

## АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНОДОМЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ И СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В НАНОКОМПОЗИТЕ Ni@C

А.Т. ГЮЛАСАРЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: gharut1989@gmail.com

(Поступила в редакцию 11 мая 2023 г.)

Исследованы магнитные размерные эффекты однодоменных наночастиц никеля, капсулированных графитоподобной углеродной оболочкой (наноккомпозиты Ni@C). Наряду с ферро- и суперпарамагнитными характеристиками образцы проявляют парамагнетизм, обусловленный поверхностными ионами никеля, образованными из-за переноса заряда с углеродной матрицы. Проведен подробный анализ суммарных кривых намагниченности  $M(H)$  и коэрцитивности при 10 К и определены соответствующие магнитные параметры.

### 1. Введение

Магнитные наночастицы металлов и их сплавов представляют большой интерес в связи с многочисленными возможными практическими применениями в различных сферах. В частности, они могут быть использованы в медицине и биотехнологии, спинтронике, катализе, сенсорах, суперконденсаторах и т.д. [1–10].

Для получения наночастиц металлов, а также наночастиц сплавов металлов, капсулированных защитной от кислорода углеродной оболочкой, в лаборатории ФТТ ИФИ НАН разработан метод твердофазного пиролиза (ТФП) различных металл-органических и чисто органических соединений, а также их твердых растворов [11–14]. Наряду с очевидными преимуществами метода ТФП (одностадийность, простота и др.), этой методикой получают наночастицы с широким размерным распределением. Очевидно, что в этом случае приходится работать со средними значениями этого распределения. Из работ [11, 14], в которых мы исследовали магнитные характеристики наночастиц Ni и Cu в зависимости от среднего значения диаметра наночастиц  $\langle d \rangle$ , однозначно следует, что такое рассмотрение вполне приемлемо. Особенно впечатляют удивительно схожие зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  и ширины линии ферромагнитного резонанса  $\Delta H_{\text{FMR}}$  от  $\langle d \rangle$  в случае наночастиц Ni [11, 15].

В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты, которые также обусловлены размерным эффектом в наноккомпозитах Ni@C. Особое внимание уделено анализу кривой намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля при гелиевых температурах. Проведен детальный анализ этой кривой в зависимости от размеров наночастиц Ni, рассмотрены соответствующие этой

кривой аппроксимации функциями Бриллюэна, Ланжевена и модифицированной функцией Ланжевена (м-Ланжевен) и определены такие параметры, как среднее значение магнитного момента одной наночастицы –  $\mu_0$ , энергия магнитной анизотропии –  $K_{\text{eff}}$ , коэрцитивность –  $H_C$ , остаточная намагниченность –  $M_R$  и др.

## 2. СКВИД магнитометрия. Анализ экспериментальных результатов

Для исследования размерных эффектов однодоменных наночастиц, для получения их размеров в возможно широком интервале, в работе [11] использован метод ТФП твердых растворов фталоцианина никеля ( $\text{NiPc}$ ) и безметаллического фталоцианина ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ):  $(\text{NiPc})_{1-x}(\text{H}_2\text{Pc})_x$ , где  $0 \leq x \leq 1$ . Размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах были от 4 до 40 нм. Это достаточно широкий размерный диапазон, который включает в себя и диапазон ультрамалых, только суперпарамагнитных частиц, с размерами  $\sim(4-12)$  нм, и средний диапазон  $\sim(15-30)$  нм, образцы которых содержат как ферромагнитные, так и суперпарамагнитные наночастицы, и диапазон больших наночастиц  $\sim(35-40)$  нм, где практически все частицы ферромагнитные.

На рис.1 представлена зависимость удельной намагниченности  $M_{\text{Tot}}$  от приложенного магнитного поля  $H$  в образцах  $S_2-S_{12}$  при  $T = 10$  К. Аббревиатура образцов в рисунке отражает как весовые проценты никеля в углеродной матрице, так и средние значения диаметра наночастиц никеля –  $S_{\text{вс.}\%}(\langle d \rangle)$ . На рис.2 приводятся петли магнитного гистерезиса, соответствующие этим образцам. Общий вид кривых на рис.1 указывает, что суммарная намагниченность  $M_{\text{Tot}}$  обусловлена двумя вкладками: ферромагнитным – регистрируемым в магнитных полях  $H < 2$  кЭ и парамагнитным при более высоких  $H$ . Ферромагнитная компонента обусловлена как большими ферро-наночастицами Ni, так и более мелкими суперпарамагнитными наночастицами Ni в ферромагнитном блокированном режиме.

