

УДК 541.14

ФМР И ЭПР В НАНОКОМПОЗИТАХ Ni@C: РАЗМЕРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Э.Г. ШАРОЯН¹, А.А. МИРЗАХАНИЯН¹, А.Т. ГЮЛАСАРЯН¹,
А.Н. КОЧАРЯН², А.С. МАНУКЯН^{1*}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²California State University, Los Angeles, USA

*e-mail: manukyan.ipr@gmail.com

(Поступила в редакцию 26 декабря 2016 г.)

Исследованы однодоменные наночастицы никеля, капсулированные в углеродной оболочке, наноккомпозиты Ni@C, в зависимости от размеров и концентрации Ni в углероде. Получены наночастицы Ni, усредненные диаметры которых меняются в широком интервале 4–45 нм, а концентрации Ni в C в пределах 2–12 вес%. Для получения наноккомпозитов Ni@C синтезированы твердые растворы фталоцианин никеля–безметалльный фталоцианин (NiPc)_x(H₂Pc)_{1-x}, где $0 \leq x \leq 1$, и проведен твердофазный пиролиз этих соединений. В спектрах ФМР при комнатной температуре в случае ультрадисперсных наночастиц Ni (1–10 нм – интервал квантовых точек) обнаружен значительный сдвиг резонансного поля и уширение резонансной линии поглощения. Данные интерпретированы с учетом существенного вклада поверхностной магнитной анизотропии, магнитное поле которой намного превосходит магнитное поле объемной анизотропии.

1. Введение

Магнитные наночастицы металлов представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи многочисленными возможными практическими применениями. В частности, они могут быть использованы в биомедицине, спинтронике, как катализаторы, сенсоры, суперконденсаторы и т. д. [1–9]. Для применений значительный интерес представляют магнитные наночастицы металлов, капсулированные в углеродной (графитоподобной) оболочке M@C, т. к. углеродная матрица химически и термически стабильна. Углеродная оболочка не только предохраняет наночастицы металлов от окисления, но и защищает их от агрегации. Кроме того, углерод является биосовместимым материалом.

Для получения наночастиц металлов в различных углеродных матрицах мы разработали метод, основанный на твердофазном пиролизе металл-органических соединений. Метод простой, одностадийный, безопасный и экономичный. Результаты твердофазного пиролиза поликристаллических порошков металл-

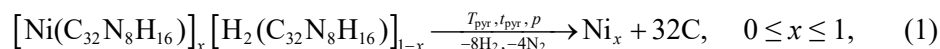
фталоцианинов MPc [$\text{M}(\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16})$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Zn] представлены в работах [10–12]. Мы также разработали метод твердофазного пиролиза безметалльного фталоцианина H_2Pc [$\text{H}_2(\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16})$]. При твердофазном пиролизе поликристаллических образцов получены углеродные микросферы, состоящие из нанографитовых кристаллитов и аморфного углерода [13–15]. Варьирование параметрами твердофазного пиролиза и разбавление порошков металл-фталоцианинов безметалльным фталоцианином дают уникальную возможность получать наночастицы металлов с размерами от 1 до 200 нм. При этом атомная концентрация металла в углероде меняется от 0 до 3 ат%. Одной из задач настоящей работы было получение твердых растворов $(\text{NiPc})_x(\text{H}_2\text{Pc})_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1$.

Наночастицы Ni , капсулированные в углеродной матрице – нанокомпозиты $\text{Ni}@C$, исследовались в работах [16–24]. Несмотря на немалое число работ, отсутствует систематическое исследование магнитных свойств наночастиц никеля в зависимости от размеров и концентрации металла. В настоящей работе, благодаря пиролизу твердых растворов $(\text{NiPc})_x(\text{H}_2\text{Pc})_{1-x}$, изменяя состав растворов x и параметры пиролиза (температуру, время и давление), мы получили нанокомпозиты $\text{Ni}@C$, в которых средний размер наночастиц никеля (диаметр) распределен в интервале 4–45 нм. Исследованный нами интервал размеров наночастиц Ni включает также диапазон 1–10 нм, который относится к квантовым точкам, где необходим учет квантовых состояний и поверхностных эффектов, в частности, поверхностной магнитной анизотропии, которая приводит к усилению эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} .

