

Исследования свойств наночастиц Ag/FeCo/Ag типа ядро/оболочка/оболочка

© А.С. Камзин¹, М. Takahashi², S. Maenosono², А.А. Валиуллин³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi, Japan

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 марта 2017 г.)

Проведены исследования свойств гетероструктурных наночастиц Ag/FeCo/Ag типа ядро/оболочка/оболочка, синтезированных плазменным методом и перспективных для биологических применений. Установлено, что при комнатной температуре наночастицы Ag/FeCo/Ag типа ядро/оболочка/оболочка находятся в суперпарамагнитном состоянии, что позволяет управлять процессом гипертермии. Объяснение магнитных свойств наночастиц Ag/FeCo/Ag типа ядро/оболочка/оболочка построено на предположении о частичном окислении поверхностного слоя ферромагнитной оболочки FeCo и формирования антиферромагнитного слоя $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ на поверхности FeCo. Взаимодействие между поверхностным антиферромагнитным слоем $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ и ферромагнитной оболочкой FeCo приводит к возникновению в наночастицах Ag/FeCo/Ag эффекта обменного смещения.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44971.105

1. Введение

Значительное внимание исследователей в последние годы привлекают магнитные плазмонно-резонансные (ПР) гибридные наноразмерные частицы (ГНЧ), потому что весьма перспективны для широкого круга применений, в том числе в биомедицине для адресной доставки лекарств, терапии рака, усиления контрастности томографических снимков [1–4], магнитной сепарации, обработки изображений [5]. Адресная доставка с помощью ПР ГНЧ основана на том, что их можно подвергать биоконъюгации, т.е. прикреплять к ним биомолекулы (ДНК/РНК, белки, олигосахариды и др.) и доставлять в заданное место организма. Высокое сечение экстинкции и рассеяния ПР ГНЧ, в связи с этим их светимость во много раз превосходит светимость других меток. Уникальные оптические свойства ПР ГНЧ связаны с явлением поверхностного плазмонного резонанса — возбуждением поверхностных плазмонов видимым и ИК светом.

Одним из наиболее перспективных ПР ГНЧ являются наночастицы Ag/FeCo/Ag типа ядро/оболочка/оболочка (Я/О/О) [5–9]. Наносеребро в наибольшей степени соответствует требованиям, предъявляемым к материалам в этой области, так как имеют самые низкие плазмонные потери из всех материалов в УФ и видимой области спектра. Для синтеза таких ГНЧ в [5–9] были комбинированы FeCo и Ag в одной гетеро-наноструктуре, обладающей магнитными и плазмонными свойствами. Основной концепцией строения ГНЧ Ag/FeCo/Ag типа Я/О/О является то, что ядро из Ag обеспечивает локализованный поверхностный плазмонный резонанс, а также подавляет окисление ферромагнитной оболочки

FeCo из-за переноса электронов от ядра Ag к оболочке FeCo [5–8]. Внешняя оболочка Ag играет важную роль в предотвращении окисления промежуточной оболочки FeCo, а также позволяет модифицирование поверхности ГНЧ посредством взаимодействий металл-тиол. В [8,9] предположили, что на магнитные свойства ПР ГНЧ существенно влияет окисление оболочки FeCo. Однако для лучшего понимания свойств ГНЧ Ag/FeCo/Ag типа Я/О/О необходимы их всесторонние исследования.

В данной работе ПР ГНЧ исследованы с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС), рентгеновской дифрактометрии (РДМ), сверхпроводящего квантового интерферометра (SQUID), магнитометрии, мессбауэровской спектроскопии.

2. Экспериментальные методики

2.1. Синтез ГНЧ Ag/FeCo/Ag. ГНЧ Ag/FeCo/Ag типа Я/О/О были синтезированы по способу, описанному в [5,7,8]. Были подготовлены два типа растворов. Первый раствор содержал 0.2 mmol ацетилацетоната железа (III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (Sigma-Aldrich), 0.2 mmol ацетилацетоната кобальта (II) $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ (Sigma-Aldrich), 1 mL олеиламина (ОЛА) (Sigma-Aldrich) и 2 mL толуола (Wako Pure Chemical). Второй раствор содержал 0.1 mmol нитрата серебра (AgNO_3) (Sigma-Aldrich), 1 mL ОЛА и 1 mL толуола. Смесь 0.1 mmol AgNO_3 , 1.0 mmol 1,2-гексадекандиола (HDD) (Sigma-Aldrich), 10 mmol ОЛА, 8 mmol олеиновой кислоты (ОК) (Sigma-Aldrich) и 10 mL тетраэтиленгликоля (ТЭГ) (Sigma-Aldrich) помещали в трехгорлую колбу. Затем к трехгор-

Таблица 1. Параметры линий, полученные после математической подгонки линий Fe 2*p* и Co 2*p*

