

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Фадеев Максим Сергеевич

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОТРУБОК И НАНОЧАСТИЦ**

Специальность:

1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: – Русаков Вячеслав Серафимович, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: – Новакова Алла Андреевна, доктор физико-математических наук, профессор, МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический факультет, кафедра физики твердого тела, главный научный сотрудник

Перфильев Юрий Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра радиохимии, главный научный сотрудник

Фролов Кирилл Владимирович, кандидат физико-математических наук, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, ведущий научный сотрудник.

Защита диссертации состоится «13» апреля 2023 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд._____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2424>

Автореферат разослан «___» марта 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

За последние три десятилетия нанотехнологии стали стратегическим индустриальным направлением. Современное развитие промышленности тесно связано с успехами в разработке нанотехнологий, которые могут оказать в ближайшее время определяющее влияние на технический прогресс. К наноструктурам проявляется огромный интерес в связи с реальной возможностью практического применения их уникальных свойств в разнообразных областях науки и техники. Причиной этого являются уникальные физико-химические свойства, обусловленные размерными эффектами, характерными для наноструктур. При этом немаловажную роль играют также поверхностные эффекты и морфология таких структур. Различные способы синтеза позволяют получать наночастицы, нанодиски, нанотрубки, нанопроволоки, нанопояса и нанопленки [1–10]. Среди перечисленных видов наноструктур наблюдается повышенный интерес к исследованиям нанотрубок. С одной стороны, это фундаментальный аспект, обусловленный миниатюрными размерами и уникальными физико-химическими характеристиками нанотрубок. С другой стороны – широкие возможности практического применения нанотрубок. Рост числа подобных исследований связан еще и с тем, что многие свойства нанотрубок зависят от варьируемых геометрических параметров: длины, внутреннего и внешнего диаметра.

В настоящее время большое внимание уделяется оксидным наноструктурам на основе металлов: железа, кобальта, цинка, меди и др. Интерес к таким наноструктурам обусловлен не только их уникальными физико-химическими свойствами, большой удельной поверхностью, хорошей устойчивостью к внешним воздействиям, но и огромными потенциальными возможностями их использования в биомедицине, энергетике, фотокатализе, микроэлектронике, хранении информации и т. д. [11–19].

Одним из наиболее перспективных материалов для различных практических применений являются наночастицы оксида железа в различных его модификациях [14–19], которые характеризуются не только прекрасными структурными свойствами, но и большим набором магнитных и проводящих свойств. При этом актуальной является задача определения степени окисления железа для наночастиц, содержащих нестехиометричный магнетит $Fe_{3-\gamma}O_4$, поскольку от этого в существенной мере зависят их физико-химические свойства, определяющие их применение.

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe является эффективным методом исследования железосодержащих наноструктур, который позволяет получить информацию о фазовом составе, атомном распределении по позициям кристаллической структуры фаз, их магнитной структуре, магнитной анизотропии, размере областей магнитного упорядочения, скорости суперпарамагнитной релаксации, локальном структурном, валентном и спиновом состояниях атомов железа.

Цель работы

Целью работы являлось исследование железосодержащих нанотрубок и наночастиц методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных порошковой рентгеновской дифрактометрии, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Для железных (Fe), железо-кобальтовых (Fe-Co) и железо-никелевых (Fe-Ni) нанотрубок, синтезированных электрохимическим осаждением в полимерных ионно-трековых мембранах:

- изучить влияние напряжения электрохимического осаждения на результат синтеза железных нанотрубок;

- определить кристаллическую структуру Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок и получить информацию о распределении атомов по позициям кристаллической структуры;

- установить степень влияния атомов Co и Ni на магнитную анизотропию и сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках;

- получить и проанализировать концентрационные зависимости сверхтонких параметров спектров ядер ^{57}Fe в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках.

Для железосодержащих наночастиц (Fe_3O_4 ; $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$; Fe_3O_4 , покрытых карбораном; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Fe-Ni / Fe-Ni-O), полученных методом химического соосаждения:

- создать и использовать модель обработки мессбауэровских спектров наночастиц оксидов железа при наличии быстрого электронного обмена между двух- и трехвалентными атомами Fe в структуре магнетита с учетом суперпарамагнитной релаксации;

- определить молярную концентрацию маггемита в смеси фаз магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и степень нестехиометрии магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ в наночастицах оксидов железа;

- определить морфологию и фазовый состав наночастиц, а также размеры областей структурного и магнитного упорядочений;

- установить последовательность фазовых превращений и изменение морфологии Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ и Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц с увеличением температуры отжига;

- исследовать трансформацию Fe_3O_4 наночастиц в процессе модификации ее поверхности и последующей иммобилизации карборана;

- изучить влияние дозы электронного облучения наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на кристаллическую и магнитную структуру.

Научная новизна

Научная новизна работы определяется в первую очередь выбором ранее малоизученных или вовсе неизученных методами мессбауэровской спектроскопии железосодержащих нанотрубок, синтезированных электрохимическим осаждением в полимерных ионно-трековых мембранах, и наночастиц, полученных методом химического соосаждения.

В результате проведенных исследований Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок методами мессбауэровской спектроскопии впервые установлено, что:

– замещение атома Fe на атом Co или Ni в ближайшем окружении атома Fe в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках с ОЦК структурой приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe на 8 – 12 кЭ и 6 – 9 кЭ соответственно, а в Fe-Ni нанотрубках с ГЦК структурой – к уменьшению на 11 – 16 кЭ;

– существуют два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в Fe-Co наночастицах с изменением концентрации атомов Co, обусловленные замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe и изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения; проведено разделение вкладов от этих двух механизмов.

Для обработки и анализа мессбауэровских спектров наночастиц оксидов железа впервые предложена и реализована с помощью программы SpectrRelax модель, которая при наличии быстрого электронного обмена между двух- и трехвалентными атомами Fe в структуре магнетита учитывает суперпарамагнитную релаксацию магнитного момента наночастиц. Такая модель позволила определить молярную концентрацию маггемита и магнетита, степень нестехиометрии нестехиометрического магнетита, а также энергию магнитной анизотропии и размеры областей магнитного упорядочения атомов железа в наночастицах Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ и Fe_3O_4 , покрытых карбораном.

В результате впервые проведенных исследований электронного облучения наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методами мессбауэровской спектроскопии установлено, что при увеличении дозы облучения доля локально неоднородных областей уменьшается, при этом локально однородные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия.

Впервые проведенные с помощью методов мессбауэровской спектроскопии и порошковой рентгеновской дифрактометрии исследования Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц, подвергнутых термическому отжигу, позволили установить последовательность фазовых превращений в наночастицах и трансформацию фаз в процессе отжига.

Научная и практическая значимость

Результаты мессбауэровских исследований, полученные в диссертационной работе, вносят вклад в развитие физических представлений о механизмах формирования сверхтонких взаимодействий и могут служить основой для дальнейших теоретических разработок в области физики сверхтонких взаимодействий в твердых телах.

Результаты проведенных исследований способствуют более эффективному применению железосодержащих наноструктур в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (отожженные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ и Fe-Ni / Fe-Ni-O, облученные электронами наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), носителей лекарств для их адресной доставки (нанотрубки Fe-Co и Fe-Ni), носителей ядер

^{10}B для бор-нейтронозахватной терапии рака (покрытые карбораном наночастицы Fe_3O_4) и гипертермии (отожженные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$).

Предложенная и реализованная с помощью программы SpectrRelax модель обработки и анализа мессбауэровских спектров железосодержащих наночастиц расширяет возможности физиков-экспериментаторов, использующих методы мессбауэровской спектроскопии при исследовании железосодержащих наноструктур.

Основные положения, выносимые на защиту

Железосодержащие нанотрубки

1. Основную часть железных (Fe), железо-кобальтовых (Fe-Co) и железоникелевых (Fe-Ni) наноструктур, синтезированных электрохимическим осаждением в полимерных ионно-трековых мембранах, представляют собой нанотрубки, элементный состав, геометрические размеры и кристаллическая структура которых определены.

2. Увеличение напряжения электрохимического осаждения при синтезе Fe нанотрубок приводит к уменьшению железосодержащих парамагнитных примесей, уменьшению толщины стенок нанотрубок и совершенствованию кристаллической и магнитной структуры основной фазы $\alpha\text{-Fe}$.

3. Атомы в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках случайным образом распределяются по позициям кристаллической структуры.

4. Наличие магнитной текстуры вдоль оси Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок: среднее значение угла между магнитным моментом атома Fe и осью нанотрубок в рамках одной ОЦК или ГЦК кристаллической структуры уменьшается с увеличением концентрации атомов Co и Ni.

5. Замещение атома Fe на атом Co или Ni в ближайшем окружении атома Fe в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках с ОЦК структурой приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe на 8 – 12 кЭ и 6 – 9 кЭ соответственно, а в Fe-Ni нанотрубках с ГЦК структурой – к уменьшению на 11 – 16 кЭ.

6. Два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe с изменением концентрации атомов Co, обусловленные замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe и изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения. Результат разделения вкладов от этих двух механизмов.

Железосодержащие наночастицы

1. Модель расщипровки мессбауэровских спектров оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при наличии быстрого электронного обмена между соседними двух- и трехвалентными атомами Fe в октаэдрической позиции структуры магнетита и суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов наночастиц.

2. Морфология исследованных наночастиц железосодержащих оксидов, их фазовый состав и размеры областей структурного упорядочения.

