

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Fe_xS_y , ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2022 г. Р. Д. Иванцов^{1,*}, Ч. Р. Лин^{2,**}, Ю. Ж. Чэнь², О. С. Иванова^{1,3},
Р. Р. Алтунин³, Ю. В. Князев^{1,3}, М. С. Молокеев^{1,3}, С. М. Жарков^{1,3},
Н. П. Шестаков¹, А. Л. Сухачев¹, И. С. Эдельман¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Факультет прикладной физики, Национальный университет Пингтунга, Пингтун, Тайвань

³ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*E-mail: ird@iph.krasn.ru

**E-mail: crlinspin@gmail.com

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 12.09.2021 г.

Принята к публикации 12.09.2021 г.

Проведено исследование влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структуру, морфологию и магнитные свойства наночастиц (НЧ) сульфида железа Fe_xS_y , синтезированных методом термического разложения. В качестве ПАВ использованы различные амины — олеиламин, гексадециламин и октадециламин. С помощью рентгеновской и электронной дифракции в комплексе с анализом спектров эффекта Мессбауэра установлено, что в образцах 1 и 2, изготовленных с использованием олеиламина и гексадециламина соответственно, преобладающей фазой является грейгит, Fe_3S_4 , со структурой обращенной шпинели, изоструктурный оксиду железа — магнетиту, Fe_3O_4 , с незначительными примесями фазы Fe_9S_{11} . При этом обнаружены отклонения в распределении катионов железа между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями по сравнению с массивными кристаллами грейгита. В случае применения октадециламина (образец 3) синтезированные НЧ оказались многофазными, доля грейгита составляла ~20%. Во всех трех случаях, как показали результаты исследования просвечивающей электронной микроскопии и ИК-фурье-спектроскопии, а также термогравиметрического анализа, магнитные НЧ покрыты органической оболочкой, химически связанной с магнитным ядром, предотвращающей агломерацию частиц. Эта оболочка значительно более массивна в случае образцов 2 и 3. Намагниченность образцов 1 и 2 близка по величине к представленным в литературе значениям намагниченности НЧ грейгита, а намагниченность образца 3 меньше в несколько раз в соответствии с долей грейгита в нем. Сочетание достаточно большой величины намагниченности с массивной органической оболочкой позволяет рассматривать гексадециламин как перспективное ПАВ для синтеза НЧ сульфида железа, защищенных от внешних воздействий и агломерации.

DOI: 10.56304/S1992722322030086

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктуры на основе сульфидов железа в последние годы начинают занимать все более важное место в нанофизике и нанотехнологиях наряду с традиционными оксидами железа магнетитом, маггемитом и гематитом. В значительной степени это связано с переходом от ионного характера связей в оксидах к ковалентному в сульфидах, что приводит к возникновению транспортных и оптических свойств, подобных свойствам полупроводников или даже металлов, и появлению новых областей применения. Одним из перспективных материалов этого класса

соединений является грейгит, Fe_3S_4 , изоструктурный магнетиту. Наночастицы (НЧ) грейгита весьма востребованы в современной технике [1, 2]. Области их применения чрезвычайно разнообразны, начиная от уже разработанных адсорбентов и катализаторов [3], анодов для литиевых батарей [4, 5], сенсоров [6, 7], фотокатализаторов [8, 9] и медицинских приложений [10–12] до предсказанных теоретически постоянных магнитов, не содержащих редкоземельных элементов [13].

Свойства и функциональные возможности НЧ сульфидов железа, так же как и НЧ других магнитных соединений, критическим образом зависят от технологии их синтеза. Одним из суще-

ственных факторов является использование в процессе синтеза поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые создают органическую оболочку вокруг магнитных ядер частиц, защищая их от повреждений и препятствуя агломерации. При этом, как правило, ПАВ сильно влияют на процесс формирования НЧ и их свойства. Известно много работ, посвященных исследованию влияния различных ПАВ на морфологию, фазовый состав и магнитные свойства НЧ оксидов железа [14–17]. Так, в [14] показано, что выбор ПАВ определяет размер, морфологию и магнитные свойства НЧ оксидов железа. Например, в зависимости от природы органических покрытий фазовый состав НЧ оксида железа, полученных методом соосаждения, изменялся от магнетита до, преимущественно, маггемита, а намагниченность насыщения изменялась в пределах от 35.54 до 67.45 Гс·см³/Г.

Для сульфидов железа подобные исследования находятся на начальном этапе. Удалось найти только несколько работ, посвященных изучению влияния ПАВ на морфологию и свойства НЧ сульфидов железа. В частности, недавно опубликовали первые результаты исследования влияния ПАВ на спектры эффекта Мессбауэра и магнитного кругового дихроизма НЧ грейгита, синтезированных методом термического разложения [18]. Настоящая работа посвящена углубленному изучению влияния трех различных аминов — олеиламина, гексадециламина и октадециламина — на морфологию, фазовый состав и магнитные свойства НЧ сульфидов железа (Fe_xS_y). Комплекс проведенных экспериментов позволил выделить гексадециламин как наиболее перспективное ПАВ, обеспечивающее достаточно хорошую оболочку и близкий к стехиометрическому грейгиту фазовый состав НЧ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

НЧ сульфида железа синтезировали термическим разложением смеси нитрата железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), порошка серы и олеиновой кислоты (ОК) с комплексами жирных аминов: олеиламина $C_{18}H_{35}NH_2$ (образец 1), 1-гексадециламина $C_{16}H_{35}N$ (образец 2) и октадециламина $C_{18}H_{39}N$ (образец 3). ОК при синтезе всех образцов добавляли для ускорения синтеза, который проводили следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную входом для газообразного аргона, конденсором, магнитной мешалкой, терморпарой и нагревательным кожухом, помещали 1 г нитрата железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 0.1587 г порошка серы, 5 мл ОК и далее для образцов 1 и 3 вводили 10 мл олеиламина или октадециламина соответственно или 10 г порошка гексадециламина для образца 2. После введения в систему газооб-

разного аргона смесь нагревали до 120°C в течение 10 мин, выдерживали при этой температуре в течение 0.5 ч, затем температуру повышали до 200°C и выдерживали в течение 0.5 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры полученные частицы отделяли от суспензии с помощью магнитного поля. Для полного удаления избытка органического растворителя и побочных продуктов полученный порошок несколько раз промывали гексаном с помощью магнитной декантации.