Состояние ионов	2 <i>p</i> _{3/2} (FWHM) [eV]	2 <i>p</i> _{1/2} (FWHM) [eV]	Spin-orbit intensity ratio [-]	2 <i>p</i> _{3/2} satellite (FWHM) [eV]	2 <i>p</i> _{1/2} satellite (FWHM) [eV]
Fe ⁰	707.3 (2.3)	720.8 (2.0)	2.0		
Fe ²⁺	709.3 (2.4)	722.5 (2.5)	2.0	715.7 (3.0)	729.9 (5.7)
Fe ³⁺	711.0 (2.2)	724.2 (2.4)	2.0	718.6 (2.3)	732.6 (4.7)
Fe surface	713.0 (2.9)	726.6 (3.4)	2.2		
Co ⁰	777.4 (1.5)	792.4 (2.0)	1.9		
Co ²⁺	781.5 (3.5)	796.5 (3.8)	2.1	785.2 (4.0)	801.7 (4.2)
Co ³⁺	779.3 (2.3)	794.9 (2.6)	2.1	788.7 (3.8)	804.7 (3.8)

лой колбе была подключена сферическая ловушка, подсоединенная с конденсатором. Пипетка Пастера, через которую подавался газообразный аргон была погружена вместе с термпарой в реакционный раствор в трехгорлой колбе. Раствор дегазировали аргоном при комнатной температуре в течение 5 min, затем температуру повышали до 100°C и выдерживали в течение 10 min и затем опять нагревали до 250°C. В процессе нагревания реакционного раствора при температуре 170°C вводили первый исходный раствор, а второй раствор добавлялся при температуре 250°C. Сразу же после введения второго раствора температура понижалась до 230°C и выдерживалась в течение 15 min. После завершения реакции полученный раствор охлаждался и разливался в две пробирки, в которые добавляли ацетон, чтобы общий объем раствора составил 45 mL. Затем эти пробирки центрифугировали в течение 5 min со скоростью 4500 оборотов в минуту. После удаления жидкости над осадком, в каждую пробирку добавляли 400 mL гексана (Kanto Chemical), чтобы разогнать осажденные ГНЧ. Из каждой пробирки были взяты по 200 mL диспергированных ГНЧ и помещены в две новые пробирки. Ацетон был добавлен в четыре трубки, чтобы получить общий объем 45 mL и центрифугировали снова при тех же самых условиях. И, наконец, после удаления жидкости над осадком, полученные ГНЧ высушивались в сушильной вакуумной камере. Одной из проблем при исследованиях ГНЧ Ag/FeCo/Ag является избежание окисления и поэтому важным является применение мер для их защиты от окружающей атмосферы. Так, исследования методом РФА проводились немедленно после синтеза ГНЧ Ag/FeCo/Ag. Измерения с помощью SQUID и XPS проводили в течение 90 min после синтеза на образцах, помещенных в вакуумную камеру. Для мёссбауэровских измерений ГНЧ после синтеза помещались в специальный пластиковый контейнер, в который не было доступа воздуха. Образцы хранились в сушильной вакуумной камере с максимально возможной степенью вакуумирования.

2.2. Экспериментальные методики. С помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Hitachi H-7650 при 100 kV) были получены снимки синтезированных ГНЧ Ag/FeCo/Ag ти-

па Я/О/О. Рентгеновские дифрактограммы (РД) ГНЧ Ag/FeCo/Ag были сняты с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС) (Shimadzu Кратос AXIS-ULTRA системы DLD). Анализ РД проведен с использованием смешанных функций Гаусса–Лоренца и программного обеспечения XPSPEAK41.

Информативным методом изучения свойств магнитных материалов является Мёссбауэровская спектроскопия. Для исследований магнитной структуры и фазового состояния синтезированных ГНЧ Ag/FeCo/Ag измерения проведены на изотопе ⁵⁷Fe с регистрацией гамма-излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Мёссбауэровским источником гамма-излучения служил Co⁵⁷ активностью 20 mCi в матрице родия (Rd). Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги альфа-железа толщиной 6 μm при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. Мёссбауэровские спектры исследуемых ГНЧ Ag/FeCo/Ag были получены при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных мёссбауэровских спектров (МС) проводилась с использованием программы [10]. Параметры сверхтонкого взаимодействия обозначены следующим образом: δ — изомерный сдвиг (mm · s⁻¹), Δ — квадрупольный сдвиг (mm · s⁻¹). Расхождение теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий определяются из статистических отклонений, предоставленных программой математической обработки [10].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология и поверхностных химических состояний. На рис. 1 показаны снимки синтезированных ГНЧ Ag/FeCo/Ag типа Я/О/О, полученные с помощью ПЭМ при 100 kV. Средний размер ГНЧ определенный из данных ПЭМ составил 14.6 ± 2.1 nm (*n* = 367).

На рис. 2 представлены РД ионов Fe²⁺ и Co²⁺ в ГНЧ Ag/FeCo/Ag полученные с использованием высоко-

