

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2023

Оглавление

Введение.....	3
Глава I. Структура и магнитные свойства железосодержащих систем исследованных составов (по данным литературы).....	11
1.1. Кристаллическая структура и магнитные свойства систем Fe-Co и Fe-Ni.....	11
1.2. Результаты мессбауэровских исследований сплавов систем Fe-Co и Fe-Ni.....	14
1.3. Кристаллическая структура и магнитные свойства оксидов железа....	18
1.4. Результаты мессбауэровских исследований оксидов железа.....	22
Глава II. Образцы и методика эксперимента.....	27
2.1. Темплатный метод синтеза железосодержащих нанотрубок.....	27
2.1.1. Изготовление темплатных (шаблонных) матриц.....	27
2.1.2. Электрохимическое осаждение	29
2.2. Синтез наночастиц	32
2.2.1. Исходные наночастицы Fe ₃ O ₄	32
2.2.2. Наночастицы Fe ₃ O ₄ и Fe ₃ O ₄ @Au и их термический отжиг	32
2.2.3. Иммобилизация карборана на наночастицах Fe ₃ O ₄	33
2.2.4. Наночастицы α-Fe ₂ O ₃ и их электронное облучение.....	37
2.2.5. Наночастицы Fe-Ni / Fe-Ni-O и их термический отжиг	38
2.3. Методы мессбауэровских исследований	38
2.3.1. Мессбауэровский спектрометр и приготовление образцов.....	38
2.3.2. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров	40
2.4. Дополнительные методы исследования	45
2.4.1. Рентгеновская дифрактометрия.....	45
2.4.2. Электронная микроскопия	47
Глава III. Мессбауэровские исследования железосодержащих нанотрубок ..	48
3.1. Железные нанотрубки.....	49
3.2. Железо-кобальтовые нанотрубки.....	56
3.2.1. Результаты восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров	59
3.2.2. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров	64
3.3. Железо-никелевые нанотрубки.....	73
3.3.1. Результаты восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров	76
3.3.2. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров	82
3.4. Краткие итоги	92
Глава IV. Мессбауэровские исследования железосодержащих наночастиц ..	96
4.1. Термический отжиг Fe ₃ O ₄ и Fe ₃ O ₄ @Au наночастиц	97
4.2. Иммобилизация карборана на поверхности наночастиц Fe ₃ O ₄	122
4.3. Электронное облучение наночастиц α-Fe ₂ O ₃	135
4.4. Термический отжиг Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц.....	146
4.5. Краткие итоги	158
Заключение. Основные результаты и выводы	163
Список литературы	165
Публикации автора по теме диссертационной работы	195

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы и степень ее разработанности

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 [1–9].

Среди перечисленных видов наноструктур наблюдается повышенный интерес к исследованиям нанотрубок [5,10,11]. С одной стороны, это фундаментальный аспект, обусловленный миниатюрными размерами и уникальными физико-химическими характеристиками нанотрубок. С другой стороны – широкие возможности практического применения нанотрубок [12,13]. Рост числа подобных исследований связан еще и с тем, что многие свойства нанотрубок зависят от варьируемых геометрических параметров: длины, внутреннего и внешнего диаметра. [14,15].

В настоящее время большое внимание уделяется оксидным наноструктурам на основе металлов: железа [16–18], кобальта [19,20], цинка [21,22], меди [23,24] 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. [25–30].

Одним из наиболее перспективных материалов для различных практических применений являются наночастицы оксида железа в различных его модификациях [31,32], 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 $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$, 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 диссертационной 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. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие основные задачи.

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.

Объекты исследования

Объектами исследования являлись: Fe, Fe-Co и Fe-Ni нанотрубки, синтезированные в полимерных ионно-трековых мембранах; Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастицы, подвергнутые термическому отжигу; Fe_3O_4 наночастицы с модификацией поверхности и последующей иммобилизацией карборана; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночастицы, облученные электронами; Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицы, подвергнутые термическому отжигу.

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 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 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.

Методология диссертационного исследования

Железосодержащие нанотрубки и наночастицы исследовались методами мессбауэровской спектроскопии (MS) на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии (XRD), энергодисперсионного анализа (EDA), сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии.

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 α -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 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. 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 Fe-Ni / 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 [B1-B7].