3. Последовательность фазовых превращений и изменение морфологии Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ и $\text{Fe-Ni} / \text{Fe-Ni-O}$ наночастиц с увеличением температуры отжига.

4. Молярные концентрации маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и магнетита Fe_3O_4 , степень нестехиометрии нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$, энергия магнитной анизотропии и средний размер области магнитного упорядочения атомов Fe в наночастицах, содержащих магнетит, в зависимости от температуры отжига.

5. Для всех исследованных оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при комнатной температуре наблюдается медленная суперпарамагнитная релаксация.

6. При увеличении дозы электронного облучения наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ доля локально неоднородных областей уменьшается, при этом локально однородные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность представленных результатов и выводов обусловлена использованием современного научного оборудования, современных математических и программных средств обработки и анализа экспериментальных данных, их хорошей воспроизводимостью и внутренней непротиворечивостью, а также согласием с известными литературными данными. Результаты, изложенные в диссертационной работе, многократно докладывались на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 13 статей в журналах, индексируемых в международных базах Web of Science, Scopus и RSCI [A1-A13], 2 статьи в сборниках трудов [Б1,Б2] и 7 тезисов докладов в материалах международных конференций.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены в виде 11 устных и стендовых докладов на 9 международных научных конференциях:

- XIV International Conference «Mössbauer Spectroscopy and its Applications», (Kasan, Russia, 2016);

- International Scientific Forum «Nuclear science and technologies» (Almaty, Republic of Kazakhstan, 2017);

- International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME) (St. Petersburg, Russia, 2017);

- XV International Conference «Mössbauer Spectroscopy and its Applications» (Sochi, Russia, 2018);

- XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Москва, Россия, 2018);

- XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2018);
- XXIV Международная научная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Москва, Россия, 2021);
- XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2021);
- XVI International Conference «Mössbauer Spectroscopy and its Applications» (Ekaterinburg, Russia, 2022).

Личный вклад автора

Автором настоящей работы совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследования. Все изложенные в диссертационной работе результаты исследований железосодержащих нанотрубок и наночастиц получены при непосредственном участии автора. Автору принадлежит определяющая роль в обработке и анализе всех полученных экспериментальных данных, обсуждение и интерпретация которых проводились автором совместно с научным руководителем, а также с другими соавторами публикаций. Автор принимал активное участие в подготовке научных докладов и статей по результатам исследований.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, списка цитируемой литературы, публикаций автора по теме работы. Диссертационная работа содержит 198 страниц, включая 119 рисунков, 8 таблиц и 303 библиографических наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе описаны существующие экспериментальные и теоретические данные по теме диссертации в виде обзора литературы. В **разделе 1.1** приведены диаграммы состояния бинарных систем Fe-Co и Fe-Ni и описаны кристаллические структуры и магнитные свойства этих систем. Раздел **1.2** посвящен мессбауэровским исследованиям массивных образцов и нанотрубок Fe-Co и Fe-Ni. В **разделе 1.3** приведена диаграмма состояния железо-кислород и описаны кристаллические структуры и магнитные свойства оксидов железа: Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ и α-Fe₂O₃. В последнем **разделе 1.4** приводятся результаты мессбауэровских исследований массивных образцов и наночастиц оксидов железа.

Вторая глава посвящена описанию синтеза исследованных образцов и методике эксперимента. В **разделе 2.1** изложены методика и условия темплатного метода синтеза исследованных нанотрубок в полимерных ионно-трековых мембранах, состоящего из двух основных этапов – изготовления шаблонных матриц из пленок полиэтилентерефталата и электрохимического осаждения компонент. **Раздел 2.2** содержит описание условий синтеза методом химического соосаждения и методик последующих модификаций

исследованных наночастиц. В разделе 2.3 изложено описание мессбауэровского спектрометра, методики приготовления экспериментальных образцов, а также методов обработки и анализа мессбауэровских спектров – восстановления распределения сверхтонких параметров спектра, модельной расшифровки, в том числе с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации. В последнем разделе 2.4 описаны дополнительные методы исследования – порошковая рентгеновская дифрактометрия (XRD), сканирующая (SEM) и просвечивающая (TEM) микроскопии.

В третьей главе представлены результаты мессбауэровских исследований железных, железо-кобальтовых и железо-никелевых нанотрубок с привлечением данных XRD, а также SEM и TEM [A1–A6; B1].

Раздел 3.1 посвящен изучению влияния напряжения электрохимического осаждения на свойства (морфологию, структуру и сверхтонкие взаимодействия) металлических нанотрубок при их темплатном синтезе на примере нанотрубок железа. Показано, что увеличение напряжения электрохимического осаждения при синтезе Fe нанотрубок приводит к уменьшению железосодержащих парамагнитных примесей, уменьшению толщины стенок нанотрубок и совершенствованию кристаллической и магнитной структуры основной фазы α -Fe.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($0 \leq x \leq 90$) нанотрубок. Дополнительными методами исследования определены кристаллическая структура (ОЦК), элементный состав, а также геометрические размеры нанотрубок (длина 12 мкм, диаметр 110 ± 5 нм и толщина стенки 17 ± 2 нм).

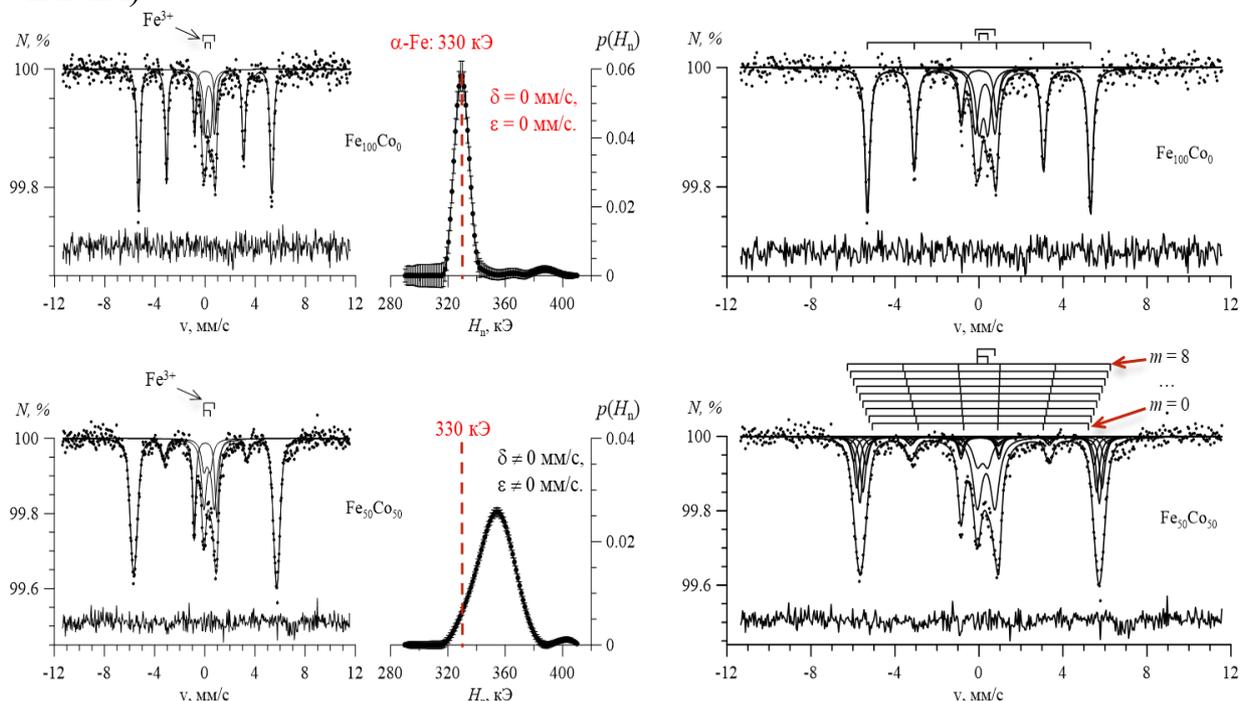


Рис. 1. Результаты восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n (слева) и модельной расшифровки (справа) мессбауэровских спектров нанотрубок $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$ и $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$.

Обработка мессбауэровских спектров $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок (Рис. 1) осуществлялась методом восстановления распределения сверхтонкого

магнитного поля на ядрах ^{57}Fe (п. 3.2.1) и модельной расшифровки (п. 3.2.2). Расшифровка проводилась в предположении случайного распределения атомов Fe и Co по позициям структуры и линейной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_n(m)$ и сдвига $\delta(m)$ от числа m атомов Co в ближайшем окружении атома Fe. Данная модель достаточно хорошо описывает экспериментальные спектры, что указывает на распределение атомов Fe и Co по позициям ОЦК структуры случайным образом. В результате обработки спектров двумя методами были получены концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок (Рис. 2), которые практически совпадают и согласуются с известными данными для массивных поликристаллических образцов [20,21]. Характер наблюдаемых концентрационных зависимостей сверхтонкого поля и сдвига спектра для массивных образцов объясняется в работе [21] изменением заселенности 3d и 4s электронных оболочек атома Fe при изменении концентрации атомов Co в сплаве Fe-Co.