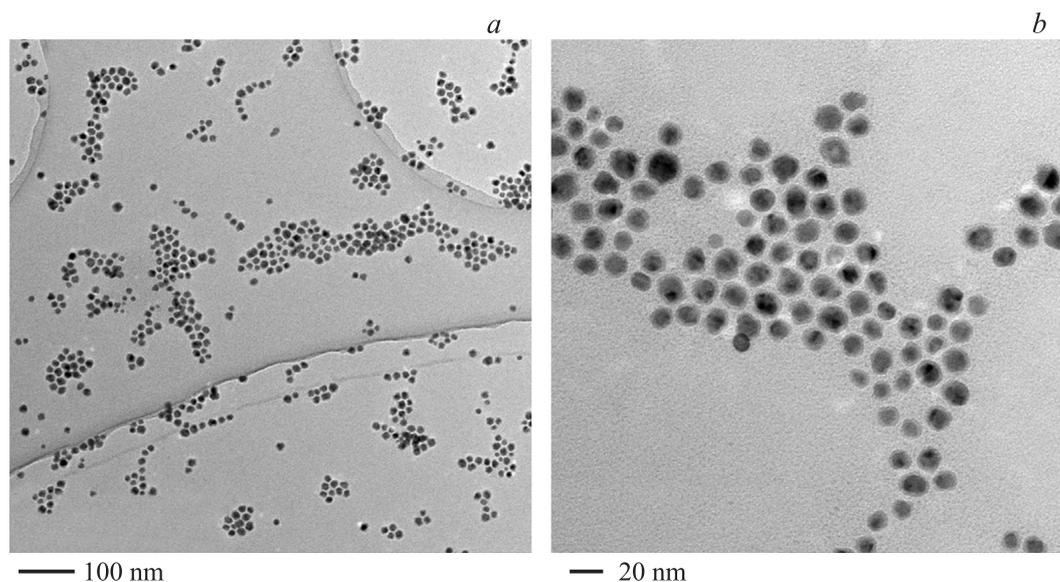


Рис. 1. ТЭМ-снимки наночастиц Ag/FeCo/Ag полученные непосредственно после синтеза.

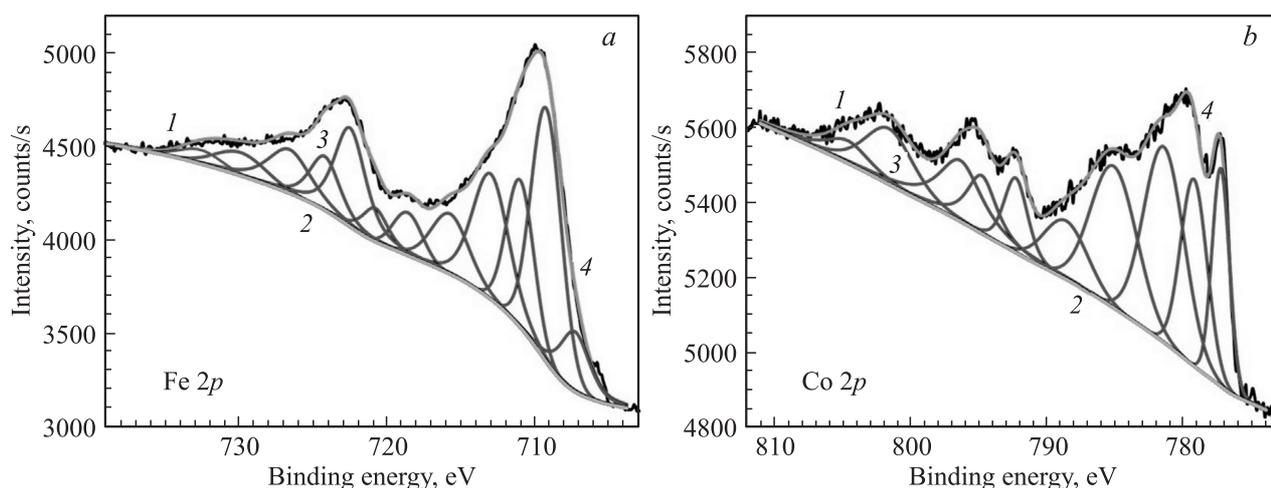


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы (a) Fe^{2+} и (b) Co^{2+} оболочки FeCo в наночастице Ag/FeCo/Ag. 1, 2, 3 и 4 обозначены экспериментальные данные, фон Ширли, математическая подгонка линий и сумма всех компонентов соответственно.

производительного РФЭС. Следует отметить, что ГНЧ Ag/FeCo/Ag сразу же после синтеза были установлены в камеру РФЭС из которой воздух откачивался. Таким образом, продолжительность воздействия атмосферы на ГНЧ была сведена к минимуму. Для точного определения химических состояний синтезированных ГНЧ, полученные РД были проанализированы с использованием смешанных функций Гаусса–Лоренца с помощью программного обеспечения XPSPEAK41. РД железа были обработаны с использованием Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , поверхностных структур с высокоэнергетическими связями (ВЭС) (в табл. 1 сокращенно „поверхности Fe^{6+} “) и сопутствующих линий. РД кобальта были анализированы с использованием Co^0 , Co^{2+} , Co^{3+} и сопутствующих линий. Данные ВЭС для ГНЧ Ag/FeCo/Ag приведены в табл. 1.

Рассчитанное атомное соотношение ионов Fe и Co составило $\text{Fe}:\text{Co} = 67:33$. С другой стороны, соотношение ионов Fe:Co, полученное методом индуктивно связанной плазмы с помощью оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-OES; Шимадзу МЦПИ-7000) составило $\text{Fe}:\text{Co} = 55:45$. Такое расхождение можно объяснить существованием в оболочке FeCo градиента по составу. В оболочке FeCo больше ионов Co вблизи ядра Ag, а на поверхности оболочки FeCo больше ионов Fe. Относительные пропорции состояний каждого иона вида ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) в ГНЧ Ag/FeCo/Ag, определенные с помощью XPS, составляют $\text{Fe}^0:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 15:56:29$ и $\text{Co}^0:\text{Co}^{2+}:\text{Co}^{3+} = 23:47:30$. Видно, что относительное содержание двухвалентных ионов (Fe^{2+} и Co^{2+}) является наибольшим.

