеза 395 и 400 °C к рефлексам от магнетита добавляются хорошо заметные рефлексы вюстита Fe_{1-x}O . Отсутствие рефлексов углерода (наличие которого подтверждено другими методами) говорит об аморфизации углерода [14].

В **разделе 4.2** представлены данные ПЭМ нанокompозитов $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$. На изображениях ПЭМ хорошо видна структура типа «ядро-оболочка» нанокompозитов, полученных при 395 и 400 °C (рисунок 2). Картина электронной дифракции, от наночастиц, полученных при 400 °C,

демонстрирует рефлексы как от магнетита Fe_3O_4 , так и от вюстита Fe_{1-x}O . При этом, на изображении с высоким разрешением от наночастицы, полученной при $370\text{ }^\circ\text{C}$, хорошо видны межплоскостные расстояния характерные для (111) плоскости магнетита.

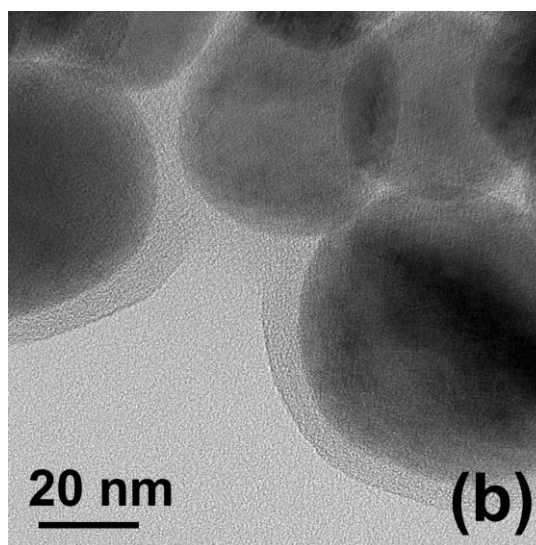


Рисунок 2. Изображение ПЭМ наноконпозитов $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$, полученных при $400\text{ }^\circ\text{C}$.

В **разделе 4.3** приведены данные рамановской спектроскопии от наноконпозитов, полученных при различных температурах синтеза. На спектрах образцов, полученных в диапазоне температур от 370 до $400\text{ }^\circ\text{C}$ видны D и G пики графита, что подтверждает покрытие наноконпозитов углеродной оболочкой [15]. Тем не менее, пики существенно уширены (в особенности, при более низких температурах синтеза), что говорит об аморфности углеродной оболочки.

Раздел 4.4 посвящен обсуждению структурных и магнитных свойств оксидов железа в исследуемых наноконпозитах по данным мессбауэровской спектроскопии. На спектрах хорошо различимы несколько характерных компонент: магнитный секстет от трехвалентного Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении и секстет от железа с промежуточной валентностью $\text{Fe}^{2.5+}$ (из-за быстрого электронного обмена между Fe^{2+} и Fe^{3+}) в октаэдрическом окружении, характерные для магнетита Fe_3O_4 . При температурах синтеза до $390\text{ }^\circ\text{C}$ также наблюдается компонента, типичная для трехвалентных ионов железа в октаэдрической подрешетке, которые не участвуют в электронном обмене. Подобная октаэдрическая компонента Fe^{3+} часто ассоциируется с железом в приповерхностном слое наночастиц. На диаграмме, показывающей содержание железосодержащих компонент в зависимости от температуры синтеза (рисунок 3), видно, что фаза вюстита растет вместе с уменьшением октаэдрической компоненты Fe^{3+} . Из этого можно сделать вывод о влиянии углеродной оболочки (с которой соприкасаются ионы Fe^{3+} в поверхностном слое) на процесс восстановления магнетита Fe_3O_4 в вюстит Fe_{1-x}O [A3].

В **разделе 4.5** по данным измерения намагниченности от температуры $M(T)$ и петель магнитного гистерезиса $M(H)$ установлено влияние антиферромагнитного вюстита на магнитные свойства и поведение магнитных аномалий в нанокompозитах, полученных при температурах синтеза в 395 и 400 °C.