Магнитные свойства образцов исследованы методами ферромагнитного и электронного парамагнитного резонансов – ФМР и ЭПР. Исследованы зависимости параметров ФМР и ЭПР от концентрации и размеров наночастиц никеля. Выявлено влияние поверхностной магнитной анизотропии на параметры ФМР в случае ультрадисперсных наночастиц Ni .

2. Методика эксперимента

Ранее мы исследовали твердофазный пиролиз порошков фталоцианина никеля NiPc [$\text{Ni}(\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16})$], в результате которого были получены наночастицы никеля в различных углеродных матрицах [10, 11]. Атомное содержание никеля при этом составляет 3 ат% (12 вес%). Мы также выявили, что при твердофазном пиролизе безметалльного фталоцианина H_2Pc [$\text{H}_2(\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16})$] образуются углеродные микросферы, состоящие из нанографитовых кристаллитов и аморфного углерода [13]. В настоящей работе нами получены твердые растворы фталоцианин никеля–безметалльный фталоцианин $(\text{NiPc})_x(\text{H}_2\text{Pc})_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1$. Твердофазный пиролиз этих твердых растворов можно представить в виде следующей химической реакции:



где T_{pyr} – температура пиролиза, t_{pyr} – время пиролиза и p – давление в реакционной ампуле. Условия пиролиза для всех исследованных образцов, кроме образца $S_{2.5}$, были одинаковые: $T_{\text{pyr}} = 700^\circ\text{C}$, $t_{\text{pyr}} = 30$ мин. С целью получения наночастиц с малыми размерами, но с высокой концентрацией никеля, время пиролиза образца $S_{2.5}$ было выбрано значительно меньше 30 мин. Для получения наночастиц с большими размерами время пиролиза образца S^*_3 было 300 мин.

Нетрудно также получить соотношение, которое связывает концентрацию никеля в полученных соединениях, выраженную в атомных процентах c_{Ni} , с значениями x , используемыми в реакции (1):

$$c_{\text{Ni}} = \frac{x}{32 + x} 100 \text{ ат}\% . \quad (2)$$

Синтезирован широкий набор образцов с атомными концентрациями c_{Ni} , равными 0, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5 и 3 ат%. Следует отметить, что распределение наночастиц никеля в углеродной матрице не упорядоченное, но достаточно равномерное. Усредненные значения концентрации никеля, взятые по разным участкам образца $\langle c_{\text{Ni}} \rangle$, с точностью до 10% совпадают с расчетными значениями по формуле (2). Образцы с соответствующими атомными концентрациями далее будут обозначены S_0 , $S_{0.5}$, $S_{0.75}$, S_1 , $S_{1.5}$, S_2 , $S_{2.5}$, S_3 и S^*_3 . Соответствующие этим образцам весовые проценты равны 0, 2, 3, 4, 6, 8, 10 и 12 вес%. Средние размеры наночастиц никеля $\langle d \rangle$ составляют 0, 4, 6, 17, 20, 23, 12, 26 и 45 нм.

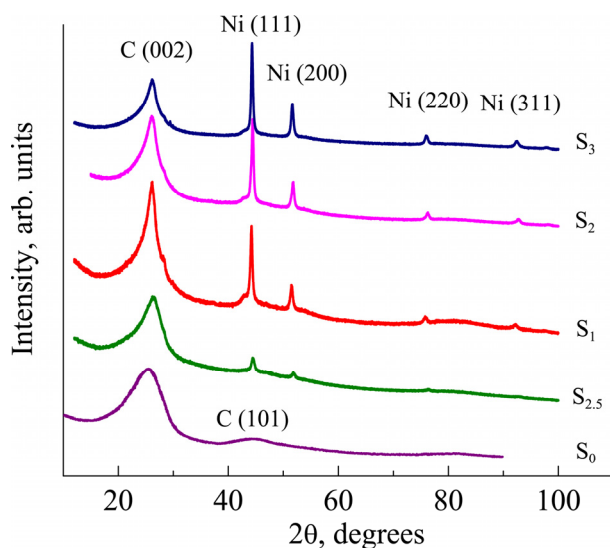


Рис.1. Рентгенодифракционные спектры образцов S_0 , S_1 , S_2 , $S_{2.5}$ и S_3 .