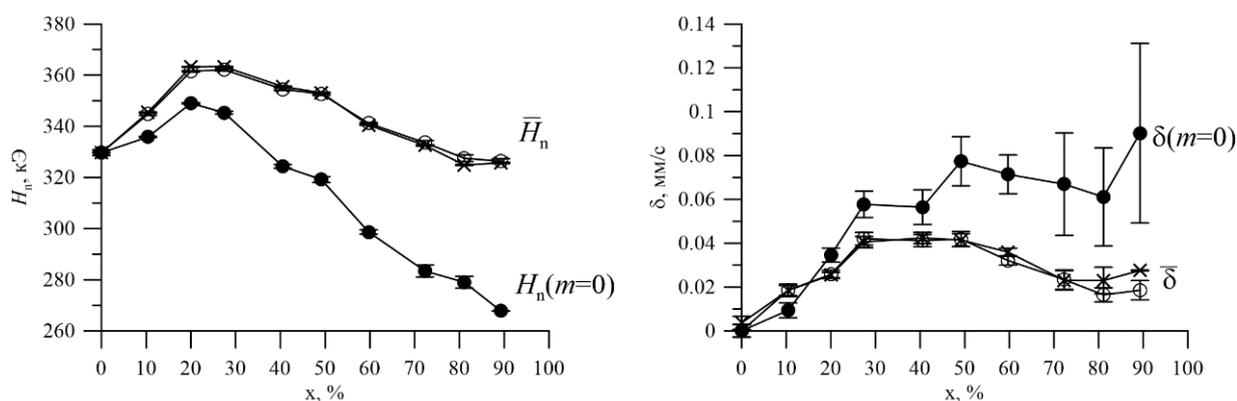


Рис. 2. Концентрационные зависимости средних значений сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n и сдвига спектра $\bar{\delta}$, полученные в результате модельной расшифровки (\circ) и восстановления распределения сверхтонких параметров (\times), а также концентрационные зависимости поля $H_n(m=0)$ и сдвига $\delta(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co (\bullet).

Используя отношения интенсивностей резонансных линий зеемановского секстета, было определено среднее значение угла между магнитным моментом атома Fe и осью нанотрубок, которое уменьшается с увеличением концентрации атомов Co вплоть до 24.5° . Таким образом, наблюдается магнитная текстура вдоль оси $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок.

С помощью предложенной модели расшифровки спектров удалось установить, что замещение атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома Fe приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe на 8–12 кЭ (Рис. 3). Применение данной модели позволило выявить два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe с изменением концентрации атомов Co, обусловленных замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe и изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения, а также провести разделение вкладов от двух выявленных механизмов. Показано, что вклад, обусловленный замещением атомов Fe на атомы Co, практически линейно возрастает для магнитного поля и

убывает для сдвига (Рис. 4), при этом вклад, обусловленный изменением расстояний между атомами, для поля $H_n(m=0)$ убывает, начиная с концентрации $Co \sim 30\%$, а для сдвига $\delta(m=0)$ монотонно возрастает (Рис. 3).

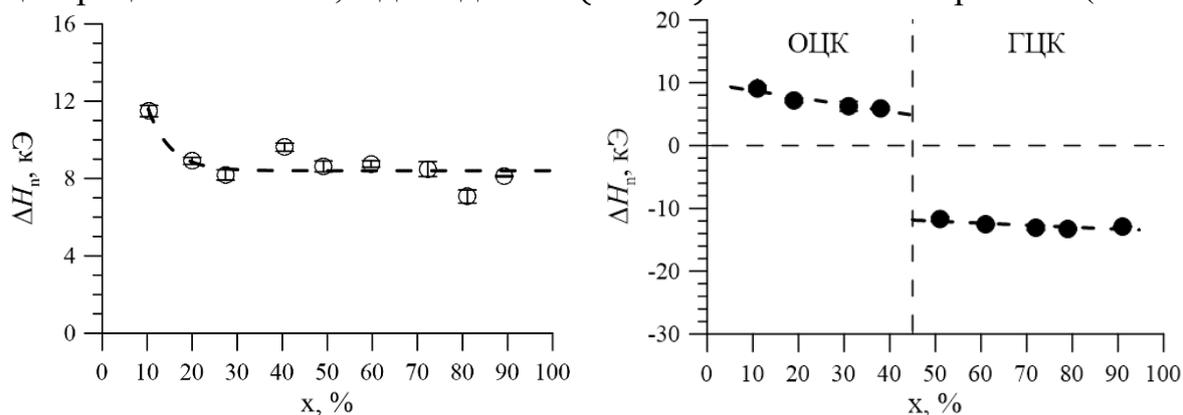


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , вызванного замещением атома Fe на атом Co (слева) или Ni (справа) в ближайшем окружении атома железа в $Fe_{100-x}Co_x$ и $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубках соответственно.

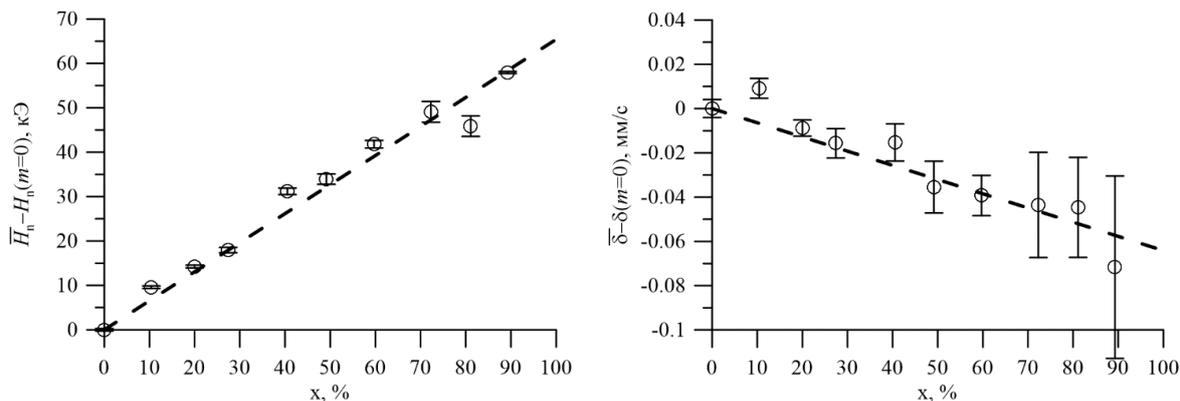


Рис. 4. Концентрационные зависимости вклада в сверхтонкое магнитное поле (слева) и в сдвиг мессбауэровского спектра (справа), вызванного замещением атомов Fe на атомы Co при неизменных расстояниях между атомами в $Fe_{100-x}Co_x$ нанотрубках.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок. Дополнительными методами исследования определены кристаллическая структура (ОЦК при $0 \leq x \leq 40$ и ГЦК при $50 \leq x \leq 90$), элементный состав, а также геометрические размеры нанотрубок (длина 12 мкм, внешний диаметр 400 ± 10 нм, толщина стенки 120 ± 5 нм). Обработка всех мессбауэровских спектров $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок (Рис. 5), как и в случае $Fe_{100-x}Co_x$ нанотрубок (раздел 3.2), осуществлялась двумя методами: восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (п. 3.2.1) и модельной расшифровки (п. 3.2.2), в результате чего было показано, что атомы Fe и Ni случайным образом распределяются по позициям ОЦК и ГЦК структур.

Для исследованных $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок наблюдается магнитная текстура вдоль их оси. Среднее значение угла между магнитным моментом атома Fe и осью нанотрубок уменьшается с увеличением концентрации атомов Ni с $\sim 47^\circ$ до $\sim 40^\circ$ для нанотрубок с ОЦК структурой и с $\sim 55^\circ$ до $\sim 46^\circ$ для нанотрубок с ГЦК структурой.

