ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.635

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ СозС

© 2019 г. К. Н. Михалев^{*a*, *}, А. Ю. Гермов^{*a*}, Е. Ю. Медведев^{*a*}, А. П. Геращенко^{*a*}, А. Е. Ермаков^{*a*}, М. А. Уймин^{*a*}, С. И. Новиков^{*a*}, Т. В. Дьячкова^{*b*}, А. П. Тютюнник^{*b*}, Ю. Г. Зайнулин^{*b*}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

> *e-mail: mikhalev@imp.uran.ru Поступила в редакцию 01.04.2019 г. После доработки 16.04.2019 г. Принята к публикации 29.04.2019 г.

Наночастицы Co₃C были получены методом твердофазового синтеза под высоким давлением. Проанализирован их фазовый состав, измерена намагниченность и получены спектры ЯМР ⁵⁹Co в локальном поле. Показано, что Co₃C является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_{\rm C}$ = 498(10) К. Определены сверхтонкие поля и компоненты тензора градиента электрического поля для двух неэквивалентных позиций кобальта в этом карбиде. Полученные значения сверхтонких полей соответствуют спиновому состоянию ионов кобальта S = 1.

Ключевые слова: намагниченность, ядерный магнитный резонанс, карбиды, магнитные наночастицы **DOI:** 10.1134/S0015323019100097

введение

Магнитные наночастицы представляют значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с возможностью их практического применения в медицине, спинтронике, сенсорных устройствах, суперконденсаторах и т.д. [1–7].

Наночастицы карбидов кобальта $Co_x C$ ранее исследовали в нескольких работах [8, 9]. Сведения о магнитных свойствах этих наночастиц, однако, весьма противоречивы. Так в работе [8] сообщается об магнитных моментах $0.04 \,\mu_B \, u \, 1.02 \,\mu_B$ на атом кобальта в наночастицах $Co_2 C \, u \, Co_3 C$ соответственно, а в [9] приведенные значения магнитных моментов для этих же наночастиц значительно отличаются: $0.99 \,\mu_B \, u \, 1.62 \,\mu_B$ соответственно. Следует также отметить, что в этих двух работах не приведены экспериментальные данные по намагниченности отдельно для наночастиц $Co_3 C \, u \, для \, Co_2 C$. Рассматриваются двухфазные образцы — смесь фаз $Co_3 C \, u \, Co_2 C$.

Карбид кобальта Co₃C — ферромагнитное интерметаллическое соединение [8] с орторомбической структурой (*Pnma*) (рис. 1) и металлической проводимостью [9]. В литературе детально описана процедура синтеза этого соединения золь-гель методом [10].

Однако в этом случае получаются двухфазные образцы, состоящие из смеси двух разных карбидов кобальта — Co_3C и Co_2C .

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы Co₃C были получены методом твердофазного синтеза под высоким давлением. Исходный порошок металлического кобальта смешивали с порошком графита в соотношении Co₃C и тщательно перемешивали. Эту смесь по-



Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры *Рпта* карбида кобальта Со₃С.

мещали в тороидальную ячейку высокого давления. Давление внутри ячейки определяли из кривых калибровки, основанных на точках фазовых переходов в чистых Ві и Sn. Температуру внутри ячейки контролировали изменением величины переменного тока, проходящего через графитовый нагреватель. Синтез осуществляли при 10 ГПа и 1773 К в течение 20 мин. Затем давление и температуру быстро сбрасывали и образец доставали из камеры.

В процессе измерений *ac* восприимчивости часть образца была нагрета до температуры 700°С. В результате произошло разложение наночастиц на углерод и кобальт. В дальнейшем этот образец мы будем называть отожженным.