Элементный состав и размеры полученных наночастиц были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Tecnai F20 Supertwin и энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора INCA Energy 300. Структура нанокомпозитов определялась с помощью рентгеновского дифрактометра X'PERT PRO (излучение $\text{CuK}\alpha$).

Ферромагнитные характеристики наночастиц никеля, а также парамагнетизм углеродной матрицы были измерены при 300 К по стандартной схеме на радиоспектрометре ЭПР X-диапазона с фиксированной частотой возбуждения $\omega_0 = 9.3$ ГГц при подстройке внешнего магнитного поля. Зарегистрированные сигналы представляют собой первую производную кривой поглощения, а ширины линий – расстояние между пиками первой производной $\Delta H_{\text{FMR}} \equiv \Delta H_{\text{pp}}$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные исследования. Рентгеновская дифракция и электронная микроскопия

На рис.1 представлены рентгенодифракционные спектры образцов, полученные при комнатной температуре. В них присутствуют пики от Ni и C: широкий пик около 26° соответствует графитоподобной углеродной структуре, узкие пики соответствуют нанокристаллам никеля с гранецентрированной кубической решеткой. Из рисунка следует, что при увеличении концентрации никеля резко возрастает степень графитизации углерода.

На ПЭМ изображениях (рис.2) представлены наночастицы Ni, близкие к сферической форме и покрытые графитоподобной оболочкой, которая предохраняет их от окисления и агрегации.

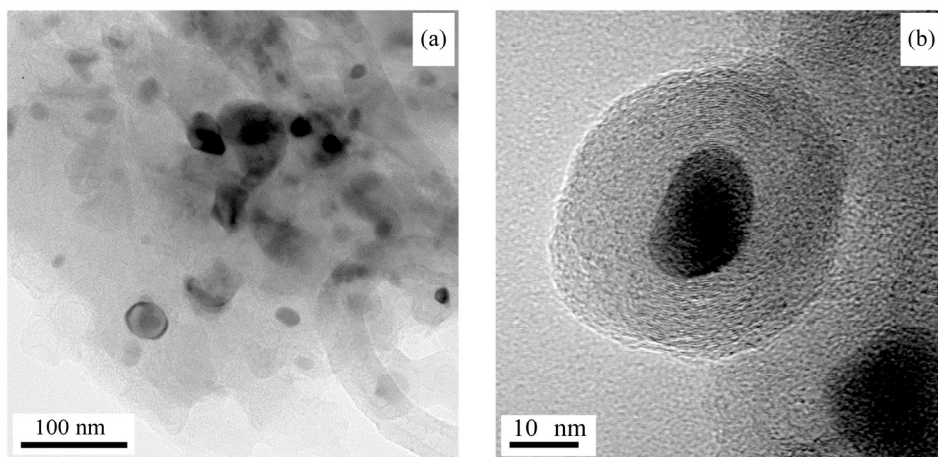


Рис.2. ПЭМ изображения нанокомпозитов Ni@C. Образец S₂.

3.2. Зависимость параметров ФМР и ЭПР от концентрации и размеров наночастиц никеля. Вклад поверхностной магнитной анизотропии

На рис.3 представлены спектры ФМР и ЭПР нанокomпозитов Ni@C образцов. Концентрация никеля меняется от 0 до 3 ат%. Узкий сигнал в спектрах – сигнал ЭПР, который обусловлен углеродной матрицей и, очевидно, неспаренными π -электронами в графитовых кристаллитах, которые заполняют углеродные микросферы [13–15]. Широкий сигнал – сигнал ФМР, обусловленный d -электронами никеля в нанокomпозитах Ni@C. Образцы S_0 , которые не содержат никель ($c_{Ni} = 0$), обладают интенсивным сигналом ЭПР $\sim 5 \times 10^{19}$ спин/г и очень узкой шириной сигнала (1 Э). Однако, при наличии никеля в образцах в нанокomпозитах Ni@C даже при малых концентрациях никеля c_{Ni} имеет место резкое падение интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Эти изменения представлены на рис.4b. При концентрации никеля 1.5–2 ат% интегральная интенсивность узкого сигнала практически равна нулю, при этом ширина линии уширяется сравнительно немного от 1 до 3.5 Э при изменении концентрации никеля от 0 до 1.5 ат%, соответственно. Этот эффект является результатом взаимодействия наночастиц никеля с углеродной матрицей, а именно: он обусловлен переносами электронов из графитоподобной углеродной оболочки в наночастицы никеля. Очевидно, что эти переходы обуславливают уменьшение концентрации неспаренных π -электронов, в результате чего исчезает узкий сигнал ЭПР при c_{Ni} в интервале 1.5–2 ат%.