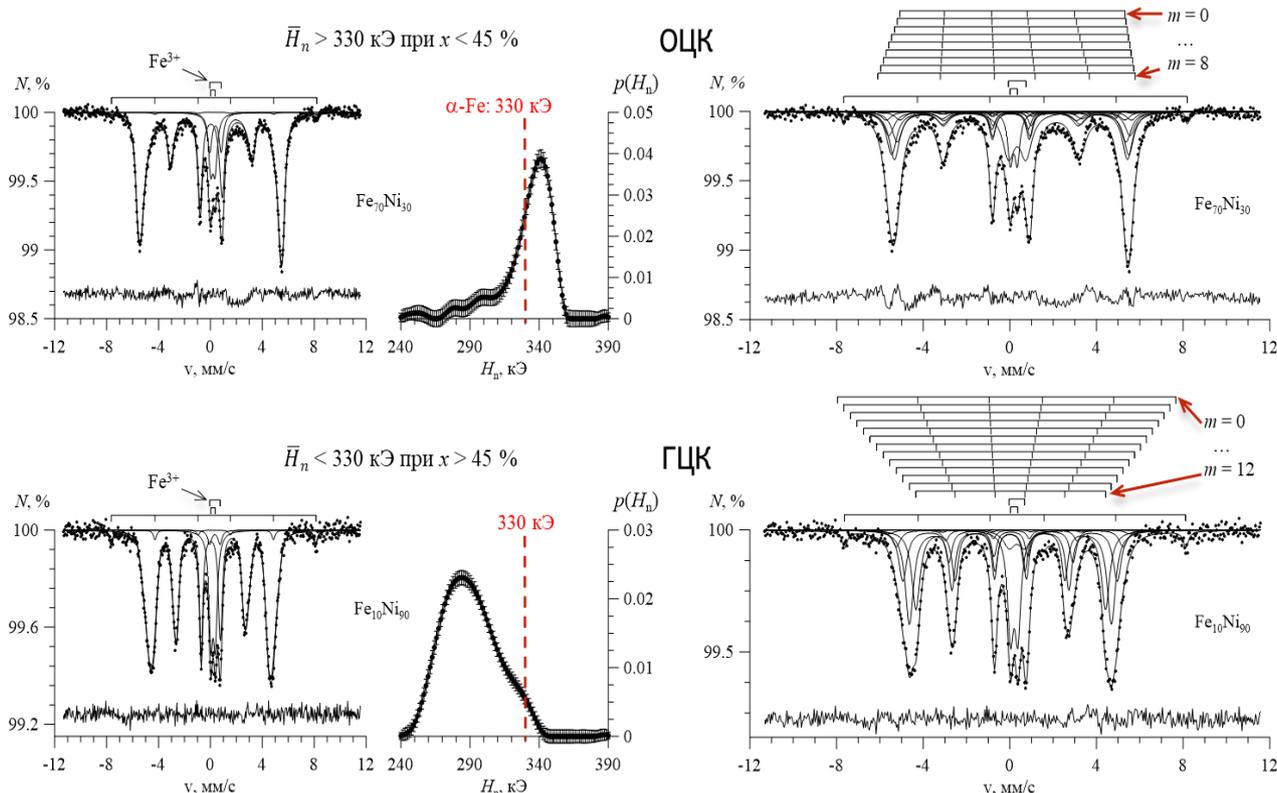


Рис. 5. Результаты восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n (слева) и модельной расшифровки (справа) мессбауэровских спектров нанотрубок $Fe_{70}Ni_{30}$ и $Fe_{10}Ni_{90}$.

Показано, что концентрационные зависимости средних значений сверхтонкого магнитного поля H_n и сдвига δ мессбауэровского спектра $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок (Рис. 6) согласуются с известными данными для массивных поликристаллических образцов [20,22].

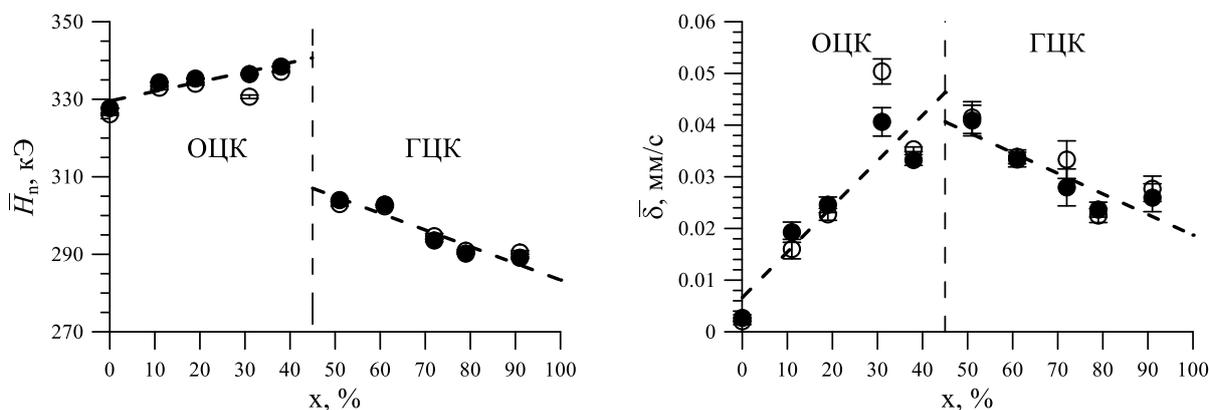


Рис. 6. Зависимости средних значений сверхтонкого магнитного поля H_n и сдвига δ от концентрации Ni, полученная в результате восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля (\circ) и модельной расшифровки (\bullet).

Установлено, что замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe в Fe-Ni нанотрубках с ОЦК структурой приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на 6 – 9 кЭ, а в трубках с ГЦК структурой – к уменьшению сверхтонкого магнитного поля на 11 – 16 кЭ (Рис. 3). При этом от положения к положению атомов Fe в структуре нанотрубок наблюдается коррелированное со сверхтонким магнитным полем изменение квадрупольного

смещения с коэффициентом линейной корреляции $-(15 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ мм/с/кЭ, вызванное изменением числа атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe.

Результаты исследований, проведенных в работах [8–10], показали возможность использования исследованных нами $Fe_{100-x}Co_x$ и $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок в качестве носителей для адресной доставки лекарств и белков с помощью магнитного поля, а также носителей для бор-нейтронозахватной терапии рака.

В разделе 3.4 сформулированы краткие итоги **третьей главы**.

В четвертой главе приводятся результаты исследований методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных XRD, а также SEM и ТЕМ, термического отжига Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@Au$ наночастиц, иммобилизации карборана на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , электронного облучения наночастиц $\alpha-Fe_2O_3$ и термического отжига Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц.

В разделе 4.1 представлены результаты исследования исходных и отожженных наночастиц Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@Au$ [A7,A12,A13].

В результате обработки снимков ТЕМ показано, что исследованные $Fe_3O_4@Au$ наночастицы имеют структуру типа "ядро-оболочка" ("core-shell"), где ядро состоит из оксида железа, а ее оболочка – из золота толщиной 2–5 нм.

Согласно данным SEM при низких температурах отжига (100–400°C) непокрытые наночастицы нестехиометрического магнетита со средним размером $d \sim 15\text{--}20$ нм и формой, близкой к сферической, в отличие от покрытых золотом, слипаются, образуя агрегаты частиц с размерами $d \sim 45$ нм; дальнейшее повышение температуры отжига приводит к слипанию и объединению исходных диспергированных и не диспергированных наночастиц с образованием наночастиц большего размера – вплоть до ~ 90 нм при $t_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$. Процесс объединения частиц для диспергированных непокрытых наночастиц начинается при температурах на 150°C меньше (при $\sim 400^\circ\text{C}$) чем для покрытых (при $\sim 550^\circ\text{C}$), поскольку наличие оболочки золота препятствует объединению наночастиц.

В результате обработки рентгеновских дифрактограмм установлено, что при увеличении температуры отжига наблюдается фазовое превращение магнетита в гематит $\alpha-Fe_2O_3$, при этом происходит увеличение областей структурного упорядочения. Для нестехиометрического магнетита $Fe_{3-\gamma}O_4$ наблюдается заметное уменьшение параметра элементарной ячейки с температурой отжига, что свидетельствует об увеличении степени его нестехиометрии γ , а для гематита $\alpha-Fe_2O_3$ – небольшое уменьшение параметров элементарной ячейки и их отношения, что указывает на совершенствование его кристаллической структуры.

Для обработки мессбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@Au$ предложена и реализована с помощью программы SpectrRelax модель расшифровки мессбауэровских спектров оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma-Fe_2O_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $Fe_{3-\gamma}O_4$ при наличии быстрого электронного обмена между соседними двух- и трехвалентными атомами Fe в октаэдрической позиции структуры магнетита. Модель, реализованная с учетом многоуровневой

суперпарамагнитной релаксации для атомов Fe в различных структурных и зарядовых состояниях, позволяет определять молярную концентрацию маггемита в смеси оксидов, степень нестехиометрии магнетита, а также энергию магнитной анизотропии и размер области магнитного упорядочения атомов железа в наночастицах. В результате обработки спектров исходных наночастиц с применением данной модели (Рис. 7) установлено, что исходные наночастицы Fe_3O_4 представляют собой смесь магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией маггемита $b \sim 0.49$ или нестехиометрический магнетит $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ с $\gamma \sim 0.17$, а ядра исходных наночастиц $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4@Au$ состоят в основном из маггемита ($b \sim 0.98$; $\gamma \sim 0.33$).

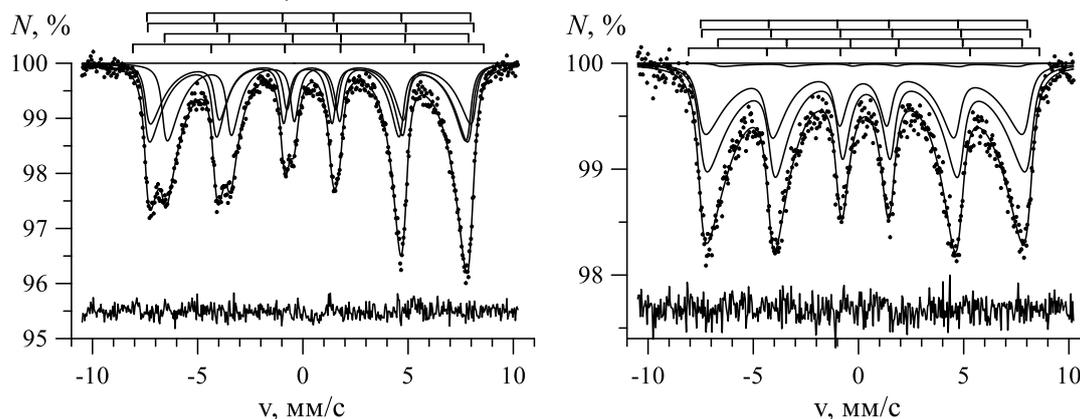


Рис. 7. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров исходных не покрытых (Fe_3O_4) и покрытых золотом ($\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$) наночастиц оксидов железа.