Фазовый состав полученных наночастиц контролировали методами рентгеновской дифракции при комнатной температуре (рис. 2) на STADI-P (Stoe) дифрактометре в Cu K_{α} -излучении в диапазоне углов 20 от 5° до 120° с шагом 0.03° Поликристаллический кремний (a = 5.43075 (5) Å) использовали как внешний эталон. Для идентификации возможных примесных фаз применяли базу данных PDF2 поликристаллических стандартов (ICDD, USA, Release 2016). Параметры элементарной ячейки и весовые фракции Co₃C, Co и C определены методом Ритвельда на основе анализа данных рентгеновской дифракции и пакета программ GSAS [11, 12] (табл. 1).

Спектры ЯМР ⁵⁹Со получены на импульсном спектрометре фирмы "Bruker" во внутреннем локальном поле (внешнее поле равно нулю) в интервале температур 77–300 К, с помощью стандартной импульсной последовательности. Каждый спектр получен суммированием Фурьепреобразований половины спинового эха, зарегистрированного на равноотстоящих частотах.

Свойства наночастиц зависят от многих факторов: размера, фазового состава, времени хранения, условий хранения и метода синтеза. В этой статье мы исследуем наночастицы, синтезированные твердофазным способом при высоком давлении, как классическими методами (рентгеновская дифракция, измерения намагниченности), так и локальным методом ЯМР на ядрах ⁵⁹Со.



Рис. 2. Рентгенограмма наночастиц Со₃С. Сплошная линия — экспериментальная рентгенограмма; ◆ — расчетная рентгенограмма для Со₃С; *х* – для графита; ○ – для металлического кобальта (ГЦК).

Кривые намагничивания измеряли с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кЭ. Измерения температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости проводили в вакууме 10⁻⁴ Торр, амплитуда поля составляла 5 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые намагничивания образцов наночастиц Co_3C приведены на рис. 3. Резкий рост намагниченности для отожженного образца связан с распадом Co_3C на металлический кобальт и графит [13] и увеличением в результате этого концентрации металлического кобальта (ГЦК-структура), намагниченность насыщения которого много больше, чем у карбида кобальта [9]. Кривая перемагничивания для исходного образца Co_3C близка к ранее опубликованным данным для наночастиц карбида кобальта [8].

Однако следует отметить, что данных для однофазного Co_3C в литературе нет: в [8] есть данные по намагниченности только для смеси наночастиц Co_2C и Co_3C . В нашем случае значение намагниченности насыщения также завышено, т. к. согласно данным рентгенофазового анализа в на-

Таблица 1. Фазовый состав наночастиц Co₃C, полученный по данным рентгенофазного анализа (рис. 2)

Фаза	Co ₃ C	Со металлический	Графит (С)
Относительный объем	61.5(6)	16.3(6)	22.2(6)
Кристаллическая структура	Орторомбическая (Рпта)	Кубическая (Fm3m)	Гексагональная (<i>P</i> 63 <i>mc</i>)
Параметры решетки	a = 4.9877(2) Å b = 6.7142(2) Å c = 4.4556 (2) Å	a = 3.5609(2) Å	



Рис. 3. Кривые намагничивания, полученные на наночастицах Co₃C (● – исходный образец). На рисунке приведена также кривая перемагничивания для образца, нагретого до 700°C (○). На вставке приведена увеличенная центральная часть графика для иллюстрации величины гистерезиса.



Рис. 4. Температурная зависимость *ac*-восприимчивости наночастиц Co₃C до температуного разложения. Вертикальной пунктирной линией указана температура Кюри (*T*_C = 498 (10) K) – а; на рис. б – для сравнения приведена кривая для металлического кобальта.

ночастицах есть еще 16% исходного непрореагировавшего металлического кобальта с ГЦК структурой. Таким образом, данные по намагниченности насыщения не противоречат результатами рентгеновского фазового анализа. Следовательно, не стоит ожидать для этих наночастиц ланжевеновского поведения намагниченности, характерного для суперпарамагнитного состояния.

На температурных зависимостях *ас*-восприимчивости (рис. 4) виден явно выраженный максимум вблизи $T \sim 498$ K, который связан с переходом в магнитоупорядоченное состояние фазы Co₃C в исследуемых наночастицах.