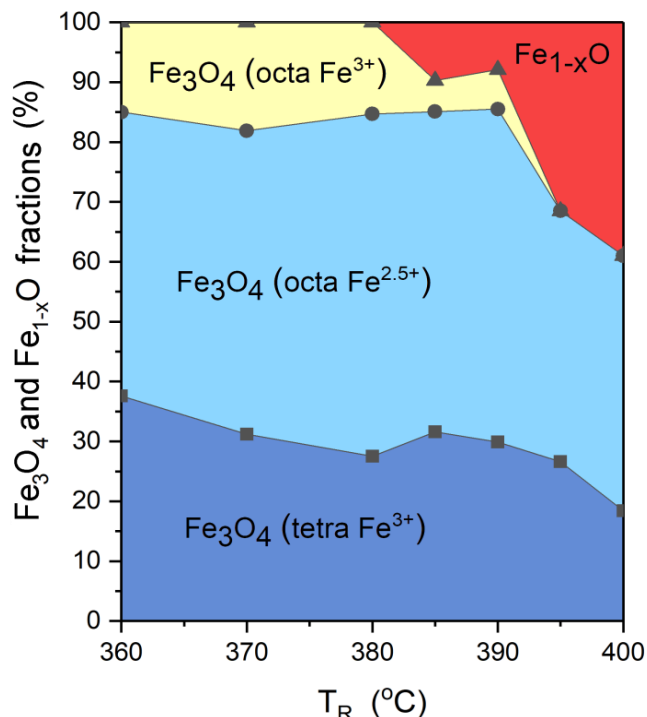


Рисунок 3. Диаграмма содержания железосодержащих компонент в зависимости от температуры синтеза, полученная из данных мессбауэровской спектроскопии. Fe_3O_4 (tetra Fe^{3+}) – фракция трехвалентного железа в тетраэдрической подрешетке магнетита, Fe_3O_4 (octa $Fe^{2.5+}$) – фракция железа с промежуточной валентностью из октаэдрической подрешетки магнетита, Fe_3O_4 (octa Fe^{3+}) – фракция трехвалентного железа из октаэдрической подрешетки магнетита, не участвующего в электронном обмене, $Fe_{1-x}O$ – фракция вюстита [A3].

В **разделе 4.6** представлены выводы по четвертой главе. На основе полученных данных была построена схема, демонстрирующая механизм термического восстановления магнетита до вюстита под воздействием углерода с образованием наночастиц типа «ядро-оболочка» $Fe_xO_y@C$ (Рисунок 4). Установлено, что превращение магнетита в вюстит происходит внутри ядра частицы, но отдельные частицы магнетита и вюстита не создаются.

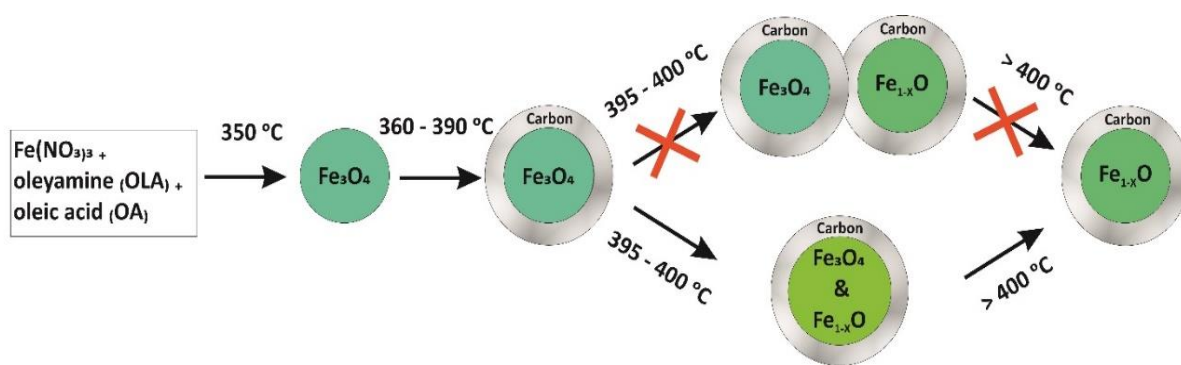


Рисунок 4. Схема процесса термического восстановления магнетита до вюстита под влиянием углерода с созданием наночастиц типа «ядро-оболочка» $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$. На схеме показано, что процесс восстановления магнетита в вюстит происходит внутри ядра частицы, а не через возникновение отдельных частиц магнетита и вюстита.