Превращение нестехиометрического магнетита в гематит для наночастиц с покрытием начинает происходить при температурах отжига на $\sim 150^\circ\text{C}$ выше (при $\sim 450^\circ\text{C}$), чем для частиц без покрытия (при $\sim 300^\circ\text{C}$) (Рис. 8).

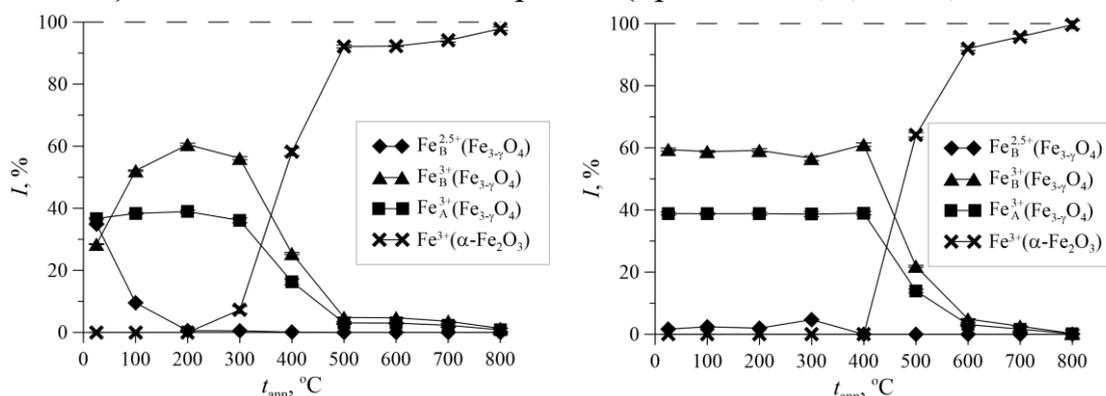


Рис. 8. Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующих различным состояниям атомов Fe в Fe_3O_4 (слева) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (справа) наночастицах, в зависимости от температуры отжига t_{ann} .

Определены степень нестехиометрии, энергия магнитной анизотропии и средний размер области магнитного упорядочения атомов Fe в наночастицах нестехиометрического магнетита в зависимости от температуры отжига (Рис. 9).

В результате ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исследованных нами исходных наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, проведенных в работе [16], показано, что наночастицы на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@Au$ имеют перспективу применения в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

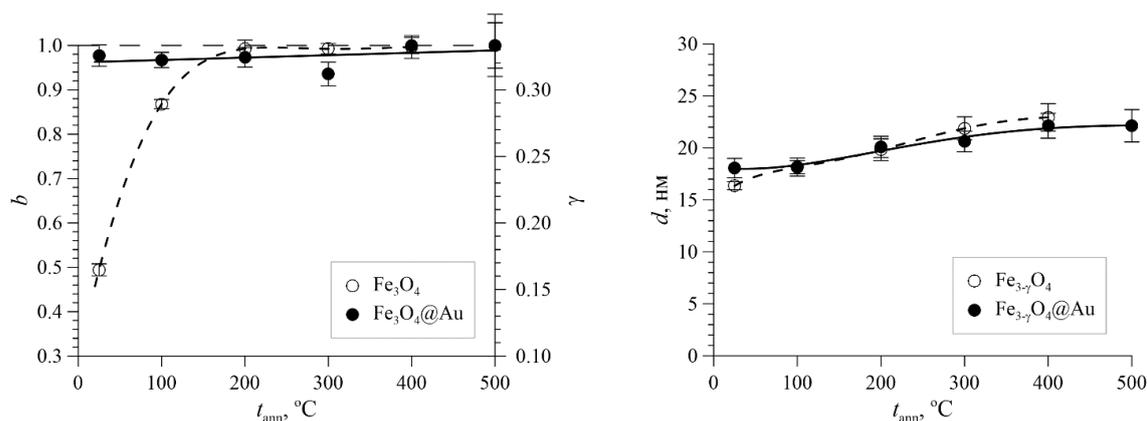


Рис. 9. Зависимости от температуры отжига t_{ann} молярной концентрации маггемита b и степени нестехиометрии γ (слева), а также среднего размера области магнитного упорядочения d (справа) для нестехиометрического магнетита в Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@Au$ наночастицах.

Гипертермические испытания исследованных нами исходных наночастиц Fe_3O_4 и наночастиц Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@Au$, отожженных при температуре $600^\circ C$, проведенные в работе [23], показали, что сформированные в результате отжига наночастицы $\alpha-Fe_2O_3@Au$ обладают наибольшей эффективностью при их использовании в магнитной гипертермии.

В разделе 4.2 представлены результаты исследования последовательной модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 двумя методами покрытия: (А) тетраэтоксисиланом и (3-глицидилпропил) триметоксисиланом (наночастицы $Fe_3O_4/TEOS/GPTMS$), (Б) тетраэтоксисиланом, 3-(триметоксисилил) пропил метакрилатом и глицидилметакрилатом (наночастицы $Fe_3O_4/TEOS/TMSPM/GMA$) с последующим присоединением к модифицированным наночастицам изопрропил-о-карборана (наночастицы $Fe_3O_4/TEOS/GPTMS/Carborane$ и $Fe_3O_4/TEOS/TMSPM/GMA/Carborane$) [A8,A9].

Методами SEM и XRD показано, что наночастицы имеют сферическую форму, а их средний размер увеличивается с ~ 21 до 36-39 нм в процессе двух- и трехэтапной модификации поверхности и иммобилизации карбораном. При этом средние размеры областей структурного упорядочения равны 14-16 нм и остаются практически постоянными.

Обработка мессбауэровских спектров (Рис. 10) наночастиц, синтезированных двумя методами, осуществлялась с помощью модели, описанной в разделе 4.1. В результате модельной расшифровки установлено, что в процессе модификации поверхности и иммобилизации карбораном молярная доля маггемита возрастает с $b = 0.49 \pm 0.01$ до 0.95-0.97, а число катионных вакансий – с $\gamma = 0.17 \pm 0.01$ до ~ 0.32 (Рис. 11). При этом средние размеры областей магнитного упорядочения практически не меняются и равны 15-16 нм.

Данные о низкой цитотоксичности исследованных нами иммобилизованных карбораном наночастиц оксида железа, полученные в работе [17], свидетельствуют о перспективности их использования в качестве носителей для бор-нейтрозахватной терапии рака.

Установлено, что для всех исследованных оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma-Fe_2O_3$ или наночастиц

нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при комнатной температуре наблюдается медленная суперпарамагнитная релаксация (раздел 4.1 и 4.2).

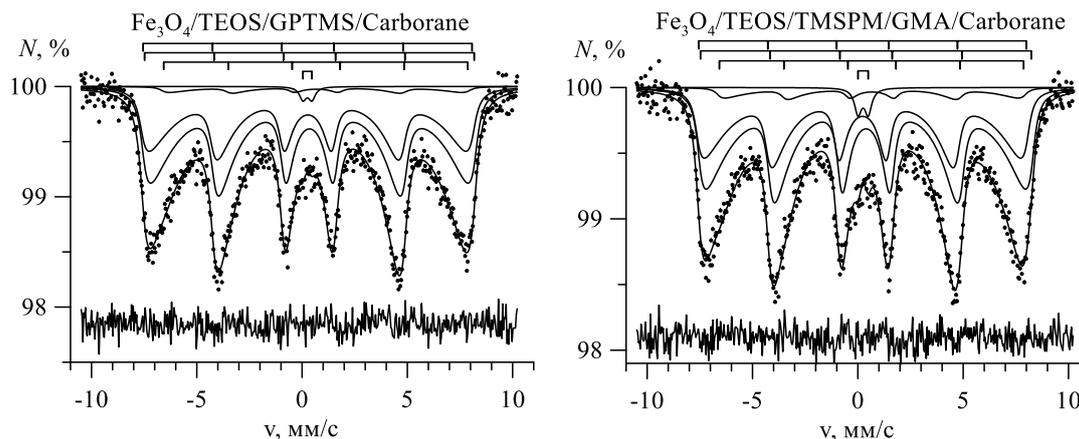


Рис. 10. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров покрытых карбораном наночастиц оксида железа Fe_3O_4 после модификации поверхности методом А (слева) и Б (справа).

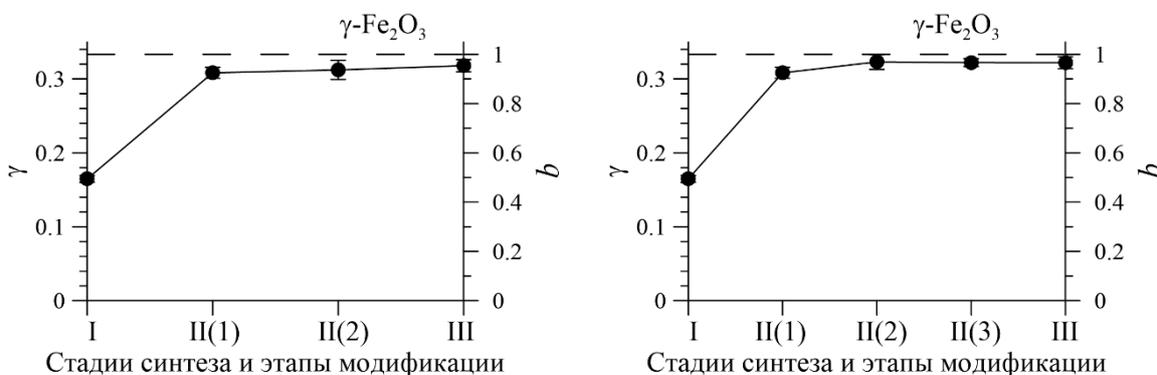


Рис. 11. Изменения числа кислородных вакансий на формульную единицу магнетита γ и молярной концентрации маггемита b в процессе модификации поверхности методами А (слева) и Б (справа) и синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном. Штриховые линии соответствуют значениям для чистого маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В разделе 4.3 представлены результаты исследования влияния облучения пучком электронов с энергией 5 МэВ и дозами 50 – 250 кГр на свойства наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [A10].