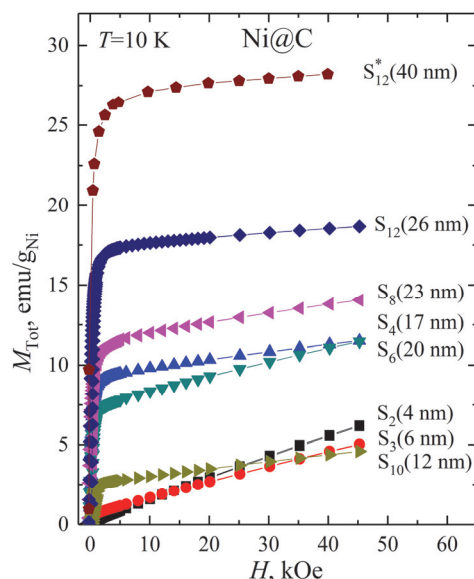


Рис.1. Зависимость  $M_{\text{Tot}}$  от  $H$  в нанокompозитах  $\text{Ni}@\text{C}$  в образцах  $S_2-S_{12}$  при  $T = 10$  К.

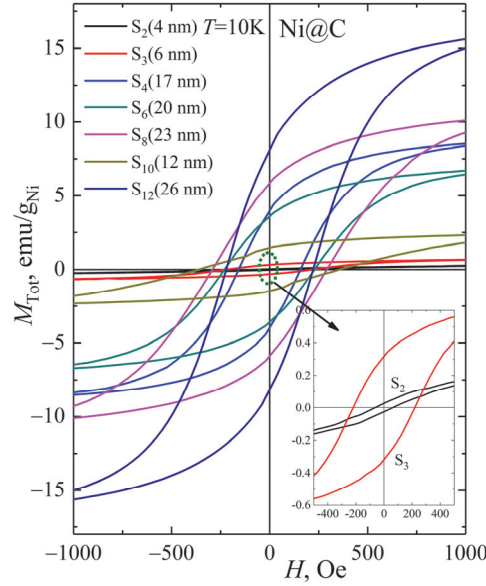
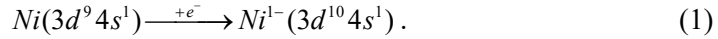


Рис.2 Петли гистерезиса в нанокompозитах Ni@C в образцах S2–S12 при  $T = 10$  К.

Резкое падение ферромагнитной компоненты суммарной намагниченности в магнитных полях  $H < 2$  кЭс с уменьшением диаметра наночастиц в диапазоне от 40 до 10 нм обусловлено уменьшением ферромагнитного ядра Ni и значительным ростом удельной концентрации поверхностных атомов Ni, которые не ферромагнитны [11]. В нанокompозитах Ni@C имеет место перенос электронов с углеродной матрицы на поверхностные и приповерхностные атомы наночастиц никеля, что можно представить следующей квазихимической реакцией:



Все экспериментальные кривые  $M(H)$ , приведенные на рис.1, можно аппроксимировать как сумму функций м-Ланжевена и Бриллюэна (ферро- и парамагнитные компоненты). Модифицированная функция Ланжевена со смещённым на  $\pm H_C$  аргументом предложена в работах [16, 17]. Она хорошо ложится на гистерезисную часть кривых  $M(H)$ . При  $H \gg H_C$  ее можно заменить обычной формулой Ланжевена, пригодной и для суперпарамагнитных наночастиц и для однодоменных ферромагнетиков

$$M(H, T) = M_s(T) L(\mu_0 H / k_B T) = N \mu_0 L(\mu_0 H / k_B T), \quad (2)$$

где  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $N$  – число доменов в грамме,  $\mu_0$  – среднее значение магнитного момента домена,  $k_B$  – константа Больцмана. Отметим следующее важное обстоятельство. Элементарные оценки показывают, что магнитные моменты доменов  $\mu_0$  в различных образцах находятся в интервале  $(10^3 - 10^6) \times \mu_B$ . Следовательно, даже в случае малых наночастиц зеемановская энергия намного больше тепловой  $\mu_0 H \gg k_B T$  и функция Ланжевена  $L(\mu_0 H / k_B T) \rightarrow 1$ . Поэтому намагниченность насыщается в относительно слабых магнитных полях даже при комнатной температуре [11].