Следует отметить, что близкое значение точки Кюри ($T_{\rm C} = \sim 500$ K), полученное также из анализа данных по магнитной восприимчивости, наблюдали для наночастиц Co_xC, представляющих собой смесь двух фаз, Co₃C и Co₂C [8]. В этой работе предполагали, что температура Кюри относится как раз к фазе Co₃C, а карбид Co₂C также являет-



Рис. 5. Спектры ЯМР ⁵⁹Со, полученные в магнитоупорядоченном состоянии в Co_3C в локальном поле при нескольких температурах. Для спектра, зарегистрированного при комнатной температуре (верхняя половина рисунка), приведено разложение экспериментального спектра на несколько линий, соответствующих разным фазам и 2 неэквивалентным позициям кобальта в Co_3C .

ся ферромагнетиком, но с более низкой температурой упорядочения. Учитывая, что по данным рентгенофазного анализа наших образцов фазы Co_2C в них не обнаружено, можно утверждать, что температура Кюри, которую мы определили из температурной зависимости магнитной восприимчивости, соответствует именно фазе Co_3C .

После этого характер температурной зависимости магнитной восприимчивости резко изменился: эта величина монотонно возрастает с повышением температуры, что характерно для ферромагнетика с большим значением температуры Кюри ($T_{\rm C} \ge 700$ K), наиболее вероятно, для металлического кобальта (рис. 46).

Действительно, при высоких температурах карбид кобальта разлагается на металлический кобальт и углерод [13]. Таким образом, после отжига в исследуемых наночастицах возросла концентрация металлического кобальта и углерода, а фаза Co₃C исчезла. Для сравнения на рис. 4. приведена зависимость *ас*-восприимчивости наночастиц металлического кобальта от температуры.

Спектр ЯМР ⁵⁹Со, полученный в локальном поле (внешнее магнитное поле равно нулю) (рис. 5), представляет собой суперпозицию нескольких неоднородно-уширенных линий. Узкая линия с максимумом на частоте 213 МНz соответствует ядрам металлического кобальта с ГЦК-структурой. Вся оставшаяся часть спектра в диапазоне частот 155–210 MHz, согласно рентгеноструктурному анализу, должна относиться к карбиду кобальта Со₃С. Здесь следует отметить, что в целом этот спектр близок к ранее полученному спектру ЯМР ⁵⁹Со в нанокомпозите Co@C [14], где при анализе фазового состава ядер этих наночастиц в углеродной оболочке предполагали наряду с металлическим кобальтом наличие и карбида кобальта Co₃C.

Таким образом, близость представленного на рис. 5 спектра к полученному ранее в [14], и является доказательством ранее сделанного предположения о фазовом составе ядер наночастиц Co@C.

Обсудим теперь детально часть полученного спектра ЯМР ⁵⁹Со, связанную с Co₃C. Как уже отмечали, карбид кобальта обладает орторомбической кристаллической структурой *Pnma* (рис. 1), в которой существуют две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов кобальта (8*d* и 4*c*). Причем атомов кобальта в позициях 8*d* в два раза больше, чем в позициях 4*c*. Это значит, что интегральная интенсивность соответствующих линий в спектре ЯМР ⁵⁹Со должна отличаться в 2 раза.

С другой стороны, спин ядра ⁵⁹Со больше, чем 1/2 (⁵⁹I = 5/2), и ядро обладает ненулевым квадрупольным моментом [15]. Следовательно, если кристаллическая структура отлична от кубической, мы должны учитывать при анализе формы линии еще и взаимодействие квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП) окружения [16]. Учет этого взаимодействия приведет к расщеплению спектра ЯМР ⁵⁹Со на 5 линий для каждой из неэквивалентных позиций. При моделировании спектра мы использовали