На рис.4a представлены зависимости основных параметров спектров

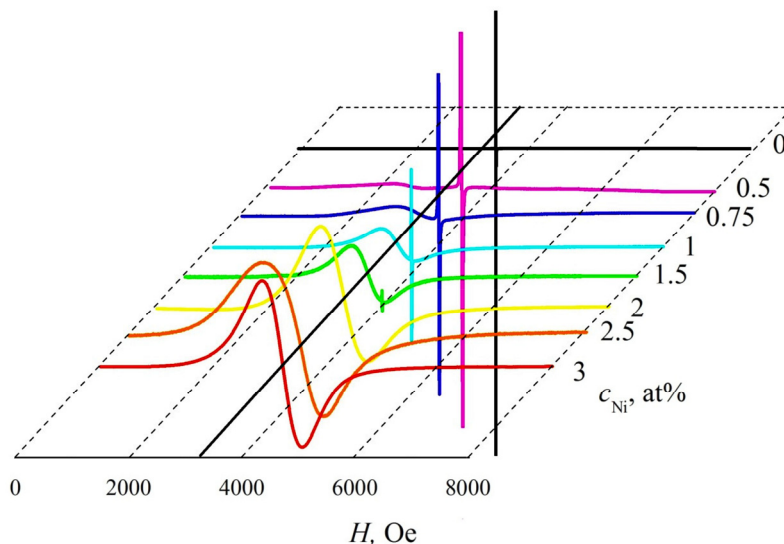


Рис.3. Спектры ФМР и ЭПР, измеренные в X-диапазоне, в зависимости от атомарной концентрации никеля c_{Ni} .

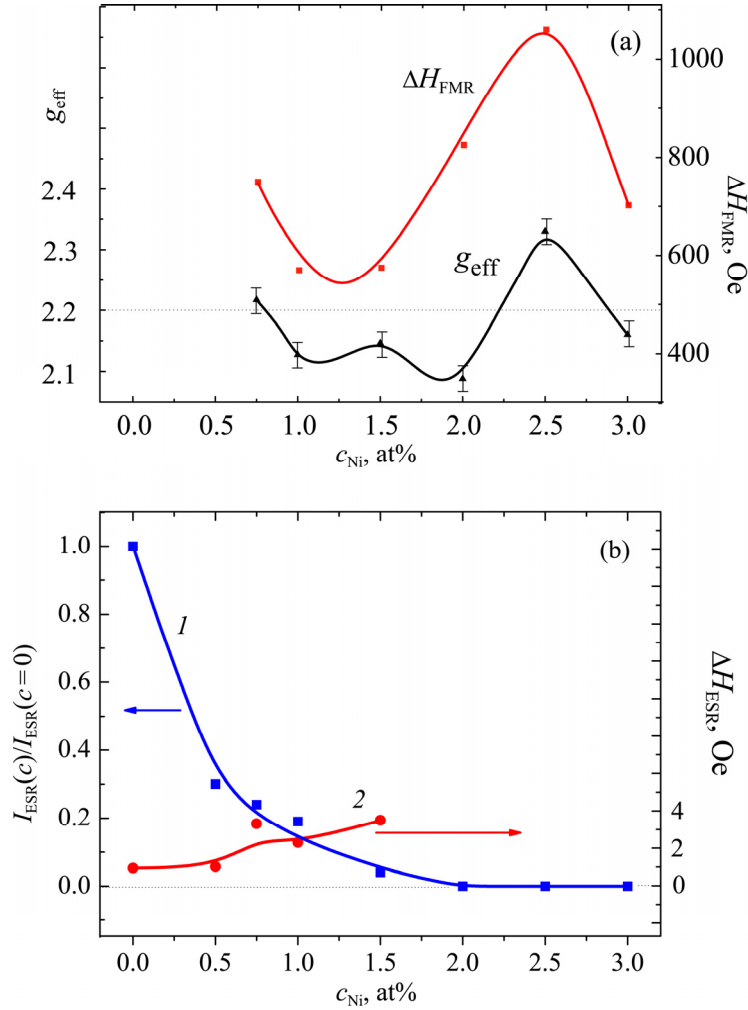


Рис.4. Зависимость параметров спектров (а) ФМР и (б) ЭПР от концентрации никеля.