Кристаллическую структуру НЧ исследовали с помощью порошкового дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия) (CuK_{α} -излучение), оснащенного линейным детектором VANTEC, размер шага 2θ составлял 0.016°, время счета — 5 с на шаг. Анализ спектров по Ритвельду был выполнен с использованием программы TOPAS 4.2 [19].

Морфологию синтезированных НЧ исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для контроля элементного состава применяли энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments Inca x-sight. Фазовый состав НЧ определяли с помощью метода микродифракции электронов.

ИК-фурье-спектры получены на спектрометре VERTEX 70 (Bruker Optik GmbH, Германия) в области 400–4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Спектрометр был оборудован глобатором в качестве источника света и широкополосным светоделителем из KBr и RT-DLaTG в качестве детектора (Bruker Optik GmbH). Для получения спектров изготавливали таблетки путем смешивания менее 0.001 г порошков НЧ с 0.14 г тщательно измельченного KBr. Полученная смесь подвергалась холодному прессованию при давлении 10⁴ кг/см². Круглые таблетки имели толщину ~0.5 мм, диаметр 13 мм и массу 0.140 г.

Для термогравиметрического анализа применяли дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F-1 Phoenix (NETZSCH, Германия), нагрев проводили в атмосфере аргона.

Спектры эффекта Мессбауэра образцов измеряли на спектрометре MS-1104Em (РГУ, Россия) в проходящей геометрии с источником излучения ⁵⁷Co (Rh) при 300 и 4.2 К.

Полевые зависимости намагниченности образцов исследовали с помощью вибрационного магнетометра VSM 8604 (LakeShore Cryotronics, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы для всех образцов представлены на рис. 1. Серии пиков, на-

блюдаемые на дифрактограммах образцов 1 и 2, характерны для кубической структуры Fe_3S_4 (карточка PDF № 16-0713). Никаких отчетливых пиков, принадлежащих другим сульфидам или оксидам железа, не наблюдается, хотя анализ разностных кривых показывает слабые возмущения в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}50^\circ$. В этом интервале углов в [20] наблюдалась серия слабых рефлексов минерала Fe_9S_{11} , называемого по-английски smythite, и пирротина Fe_7S_8 . Кроме того, рефлекс (311) грейгита практически совпадает с рефлексом (101) Fe_9S_{11} и рефлексом (200) пирротина. Однако, судя по интенсивности возмущений, доля таких фаз не превышает 5%. Уточненный параметр решетки и объем ячейки нанокристаллов Fe_3S_4 составляли $a = 9.8791(9) \text{ \AA}$ и $V = 964.2(3) \text{ \AA}^3$ для образца 1 и $a = 9.8772(8) \text{ \AA}$ и $V = 963.6(2) \text{ \AA}^3$ для образца 2. Дифрактограмма значительно худшего качества наблюдается для образца 3. Рефлексы, характерные для грейгита, по-прежнему наблюдаются, но они существенно уширены, кроме того, появляются две узкие линии в области углов $20^\circ\text{--}25^\circ$, что может быть следствием присутствия других фаз и/или значительного количества органических соединений в образце.

На электронно-микроскопических изображениях всех образцов (рис. 2) наблюдаются НЧ различной формы и с большой дисперсией по размерам. Наблюдаемый на изображениях контур вокруг некоторых НЧ, изменения плотности на их краях и отсутствие контакта между близко расположенными НЧ, особенно хорошо заметные для образцов 2 и 3 (рис. 2д, 2з), могут быть признаком наличия органических покрытий на НЧ. В случае образца 3 НЧ наблюдаются на темном фоне (рис. 2ж, 2з), возможно, это связано с расположением НЧ в матрице органических соединений или соединений серы, на их высокое содержание косвенно указывают особенности в спектре рентгеновской дифракции в области $2\theta = 25^\circ$.

Распределение НЧ по размерам для образцов 1 и 2 примерно одинаковое (рис. 2в, 2е), однородное, средний размер составляет 50 нм. Для образца 3 средний размер частиц значительно меньше по сравнению с двумя другими образцами, ~30 нм, и в нем также заметно значительное количество очень маленьких частиц. Поскольку условия синтеза во всех трех случаях одинаковы, это уменьшение размера частиц можно приписать влиянию октадециламина на процесс формирования НЧ. Анализ данных микродифракции электронов (рис. 3) показывает, что НЧ обладают хорошей кристаллическостью. Они содержат преимущественно одну фазу — Fe_3S_4 , что соответствует результатам рентгеновской дифракции. Однако на электронограммах этих образцов отмечены слабые рефлексы, которые можно отнести к фазам Fe_7S_8 или Fe_9S_{11} . Нельзя также исклю-