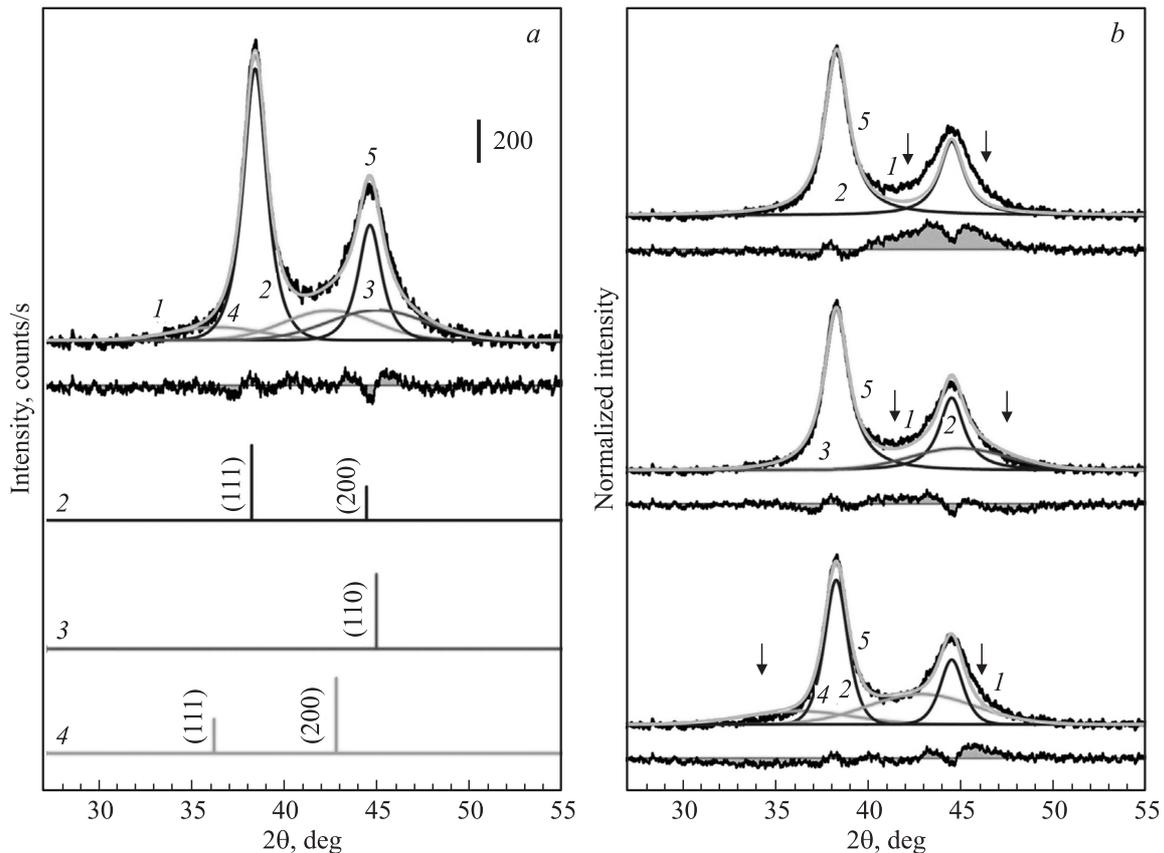


Рис. 3. (а) Рентгеновские дифрактограммы ГНЧ Ag/FeCo/Ag. Расчетные линии ГЦК Ag (JCPDS PDF No. 01-087-0717), ОЦК FeCo (JCPDS PDF No. 00-049-1567) и фаз $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$. Кривые 1, 2, 3 и 4 — экспериментальные данные, компоненты фаз Ag, FeCo и $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ соответственно. Кривая 5 — суммарная всех компонентов модели. Ниже каждой дифрактограммы показана разность между модельной кривой и экспериментальными данными. На вкладки (b) показаны результаты обработки экспериментальных данных в предположении: присутствует только Ag — верхний рисунок, сосуществуют Ag и FeCo — в середине, Ag и $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ — нижний рисунок. Стрелками указаны области расхождения суммарной кривой (5) компонентов модели с экспериментальными данными.

3.2. Кристаллическая фаза. Пример РД ГНЧ Ag/FeCo/Ag полученной в области $27^\circ < 2\theta < 55^\circ$ показан на рис. 3, а. Линий, принадлежащих оксидным фазам типа CoFe_2O_4 , FeCo_2O_4 , Co_3O_4 , Co_2O_3 , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 на РД (рис. 3, а) не наблюдается. Однако при анализе РД видно, что точка перегиба между двумя линиями выше, чем фоновая линия. Эта картина хорошо воспроизводится. Держатель образца был изготовлен из кремния и был специально сориентирован так, чтобы фоновый шум в диапазоне $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ $\text{CuK}\alpha$ -излучения, отсутствовал. Однако при анализе РД видно, что более высокая интенсивность точки перегиба не является следствием гало от аморфной подложки. Как обсуждалось выше, анализ РД показал, что в ГНЧ относительное содержание как ионов Fe^{2+} так и Co^{2+} являются наибольшими.