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 диссертационной 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.

ГЛАВА I. СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ИССЛЕДОВАННЫХ СОСТАВОВ (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Кристаллическая структура и магнитные свойства систем Fe-Co и Fe-Ni

Система Fe-Co

При температурах ниже 912°C железо находится в равновесном состоянии α -Fe, которое отличается от других состояний (γ -Fe и δ -Fe) своей кристаллической структурой. α -Fe имеет объёмноцентрированную кубическую (ОЦК или bcc) решётку с пространственной группой $Im\bar{3}m$ (№229), в то время как γ -Fe имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК или fcc) решётку с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (№225). В пространственной группе $Im\bar{3}m$ атомы железа занимают кристаллографическую позицию 2a с точечной симметрией $m\bar{3}m$ (Табл. 1), при этом элементарная ячейка содержит 2 формульные единицы, то есть 2 атома. В $Fm\bar{3}m$ атомы железа занимают кристаллографическую позицию 4a с точечной симметрией $m\bar{3}m$ (Табл. 1), при этом элементарная ячейка содержит 4 формульные единицы, то есть 4 атома. Трансляционная симметрия для ОЦК решетки: $(0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 1/2)$, а для ГЦК решетки: $(0, 0, 0) + (0, 1/2, 1/2) + (1/2, 0, 1/2) + (1/2, 1/2, 0)$. Параметр элементарной ячейки α -Fe равен 2.8665 Å [33].

Табл. 1. Позиции атомов Fe в ОЦК и ГЦК структурах [33,34]

Структура	Атом	Символ Wyckoff	Точечная симметрия	x	y	z	Атомное окружение
ОЦК (α -Fe)	Fe	2a	$m\bar{3}m$	0	0	0	Fe ₈
ГЦК (γ -Fe)	Fe	4a	$m\bar{3}m$	0	0	0	Fe ₁₂

Температура Кюри T_c для α -Fe равна 912°C, ниже этой температуры α -Fe является ферромагнетиком, а при превышении данной температуры – парамагнетиком. Магнитный момент атома Fe в α -Fe равен 2.181 μ_B . В температурной области существования γ -Fe находится в парамагнитном состоянии.

Кобальт относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ и имеет решетку с параметром элементарной ячейки 3.5480 Å. Он является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c = 1121^\circ\text{C}$ и значением магнитного момента 1.622 μ_B .

В общем случае тип кристаллической структуры сплава Fe-Co определяется концентрацией металлов и температурой сплава. Для равновесного состояния его можно определить по фазовой диаграмме. Приведенный на Рис. 1 [35] вариант диаграммы состояния бинарной системы железо-кобальт основан на данных справочных изданий [36,37] и обзорной статьи [38].