Пятая глава посвящена изучению механизма преобразования кристаллического ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в нанокompозиты $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ при воздействии высоких давлений и температур. Образцы нанокompозитов типа ядро-оболочка $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ были полученные в камерах высокого давления при обработке ферроцена воздействием высоких температур (в течение 20 секунд) при давлении 8 ГПа. Исследования продуктов синтеза различными экспериментальными методиками позволили установить механизм преобразования ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в карбиды железа, покрытые углеродной оболочкой $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$.

В **разделе 5.1** обсуждаются структурные свойства нанокompозитов $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ по данным порошковой рентгеновской дифракции. При температурах обработки 600 – 800 °C исчезают рефлексы, характерные для ферроцена, и появляется лишь один уширенный пик в районе $2\theta \approx 30^\circ$ от углеродной подсистемы. При дальнейшем росте температур обработки на дифрактограммах идентифицированы фазы гексагонального карбида железа Fe_7C_3 , а при температурах 1500 – 1600 °C появляется фаза цементита Fe_3C . Данные рамановской спектроскопии, приведенные в **разделе 5.2**, подробно характеризуют углеродную подсистему исследуемых композитов. Видно, как узкие ферроценовые пики уже при 800 °C преобразуются в широкое гало, характерное для аморфных структур, с зарождающимися D и G пиками углерода. При росте температуры обработки пики сужаются и интенсивность G пика становится больше D пика, что говорит о росте кристалличности углеродной подсистемы и об уменьшении её дефектности [15].

Данные сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обсуждаются в **разделе 5.3**. На изображениях СЭМ хорошо видны отдельные нанокompозиты и углеродная подсистема в виде свободных чешуек графита. При температуре обработки в 1100 °C на изображениях ПЭМ хорошо различимы карбидное ядро (размером около 10-15

нм) и углеродная оболочка толщиной около 4 нм (рисунок 5). При максимальных же температурах обработки (1500 – 1600 °С) ядра наночастиц увеличиваются до 80-120 нм в диаметре.

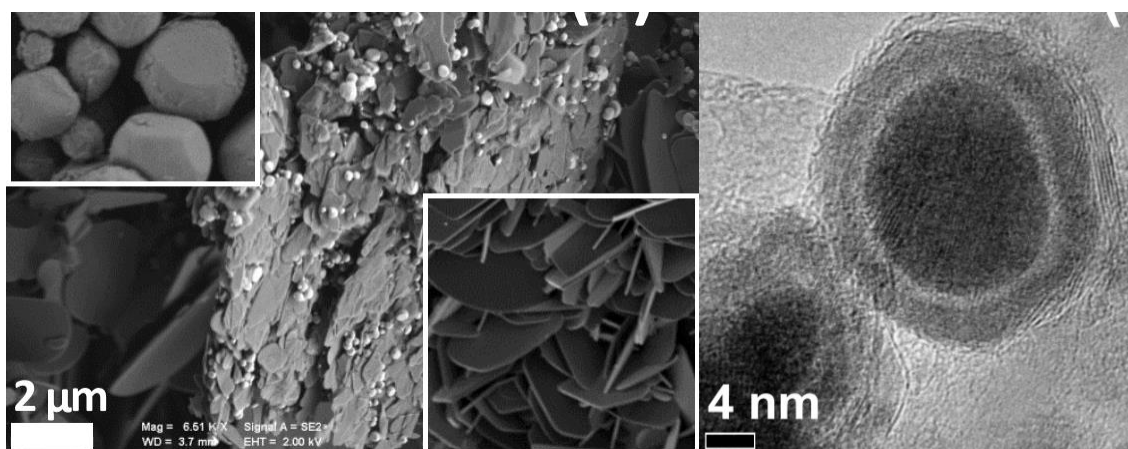


Рисунок 5. Изображения СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) наночастиц $Fe_xC_y@C$ типа «ядро-оболочка».