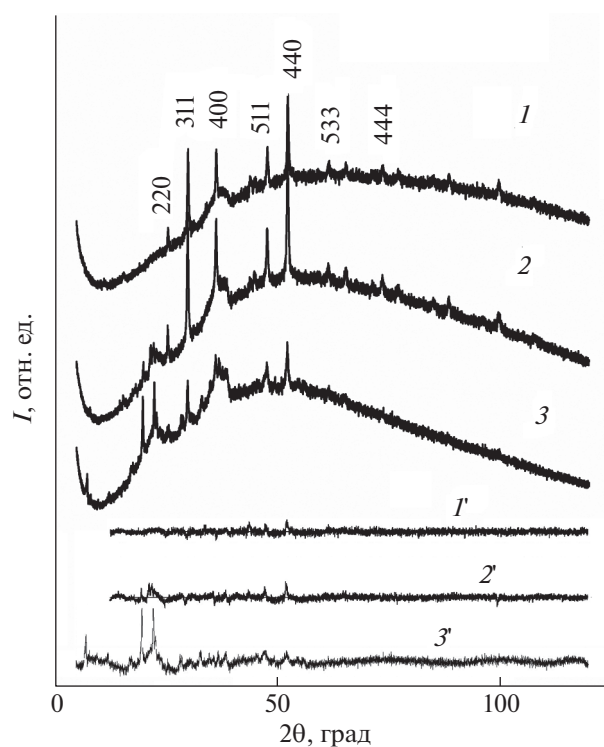


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов 1–3 (1–3) и разности между экспериментальными и подгонными кривыми 1'–3' для образцов 1–3 соответственно.

чить низкое содержание примеси серы и соединений на ее основе. Возможность включения таких примесей обсуждалась и при анализе рентгеновских дифрактограмм. Вариации фазового состава НЧ между Fe_7S_8 и Fe_3S_4 наблюдались в работе [21], в которой НЧ сульфида были синтезированы сольвотермическим методом в растворе олеилamina при различных температурах и соотношениях Fe:S.

Определенные с помощью энергодисперсионной спектроскопии атомные концентрации Fe и S составили: Fe — 42, S — 58 ат. %; Fe — 40, S — 60 ат. %; Fe — 38.5, S — 61.2 ат. % для образцов 1, 2, 3 соответственно, т.е. концентрация серы в образцах была немного выше по сравнению с Fe_3S_4 : Fe — 42.8, S — 57.2 ат. %. Это может быть связано с присутствием свободной серы или небольшого количества других сульфидных фаз с более высокой концентрацией S. Наиболее близки к стехиометрическому составу грейгита НЧ, полученные при использовании олеилamina.

На рис. 4 показаны ИК-фурье-спектры (а, б, в), термограммы (ТГ) и их производные (ДТГ) (г, д, е) для всех образцов. Для сравнения на рис. 4а–4в показаны ИК-фурье-спектры ОК и соответствующих аминов. Линии, наблюдаемые для всех образцов в областях 996–1469, 1620–1730 и около