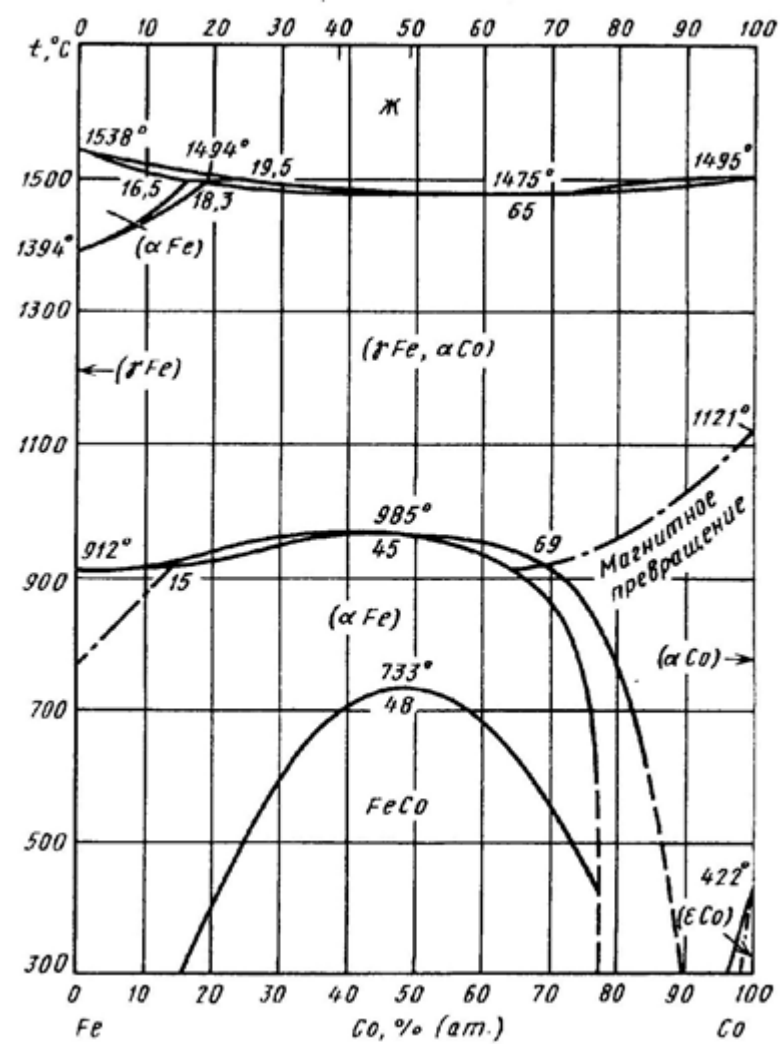


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы Fe-Co [35].

Можно видеть, что промежуточные фазы в системе Fe-Co отсутствуют. $\gamma\text{-Fe}$ и высокотемпературная модификация $\alpha\text{-Co}$ образуют непрерывный ряд твердых растворов ($\gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Co}$) с ГЦК структурой. При понижении температуры до 912–985°C происходит превращение ($\gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Co}$) \rightarrow $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$. Кривые превращения имеют максимум при содержании 45% Co и температуре 985°C. При этом растворимость Co в

$\alpha\text{-Fe}$ весьма высока (см. Рис. 1). При дальнейшем понижении температуры происходит упорядочение атомов Fe и Co по типу CsCl. Фаза упорядочения атомов Co в структуре $\alpha\text{-Fe}$ на рисунке обозначена FeCo. Предельная растворимость атомов Co в $\alpha\text{-Fe}$ достигает ~ 78 ат.% Co. В свою очередь атомы Fe также растворяются в структуре $\alpha\text{-Co}$, хотя и в меньшей степени (например,

при температуре 700°C до ~18 ат.% Fe). Между растворами α -Fe(Co) и α -Co(Fe) существует двухфазная область.

На фазовой диаграмме (Рис. 1) штрих-пунктирными линиями обозначены концентрационные зависимости температуры магнитного упорядочения фаз α -Fe(Co) и α -Co(Fe).

Система Fe–Ni

Никель относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ и имеет решетку с параметром элементарной ячейки 3.5240 Å. Он является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c \sim 630^\circ\text{K}$ [39] и значением магнитного момента 0.604 μ_B [40]. На Рис. 2 приведена диаграмма состояний бинарной системы железо-никель [35,37]. Железо и никель взаимно растворимы в жидком состоянии. Видно, что при малых концентрациях никеля при температуре до 912°C сплав имеет ОЦК структуру α -Fe. С увеличением концентрации никеля сплав представляет совокупность ОЦК и ГЦК фаз. При концентрациях никеля в широкой области концентраций при значениях ~75 % наблюдается упорядоченная структура FeNi_3 . А при малых концентрациях железа сплав приобретает ГЦК структуру, как у чистого никеля. Процесс перехода из одной фазы в другую подробно описывается в книге Химушина [41] и работе [42].

На диаграмме системы Fe-Ni (Рис. 2) штрихпунктирной линией обозначена зависимость температуры Кюри сплава от состава.