РД ГНЧ Ag/FeCo/Ag были анализированы с использованием смешанных функций Гаусса-Лоренца для кристаллических фаз, в том числе ГЦК Ag, ВСС FeCo и $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ кобальт-вюстит (используя результат, показанный на рис. 3, b в качестве эталона). Следует отме-

тить, что при анализе РД положения и коэффициенты относительных интенсивностей линий были взяты из справочных данных (табл. 2) и зафиксированы. Кроме того, полуширина каждой линии ограничивалось таким образом, чтобы средний размер кристаллита, рассчитываемый по формуле Шеррера с использованием каждой линии, были конгруэнтны друг с другом, так как ГНЧ, по-видимому, растут изотропно, что приводит к формированию сферической формы ГНЧ. Более высокую интенсивность в точке перегиба можно объяснить из предположения существования фазы $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$.

С целью определения одновременного присутствия в ГНЧ фаз FeCo и $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ полученные РД были обработаны тремя различными моделями: 1). Присутствует только фаза FCC Ag и как видно на верхней части рис. 3, b, такая обработка не является удовлетворительной; 2). Сосуществуют фазы FCC Ag и ОЦК FeCo и, как видно на средней части рис. 3, b, такое допущение также не удовлетворительно; 3). Присутствуют фазы FCC Ag, и $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$, однако, как видно на нижней части рис. 3, b, такой вариант подгонки теоретического

Таблица 2. Положения пиков, соотношение интенсивностей I_{200}/I_{111} и средние размеры кристаллитов (D_{XRD}), рассчитанные для каждой фазы (рис. 3, а)

Параметр	Co _{0.5} Fe _{0.5} O (111)	Co _{0.5} Fe _{0.5} O (200)	Ag (111)	Ag (200)	FeCo (110)
2θ [degree]	36.3 (36.08)	42.3 (42.66)	38.3 (38.12)	44.5 (44.30)	44.9 (44.86)
D_{XRD} [nm]	1.1	1.1	5.9	6.0	1.0
I_{200}/I_{111} [dimensionless]	2.3 (2.27)		0.42 (0.45)		N/A

Примечание: Числа в круглых скобках являются ссылочными значениями.

спектра к экспериментальному также неудовлетворителен. Наилучшие результаты подгонки теоретической и экспериментальной РД были получены в предположении одновременного сосуществования в ГНЧ фаз Ag, FeCo и Co_xFe_{1-x}O (рис. 3, а). Положения линий, I_{200}/I_{111} , и средние размеры кристаллитов, полученные с использованием формулы Шеррера (D_{XRD}) для случая, показанного на рис. 3, а, представлены в табл. 2. Данные анализа РД позволяют полагать, что поверхность оболочки FeCo, вероятно, частично окисляется с образованием слоя Co_xFe_{1-x}O фазы кобальт-вюстит.

3.3. Магнитные свойства. На рис. 4 показаны кривые намагничивания ($M-H$) ГНЧ Ag/FeCo/Ag, полученные с помощью СКВИД-магнитометра при температуре 5 К, после процедуры охлаждения в отсутствии внешнего магнитного поля (ZFC), и охлаждения в магнитном поле (FC) напряженностью 1 Т. Намагниченность насыщения (M_S) ГНЧ Ag/FeCo/Ag равна 31.4 едм · г⁻¹ (вставка на рис. 4). Расчетная величина M_S для оболочки FeCo в предположении, что она состоит только из FeCo, составляет 50.6 едм · г⁻¹. Вели-

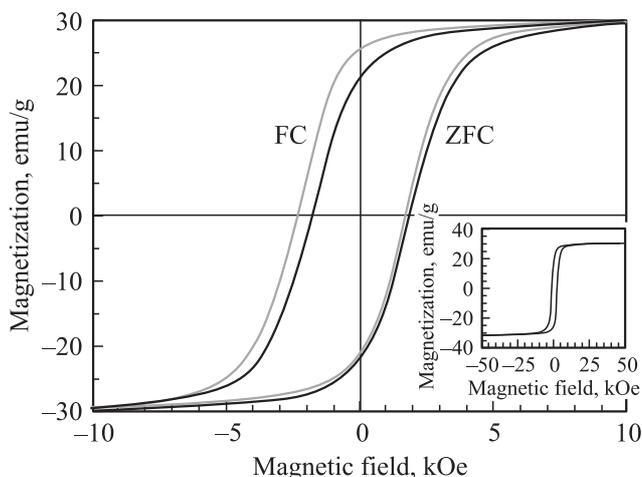


Рис. 4. Намагниченности ($M-H$), полученные при температуре 5 К, после охлаждения во внешнем магнитном поле (FC) и охлаждения без поля (ZFC). Во вставке показана зависимость намагниченности ($M-H$), полученная после процедуры ZFC.