Соединение	Со ₃ С (Со I, 4 <i>с</i> -позиции)	Со ₃ С(Со II, 8 <i>d</i> -позиции)	ГЦК-Со металл	ГЦК-Со (дефектный)
Ларморовская частота v _L , МГц	201.0(5)	208.6(5)	212.5(5)	216.8(5)
Сверхтонкое поле <i>H</i> _{hf} , кЭ	186.7(5)	203.1(5)	211.4(5)	215.8(5)
Квадрупольная частота v_Q , МГц	28.1(4)	26.4(4)	0	0
Параметр асимметрии η	0.43(1)	0.83(1)	0	0
Относительный объем, %	22(5)	51(5)	13(5)	14(5)

Таблица 2. Результаты численного моделирования спектров ЯМР ⁵⁹Со

оригинальную программу Simul [17], разработчик которой (А.П. Геращенко) входит в авторский список этой работы.

Видно, что расчетный спектр удовлетворительно согласуется с экспериментальным. Параметры, полученные при моделировании спектра, приведены в табл. 1. Следует отметить, что соотношение интегральных интенсивностей линий в спектре удовлетворительно согласуется с результатами рентгенофазного анализа: примерно 27% интегральной интенсивности линии от металлического кобальта и около 73% суммарной интегральной интенсивности от двух линий ЯМР ⁵⁹Со в Со₃С.

Несколько завышенное значение концентрации металлического кобальта может быть связано с тем, что сильно разупорядоченная почти аморфная структура не идентифицируется в рентгеновском анализе.

Эту проблему детально мы обсуждали ранее [14, 18], в частности, было показано, что при размерах наночастиц меньше 10 нм, метод ЯМР более информативен при анализе фазового состава наночастиц и нанокомпозитов по сравнению с рентгеновской дифракцией. Значения сверхтонких полей, приведенные в табл. 2 для двух неэквивалентных позиций кобальта в структуре Co₃C, соответствуют спиновому состоянию ионов кобальта S = 1 (два нескомпенсированных *d*-электрона) [19, 20].

Особо следует обсудить особенность спектра, связанную, возможно, с дополнительной линией, на частоте 216 МГц (при T = 300 К). Отдельную линию на этой частоте ранее наблюдали при исследовании наночастиц (и микрочастиц) металлического кобальта [21, 22]. Причем интерпретация этой дополнительной линии в спектре ЯМР ⁵⁹Со до сих пор вызывает сомнение. Так в работе [22] ее относят к сигналу ЯМР ГЦК-кобальта от доменов.

Но ранее мы неоднократно работали с монодоменными наночастицами кобальта [14] и в них эту линию наблюдали на другой частоте (213 МГц), как и в спектре на рис. 5 (T = 300 K). Мы склонны считать, что эта дополнительная линия в наблюдаемом спектре связана с сильно дефектным металлическим кобальтом (переход от ГЦК к ГПУструктуре). Таким образом, мы относим ее также к металлическому ГЦК кобальту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом твердофазного синтеза под высоким давлением синтезированы наночастицы карбида кобальта Co₃C. Из анализа рентгенограмм определен фазовый состав полученных наночастиц: наряду с основной фазой (Co₃C) в образце остается небольшое количество исходных компонентов: металлического кобальта с ГЦКструктурой и графита.

Совместный анализ спектров ЯМР ⁵⁹Со и данных магнитных измерений показал, что Co₃C является ферромагнетиком с $T_{\rm C}$ = 498 (10) K, что подтверждает ранее полученные результаты на гетерофазных образцах Co_xC [8, 9].

Определены сверхтонкие поля для двух неэквивалентных позиций кобальта в Co₃C (*Pnma*-структура). Эти поля соответствуют спиновому состоянию ионов кобальта S = 1. Получены компоненты тензора ГЭП для двух неэквивалентных позиций кобальта в карбиде кобальта Co₃C, характеризующие локальное зарядовое окружение кобальта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Функция" № АААА-А19-119012990095-0, "Магнит" № АААА-А18-118020290129-5 и "Новые функциональные материалы для перспективных технологий" № АААА-А19-119031890025-9) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-02-00416).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Sharoyan E.G., Mirrahkanyan A.A., Gyulasaryan H.T., Kocheryan A.N., Makuryan A.S. FMR and EPR in Ni@C nanocomposites: size and concentration effects // J. Contemporary Phys. 2017. V. 52. P. 147–154.