Раздел 5.4 посвящен исследованию нанокompозитов $Fe_xC_y@C$ с помощью мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры образцов, полученных при низкой температуре обработки, хорошо различают компоненты кристаллического ферроцена (дублет с большим квадрупольным расщеплением). При температуре обработки 800 °С, этот дублет преобразуется в новую компоненту с уширенными линиями, и параметры этой фазы характерны для аморфных парамагнитных карбидов железа $Fe_{1-x}C_x$, пересыщенные углеродом, которые уже наблюдались ранее [16,17]. С дальнейшим ростом температуры обработки аморфная фаза $Fe_{1-x}C_x$ трансформируется в кристаллические карбиды железа Fe_7C_3 и Fe_3C [A4]. Общий механизм трансформации карбидов железа можно проследить по диаграмме на рисунке 6.

Фаза гексагонального карбида железа $h-Fe_7C_3$, найденная в исследуемых образцах, является довольно редкой и чаще всего получается в условиях высоких давлений. В литературе имеются очень ограниченные и противоречивые данные по мессбауэровским исследованиям этой фазы, поэтому в ходе данной работы пришлось отдельно разобраться со структурными и магнитными особенностями фазы $h-Fe_7C_3$.

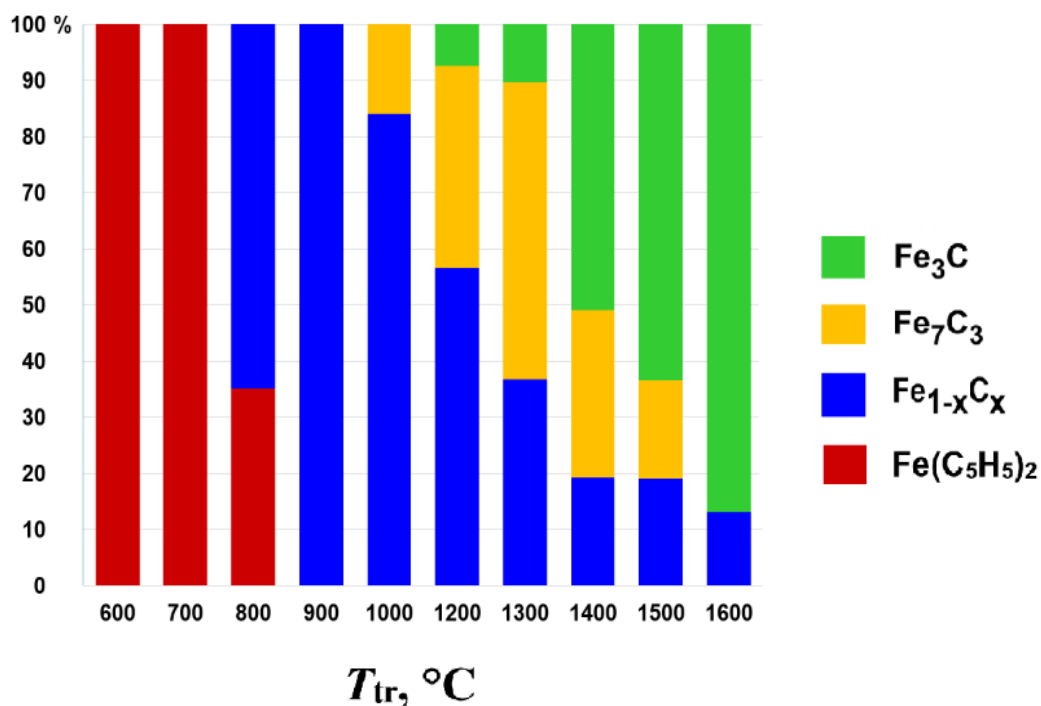


Рисунок 6. Относительное содержание железа в виде ферроцена и продуктах его разложения при давлении 8 ГПа и различных температурах обработки [A4].