Согласно результатам SEM и XRD увеличение дозы облучения с 50 до 150 кГр приводит к слипанию и незначительному увеличению размеров практически сферических частиц с 40 до 45-50 нм, а при дозах облучения выше 150 кГр наблюдается их объединение с изменением формы и увеличением размеров до ~60 нм. Установлено, что увеличение дозы электронного облучения приводит к уменьшению плотности кислородных вакансий и упорядочению кристаллической структуры, которые сопровождаются уменьшением параметров (a, c), их отношения c/a и объема V элементарной ячейки, а также микронапряжений, увеличением среднего размера кристаллитов и степени кристалличности.

Обработка мессбауэровских спектров наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, подвергнутых электронному облучению, осуществлялась с использованием зеемановского секстета и распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля,

соответствующих локально однородным и локально неоднородным областям оксидных наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Рис. 12).

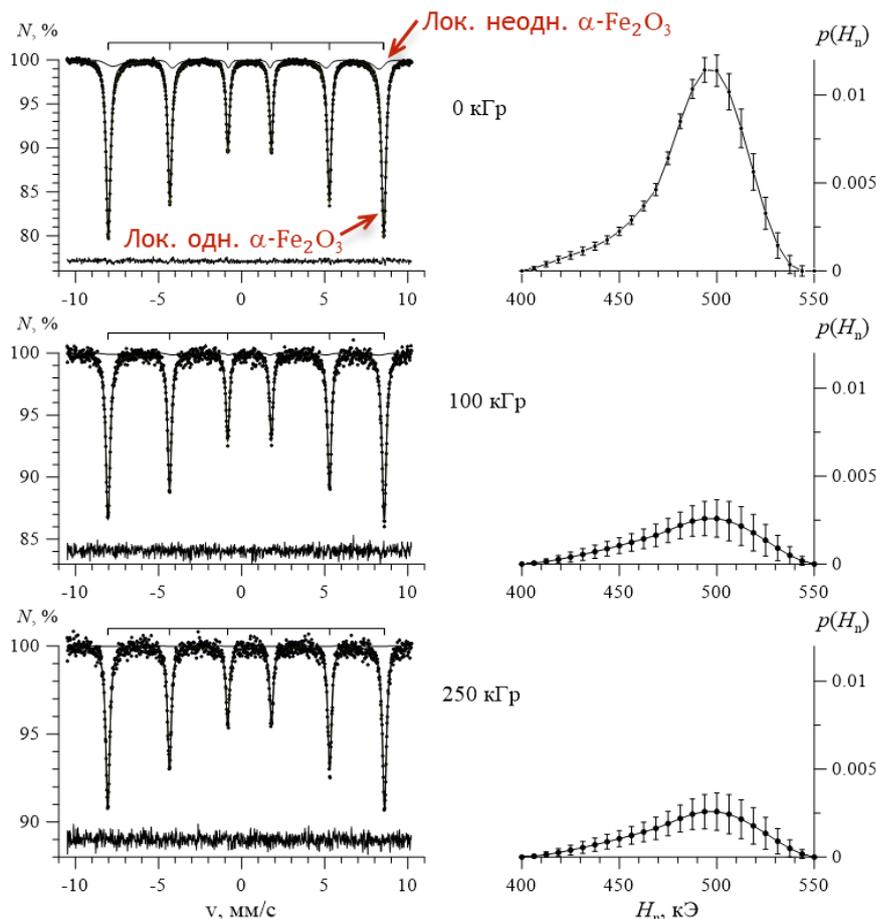


Рис. 12. Результаты обработки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, облученных потоком электронов с дозой 0, 100 и 250 кГр.

Установлено, что при увеличении дозы электронного облучения относительная доля локально неоднородных областей наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается – относительная интенсивность соответствующего парциального спектра уменьшается с $9.7 \pm 0.8 \%$ до $0.6 \pm 0.6 \%$ (Рис. 13).

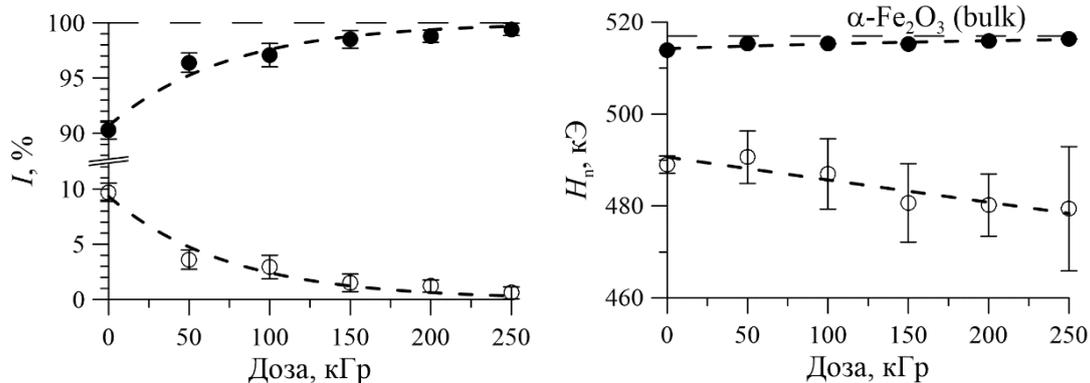


Рис. 13. Дозовые зависимости относительных интенсивностей I (слева), сверхтонких магнитных полей H_n (справа) для парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в локально однородных (\bullet) и локально неоднородных (\circ) областях наночастиц оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

При этом локально однородные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит и деформации решетки,

усиливаются обменные взаимодействия (сверхтонкое магнитное поле H_n спектра гематита увеличивается с 513.94 ± 0.03 кЭ до 516.34 ± 0.07 кЭ (Рис. 13), а ширины внешних резонансных линий уменьшается на ~ 0.02 мм/с).

Результаты ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исследованных нами облученных наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проведенных в работе [18], свидетельствуют о перспективности применения электронного облучения для модификации свойств наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с целью повышения эффективности их использования в качестве катодных материалов литий-ионных батарей.

В разделе 4.4 представлены результаты исследования влияния термического отжига на свойства наночастиц на основе Fe-Ni и Fe-Ni-O [A11,Б2].

Согласно результатам SEM средний размер Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц с увеличением температуры отжига монотонно возрастает с ~ 18 нм до ~ 75 нм, что обусловлено слипанием и последующим укрупнением наночастиц. При этом частицы сохраняют сферическую форму.

Методами мессбауэровской спектроскопии, с привлечением данных XRD, установлено, что синтезированные Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицы состоят из магнитоупорядоченного комплексного оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели с большим количеством дефектных областей и искажениями кристаллической структуры и Fe-Ni сплавов с ГЦК и ОЦК решетками, а также из нанобластей оксида Fe-Ni-O и Fe-Ni сплава, находящихся в суперпарамагнитном состоянии (Рис. 14).

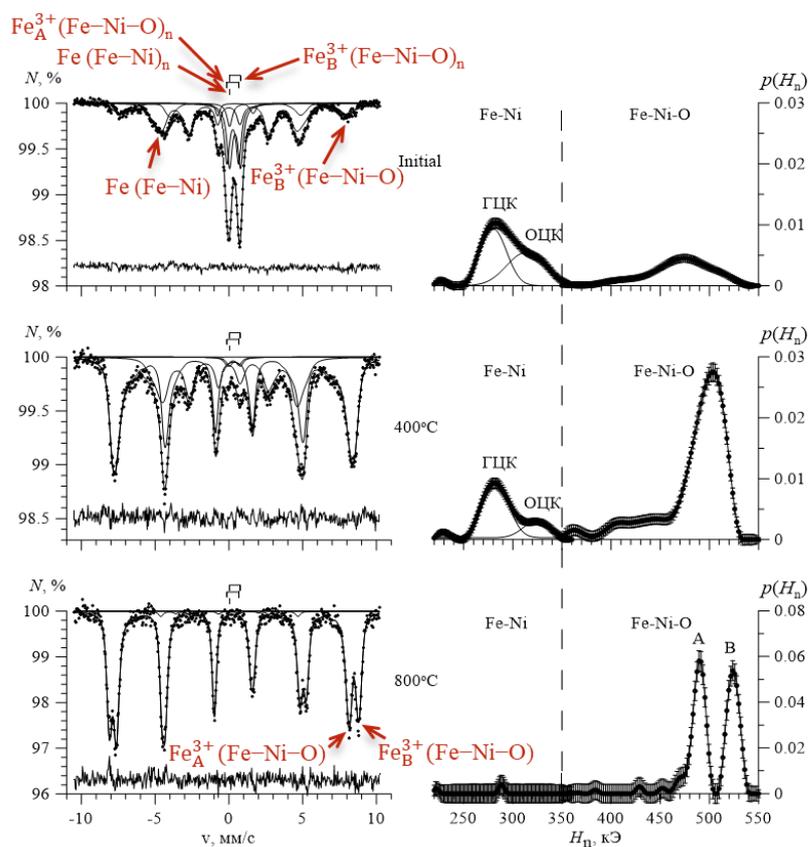


Рис. 14. Мессбауэровские спектры (слева) и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (справа) для наночастиц Fe-Ni / Fe-Ni-O, полученных при температурах отжига 25°C, 400°C и 800°C.