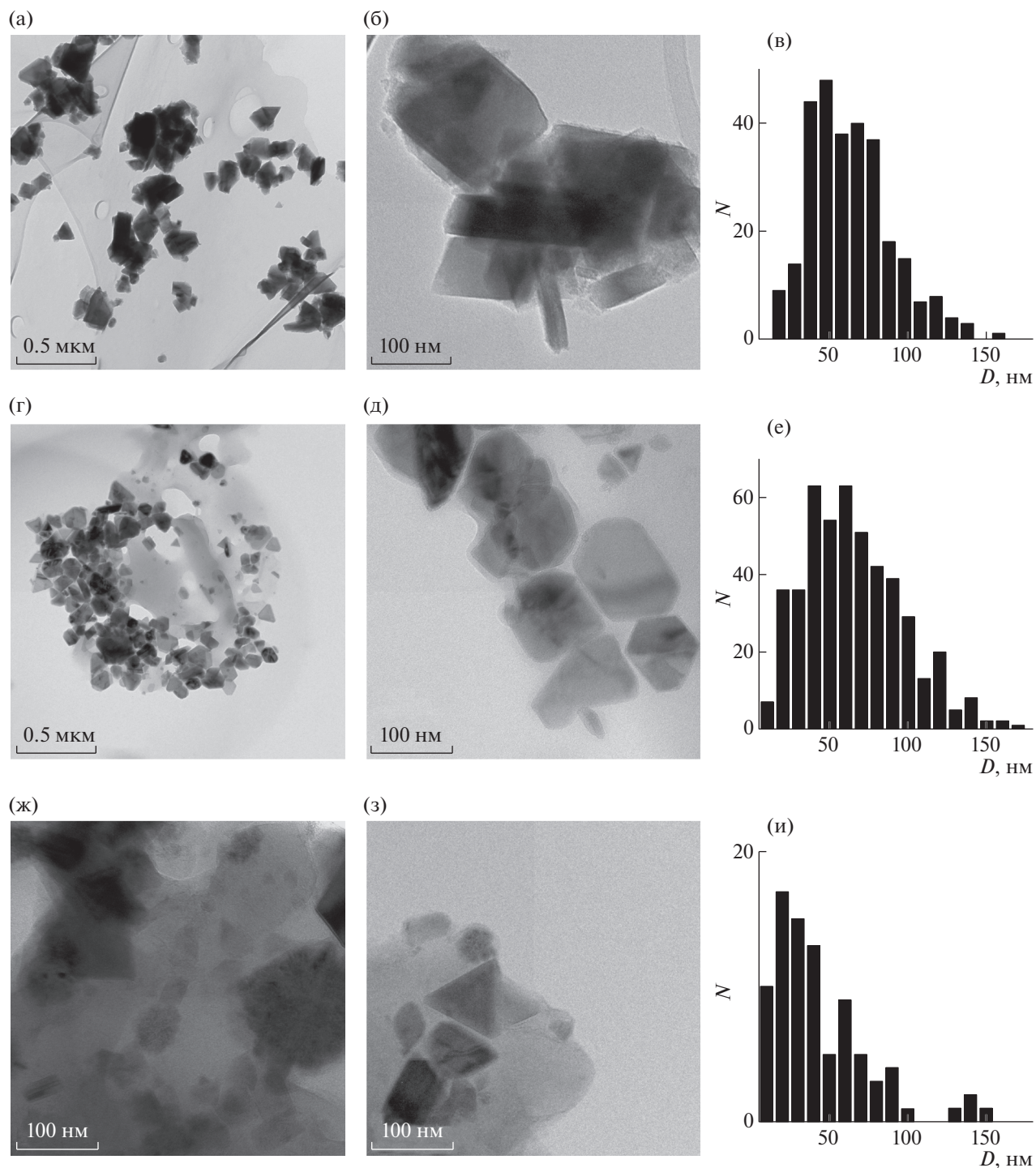


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения фрагментов образцов с различным увеличением (а, б, г, д, ж, з) и гистограммы распределения НЧ по размерам (в, е, и) для образцов 1 (верхний ряд), 2 (средний ряд) и 3 (нижний ряд).

3000 см^{-1} , можно отнести к валентным связям S–S и связям S–O и H–O (последние возникают из-за увлажнения образцов в атмосфере) аналогично интерпретации ИК-фурье-спектра FeS_2 , представленной в [22]. Области длин волн $400\text{--}770$ и $996\text{--}1469\text{ см}^{-1}$ связаны с изгибными колеба-

ниями Fe–O, C–S или изгибными режимами вне плоскости N–H. В области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ появляется группа новых максимумов, обусловленная наличием аминных покрытий. Для образцов 2 и 3 максимумы в области 1470 см^{-1} характерны для C–H-связи (плоское деформационное и изгиб-

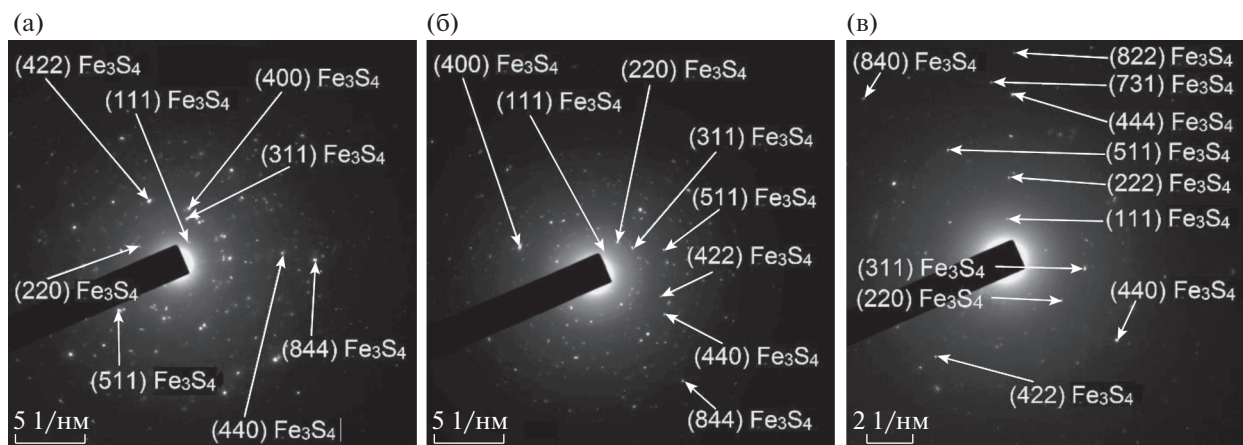


Рис. 3. Картины микродифракции электронов образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

ное колебания). Для образца 1 этот максимум не выражен. Набор из двух интенсивных пиков при 2849 и 2917 см^{-1} , наблюдающийся для всех образцов, можно отнести к С–Н – растягивающим напряжениям концевых CH_3 - и CH_2 -групп алкильных цепей согласно [22]. Отметим, что ОК использовалась при синтезе всех образцов в одинаковом количестве. Таким образом, можно ожидать ее вклада в спектр в виде невысоких интенсивных пиков при ~ 2928 и ~ 2858 см^{-1} , соответствующих асимметричному и симметричному валентным колебаниям группы CH_2 соответственно [23]. Для рассматриваемого случая наиболее существенными являются колебания, соответствующие С–S-связям, что подтверждает наличие химической связи покрытий с ядром НЧ из сульфида железа. Из термогравиметрических кривых (рис. 4г–4е) видно, что при нагреве до 180°C образцы термически стабильны, потери массы НЧ составляют менее 5%. Их можно отнести к испарению воды, адсорбированной на поверхности НЧ. В интервалах температур 200–550°C для образца 1 и 200–470°C для образцов 2 и 3 происходит основная потеря массы. Величина потерь резко различна. Большая потеря массы при нагревании до 470°C наблюдалась в образцах 2 и 3 – 48 и 55% соответственно, т.е. доля магнитной компоненты в данных образцах составляла 52 и 45 мас. %, что должно быть учтено при оценке удельной намагниченности материала НЧ. Для образца 1 потери массы составили 11%. Это могло привести к недостаточному количеству материала для сплошного покрытия всех НЧ. Действительно, на рис. 2б не проявляется такое четкое разграничение между НЧ, как на рис. 2д и 2з для образцов 2 и 3.

Экспериментальные спектры эффекта Мессбауэра (ЭМ) показаны на рис. 5. Для образцов 1 и 2 уже при комнатной температуре наблюдаются хорошо разрешенные секстеты, в то время как в

случае образца 3 преобладающей компонентой спектра даже при 4.2 К остается суперпарамагнитный дублет. Спектры были промоделированы набором секстетов и дублетов. Наилучшее согласование смоделированного спектра с экспериментальным было получено с учетом нескольких секстетов и одного дублета для каждого из образцов, представленных в табл. 1.