Раздел 5.5 посвящен экспериментальному определению распределения атомов железа в неэквивалентных кристаллографических позициях гексагонального карбида $h-Fe_7C_3$ в наноструктурах типа «ядро-оболочка». Согласно известной кристаллической структуре $h-Fe_7C_3$ (рисунок 6), атомы железа занимают три неэквивалентные кристаллографические позиции Fe-I, Fe-II и Fe-III. Основываясь на теоретических данных о магнитных моментах на ионах железа в карбиде $h-Fe_7C_3$ [18], были идентифицированы три компонента мессбауэровского спектра в соответствие с тремя кристаллографическими позициями ионов железа. Отношение заселенностей позиций $N_{Fe-I} : N_{Fe-II} : N_{Fe-III}$ найдено равным 1:3:6 [A5]. Это отличается от соотношения 1:3:3, которое ожидается для объемных образцов, полученных в стандартных условиях. Такое распределение железа по неэквивалентным структурным позициям в карбиде Fe_7C_3 может являться следствием особенностей условий синтеза наночастиц в условиях высоких температур и давлений.

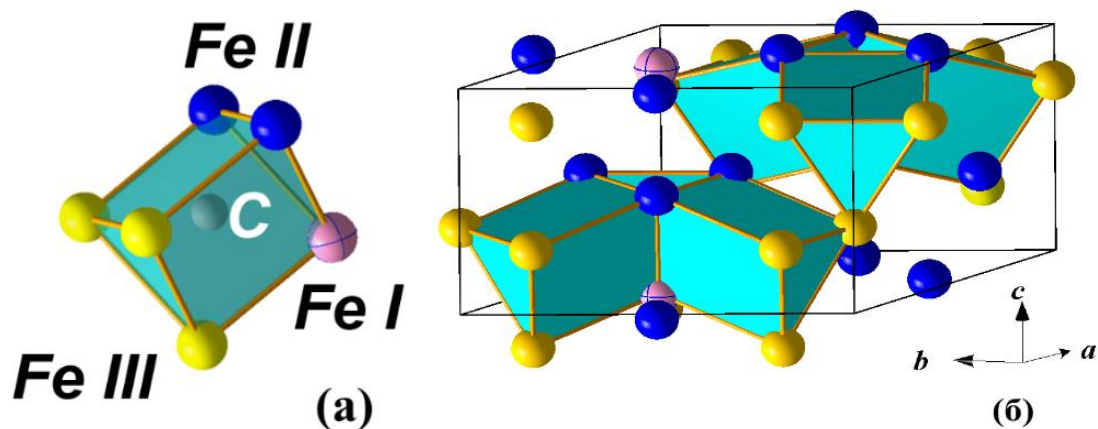


Рисунок 7. Кристаллическая структура гексагональной фазы карбида $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ согласно [19]. Атомы углерода расположены в центре тригональных призм, образованных атомами железа (а). Три такие призмы образуют треугольную упаковку (б). Атомы железа занимают три неэквивалентные позиции: $Fe\text{-I}$ – розовые, $Fe\text{-II}$ – синие и $Fe\text{-III}$ – желтые [A5].

В **разделе 5.6** приведены выводы по пятой главе. Делается вывод о механизме превращения кристаллического ферроцена в условиях высоких давлений и температур (рисунок 8).

Вначале происходит трансформация ферроцена в промежуточную, перенасыщенную углеродом фазу $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ и аморфный углерод. С ростом температуры обработки свободный углерод кристаллизуется и становится менее дефектным. Из аморфно-подобной фазы $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ образуются кристаллические карбиды железа, которые составляют ядра нанокompозитов $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$. Также была экспериментально определена заселенность кристаллических позиций гексагонального $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$.