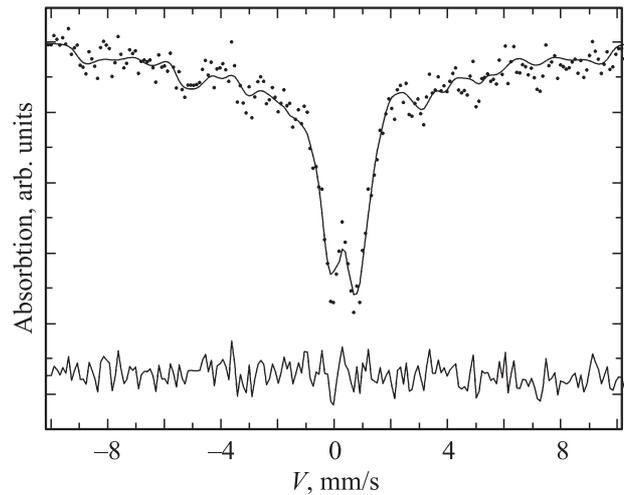


Рис. 5. Мёссбауэровский спектр наночастиц Ag/FeCo/Ag полученный при комнатной температуре. Точками показаны экспериментальные значения, линий — модельная кривая. Ниже спектра показана разность между экспериментальными данными и теоретической моделью.

чина M_S для НЧ FeCo со средним диаметром 10 нм, как сообщается в [11], равно 129 едм · г⁻¹. Таким образом, значительное понижение величины M_S по-видимому, можно связать с окислением поверхностного слоя оболочки FeCo. Значение M_S для НЧ Co_xFe_{1-x}O полученное при температуре 5 К, по оценкам, путем подгонки кривой $M-H$ с помощью функции Ланжевена (данные не показаны) составляет приблизительно 5 едм · г⁻¹.

Величина M_S для (АФМ) Fe_{1-x}O вюstitа, рассчитанная из значения $M_S = 60$ едм · см⁻³ [12] и плотности равной 6.0 г · см⁻³ [13] для Fe_{1-x}O, также достаточно невелика, и составляет ~ 10 едм · г⁻¹. Значение M_S ферромагнитных (FM) НЧ CoFe₂O₄, составляет ~ 80 едм · г⁻¹ [14], что в 16 раз выше, чем в Co_xFe_{1-x}O и в 8 раз выше, чем в Fe_{1-x}O. На основании этого результата, а также данных XPS и XRD, можно сделать вывод о том, что оксидный поверхностный слой оболочки FeCo представляет собой АФМ фазу Co_xFe_{1-x}O. Как видно на рис. 4, петли гистерезиса $M-H$ для ГНЧ Ag/FeCo/Ag смещены вдоль оси абсцисс в отрицательном направлении относительно охлаждающего поля, и, кроме того, коэрцитивная сила повышается после процедуры FC ($H_{C,FC}$), — все это указывает на наличие обменного смещения (H_E) [15–19]. Этот результат также свидетельствует о существовании переходного слоя между FM слоем в FeCo и АФМ слоем Co_xFe_{1-x}O на оболочке FeCo [15–18].

3.4. Мёссбауэровские исследования ГНЧ Ag/FeCo/Ag. Для мёссбауэровских экспериментов, чтобы избежать окисления ГНЧ Ag/FeCo/Ag, порошок для измерений помещался в специальный пластиковый контейнер, из которого удалялся воздух и доступа атмосферы не было. Пример одного из экспериментальных мёссбауэровских спектров (МС) исследуемых ГНЧ

Ag/FeCo/Ag, полученных при комнатной температуре, показан на рис. 5. Точками на рис. 5 представлены экспериментальные данные, а модельный спектр, полученный при использовании программы обработки МС [10], изображен в виде сплошной линии.

Как видно на рис. 5, МС ГНЧ Ag/FeCo/Ag при комнатной температуре имеет сложную структуру и состоит из дублета, наложенного на сильно уширенные линии слабоинтенсивной магнитной компоненты. Такая форма мёссбауэровских спектров характерна для атомов железа находящихся в суперпарамагнитном состоянии [20–23]. Анализ экспериментальных МС, определение значений параметров сверхтонких взаимодействий и релаксационных свойств были проведены в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации при помощи программ SpectrRelax [10]. Для описания наблюдаемых МС в [10] использована многоуровневая релаксационная модель [21–23], основанная на квантовомеханическом описании однородно намагниченной частицы с плотностью энергии магнитной анизотропии

$$E = -KV \cos 2\varphi, \quad (1)$$

где K — константа магнитной анизотропии, V — объем частицы, $E_{an} = KV$ — энергия магнитной анизотропии, $\cos \varphi = SZ/S$, φ — угол между осью легчайшего намагничивания Z и направлением намагниченности M .

Переходы между $(2S + 1)$ случайными состояниями проекциями спина $m = -S, -S + 1, \dots, S$ обусловлены поперечными компонентами случайного магнитного поля. Наряду со сверхтонкими параметрами спектра (сдвига мёссбауэровской линии δ , квадрупольного смещения ε и сверхтонкого магнитного поля Hn) использовались параметры релаксационной модели $R = \exp(-KV/kT)$, где R — частота релаксации, k — константа Больцмана. В рамках описанной выше модели и метода наименьших квадратов был проведен анализ МС ГНЧ Ag/FeCo/Ag, измеренных при комнатной температуре. Спектры описывались парциальным магнитным релаксационным состоянием ионов железа в ГНЧ. В процедуре минимизации функционала варьировались параметры изомерного сдвига мёссбауэровской линии $\delta(T)$, квадрупольных сдвигов $QS(T)$ и сверхтонких магнитных полей (СТМП) $H(T)$. Кроме того, варьировались параметры средней энергии анизотропии E_{an} и частоты релаксации R . Как видно на рис. 5 спектр удовлетворительно описывается в рамках данной модели.