Секстеты связаны с катионами Fe^{3+} , занимающими тетраэдрические и октаэдрические позиции, и катионами Fe^{2+} в октаэдрических позициях. Различное локальное окружение катионов приводит к различиям в параметрах секстетов, в первую очередь, к различной величине изомерного химического сдвига (IS), который зависит от электронной плотности на ядре. Как показано в [24], характерная величина IS для тетраэдрически координированных ионов железа в Fe_3S_4 составляет 0.28–0.43 мм/с. Поэтому секстеты $S1$ в спектрах образцов 1 и 2 можно отнести к ионам Fe^{3+} , занимающим тетраэдрические позиции (А). Два других секстета для этих образцов $S2$ и $S3$ логично отнести к ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических позициях (В1 и В2) в соответствии со значительно большим изомерным сдвигом 0.55–0.63 мм/с [25]. В [25] рассмотрели один секстет с IS 0.5–0.55 мм/с, который отнесли к ионам $\text{Fe}^{2.5+}$, связывая такое значение валентности с быстрым электронным обменом между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических позициях. Здесь эти две позиции разделены, поскольку наблюдается некоторое различие значений сверхтонкого поля (H_{hf}). Октаэдрические (В2) катионы железа характеризуются секстетом $S2$ с увеличенным H_{hf} и меньшим квадрупольным расщеплением, чем катионы, описываемые секстетом $S3$, что может указывать на появление дополнительных магнитных связей или вакансий для катионов. Секстет $S4$ характеризуется значительно более низким значением

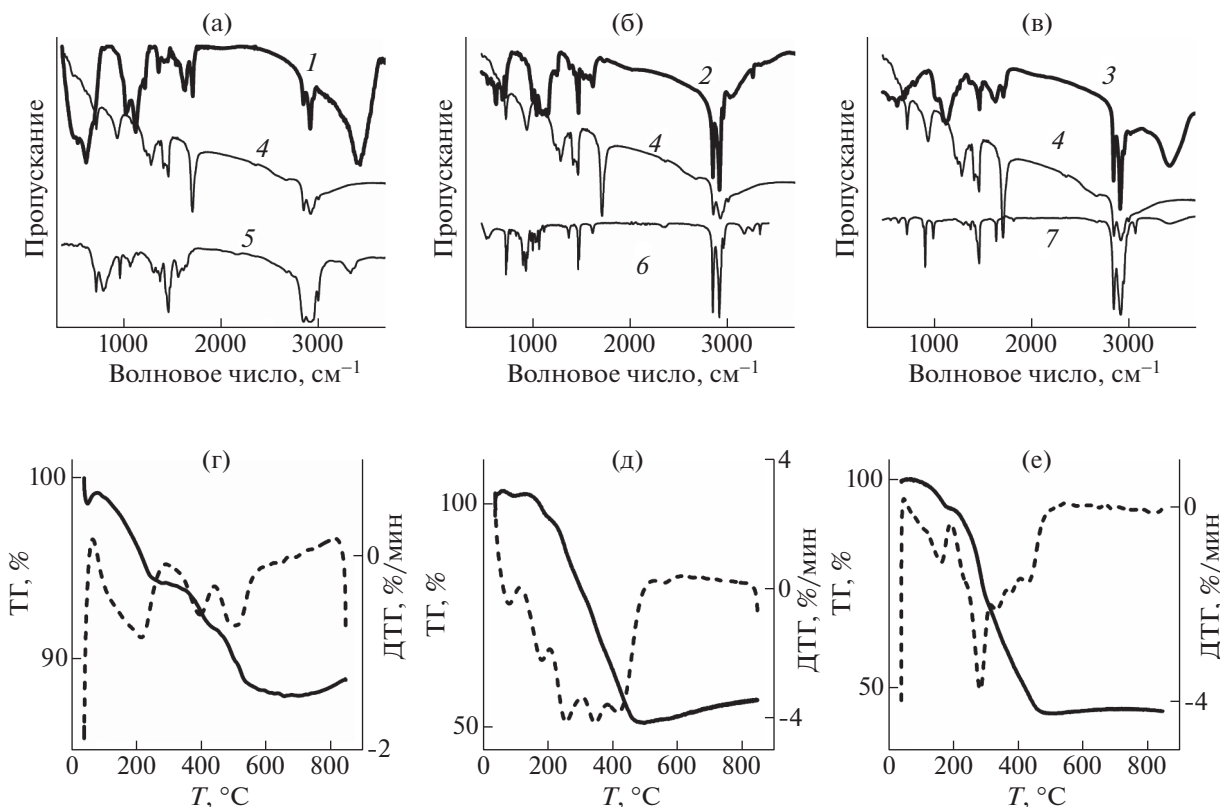


Рис. 4. ИК-фурье-спектры (а, б, в), термогравиметрические зависимости (сплошные линии) и их производные (штриховые линии) (г, д, е) для образцов 1 (а, г) 2 (б, д) и 3 (в, е). Для сравнения на графиках а, в, д приведены ИК-фурье-спектры для олеиновой кислоты (4), олеиламина (5), гексадециламина (6), октадециламина (7).