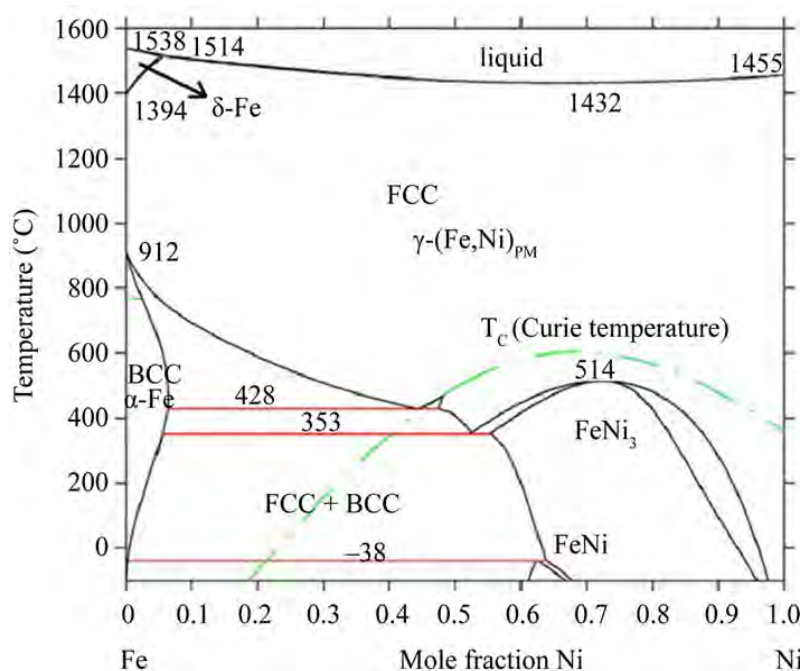


Рис. 2. Фазовая диаграмма бинарной системы Fe-Ni [35,37].

При температуре выше ~1500°C сплав переходит в жидкое состояние. Однако в ряде работ отмечают, что при повышенных температурах и длительной выдержки могут образовываться интерметал-

лидные фазы с упорядоченной структурой [41]. Необходимо отметить, что в зависимости от

способа получения сплава железо-никель (температуры отжига, способа закалки и т.д.) положение фазовых границ могут существенно различаться (см. п. 1.2).

1.2. Результаты мессбауэровских исследований сплавов систем Fe-Co и Fe-Ni

Система Fe-Co

При комнатной температуре сплавы системы Fe-Co находятся в магнитоупорядоченном состоянии и в общем случае мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в этих сплавах представляют собой совокупность плохо разрешенных зеемановских секстетов. Для массивных образцов сплава Fe-Co в диапазоне концентраций кобальта от 0 до 30% среднее значение сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe увеличивается от ~ 330 кЭ до ~ 368 кЭ, а затем уменьшается до ~ 332 кЭ при 75% Co [43,44]. Среднее значение сдвига мессбауэровского спектра уменьшается от ~ 0.04 мм/с при 25% Co до ~ 0.02 мм/с при 75% Co [43]. Значения квадрупольного смещения в этом диапазоне концентраций по модулю не превышают 0.01 мм/с [43].

В работе [45] получены концентрационные зависимости сдвига мессбауэровской линии δ и сверхтонкого магнитного поля H_n в диапазоне концентраций кобальта от 0 до 70%. Для чистого сплава железа значения $\delta \sim 0$ мм/с и $H_n \sim 340$ кЭ, затем увеличиваются до $\delta \sim 0.043$ мм/с и $H_n \sim 374$ кЭ при 30% Co, а затем уменьшаются до $\delta \sim 0.015$ мм/с и $H_n \sim 340$ кЭ при 70% Co. Такие зависимости сдвига мессбауэровского спектра и сверхтонкого магнитного поля в работе [45] объясняются изменением заселенностей электронами 3d и 4s-оболочек атомов Fe при изменении концентрации Co. При увеличении концентрации Co от 0 до ~ 30 % состояния 3d \uparrow постепенно заполняются, заселенность этих состояний достигает своего максимально возможного значения и при дальнейшем увеличении концентрации Co не меняется. При этом с ростом концентрации Co заселенности состояний 3d \downarrow и 4s уменьшаются [45].

В большинстве ранних исследованиях с помощью методов мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe изучались железосодержащие нанотрубки и нанопроволки в углеродных [46,47] и алюминиевых (Al_2O_3) матрицах [48–51]. Почти все мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре, представляли собой зеемановские секстеты и

квадрупольный дублет, а в работе [51] были обнаружены два квадрупольных дублета.

В работе [46] по исследованию железосодержащих нанотрубок в углеродных матрицах определялись фазы железа и магнитная текстура. Средний диаметр нанотрубок составлял 20–70 нм, а длина – менее 40 мкм. Мессбауэровские спектры снимались в диапазоне температур от 18 К до 295 К и были обработаны двумя зеемановскими секстетамми, соответствующими фазам α -Fe и Fe₃C, а также синглетом, соответствующим фазе γ -Fe. При изменении температуры было выявлено изменение относительных вкладов парциальных спектров данных фаз. Также как и в нанотрубках в алюминиевых матрицах [48–51], для углеродных матриц при комнатной температуре магнитные моменты оказались ориентированы в пространстве случайным образом [46].