В качестве примеров для подробного анализа экспериментальных данных рассмотрим образцы S12 (26 нм) и S3 (6 нм) на рис.3 и на рис. 4, соответственно.

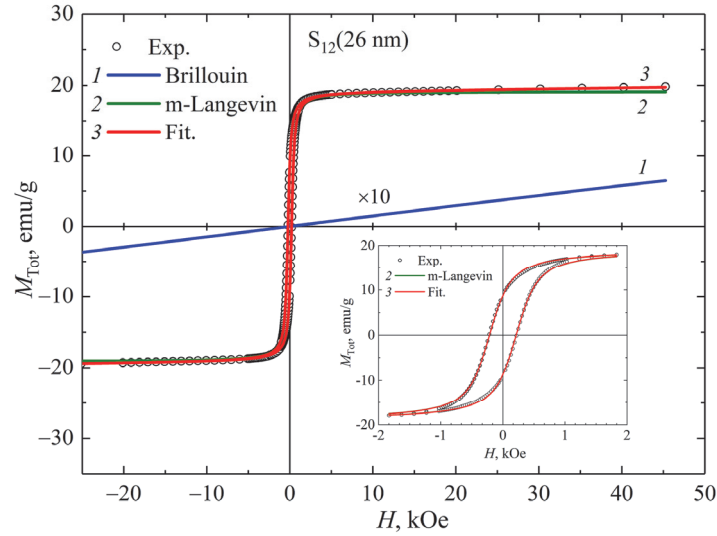


Рис.3 Зависимость  $M_{\text{Tot}}$  от  $H$  в образце  $S_{12}(26 \text{ нм})$  при  $T = 10 \text{ К}$ , фитинг-кривая 3 — сумма функций м-Ланжевена и Бриллюэна. На вставке показана петля гистерезиса в образце  $S_{12}(26 \text{ нм})$ .

В образце  $S_{12}(26 \text{ нм})$  намагниченность парамагнитной компоненты при 40 кЭ примерно в 40 раз меньше, чем ферромагнитной. Парамагнетизм обусловлен  $4s^1$  электронами ионов  $\text{Ni}^{1-}(3d^{10}4s^1)$ , которые находятся на поверхности наночастиц. Для случая  $S = 1/2$  по формуле Бриллюэна  $M = (N\mu_B / (k_B T)) H$  вычислено число поверхностных парамагнитных ионов никеля:  $N_{\text{surf}}^{\text{PM}} = 2.3 \times 10^{20} \text{ г}^{-1}$ . Это число составляет примерно 1/3 всех поверхностных атомов. Анализ ферромагнитной фракции сводится к определению таких параметров, как  $\mu_0$ ,  $K_{\text{eff}}$ ,  $H_C$  и  $M_R$ .

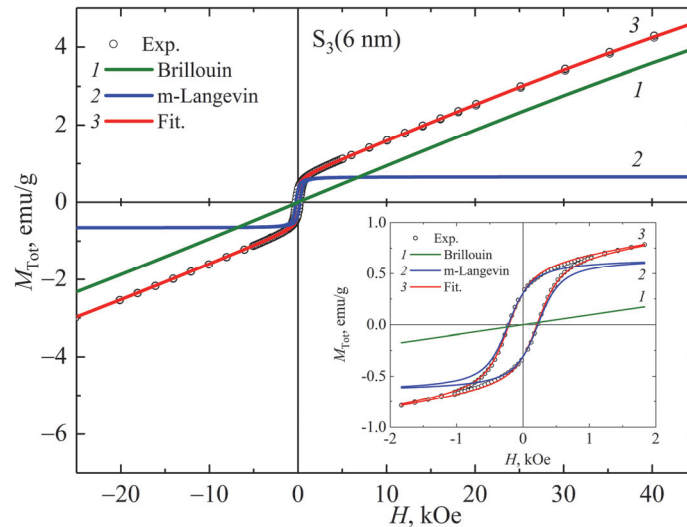


Рис.4 Зависимость  $M_{\text{Tot}}$  от  $H$  в образце  $S_3(6 \text{ нм})$  при  $T = 10 \text{ К}$ , фитинг-кривая 3 — сумма функций м-Ланжевена и Бриллюэна. На вставке показана петля гистерезиса в образце  $S_3(6 \text{ нм})$ .