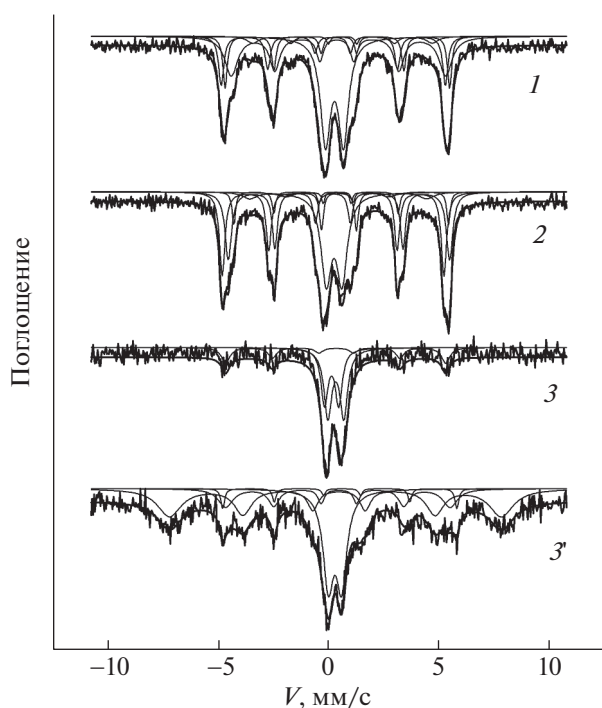


Рис. 5. Спектры эффекта Мессбауэра и их разложение на отдельные компоненты для образцов 1–3 при 300 К (1, 2, 3) и образца 3 при 4.2 К (кривая 3').

H_{hf} по сравнению с наблюдаемым для Fe_3S_4 , но близким к H_{hf} , полученному в [25] для одного из секстетов в спектре ЭМ Fe_9S_{11} , а также к H_{hf} В-подрешетки Fe_7S_8 [26]. Несмотря на то что данные электронной дифракции также говорят о возможном наличии фазы Fe_7S_8 , кажется правильнее соотнести этот секстет с фазой Fe_9S_{11} в соответствии с величиной IS (0.56 мм/с), для Fe_7S_8 IS больше 0.65 мм/с. Однако это не представляется особенно важным, так как доля этой фазы, как видно из табл. 1, очень мала. Довольно интенсивные дублеты (**D**) при комнатной температуре указывают на супер-парамагнитное состояние примерно одной трети НЧ как для образца 1, так и для образца 2. Это коррелирует с наличием в обоих образцах НЧ размером менее 30 нм (рис. 2). Для образца 3 при комнатной температуре спектр ЭМ представлен в основном дублетом на фоне незначительных максимумов от секстета, параметры которого позволили идентифицировать его как вклад от $Fe^{2.5+}$ в тетраэдрических позициях Fe_3S_4 . При охлаждении до 4.2 К дублет остается, магнитного сверхтонкого расщепления не происходит, что говорит о вкладе немагнитной фазы, в данном случае из возможных сульфидов железа

Таблица 1. Параметры компонент спектров эффекта Мессбауэра образцов 1–3

	IS , мм/с ± 0.005	H_{hf} , Т, ± 0.3	QS , мм/с ± 0.01	W , мм/с ± 0.01	A , % ± 1.0	Позиция
Образец 1						
$S1$	0.294	31.6	0.05	0.27	17	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / [\text{Fe}^{3+}]$
$S2$	0.527	31.6	-0.13	0.23	14	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / (\text{Fe}^{2.5+})$
$S3$	0.506	30.2	0.14	0.32	33	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / (\text{Fe}^{2.5+})$
$S4$	0.562	25.3	0	0.31	3	Fe_9S_{11}
D	0.368		0.81	0.55	34	$\text{Fe}_3\text{S}_4\text{-SPM}$
Образец 2						
$S1$	0.298	31.2	0.00	0.24	30	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / [\text{Fe}^{3+}]$
$S2$	0.570	31.2	0	0.18	29	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / (\text{Fe}^{2.5+})$
$S3$	0.547	30.2	0.49	0.18	7	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / (\text{Fe}^{2.5+})$
$S4$	0.527	25.5	0.04	0.55	5	Fe_9S_{11}
D	0.344		0.73	0.56	29	$\text{Fe}_3\text{S}_4\text{-SPM}$
Образец 3						
4 К						
$S1$	0.624	32.9	-0.18	0.21	13	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / [\text{Fe}^{2.5+}]$
$S2$	0.490	31	-0.09	0.41	8	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / (\text{Fe}^{3+})$
$S3$	0.494	46.8	-0.31	0.44	45	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / [\text{Fe}^{3+}]$
$D1$	0.389		0.6	0.56	32	$\text{FeS}_2 / [\text{Fe}^{2+}]$
300 К						
$S1$	0.434	31	-0.03	0.441	22	$\text{Fe}_3\text{S}_4 / [\text{Fe}^{2.5+}]$
$D1$	0.234		0.64	0.40	33	$\text{FeS}_2 / [\text{Fe}^{2+}]$
$D2$	0.423		0.72	0.48	45	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / [\text{Fe}^{3+}]$

Примечание. IS – изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$, H_{hf} – сверхтонкое поле на ядрах железа, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина Мессбауэровской линии на полувысоте, A – относительная заселенность позиции.

наиболее вероятно от дисульфида железа FeS_2 . Кроме того, проявляется секстет со значениями IS и H_{hf} , не характерными для Fe^{3+} в каких-либо сульфидах. Такое значение H_{hf} можно было бы отнести к ионам железа в оксидах, например, Fe^{3+} в тетраэдрических позициях в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Определенные при 4.2 К доли фаз FeS_2 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были учтены при оценке доли Fe_3S_4 при комнатной температуре. Приведенные в табл. 1 значения IS и H_{hf} для ионов железа в Fe_3S_4 хорошо коррелируют с результатами работы [27] и приведенными в ней ссылками. Отметим, что соотношение параметров секстетов с различными фазами сульфида в спектре ЭМ для образца 3 не коррелирует с данными дифракции рентгеновского излучения (рис. 1, кривая 3) и электронов (рис. 3в). Наблюдаемое расхождение может быть объяснено большой долей в образце частиц размером менее 10 нм (рис. 2и), что приводит к существенному ушире-

нию дифракционных рефлексов, а также уменьшению интенсивности этих рефлексов. Если предположить, что НЧ, не относящиеся к грейгиту, имеют размер менее 10 нм, то дифракционные рефлексы, полученные от этих НЧ, могут не индексироваться на картинах дифракции рентгеновского излучения и электронов из-за их низкой интенсивности.