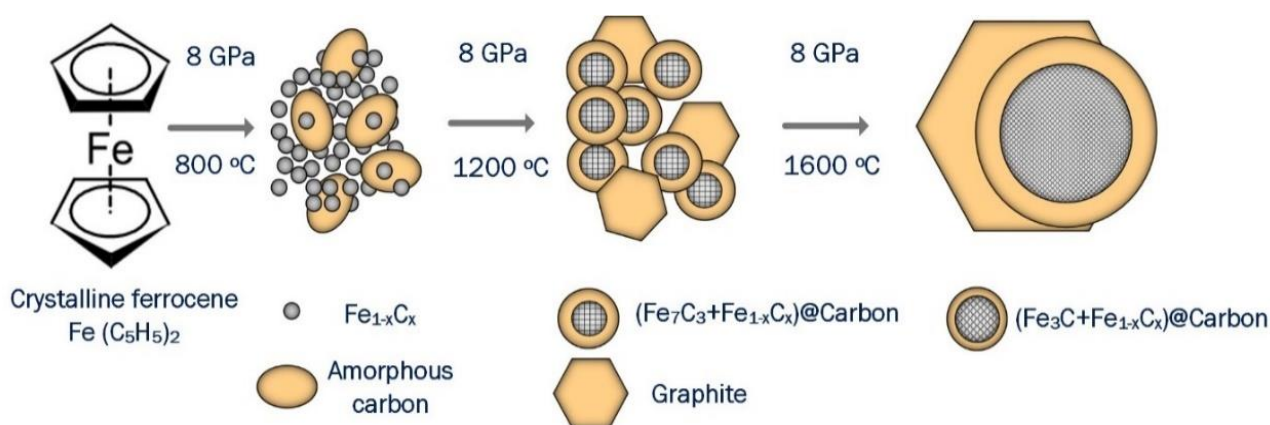


Рисунок 8. Иллюстрация механизма превращения ферроцена в нанокompозиты $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ при давлении 8 ГПа и различных температурах обработки.

Основные результаты и выводы

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 Fe_3O_4 к вюститу Fe_{1-x}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°C, кристаллический ферроцен превращается в аморфный, перенасыщенный углеродом карбид железа $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$. При температурах около 1000 - 1200 °C происходит кристаллизация аморфной фазы в карбиды железа Fe_7C_3 (гексагональная фаза) и цементит Fe_3C . Преобразование фаз карбидов железа сопровождается выделением большого количества свободного углерода, а также образование углеродной оболочки нанокompозитов.
4. Экспериментально определена заселенность кристаллографических позиций железа в гексагональном карбиде Fe_7C_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.

Публикации по теме диссертации

- A1. 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.
- A2. 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.
- A3. Lyubutin I. S. et al. Structural and magnetic evolution of Fe_xO_y @carbon core-shell nanoparticles synthesized by a one-step thermal pyrolysis //Materials Characterization. – 2019. – Т. 150 – С. 213-219.
- A4. 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.

- A5. Баскаков А. О. и др. Распределение атомов железа в неэквивалентных кристаллографических позициях карбида Fe_7C_3 в наноструктурах типа ядро–оболочка // *Кристаллография*. – 2019. – Т. 64 - №. 2. – С. 301-307.

Список цитируемой литературы

1. Wang L. et al. Monodispersed core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 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_2 // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society, 2006. Vol. 110, № 17. P. 8559–8565.
3. Wu T. et al. Facile Hydrothermal Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ Core-Shell Nanorings for Efficient Low-Frequency Microwave Absorption // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2016. Vol. 8, № 11. P. 7370–7380.
4. 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.
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. 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.
7. Li J. et al. Hyaluronic acid-modified Fe_3O_4 at Au core/shell nanostars for multimodal imaging and photothermal therapy of tumors // *Biomaterials*. Elsevier, 2015. Vol. 38. P. 10–21.
8. Wang D. et al. Hierarchical nanostructured core-shell $\text{Sn}@C$ nanoparticles embedded in graphene nanosheets: Spectroscopic view and their application in lithium ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys*. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 15, № 10. P. 3535–3542.
9. Liu H.L. et al. Synthesis of monosized core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/Au$ multifunctional nanoparticles by PVP-assisted nanoemulsion process // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*. Elsevier, 2010. Vol. 356, № 1–3. P. 21–27.
10. Tom R.T. et al. Freely dispersible $Au@TiO_2$, $Au@ZrO_2$, $Ag@TiO_2$, and

Ag@ZrO₂core-shell nanoparticles: One-step synthesis, characterization, spectroscopy, and optical limiting properties // *Langmuir*. American Chemical Society, 2003. Vol. 19, № 8. P. 3439–3445.

11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Xuan S. et al. A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe₃O₄ core/shell composites // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2007. Vol. 18, № 3. P. 035602.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Fang C.M., Van Huis M.A., Zandbergen H.W. Structural, electronic, and magnetic properties of iron carbide Fe₇C₃ phases from first-principles theory // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* American Physical Society, 2009. Vol. 80, № 22. P. 224108.
19. Herbstein F.H., Snyman J.A. Identification of Eckstrom-Adcock Iron Carbide as Fe₇C₃ // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 6. P. 894–896.