Показано, что с повышением температуры отжига происходит окисление Fe-Ni сплава и формирование Fe-Ni-O шпинели (Рис. 15), увеличивается ее степень кристалличности и атомного упорядочения. При этом количество оксидных и металлических суперпарамагнитных нанобластей уменьшается. При температурах отжига выше 600°C фаза Fe-Ni-O шпинели становится полностью сформированной.

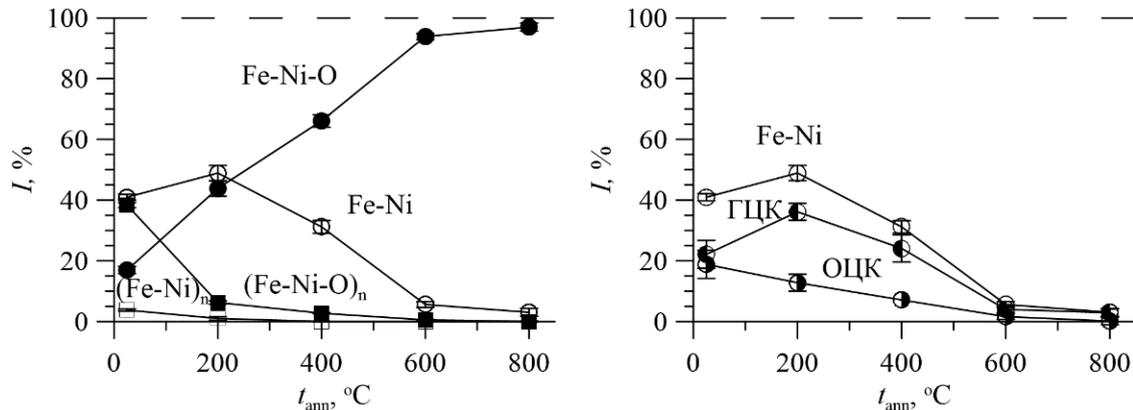


Рис. 15. Зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров оксида Fe-Ni-O (●), Fe-Ni сплавов (○), оксидных $(Fe-Ni-O)_n$ (■) и металлических $(Fe-Ni)_n$ (□) суперпарамагнитных наночастиц (слева), а также Fe-Ni сплавов с ОЦК и ГЦК решетками от температуры отжига (справа).

Результаты ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исследованных нами Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц после термических отжигов, проведенных в работе [19], указывают на увеличение времени эксплуатации и устойчивости к деградации в процессе циклирования, что делает применение Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц в качестве анодного материала перспективным в области создания новых литий-ионных батарей.

В разделе 4.5 сформулированы краткие итоги **четвертой главы**.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы настоящей диссертационной работы.

Основные результаты и выводы

В результате исследований железосодержащих нанотрубок и наночастиц методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных порошковой рентгеновской дифрактометрии, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии получены следующие результаты.

Железосодержащие нанотрубки

1. Показано, что основную часть железных (Fe), железо-кобальтовых (Fe-Co) и железо-никелевых (Fe-Ni) наноструктур, синтезированных электрохимическим осаждением в полимерных ионно-трековых мембранах, представляют собой нанотрубки, элементный состав, геометрические размеры и кристаллическая структура которых определены.

2. Установлено, что увеличение напряжения электрохимического осаждения при синтезе Fe нанотрубок приводит к уменьшению железосодержащих парамагнитных примесей, уменьшению толщины стенок нанотрубок и совершенствованию кристаллической и магнитной структуры основной фазы $\alpha\text{-Fe}$.

3. Показано, что атомы в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках случайным образом распределяются по позициям кристаллической структуры.

4. Обнаружена магнитная текстура вдоль оси Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок. Среднее значение угла между магнитным моментом атома Fe и осью нанотрубок в рамках одной ОЦК или ГЦК кристаллической структуры уменьшается с увеличением концентрации атомов Co и Ni.

5. Установлено, что замещение атома Fe на атом Co или Ni в ближайшем окружении атома Fe в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках с ОЦК структурой приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe на 8 – 12 кЭ и 6 – 9 кЭ соответственно, а в Fe-Ni нанотрубках с ГЦК структурой – к уменьшению на 11 – 16 кЭ.

6. Установлены два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe с изменением концентрации атомов Co, обусловленные замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe и изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения. Проведено разделение вкладов от этих двух механизмов.

Железосодержащие наночастицы

1. Предложена и реализована с помощью программы SpectrRelax модель расшифровки мессбауэровских спектров оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при наличии быстрого электронного обмена между соседними двух- и трехвалентными атомами Fe в октаэдрической позиции структуры магнетита и суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов наночастиц.

2. Определены морфология исследованных наночастиц железосодержащих оксидов, их фазовый состав и размеры областей структурного упорядочения.

3. Установлена последовательность фазовых превращений и изменение морфологии Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ и $\text{Fe-Ni} / \text{Fe-Ni-O}$ наночастиц с увеличением температуры отжига.

4. Методами мессбауэровской спектроскопии определены молярные концентрации маггемита и магнетита, степень нестехиометрии нестехиометрического магнетита, энергия магнитной анизотропии и средний размер области магнитного упорядочения атомов Fe в наночастицах нестехиометрического магнетита в зависимости от температуры отжига.

5. Установлено, что для всех исследованных оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при комнатной температуре наблюдается медленная суперпарамагнитная релаксация.

6. Установлено, что при увеличении дозы электронного облучения наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ доля локально неоднородных областей уменьшается, при этом локально однородные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия.

Список литературы

1. Hugles W.L., Wang Z.L. Nanobelts as nanocantilevers // *Applied Physics Letters*. 2003. Vol. 82. №17. P. 2886.

2. Salzemann C., Urban J., Lisiecki I., Pileni M.P. Characterization and growth process of copper nanodisks // *Advanced Functional Materials*. 2005. Vol. 15. №8. P. 1277–1284.

3. Xu G., Otsubo K., Yamada T., Sakaida S., Kitagawa H. Superprotonic Conductivity in a Highly Oriented Crystalline Metal–Organic Framework Nanofilm // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135. №20. P. 7438–7441.

4. Zhang X., Zhang H., Wu T., Li Z., Zhang Z., Sun H. Comparative study in fabrication and magnetic properties of FeNi alloy nanowires and nanotubes // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. Vol. 331. P. 162–167.

5. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Korovushkin V.V., Korovin E.Yu., Popkova A.V., Novotortsev V.M. Synthesis, structure and electromagnetic properties of nanocomposites with three-component FeCoNi nanoparticles // *Russian Physics Journal*. 2019. Vol. 61. №10. P. 1788–1797.

6. А.В. Елецкий. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук*. 2009. Том 179. №3. С. 225–241.

7. Denisova E., Chekanova L., Iskhakov R., Komogortsev S., Nemtsev I., Velikanov D., Melnikova S. Magnetic Anisotropy of Co-nanostructures Embedded in Matrices with Different Pores Size and Morphology // *Solid State Phenomena*. 2015. Vols. 233–234. P. 583–586.

8. Kozlovskiy A., Zdorovets M., Kadyrzhanov K., Korolkov I., Rusakov V., Nikolaevich L., Fesenko O., Budnyk O., Yakimchuk D., Shumskaya A., Kaniukov E. FeCo nanotubes: possible tool for targeted delivery of drugs and proteins // *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9. P. 1091–1099.

9. Kaniukov E., Shumskaya A., Yakimchuk D., Kozlovskiy A., Korolkov I., Ibragimova M., Zdorovets M., Kadyrzhanov K., Rusakov V., Fadeev M., Lobko E.,

Saunina K., Nikolaevich L. FeNi nanotubes: perspective tool for targeted delivery // Applied Nanoscience. 2019. Vol. 9. №5. P. 835–844.

10. Korolkov I.V., Kozlovskiy A.L., Gorin Y.G., Kazantsev A.V., Shlimas D.I., Zdorovets M.V., Ualieva N.K., Rusakov V.S. Immobilization of carborane derivatives on Ni/Fe nanotubes for BNCT // J Nanopart Res. 2018. Vol. 20. P. 240.

11. Beik J., Asadi M., Khoei S., Laurent S., Abed Z., Mirrahimi M., Farashahi A., Hashemian R., Ghaznavi H., Shakeri-Zadeh A. Simulation-guided photothermal therapy using MRI-traceable iron oxide gold nanoparticle // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2019. Vol. 199. P. 111599.

12. Haiduk Y.S., Khort A.A., Makhavikou M.A., Savitsky A.A. Structure and gas sensitivity of $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ and $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ oxide compositions // Modern Electronic Materials. 2019. Vol. 5. №3. P. 115–125.

13. Mashentseva A.A., Zdorovets M.V. Accelerated electron-induced regeneration of the catalytic properties of composite membranes with embedded copper nanotubes // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2020. Vol. 472. P. 53–58.