- Bader S.D. Colloquium: opportunities in nanomagnetism // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. P. 1–15.
- Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P. Shape control of CdSe nanocrystals // Nature. 2000. V. 404. P. 59–61.
- Odenbach S. Recent progress in magnetic fluid research // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. R1135– R1150.
- Momet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2161–2175.
- Ung D., Soumare Y., Chakroune N., Viau G., Vaulay M.-J., Richard V., Fievet F. Optimization of the magnetic properties of aligned Co nanowires/polymer composites for the fabrication of permanent magnets // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 2084–2094.
- Viswanath B., Kundu P., Halder A., Ravishankar N. Controlled attachment of ultrafine platinum nanoparticles on functionalized carbon nanotubes with high electrocatalytic activity for methanol oxidation // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 1466–1473.
- Zhang Y., Chaubey G.S., Rong C., Ding Y., Poudyal N., Tsai P., Zhang Q., Liu J.P. Controlled synthesis and magnetic properties of hard magnetic Co_xC (x = 2, 3) nanocrystals // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2011. V. 323. C. 1495–1500.
- Carroll K.J., Huba Z.J., Spurgeon S.R., Qian M., Khanna S.N., Hudgins D.M., Taheri M.L., Carpenter E.E. Magnetic properties of Co₂C and Co₃C nanoparticles and their assemblies // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 012409–012414.
- Harris V.G., Chen Y., Yang A., Yoon S., Chen Z., Geiler A.L., Gao J., Chinnasamy C.N., Levis L.Y., Vittoria C., Karpenter E.E., Carroll K.J., Goswami R., Willard M.A., Kurihara L., Gioka M., Kalogirou O. High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction: a new permanent magnet material // J. Phys. D: Apply Phys. 2010. V. 43. P. 165003–165010.

- 11. *Toby B.H.* EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. // J. Appl. Crystallogr., 2001. V. 34. C. 210–213.
- Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR. 2004. V. 86. P. 748–753.
- 13. *Косолапова Т.Я.* Карбиды. М.: Металлургия, 1968, 459 с.
- Mikhalev K.N., Germov A.Yu., Uimin M.A., Yermakov A.E., Konev A.S., Novikov S.I., Gaviko V.S., Ponosov Yu.S. Magnetic state and phase composition of carbon-encapsulated Co@C nanoparticles according to ⁵⁹Co, ¹³C NMR data and Raman spectroscopy // Mater. Research Express. 2018. V. 5. P. 055033–055040.
- 15. *Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z.* Handbook of Physical Quantities (Boca Raton: CRC Press, 1997).
- 16. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Издательство иностранной литературы. 1963, 551 с.
- 17. Геращенко А.П., Верховский С.В., Садыков А.Ф., Смольников А.Г., Пискунов Ю.В., Михалев К.Н. // Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ "Simul" № 2018663091 от 22.10.2018 г.
- Михалев К.Н., Гермов А.Ю., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Бузлуков А.Л., Саматов О.М. Особенности кристаллической структуры и магнитных свойств наночастиц Al₂O₃ по данным ЯМР ²⁷Al // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 500–506.
- Туров Е.А., Петров М.П. Ядерный магнитный резонанс в ферро-и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969, 260 с.
- Ватсон Р.Е. Фримен А.Д. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Под ред. Турова Е.А. М.: Наука, 1970. 281 с.
- Kawakami M., Hihara T., Koi Y., Wakiyama T. The ⁵⁹Co nuclear magnetic resonance in hexagonal cobalt // J. Phys. Soc. Jpn. 1972. V. 33 P. 1591–15968.
- Andreev A.S., Lapina O.B., Cherepanova S.V. New insight into cobalt metal powder internal field ⁵⁹Co NMR spectra // Appl. Magn. Reson. 2014. V. 45. P. 1009–1017.