ФМР в нанокompозитах Ni@C: эффективного g -фактора и ширины линии ФМР от концентрации никеля, а на рис.5 зависимость этих параметров от среднего диаметра наночастиц никеля. Известно, что массивный образец никеля – это классический ферромагнитный металл с температурой Кюри 631 К, g -фактор которого равен 2.22 ± 0.02 [25]. Для поликристаллических массивных ферромагнетиков резонансное поле H_{res} может быть представлено как $H_{res} = (\omega/\gamma) - H_i$, где H_i – эффективное внутреннее поле, $\omega = 2\pi f_m$ и $\gamma = 2\pi g\mu_B/h$ [26]. В кубических системах магнитокристаллическая анизотропия $H_i = -2K_1/M_S = H_a$. Так как для никеля K_1 отрицательная и H_a положительная величины, это сдвигает резонанс в меньшее поле. Для никеля $H_a = 103$ Э [27]. ФМР в наночастицах отличается от ФМР мо-

нокристаллов тем, что резонансные значения поля смещены относительно его величины в монокристаллах и резонансные линии имеют большую ширину, чем в монокристаллах. Эффективное поле B_{eff} , которое действует на однодоменную частицу, равно [28, 29]:

$$B_{\text{eff}} = B_{\text{app}} + B_d + B_a, \quad (3)$$

где B_{app} – внешнее магнитное поле, B_d – размагничивающее поле и B_a – поле магнитокристаллической анизотропии. Поля B_a и B_d определяют не только величину эффективного g -фактора [25, 28], но также являются основными механизмами, определяющими ширину линии ФМР [30–32]. В случае почти сферических наночастиц ширина сигнала ФМР определяется как $\Delta H = 4K_a/\pi M$, где M – намагниченность насыщения на 1 см^3 и K_a – константа магнитокристаллической анизотропии [31]. Из рис.4а и 5 видно, что в ультрадисперсных наночастицах никеля (образцы $S_{2.5}$ и $S_{0.75}$) имеет место заметный рост эффективного g -фактора – g_{eff} , обусловленный смещением резонансного поля, и уширение линии ФМР поглощения.

Сдвиг ферромагнитного резонансного поля в образце $S_{2.5}$ четко виден на спектрах ФМР (рис.6). Мы полагаем, что заметное смещение и уширение сигнала ФМР обусловлено вкладом поверхностной анизотропии, которая значительна в ультрадисперсных наночастицах.

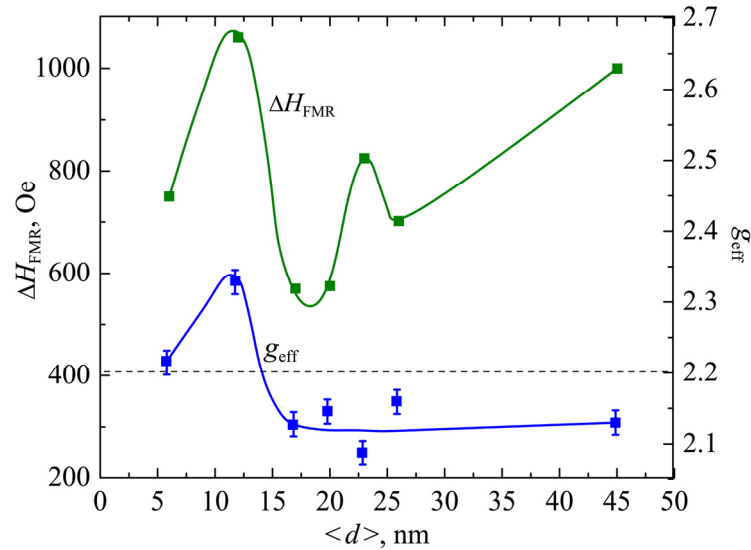


Рис.5. Зависимость параметров спектров ФМР от среднего диаметра наночастиц никеля.