Обращает на себя внимание, что в исследованных образцах не наблюдается характерного для инвертированной шпинели соотношения заселенностей тетраэдрических и октаэдрических позиций – 1/2. Дефицит ионов железа в позициях А наблюдается для образца 1, а для образцов 2 и 3 не хватает ионов в позициях В. В то же время соотношение заселенностей позиций А и В в НЧ грейгита, синтезированных с помощью полиол-опосредованного процесса, было на $\sim 1/2$ аналогично стехиометрическим кристаллам грейгита (табл. 1 в [6]). Дефицит катионов в октаэдрических пози-

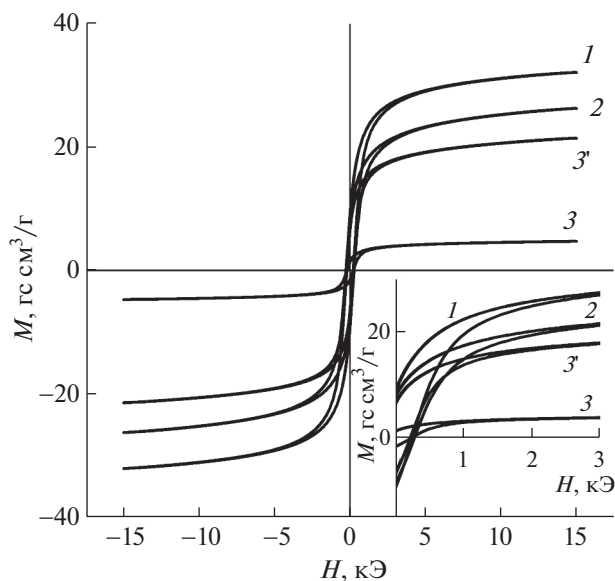


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности для образцов 1–3 (1–3), измеренные при $T = 300$ К. Величина намагниченности определена с учетом потери массы образцов в гравиметрическом эксперименте. Кривая 3' получена из кривой 3, приведенной к доле Fe_3S_4 (22%), оцененной из эффекта Мессбауэра. На вставке область малых магнитных полей.

циях должен приводить к уменьшению магнитного момента образца. Возможной причиной различного распределения катионов по позициям является различное влияние разных аминов на процесс образования НЧ, что может быть связано с разной степенью ненасыщенности их молекул. Олейламин относится к ненасыщенным жирным аминам — углеводородам, у которых есть двойные или даже тройные связи между атомами углерода и водорода, что делает их более химически активными, чем насыщенные углеводороды (гексадециламин и октадециламин), у которых имеются только одинарные связи. Таким образом, можно предположить, что более химически активный олейламин способствует формированию более качественных нанокристаллов Fe_3S_4 .

Полевые зависимости намагниченности образцов, измеренные при комнатной температуре, приведены на рис. 6. Намагниченность определена с учетом потери массы образцов при нагревании (рис. 4г–4е). Эти зависимости представляют собой довольно узкие петли гистерезиса с медленным приближением к насыщению, что может быть обусловлено наложением двух процессов — суперпарамагнитным поведением более мелких частиц и ферромагнитным поведением более крупных. Если принять намагниченность в максимальном использованном магнитном поле $H = 18$ кЭ за намагниченность насыщения M_s , то для образца 1 $M_s = 31.8$ гс см³/г, что близко к зна-

чениям M_s , представленным в ряде публикаций для НЧ грейгита, синтезированных различными способами: от 22 до 42 гс см³/г в зависимости от температуры синтеза [3], от 10 до 40 гс см³/г в зависимости от размера частиц [24], 30 гс см³/г [17]. Уменьшение намагниченности образца 2 может быть связано с дефицитом катионов в октаэдрических позициях, установленным из анализа спектра ЭМ (табл. 1). Крайне низкая величина намагниченности образца 3 (кривая 3 на рис. 6) позволяет предположить, что она связана только с фазой грейгита, относительное содержание которой в образце 3, согласно данным по ЭМ, составляет 22%. Если привести намагниченность к массе только грейгита, то получится кривая 3', идентичная по форме кривым 1 и 2. Характеристики петель гистерезиса трех образцов также идентичны. Значения коэрцитивной силы H_c составляют 240, 270 и 210 Э, а отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения $M_r/M_s = 0.29, 0.30$ и 0.31 для образцов 1, 2, и 3 соответственно. Идентичность характеристик петель гистерезиса позволяет предположить, что необратимые процессы намагничивания образцов связаны с НЧ грейгита приблизительно одинакового размера, находящимися при комнатной температуре в заблокированном состоянии, что согласуется с данными анализа спектров ЭМ. Компоненты, не дающие вклада в намагниченность образца 3, частично представляют собой FeS_2 , также в соответствии с данными ЭМ. Однако НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ должны были бы обладать магнитным моментом, чего не наблюдается в действительности. Таким образом, вопрос о природе секстета в спектре ЭМ образца 3, характеризующегося высоким значением сверхтонкого поля, остается открытым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы сульфида железа синтезированы методом термического разложения с использованием трех видов аминов — олейламина (образец 1), гексадециламина (образец 2) и октадециламина (образец 3). Рентгеновская дифракция и электронная микродифракция выявили одну основную фазу Fe_3S_4 во всех образцах. Крайне слабые рефлексии на микродифракционных картинах можно было соотнести с фазами Fe_7S_8 либо Fe_9S_{11} , присутствующими в образцах 1 и 2 в малых концентрациях. На рентгеновской дифрактограмме образца 3 рефлексии, характерные для Fe_3S_4 , значительно уширены, и появились узкие линии в области углов $20^\circ\text{--}25^\circ$, по-видимому, связанные с присутствием значительного количества органических соединений в образце. Наблюдается значительная дисперсия размеров НЧ в образцах 1 и 2 с максимумом вблизи 50 нм. Для образца 3 кри-