Такой тип наблюдаемого МС с уширенными линиями зеемановского расщепления и линиями в области нуля скоростей указывает на суперпарамагнитное состояние ГНЧ, причем диаметр наночастиц (согласно данным ПЭМ составляет 14.6 ± 2.1 nm) достаточно мал и допускает такое поведение. При комнатной температуре зеемановское расщепление суперпарамагнитной составляющей невелико, как это видно из распределения эффективных магнитных полей (рис. 6). Это указывает на то, что основная доля наночастиц (около 80%) находится при 297 К в суперпарамагнитном состоянии. Это

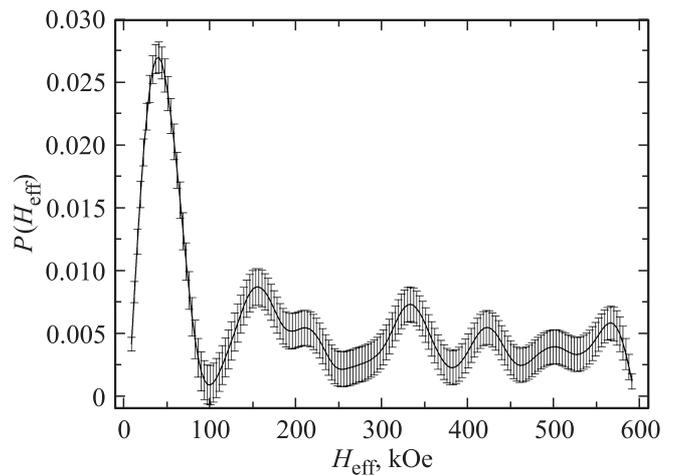


Рис. 6. Распределение эффективных магнитных полей, рассчитанное из экспериментального мёссбауэровского спектра (рис. 5).

означает, что (из-за медленной спиновой релаксации) температура блокировки таких частиц выше комнатной температуры. Следует напомнить, что температура перехода в парамагнитное состояние массивного образца FeCo более 900°C [24].

Температура блокировки определяется как температура, ниже которой намагниченность стабильна и частицы ведут себя как магнитоупорядоченный кристалл [25]. Понятие устойчивости определяется временем тепловых флуктуаций τ магнитных моментов вдоль различных направлений осей легкого намагничивания [26]. Это время должно быть сопоставлено с временным масштабом экспериментального метода, используемого для изучения магнитных свойств. В мёссбауэровских измерениях это время порядка времени прецессии магнитного момента ядра ионов Fe составляющего для таких наночастиц $\tau \sim 10^{-10}$ s [21], и оно намного меньше, чем в случае магнитных измерений ($\sim 10^2$ s). Если τ меньше характерного времени измерения эффекта Мёссбауэра, то ансамбль невзаимодействующих наночастиц демонстрирует суперпарамагнитную релаксацию, при которой магнитные моменты отдельных частиц самопроизвольно переориентируются между направлениями легких осей намагниченности. Эти суперпарамагнитные флуктуации вносят вклад в центральный дублет поглощения в мёссбауэровском спектре. Когда температура понижается и тепловая энергия становится меньше барьера энергии анизотропии, то это сопровождается увеличением времени релаксации, которое становится больше времени измерения. При этом магнитные моменты наночастиц „замерзают“ вдоль оси легкого направления и в мёссбауэровском спектре появляются линии магнитного расщепления. Из-за существования в образце распределения частиц по размерам обычно наблюдается широкое распределение времен релаксации. Это приводит к набору квазинезависимых процессов блокировки и соответствующему распределению температуры блокировки.

Как уже было сказано, блокирование магнитных моментов происходит при температуре блокировки. В мёссбауэровской спектроскопии температура блокировки обычно определяется как площадь заблокированной компоненты (т.е. секстиплета) равна площади суперпарамагнитной компоненты (т.е. дублета). Другими словами, в мёссбауэровской спектроскопии средняя температура блокировки определяется как температура, при которой часть атомов железа имеют фиксированные в пространстве магнитные моменты во временном масштабе измерения, тогда как магнитные моменты другой части атомов железа хаотично флуктуируют, давая нулевое значение намагниченности. Если пренебречь эффектами конечной толщины образца и предположить, что безотдаточная доля в ГНЧ одинакова в заблокированном и разблокированном состоянии, относительная площадь секстиплета представляет собой объемную долю частиц находящихся в заблокированном состоянии.

Однако в мёссбауэровской спектроскопии сложно отделить динамические эффекты, при которых наблюдаются релаксационные явления, от статических, когда на мёссбауэровских спектрах одновременно наблюдаются зеемановские линии и линии парамагнитного состояния, вследствие распределения частиц по размерам и вкладу ионов Fe расположенных в поверхностном слое наночастицы. Для этих целей планируются температурные исследования синтезированных ГНЧ Ag/FeCo/Ag. Из экспериментального спектра (рис. 5) было получено распределение эффективного сверхтонкого поля $P(H_{\text{eff}})$, представленное на рис. 6. Как видно на рис. 6 функция распределения имеет острый пик при 40.0 ± 0.4 Т и несколько пиков небольшой интенсивности. Полуширина линии максимальной интенсивности $P(H_{\text{eff}})$ составляет ~ 50 Т.