Для сферических наночастиц вводится эффективная константа магнитной анизотропии K_{eff} , которая является суммой двух слагаемых – объемной магнитной анизотропии K_v и поверхностной магнитной анизотропии K_s [33]:

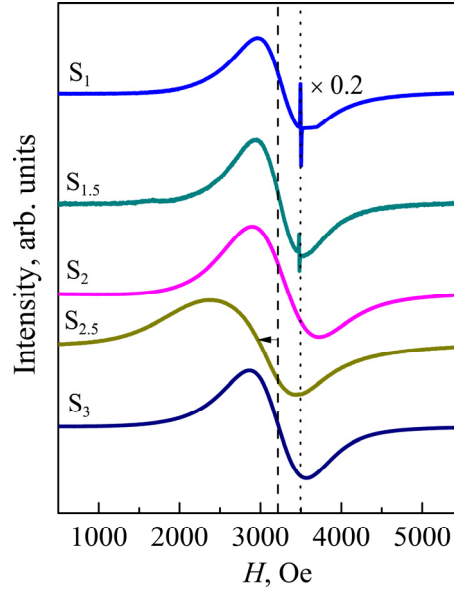


Рис.6. Спектры ФМР и ЭПР образцов S_1 , $S_{1.5}$, S_2 , $S_{2.5}$ и S_3 . Четко виден сдвиг ФМР поля в образце $S_{2.5}$.

$$K_{\text{eff}} = K_v + 6K_s/d, \quad (4)$$

где d – диаметр наночастицы. Вклад объемной анизотропии не зависит от размера частиц, а поверхностный эффект обратно пропорционален линейному размеру частиц.

В работах [34, 35] подробно исследовано влияние различных типов магнитной поверхностной анизотропии на спектры ФМР наночастиц. Рассмотрены случаи одноосной поверхностной анизотропии – анизотропия Нееля–Брауна [36, 37] и односторонней поверхностной анизотропии – анизотропия Аарони [38, 39]. Влияние всех рассмотренных типов анизотропии обобщено для частицы с одноосной объемной (K_v) вместе с одноосной поверхностной (K_s) и однонаправленной поверхностной (K_u) анизотропиями. Для этого случая резонансное поле при произвольных углах θ между внешним полем и осью частицы записывается в виде

$$H_{\text{res}} = \left(\frac{\omega}{\gamma} \right) - \left[\frac{2K_v}{M} + \frac{3K_s}{MR} \right] P_2(\cos\theta) - \frac{3K_u}{MR}, \quad (5)$$

где R – радиус наночастицы и $P_2 \cos\theta = 1/4 \times (3\cos 2\theta + 1)$ – второй полином Лежандра. Для ультрадисперсных наночастиц магнитные поля поверхностной анизотропии (K_s/MR и K_u/MR) намного превосходят магнитное поле объемной анизотропии (K_v/M).

Самая широкая линия наблюдается в образце $S_{2.5}$: $\Delta H_{\text{FMR}}(c = 2.5) = 1100$ Э.

Сигнал ФМР в образце $S_{2.5}$ на 300–400 Э шире, чем у соседей с $c = 2$ и 3. Очевидно, что такое уширение также обусловлено магнитным полем поверхностной анизотропии и, возможно, некоторым вкладом в ширину линии магнитных диполь-дипольных взаимодействий.

4. Заключение

Однодоменные наночастицы никеля, капсулированные графитоподобной оболочкой, нанокомпозиты $Ni@C$, синтезированы методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианин никеля–безметалльный фталоцианин $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1$. Разбавление никель-фталоцианина безметалльным фталоцианином и варьирование параметрами твердофазного пиролиза (температура, время и давление) дает уникальную возможность получать нанокомпозиты $Ni@C$ с размерами в широком диапазоне и атомной концентрацией в интервале 0–3 ат% (0–12 вес%). Исследованы однодоменные наночастицы никеля со средними размерами от 4 до 45 нм. Рентгенодифракционные данные и ПЭМ изображения показывают, что наночастицы Ni имеют гранецентрированную кубическую решетку и достаточно равномерно распределены в углеродной матрице. Исследованы спектры ФМР и ЭПР нанокомпозитов $Ni@C$ при комнатной температуре. В спектрах ФМР в случае ультрадисперсных наночастиц Ni в интервале 1–10 нм, соответствующем диапазону квантовых точек, обнаружен значительный сдвиг резонансного поля и уширение резонансной линии поглощения. Данные интерпретированы с учетом существенного вклада поверхностной магнитной анизотропии, магнитное поле которой намного превосходит магнитное поле объемной анизотропии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № 15T-1C249.