Значение  $\mu_0$  нетрудно оценить из уравнения (2), измерив  $M_s(T)$  и зная число доменов в грамме  $N$ . Несложные расчеты показывают, что  $N \sim 10^{16} \text{ г}^{-1}$  и  $\mu_0 \sim 2 \times 10^5 \mu_B$ . Если пересчитать магнитный момент, приходящий на один атом Ni, мы получим значение  $0.25 \mu_B$ , которое в 2–3 раза меньше, чем магнитный момент Ni в массивных образцах  $0.6 \mu_B$ . Такое расхождение, очевидно, обусловлено тем, что в наших оценках мы использовали среднее значение диаметра наночастиц (26 нм). На самом деле, так как намагниченность пропорциональна объёму (массе) образцов более корректно использовать объёмное (массовое) распределение, средние значения которых значительно больше (примерно в 2 раза [18]).

Значения коэрцитивности и остаточной намагниченности (Remanence) определены из экспериментальных кривых гистерезиса, которые приведены на вставках рис.3 и рис.4. В образце  $S_{12}$  (26 нм)  $H_C = 210 \text{ Э}$ ,  $M_{\text{rem}} = 8.7 \text{ эме/г}$ . Интересно отметить, что во всех образцах кроме  $S_2$  (4 нм) отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения  $M_{\text{rem}}/M_{\text{sat}} \approx 0.5$  при  $T = 10 \text{ К}$  [11]. Значение 0.5 соответствует классической модели Стонера–Вольфарта, вычисленной для систем невзаимодействующих однодоменных эллипсоидальных наночастиц, имеющих одноосную анизотропию [19]. Значение  $H_C$  нами использовано для оценки константы энергии магнитной кристаллической анизотропии  $K_a$ . Для однодоменных наночастиц при отсутствии анизотропии формы образца коэрцитивная сила представляется известной формулой [20]

$$H_c = \frac{2K_a(T)}{I_s(T)} \left[ 1 - 5 \left( \frac{k_B T}{K_a V_0} \right)^{1/2} \right]. \quad (3)$$

Здесь  $I_s(T)$  – намагниченность насыщения на  $\text{см}^3$ ,  $V_0$  – среднее значение объёма наночастиц. При гелиевых температурах  $2K_a \approx H_C M_s \rho_0$ , где  $\rho_0$  – удельная плотность никеля. Итак,  $K_a \approx 2 \times 10^4 \text{ эрг/см}^3$  при  $T = 10 \text{ К}$ .

Магнитные параметры образца  $S_3$  (6 нм) со значительно малыми наночастицами существенно отличны от  $S_{12}$  (26 нм). При  $H > 2 \text{ кЭ}$  парамагнетизм превалирует относительно ферромагнитной составляющей. Очевидно, что это обусловлено ростом доли поверхностных парамагнитных ионов и уменьшением доли и размеров ферромагнитного ядра. Аналогичный анализ по формуле Бриллюэна  $M = (N \mu_B / (k_B T)) H$  дает число поверхностных парамагнитных ионов никеля:  $N_{\text{surf}}^{\text{PM}} = 1.3 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ , что составляет примерно 1/2 всех поверхностных атомов Ni. Ферромагнитные параметры:  $\mu_0 \sim 65 \mu_B$ ,  $H_C = 210 \text{ Э}$ ,  $M_{\text{rem}} = 0.32 \text{ эме/г}$ ,  $M_{\text{sat}} = 0.65 \text{ эме/г}$ .

Как видно из вставки на рис.4 сильный парамагнетизм в образце  $S_3$  (6 нм) смещает  $M_s$  гистерезиса в сторону высоких значений.

### 3. Заключение

Твердофазным пиролизом твердых растворов фталоцианина никеля и безметалльного фталоцианина получены нанокомпозиты Ni@C, в которых значение среднего диаметра наночастиц в различных образцах очень разное от 4 до 40 нм. Кроме ферромагнетизма и суперпарамагнетизма, однодоменные наночастицы Ni проявляют парамагнетизм, обусловленный поверхностными ионами  $\text{Ni}^{1-}$

образованными из-за переноса заряда с углеродной матрицы. В качестве примеров для подробного анализа экспериментальных данных рассмотрены образцы  $S_{12}$  (26 нм) и  $S_3$  (6 нм). Проведен детальный анализ кривых намагниченности  $M(H)$  и коэрцитивности при 10 К и определены соответствующие магнитные параметры.