4. Заключение

На основании XPS, XRD, SQUID и мёссбауэровских результатов показано, что ГНЧ Ag/FeCo/Ag типа ядро/оболочка/оболочка находятся в суперпарамагнитном состоянии и являются перспективными для гипертермических применений потому, что позволяют автоматически выключать процесс нагрева. Мёссбауэровские данные указывают, что полученный порошок ГНЧ Ag/FeCo/Ag состоит из набора частиц распределенных по размерам. Для объяснения магнитных свойств наночастиц Ag/FeCo/Ag типа ядро/оболочка/оболочка выдвинуто предположение о формировании антиферромагнитного слоя $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ на поверхности оболочки FeCo вследствие частичного окисления поверхностного слоя ферромагнитной промежуточной оболочки FeCo. Взаимодействие между антиферромагнитным $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ и ферромагнитным FeCo в наночастицах Ag/FeCo/Ag создает эффект обменного смещения. Для детального изучения механизма формирования окисленной фазы $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ типа кобальт-вюстит в антиферромагнит-

ном состоянии на промежуточной оболочке FeCo планируются дальнейшие мёссбауэровские исследования НЧ $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$, синтезированных описанным в работе методом.

Список литературы

- [1] H. Wang, J. Shen, Y. Li, Z. Wei, G. Cao, Z. Gai, K. Hong, P. Banerjee, S. Zhou. ACS Appl. Mater. Interfaces. **5**, 9446 (2013).
- [2] Z. Fan, M. Shelton, A.K. Singh, D. Senapati, S.A. Khan, P.C. Ray. ACS Nano. **6**, 1065 (2012).
- [3] L. Hajba, A. Guttman. Biotechnology Adv. **34**, 354 (2016).
- [4] Y.J. Sung, H.-J. Suk, H.Y. Sung, T. Li, H. Poo, M.-G. Kim. Biosens. Bioelectron. **43**, 432 (2013).
- [5] Z. Fan, D. Senapati, S.A. Khan, A.K. Singh, A. Hamme, B. Yust, D. Sardar, P.C. Ray. Chem. Eur. J. **19**, 2839 (2013).
- [6] M. Takahashi, P. Mohan, A. Nakade, K. Higashimine, D. Mott, T. Hamada, K. Matsumura, T. Taguchi, S. Maenosono. Langmuir **31**, 2228 (2015).
- [7] S. Nishimura, A.T.N. Dao, D. Mott, K. Ebitani, S. Maenosono. J. Phys. Chem. C **116** (2012) 4511.
- [8] M. Takahashi, K. Higashimine, P. Mohan, D. Mott, S. Maenosono. Cryst. Eng. Comm. **17**, 6923 (2015). <http://dx.doi.org/10.1039/C5CE00394F>.
- [9] Mari Takahashi, Priyank Mohan, Derrick M. Mott, Shinya Maenosono. J. Magn. Magn. Mater. **401**, 339 (2016).
- [10] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proceedings. **1489**, 178 (2012).
- [11] G.S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun, J.P. Liu. J. Am. Chem. Soc. **129**, 7214 (2007).
- [12] D.V. Dimitrov, K. Unruh, G.C. Hadjipanayis, V. Papaefthymiou, A. Simopoulos. J. Appl. Phys. **87**, 7022 (2000).
- [13] CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. W.M. Haynes. 92nd. CRC Press, Boca Raton, FL (2011).
- [14] Q. Song, Z.J. Zhang. J. Am. Chem. Soc. **126**, 6164 (2004).
- [15] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
- [16] J. Nogués, I.K. Schuller. J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
- [17] A.E. Berkowitz, K. Takano. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 552 (1999).
- [18] M. Kiwi. J. Magn. Magn. Mater. **234**, 584 (2001).
- [19] Y. Hu, Y. Liu, A. Du, F. Shi. Phys. Lett. A **378**, 1667 (2014).
- [20] М.А. Чувев, В.М. Черепанов, М.А. Поликарпов. Письма в ЖЭТФ **92**, 21 (2010).
- [21] В.С. Русаков. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Изд-во Ин-та ядерной физики НЯЦ, Алматы (2000). 430 с.
- [22] J.K. Srivastava, R.P. Sharma. Phys. Stat. Sol. **35**, 491 (1969).
- [23] D.H. Jones, K.K.P. Srivastava. Phys. Rev. B **34**, 7542 (1986).
- [24] А.М. Глезер, И.Е. Пермякова. Нанокристаллы, закаленные из расплава. Москва Физматлит, М. (2012). 359 с. ISBN 978-5-9221-1373-1.
- [25] S. Mørup, J.A. Dumesic, H.C. Tøpsoe. Magnetic Microcrystals. In: Appl. Mössbauer Spectroscopy / Ed. R.L. Cohen. Academic Press, N.Y. (1980) P. 28.
- [26] L. Neel. Ann. Geophys. **5**, 99 (1949).