ЛИТЕРАТУРА

1. **S.P. Gubin.** Magnetic Nanoparticles. Weinheim, Wiley 2009.
2. **A.A. Guimaraes.** Principles of Nanomagnetism. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2009.
3. **R. Skomski.** J. Phys: Condens. Matter, **15**, R841 (2003).
4. **K.C. Huang.** J. Phys. D: Appl. Phys, **43**, 374001 (2010).
5. **Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thank, S.K. Jones, J. Dobson.** J. Phys. D: Appl. Phys, **42**, 224001 (2009).
6. **L. Zhentao, H. Chao, Y. Chang, Q. Jieshan.** J. Nanosci. Nanotechnol., **9**, 7473 (2009).
7. **E.M.M. Ibrahim, S. Hampel, R. Kamsanipally, J. Thomas, K. Erdmann, S. Fuessel, C. Taeschner, V.O. Khavrus, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Buechner.** Carbon, **63**, 358 (2013).
8. **H. Huang, Q.Xie, M. Kang, B. Zhang.** Nanotechnology, **20**, 365101 (2009).
9. **J.K. Park, J. Jung, P. Subramaniam, B. P. Shah.** Small, **7**, 1647 (2011).

10. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Г.Р. Бадалян, Г.О. Ширинян, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, **45**, 202 (2010).
11. A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, A.G. Fedorenko, N.V. Lianguzov, Yu.I. Yuzyuk, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan. J. Nanopart. Res., **14**, 982 (2012).
12. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Т.К. Хачатрян, Г.Р. Бадалян, К.Г. Абдулвахидов, Л.А. Бугаев, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, **47**, 442 (2012).
13. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Т.К. Хачатрян, Г.Р. Бадалян, Г.М. Арзуманян, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, **48**, 63 (2013).
14. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Р.Д. Хачатурян, А.Т. Гюласарян, А.Н. Кочарян, Ю.И. Юзюк, Э.Г. Шароян. Известия НАН Армении, Физика, **50**, 258 (2015).
15. E. Sharoyan, A. Mirzakhanyan, H. Gyulasaryan, C. Sanchez, A. Kocharian, O. Bernal, A. Manukyan. IEEE Transactions on Magnetics, **52**, 1 (2016).
16. L. Kong, X. Lu, X. Bian, W. Zhang, C. Wang. ACS Appl. Mater. Inter., **3**, 35 (2011).
17. P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna. J. Phys. D: Appl. Phys., **36**, 182 (2003).
18. E. Kats, I. Willner. Angew Chem. Int. Ed., **43**, 6042 (2004).
19. M.-H. Teng, S.-W. Tsai, W.-A. Chio. Alloys and Compounds, **495**, 488 (2010).
20. Z. Liu, C. Lv, X. Tan. Phys. Chem. Solids, **74**, 1275 (2013).
21. Y.R. Uhm, H.M. Lee, C.K. Rhee. IEEE Transactions on Magnetics, **45**, 2453 (2009).
22. A.A. El-Gendy, E.M.M. Ibrahim, V.O. Khavrus, Y. Krupskaya, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Buechner, R. Klingeler. Carbon, **47**, 2821 (2009).
23. V.A. Tsurin, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, V.S. Gaviko, V.V. Maikov. Phys. Solid State, **56**, 287 (2014).
24. S.J. Lee, J. Jung, M.A. Kim, Y.-R. Kim, J.K. Park. J. Mater. Sci., **47**, 8112 (2012).
25. C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. New York, Wiley, 2005.
26. A.H. Morrish. The Physical Principles of Magnetism. New York, Institute of Electrical and Electronic Engineers, 2001.
27. V. Singh, M.S. Seehra. J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 456001 (2009).
28. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava. J. Phys.: Condens. Matter., **12**, 9347 (2000).
29. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournes. J. Magn. Magn. Mater., **234**, 535 (2001).
30. J.H. Van Vleck. Phys. Rev., **78**, 266 (1950).
31. Я.Г. Дорфман. ЖЭТФ, **48**, 715 (1965).
32. Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Москва, Наука, 1982.
33. F. Bodker, S. Morup, S. Linderorth. Phys. Rev. Lett., **72**, 282 (1994).
34. V.P. Shilov, J.-C. Bacri, F. Gazeau, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher. Phys. Rev. B, **60**, 11902 (1999).
35. V.P. Shilov, J.-C. Bacri, F. Gazeau, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher. J. Appl. Phys., **85**, 6642 (1999).
36. L. Neel. J. Phys. Rad., **15**, 225 (1954).
37. У.Ф. Браун. Микромагнетизм. Москва, Наука, 1979.
38. A.Aharoni. J. Appl. Phys., **61**, 3302 (1987).
39. A.Aharoni. J. Appl. Phys., **64**, 6434 (1988).