Автор выражает глубокую признательность Э.Г. Шарояну и А.С. Манукяну за помощь при анализе многочисленных экспериментальных результатов и В. Мыхитаряну за помощь в аппроксимации магнитных кривых.

Исследование выполнено при финансовой поддержке исследовательской и инновационной программы «Горизонт 2020» Европейского Союза по грантовому соглашению № 857502 (MaNaCa), а также Комитета по науке РА в рамках проекта N 1-6/23-I/IPR.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 1222 (2007).
2. S.P. Gubin. *Magnetic Nanoparticles*, Wiley, Weinheim, 2009.
3. A.A. Guimaraes. *Principles of Nanomagnetism*, Berlin-Heidelberg, 2009.
4. R. Skomski. *J. Phys: Condens. Matter*, **15**, 841 (2013).
5. E. Roduner. *Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, RSC Pub., Cambridge, UK, 2006.
6. Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thank, S.K. Jones, J. Dobson. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 224001 (2009).
7. L. Zhentao, H. Chao, Y. Chang, Q. Jieshan. *J. Nanosci. Nanotechnol*, **9**, 7473 (2009).
8. 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).
9. H. Huang, Q. Xie, M. Kang, B. Zhang. *Nanotechnology*, **20**, 365101-1 (2009).
10. J.K. Park, J. Jung, P. Subramaniam, B.P. Shah. *Small*, **7**, 1647 (2011).
11. A. Manukyan, A. Elsukova, A. Mirzakhanyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, S. Sulyanov, M. Spasova, F. Roumer, M. Farle, E. Sharoyan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **467**, 150 (2018).
12. A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, E.G. Sharoyan, *J. Contemp. Phys.*, **45** 132 (2010).
13. A. Manukyan, A. Mirzakhanyan, L. Sajti, R. Khachatryan, E. Kaniukov, L. Lobanovsky, E. Sharoyan. *NANO*, **10**, 1550089-1 (2015).
14. A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, M. Estiphanos, O. Bernal, E. Sharoyan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **488**, 165336 (2019).
15. E.G. Sharoyan, H.T. Gyulasaryan, A.S. Manukyan. *J. Contemp. Phys.*, **58** (в печати).
16. V. Mekhitarian, *Hysteresis – Analytical Theory and Applications*, 2018, <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.19948.23686>.
17. C. Carrander, G. Engdahl. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **903**, 012039 (2017).
18. A. Manukyan, A. Mirzakhanyan, L. Sajti, R. Khachatryan, E. Kaniukov, L. Lobanovsky, E. Sharoyan. *Nano*, **10**, 1550089-7 (2015).
19. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **240**, 599 (1948).
20. C.P. Bean, J.D. Livingston. *J. Appl. Phys.*, **30**, 120 (1959).

ՄԻԱԴՈՄԵՆ ՖԵՐՈՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ ԵՎ ՍՈՒՊԵՐՊԱՐԱՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ  
ՆԱՆՈՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ  
ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ  $\text{Ni@C}$  ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐՈՒՄ

Հ.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են գրաֆիտանման ածխածնային թաղանթով պատված նիկելի միադոմեն նանոմասնիկների չափային մագնիսական երևույթները ( $\text{Ni@C}$  նանոկոմպոզիտներ): Ֆերո- և սուպերպարամագնիսական բնութագրերի հետ մեկտեղ նմուշները ցուցադրում են պարամագնիսականություն՝ ածխածնի մատրիցից լիցքի փոխանցման արդյունքում առաջացած նիկելի մակերեսային իոնների պատճառով: Կատարվել է  $M(H)$  մագնիսացման ընդհանուր կորերի և կոերցիտիվ ուժի մանրամասն վերլուծություն 10 Կ-ում, որոշվել են համապատասխան մագնիսական պարամետրերը:

ANALYSIS OF THE MAGNETIC CHARACTERISTICS OF SINGLE-DOMAIN  
FERROMAGNETIC AND SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES  
IN A  $\text{Ni@C}$  NANOCOMPOSITE

H.T. GYULASARYAN

The magnetic size effects of single-domain nickel nanoparticles encapsulated by a graphite-like carbon shell ( $\text{Ni@C}$  nanocomposites) have been studied. Along with ferro- and superparamagnetic characteristics, the samples exhibit paramagnetism due to surface nickel ions formed due to charge transfer from the carbon matrix. A detailed analysis of the total curves of magnetization  $M(H)$  and coercivity at 10 K was carried out and the corresponding magnetic parameters were determined.