В работе [51] исследовались нанопроволоки сплава FeCo в алюминиевой матрице. Средний диаметр нанотрубок составлял 200 нм, а высота более 10 мкм. Мессбауэровские спектры снимались при значениях температур 83 К, 133 К, 183 К и 288 К, и были обработаны зеемановским секстетом и парой парамагнитных квадрупольных дублетов. Интенсивность этих дублетов в спектре увеличивается с увеличением температуры, а значения сверхтонкого магнитного поля уменьшаются с увеличением температуры. Было обнаружено наличие магнитной текстуры в нанотрубке с направлением магнитного момента параллельно оси нанотрубки.

В работах [47–50], в которых также исследовались железосодержащие нанотрубки в алюминиевых матрицах, аналогичным методом было показано, что магнитные моменты нанотрубок сплава Fe_{100-x}Co_x изотропно ориентированы в пространстве. Наличие квадрупольного дублета в работе [50] объясняется особенностями формы трубки и тем, что трубка состоит из нанозерен, размеры которых меньше критического для суперпарамагнетизма размера.

Особый интерес представляет работа, посвященная изучению синтеза, фазового состава и магнитных свойств нанопроволок железа, полученных в порах полимерных трековых мембран [52]. В ней подробно описаны способы получения нанопроволок железа и зависимость их свойств от синтеза. Фазовый состав нанопроволок отвечает чистому металлическому железу α -Fe, а их

магнитные свойства характерны для объемного материала. В зависимости от условий синтеза были получены образцы или с хаотическим расположением магнитных доменов или с выделенной ориентацией намагниченности нанопроволок железа.

Система Fe-Ni

Мессбауэровские исследования железо-никелевых сплавов проведены в большом количестве. Однако результаты, полученные в ходе этих исследований, могут довольно значительно различаться в связи с разными методами синтеза образцов. Наиболее часто встречаемые методы получения железо-никелевых $Fe_{100-x}Ni_x$ сплавов приведены на Рис. 3 [53]. Эти методы могут различаться способом, длительностью и интенсивностью измельчения, температурой отжига (см., например, [54–57]). В зависимости от способа синтеза различаются и фазовые границы сплава. Видно (см. Рис. 3), что в общем случае при малых концентрациях никеля сплав имеет ОЦК структуру, к которой затем добавляется ГЦК, а затем, при преобладании никеля, – только ГЦК структуру, что в целом соответствует фазовой диаграмме, приведенной в п. 1.1.

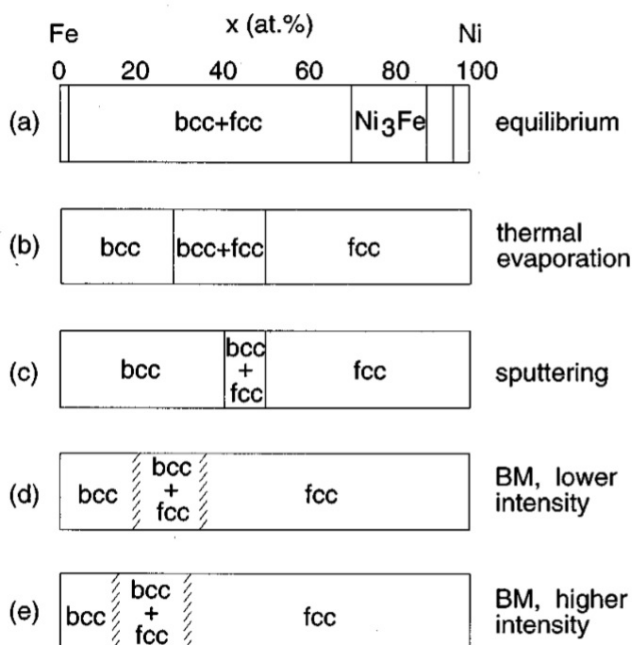


Рис. 3. Фазовые границы $Fe_{100-x}Ni_x$ сплавов, синтезированных различными методами [53].