ՖԵՌՈՄԱԳՆԻՄԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՄԱԿԱՆ
ՌԵԶՈՆԱՆՍՆԵՐԸ Ni@C ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐՈՒՄ.
ԶԱՓԱՅԻՆ ԵՎ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԷՖԵԿՏՆԵՐԸ

Է.Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ, Ա.Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ, Հ.Տ.ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ,
Ա.Ն. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Հետազոտված են գրաֆիտանման թաղանթով պարփակված նիկելի միադոմեն նանոմասնիկներ՝ Ni@C նանոկոմպոզիտներ, կախված ածխածնում Ni կոնցենտրացիայից և չափերից: Ստացված են նիկելի նանոմասնիկներ, որոնց միջինացված տրամագիծը փոփոխվում է լայն միջակայքում. 4–45 նմ, իսկ նիկելի քաշային կոնցենտրացիան ածխածնում՝ 2–12 %: Ni@C նանոկոմպոզիտի ստացման համար սինթեզված են նիկել-ֆտալացիանինի և անմետաղ-ֆտալացիանինի պինդ լուծույթներ $(\text{NiPc})_x(\text{H}_2\text{Pc})_{1-x}$, $0 \leq x \leq 1$, և իրականացված այդ միացությունների պինդ-ֆազային պիրոլիզ: Նիկելի ուլտրամանր նանոմասնիկների (1–10) նմ, քվանտային կետի տիրույթ) համար, սենյակային ջերմաստիճանում ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսի սպեկտրներում հայտնաբերված են ռեզոնանսային դաշտի զգալի տեղաշարժ և կլանման ռեզոնանսային գծերի լայնացում: Արդյունքները մեկնաբանված են մակերևույթային մագնիսական անիզոտրոպիայի զգալի ներդրմամբ, որի մագնիսական դաշտը էապես գերազանցում է ծավալային անիզոտրոպիայի մագնիսական դաշտին:

FMR AND EPR IN Ni@C NANOCOMPOSITES:
SIZE AND CONCENTRATION EFFECTS

E.G. SHAROYAN, A.A. MIRZAKHANYAN, H.T. GYULASARYAN,
A.N. KOCHARIAN, A.S. MANUKYAN

One-domain Ni@C nanoparticles encapsulated in carbon coating have been investigated depending on the size and concentration of Ni in carbon. Nanoparticles of nickel were prepared, the average diameters of them are changed in a broad range of 4–45 nm, and the concentration Ni in C varies in 2–12 wt%. For preparation of the Ni@C nanocomposites, solid solutions nickel phthalocyanine–metal-free phthalocyanine $(\text{NiPc})_x(\text{H}_2\text{Pc})_{1-x}$, $0 \leq x \leq 1$, were synthesized and the solid-phase pyrolysis of these compounds was performed. At room temperature in the case of ultradispersive nanoparticles Ni (1–10 nm is interval of quantum dots), a considerable shift of the resonance field and broadening of resonance absorption field were revealed in the spectra of FMR. These data were interpreted by consideration of an essential contribution of the surface magnetic anisotropy, the magnetic field of which considerably exceeds the magnetic field of volume anisotropy.