14. Hassandoost R., Pouran S.R., Khataee A., Sang Y.O., Joo W. Hierarchically structured ternary heterojunctions based on $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ modified Fe_3O_4 nanoparticles anchored onto graphene oxide sheets as magnetic visible-light-active photocatalysts for decontamination of oxytetracycline // Journal of hazardous materials. 2019. Vol. 376. P. 200–211.

15. Liu Y., Cai Z., Sheng L., Ma M., Wang X. A magnetic relaxation switching and visual dual-mode sensor for selective detection of Hg^{2+} based on aptamers modified $\text{Au}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 388. P. 121728.

16. Fadeev M.S., Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V., Egizbek K.B., Nazarova A., Chudoba D., Rusakov V.S., Zdorovets M.V. Iron oxide@gold nanoparticles: synthesis, properties and potential use as anode materials for lithium-ion batteries // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. Vol. 603. P. 125178.

17. Korolkov I.V., Ludzik K., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Shumskaya A.E., Gorin Ye.G., Jazdzewska M., Anisovich M., Rusakov V.S., Zdorovets M.V. Immobilization of carboranes on Fe_3O_4 -polymer nanocomposites for potential application in boron neutron cancer therapy // Colloids and Surfaces A. 2020. Vol. 601. P. 125035.

18. Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Egizbek K.B., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V., Kadyrzhanov K.K. The effect of electron irradiation on the structure and properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles as cathode material // Ceramics International. 2020. Vol. 46. №9, P. 13580–13587.

19. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Zdorovets M.V. Phase transformations as a result of thermal annealing of nanocomposite Fe-Ni / Fe-Ni-O particles // Ceramics International. 2020. Vol. 46. №2. P. 1586–1595.

20. Vincze I., Campbell A., Meyer A.J. Hyperfine field and magnetic moments in b.c.c. Fe-Co and Fe-Ni // Solid State Communications. 1974. Vol. 15. P. 1495–1499.

21. Hamdeh H.H., Fultz B., Pearson D.H. Mossbauer spectrometry study of the hyperfine fields and electronic structure of Fe-Co alloys // *Physical Review B. Condensed Matter*. 1989. Vol. 39. №16. Part A. P. 11233–11240.

22. Johnson C.E., Ridout M.S., Cranshaw T.E. The Mossbauer Effect in Iron Alloys // *Proceedings of the Physical Society*. 1963. Vol. 81. P. 1079–1090.

23. Kozlovskiy A.L., Egizbek K., Fadeev M.S., Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K. Study of the effect of doping Au, Gd, Nd on the magnetic and hyperthermal properties of Fe₃O₄ nanocomposites // XVI International Conference Mössbauer Spectroscopy and its Applications. Book of Abstract. 5-9 September 2022. Ekaterinburg, Russia. P. 62.

Публикации автора по теме диссертации

Список научных статей, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах Scopus, Web of Science и RSCI

A1. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Козловский А.Л., Киселева Т.Ю., Здоровец М.В., Фадеев М.С. Мессбауэровские исследования железных и железо-кобальтовых нанотрубок в полимерных ионно-трековых мембранах. // *Вестник Московского университета. Серия. 3. Физика. Астрономия*. 2016. № 2. С. 53–61.

Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K., Kozlovskii A.L., Kiseleva T.Yu., Zdorovets M.V., and Fadeev M.S. A Mossbauer Study of Iron and Iron–Cobalt Nanotubes in Polymer Ion-Track Membranes. // *Moscow University Physics Bulletin*. 2016. Vol. 71. №2. P. 193–201. <http://dx.doi.org/10.3103/S0027134916020090>. IF = 0.684 (Scopus), Q3, вклад автора – 0,6.

A2. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Козловский А.Л., Киселева Т.Ю., Здоровец М.В., Фадеев М.С., Лукьянова Е.Н. Исследование свойств нанотрубок Fe и Fe–Co в полимерных ионно-трековых мембранах. // *Известия РАН. Серия физическая*. 2017. Том 81. № 7. С. 917–922. <http://dx.doi.org/10.7868/S0367676517070249>.

Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K., Kozlovskiy A.L., Kiseleva T.Yu., Zdorovets M.V., Fadeev M.S., Luk'yanov E.N.. Studying the Properties of Fe and Fe–Co Nanotubes in Polymer Ion-Track Membranes // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2017. Vol. 81. № 7. P. 831–835. <http://dx.doi.org/10.3103/S1062873817070243>. IF = 0.455 (Scopus), Q3, вклад автора – 0,6.

A3. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Kaniukov E.Y., Shumskaya A.E., Kenzhina I.E., Fadeev M.S. Structural and Magnetic Studies of Fe_{100-x}Co_x Nanotubes Obtained by Template Method // *Progress in Electromagnetics Research C*. 2018. Vol. 82. P. 77–88. <http://www.jpier.org/PIERC/pier.php?paper=17120501>. IF = 1.683 (Scopus), Q3, вклад автора – 0,3.

A4. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Fadeev M.S., Kiseleva T.Yu., Kozlovskiy A.L., Kenzhina I.E., Zdorovets M.V. Study of Magnetic Properties of Fe_{100-x}Ni_x Nanostructures Using the Mössbauer Spectroscopy Method // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. 757. P. 1–16. <https://doi.org/10.3390/nano9050757>. IF = 4.324 (WoS), Q2, вклад автора – 0,6.

A5. Kaniukov E.Y., Shumskaya A.Y., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Rusakov V.S., Zdorovets M.V. Structural and Magnetic Characteristics of Ferrum Nanotubes Obtained at Different Potentials of Electrodeposition // *Physica Status Solidi B*. 2019. 1900319. P. 1–7. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900319>. IF = 1.481 (WoS), Q3, вклад автора – 0,2.

A6. Kaniukov E., Shumskaya A., Yakimchuk D., Kozlovskiy A., Korolkov I., Ibragimova M., Zdorovets M., Kadyrzhanov K., Rusakov V., Fadeev M., Lobko E., Saunina K., Nikolaevich L. FeNi nanotubes: perspective tool for targeted delivery // *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9. №5. P. 835–844. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0762-4>. IF = 2.880 (WoS), Q3, вклад автора – 0,2.

A7. Fadeev M.S., Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V., Egizbek K.B., Nazarova A., Chudoba D., Rusakov V.S., Zdorovets M.V. Iron oxide@gold nanoparticles: synthesis, properties and potential use as anode materials for lithium-ion batteries // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 603. P. 125178. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125178>. IF = 4.527 (WoS), Q1, вклад автора – 0,6.

A8. Korolkov I.V., Ludzik K., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Shumskaya A.E., Gorin Ye.G., Marciniak B., Jazdzewska M., Chudoba D., Kontek R., Nazarova F., Rusakov V.S., Zdorovets M.V. Carborane immobilization on Fe₃O₄ nanocomposites for targeted delivery. // *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 24. P. 101247. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101247>. IF = 3.383 (WoS), Q2, вклад автора – 0,3.

A9. Korolkov I.V., Ludzik K., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Shumskaya A.E., Gorin Ye.G., Jazdzewska M., Anisovich M., Rusakov V.S., Zdorovets M.V. Immobilization of carboranes on Fe₃O₄-polymer nanocomposites for potential application in boron neutron cancer therapy // *Colloids and Surfaces A*. 2020. Vol. 601. P. 125035. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125035>. IF = 4.539 (WoS), Q2, вклад автора – 0,3.

A10. Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Egizbek K.B., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V., Kadyrzhanov K.K. The effect of electron irradiation on the structure and properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles as cathode material // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. №9, P. 13580–13587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.143>. IF = 4.527 (WoS), Q1, вклад автора – 0,4.

A11. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Zdorovets M.V. Phase transformations as a result of thermal annealing of nanocomposite Fe-Ni / Fe-Ni-O particles // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. №2. P. 1586–1595. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.127>. IF = 4.539 (WoS), Q2, вклад автора – 0,5.

A12. Rusakov V.S., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S., Egizbek K.B., Nazarova A., Kadyrzhanov K.K., Shlimas D.I., Zdorovets M.V. Study of phase transformations and hyperfine interactions in Fe₃O₄ and Fe₃O₄@Au nanoparticles // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12(23). P. 4121. <https://doi.org/10.3390/nano12234121> IF = 5.719 (WoS), Q1, вклад автора – 0,6.

A13. Nazarova A., Kozlovskiy A.L., Rusakov V.S., Egizbek K.B., Fadeev M.S., Prmantayeva B.A., Chudoba D., Zdorovets M.V., Kadyrzhanov K.K. Study of the applicability of magnetic iron-containing nanoparticles in hyperthermia and determination of their resistance to degradation processes // Crystals. 2022. Vol. 12. P. 1816. <https://doi.org/10.3390/cryst12121816> IF = 2.670 (WoS), Q2, вклад автора – 0,2.

Статьи в сборниках трудов

Б1. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Фадеев М.С., Козловский А.Л., Здоровец М.В., Киселева Т.Ю., Губайдулина Т.В. Мессбауэровские исследования железо-никелевых нанотрубок в полимерных ионно-трековых мембранах. // XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» Сборник трудов. 2018, Москва. С. 687-688.

Б2. Фадеев М.С., Русаков В.С., Козловский А.Л., Кадыржанов К.К., Здоровец М.В. Мессбауэровские исследования железо-никелевых наночастиц, подвергнутых изохронным термическим отжигам. // XXIV Международная научная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах». Сборник трудов. 2021, Москва. С. 700-703.