вая распределения значительно более узкая, максимум соответствует 20 нм и значительная доля частиц имеет размеры менее 10 нм. Термогравиметрический анализ и ИК-фурье-спектры подтвердили наличие органических оболочек вокруг магнитного ядра из Fe_3S_4 для всех образцов, однако эта оболочка значительно более массивна для образцов 2 и 3, и, что важно, ИК-спектры подтверждают химическую связь между ядром и оболочкой. Изменения спектров эффекта Мессбауэра в результате влияния аминов на процесс формирования НЧ позволили выявить различное распределение катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в нанокристаллах, появление катионных вакансий. Характер полевых зависимостей всех трех образцов не зависит от вида амина, они представляют собой наложение узкой петли гистерезиса с коэрцитивной силой ~ 230 Э и суперпарамагнитной кривой намагничивания. В то же время амины сильно влияют на величину намагниченности насыщенных образцов. Эти факты позволили предположить, что магнитные свойства синтезированных образцов определяются полностью фазой грейгита. Основываясь на величине намагниченности, степени однофазности магнитного ядра и массивности органической оболочки, можно рекомендовать гексадециламин как оптимальное покрытие для НЧ грейгита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 19-42-240005: “Особенности электронной структуры, магнитных свойств и оптических возбуждений в нанокристаллах многофункциональных магнитных халькогенидов Fe_3S_4 и FeSe ”; совместного гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-52-52002 и министерства науки и технологий Тайваня MOST № 109-2112-M-153-003- и 108-2923-M-153-001-MY3. Электронно-микроскопические исследования проведены в лаборатории электронной микроскопии ЦКП Сибирского федерального университета, функционирующей при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FSRZ-2020-0011). Магнитные измерения проведены на вибрационном магнитометре Красноярского регионального центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра Красноярского научного центра СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dutta A., Maji S., Srivastava D.N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 4. P. 1919. <https://doi.org/10.1021/am300408r>
2. Li G., Zhang B., Yu F. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 5821. <https://doi.org/10.1021/cm501493m>
3. Moore J., Nienhuis E., Ahmadzadeh M., McCloy J. // AIP Adv. 2019. V. 9. № 3. P. 035012. <https://doi.org/10.1063/1.5079759>
4. Jiang Z., Gu X., Wang L., Huang L. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 659. P. 230. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.040>
5. Wang X., Yang Z., Wang C. et al. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 800. <https://doi.org/10.1039/c7nr08255j>
6. Schoning M.J., Kloock J.P. // Electroanalysis. 2007. V. 19. № 19–20. P. 2029. <https://doi.org/10.1002/elan.200703955>
7. Mlowe S., Osman N.S.E., Moyo T., Mwakikunga B. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 198. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.012>
8. Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. // Science. 2002. V. 295. № 5564. P. 2425. <https://doi.org/10.1126/science.1069156>
9. Mitzi D.B., Yuan M., Liu W. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 19. P. 3657. <https://doi.org/10.1002/adma.200800555>
10. Yang Y., Jiang J.S., Du B. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 2009. V. 20. № 1. P. 301. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3577-0>
11. Braahler M., Georgieva R., Buske N. et al. // Nano Lett. 2006. V. 6. № 11. P. 2505. <https://doi.org/10.1021/nl0618501>
12. Liu J., Guo X., Zhao Z. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 18. P. 100457. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100457>
13. Zhao X., Wang C.Z., Kim M., Ho K.M. // Inorgan. Chem. 2017. V. 56. № 23. P. 14577. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02318>
14. Averalo P., Isasi J., Caballero A.C. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 10333. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.064>
15. Harris R.A., Shumbula P.M., Walt H. // Langmuir. 2015. V. 31. P. 3934. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00671>
16. Crespo P., Presa P., Marín P. et al. // J. Phys. Condens. Mater. 2013. V. 25. P. 484006. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/48/484006>
17. Guardia P., Batlle-Brugal B., Roca A.G. et al. // J. Mag. Magn. Mater. 2007. V. 316. P. e756. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.085>
18. Ivantsov R.D., Lin C.-R., Ivanova O.S. et al. // Curr. Appl. Phys. 2021. P. 25 V. 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.02.013>
19. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, Germany, 2008.
20. Li S.H., Chen Y.-H., Lee J.-J., Sheu H.-S. // Phys. Chem. Miner. 2018. V. 45. P. 27. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0898-x>

21. *Yuan B., Fu H., Luan W.* // Appl. Mech. Mater. 2012. V. 130–134. P. 1270.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.130-134.1270>
22. *Suja R., Sanyal V.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2117. P. 020008 (1).
<https://doi.org/10.1063/1.5114588>
23. *Lashanizadegan M., Farzi G., Erfani N.* // J. Ceram. Proc. Res. 2014. V. 15. P. 316.
24. *Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Lin C.-R. et al.* // J. Nanopart. Res. 2013. V. 15. P. 1397.
25. *Hoffmann V., Stanjek H., Murad E.* // Studia Geophys. Geod. 1993. V. 37. P. 366.
<https://doi.org/10.1007/BF01613583>
26. *Levinson L., Treves D.* // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. P. 2227.
27. *Chang L., Roberts A.P., Tang Y. et al.* // J. Geophys. Res. 2008. V. 113. P. B06104.
<https://doi.org/10.1029/2007JB005502>