В работе [53] исследовались массивные образцы $Fe_{100-x}Ni_x$ ($0 < x < 49$), полученные при различной интенсивности и времени механического измельчения. В результате чего удалось получить чистую ОЦК фазу для $x < 12$ и ГЦК – для $x > 30$. Аналогично в работах [58–62] рассматриваются границы перехода между фазами в зависимости от времени и интенсивности измельчения. Эти границы не выходят за значения концентраций, приведенных на Рис. 3. Время и интенсивность измельчения в порошок влияет на размеры получившихся зерен. Например, в случае равенства концентраций железа и

никеля размер зерен уменьшается с 75 нм до 20 нм за 50 часов измельчения. При этом параметр элементарной ячейки за это же время меняется с 3.52 Å до 3.60 Å. Для FeNi₃ размер зерен уменьшается с 60 нм до 15 нм за 40 часов, а параметр элементарной ячейки практически не меняется.

Помимо перечисленных выше встречаются более редкие методы синтеза Fe-Ni частиц. Парообразный водородный метод на основе хлоридов железа и никеля позволяет получить частицы размером 56-82 нм [63,64], а с помощью использования этиленгликоля и хлоридов никеля и железа можно получить частицы размером 45-86 нм [6].

Для массивных Fe_{100-x}Ni_x образцов с ОЦК структурой в статьях [53,65–67] приводятся значения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ⁵⁷Fe. В случае чистого железа значение сверхтонкого магнитного поля ~330 кЭ и с увеличением концентрации Ni до x ~ 30 % оно возрастает. Для образцов с ГЦК структурой сверхтонкое магнитное поле уменьшается от ~ 310 кЭ при x ~45 % до ~ 275 кЭ при x ~ 90 % [65,68].

Сдвиг мессбауэровского спектра δ массивных образцов при малых замещениях никеля увеличивается от нуля до 0.03 мм/с, при этом квадрупольное расщепление равно нулю [67], а при x > 50 сдвиг δ уменьшается с ~0.3 мм/с при x = 50 до ~0.05 мм/с при x = 90 [68]. Стоит отметить, что работа [68], посвященная исследованию спиновой структуры упорядоченных и разупорядоченных фаз в ГЦК структуре и распределению сверхтонкого магнитного поля, является довольно полным исследованием Fe_{100-x}Ni_x сплавов. В данной работе применялась мессбауэровская спектроскопия и моделирование методом Монте-Карло. В ней получены мессбауэровские спектры при различных концентрациях Ni при комнатной температуре (300 К), температуре жидкого гелия (4.2 К) и температуре жидкого азота (77.4 К). Приводятся результаты рентгеновской дифрактометрии, а также значения параметров мессбауэровских спектров, таких как сверхтонкое магнитное поле, сдвиг мессбауэровского спектра, квадрупольное расщепление, ширина линии. Обсуждаются различные способы моделирования с помощью метода Монте Карло и их комбинации с модельной расшифровкой и восстановлением магнитного сверхтонкого поля. Определены магнитный и атомный порядок в упорядоченных структурах Fe₃Ni, FeNi и FeNi₃.

Модельная расшифровка проходила в рамках предположения биномиального распределения атомов по позициям атомов железа. Аналогичное предположение используется и в работе [69]. Дополнительно сделанное предположение о линейной корреляции сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра от числа атомов Ni в ближайшем окружении атома ^{57}Fe позволило определить изменение сверхтонкого магнитного поля ($\Delta H_n \sim -9-10$ кЭ) при замещении одного атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома ^{57}Fe [69].

Работы, посвященные исследованию железо-никелевых нанотрубок довольно немногочисленны. Почти во всех из них в качестве шаблонной матрицы выступает анодная окись алюминия [70,71]. Утверждается, что ось легчайшего намагничивания совпадает с осью нанотрубок [5] или нанопроволок [49]. Мессбауэровский спектр железо-никелевых нанотрубок с соотношением концентраций металлов 2:1 представляет собой зеемановский секстет и квадрупольный дублет, соответствующий оксиду железа [72].

1.3. Кристаллическая структура и магнитные свойства оксидов железа

В соответствии с диаграммой состояния (см. Рис. 4) в системе железо-кислород известны три оксида: гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетит Fe_3O_4 и вюстит Fe_{1-x}O [35–37]. Все они, а в особенности вюстит, обладают значительной областью гомогенности. Вюстит является соединением переменного состава, близкого к FeO, устойчивым при избытке кислорода, которое образуется при температурах 1430...1435°C по реакции $\text{ж} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Вюстит}$ (Рис. 4). При 560°C вюстит распадается по реакции $\text{Вюстит} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ при содержании 51.41 % кислорода. Вюстит имеет ГЦК решетку, которая ниже 70°C превращается в ромбоэдрическую. Магнетит Fe_3O_4 при содержании 57.15 % кислорода плавится при 1600°C. В более богатых кислородом сплавах при температуре 1583°C происходит реакция $\text{ж} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$. В равновесии с O_2 магнетит находится при температуре 1457°C. Оксид Fe_2O_3 образуется по реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1457°C. Он существует в стабильной (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и метастабильной

(маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) формах. Структура $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – ромбоэдрическая типа корунда и ее нередко представляют в гексагональном виде (см. ниже).

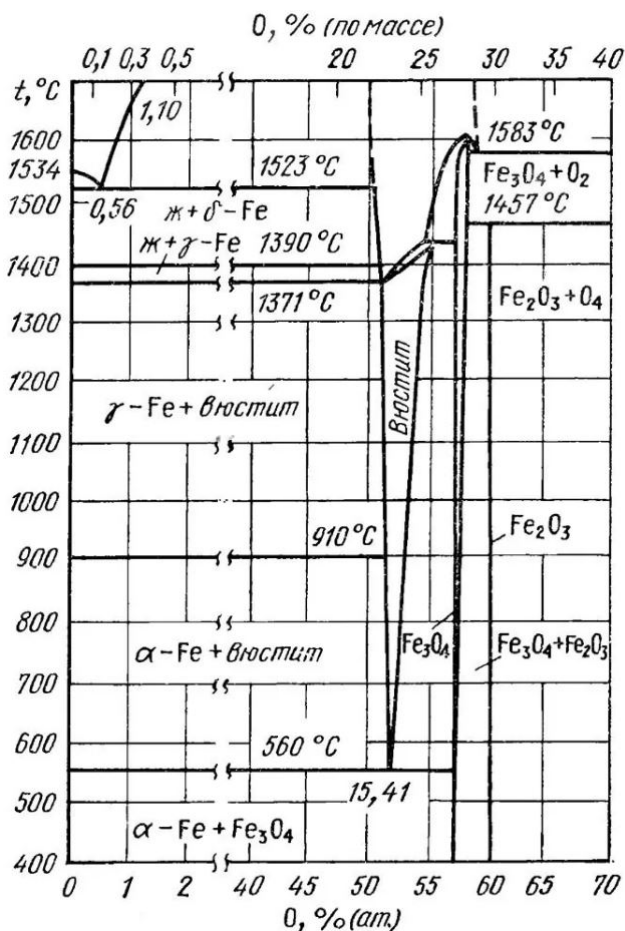


Рис. 4. Диаграмма состояния железо-кислород [35].

Магнетит Fe_3O_4 представляет собой смешанный оксид железа (II, III) и имеет структуру обращенной шпинели AB_2O_4 , состоящую из двух кристаллографически неэквивалентных подрешеток: тетраэдрической (А) и октаэдрической (В). В магнетите стехиометрического состава в А-подрешетке находятся только атомы Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, а в В-подрешетке – одинаковое количество атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрическом окружении

кислорода (Табл. 2).

Табл. 2. Положения атомов Fe в структуре магнетита Fe_3O_4 [33,34].

Позиция	Символ Wyckoff	Точечная симметрия	x	y	z	Заселенность позиции	Атомное окружение
Fe_A	8a	-43m	1/8	1/8	1/8	1	O_4
Fe_B	16d	.-3m	1/2	1/2	1/2	1	O_6

Магнетит Fe_3O_4 относится к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (№227) с параметром элементарной ячейки $a = 8.396 \text{ \AA}$ и числом формульных единиц $Z = 8$ [33].

Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является окисленной до трехвалентного оксида железа формой магнетита и имеет катион-дефицитную вакансионную структуру. Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ относится к пространственной группе $R\bar{4}_32$ (№212) с параметром элементарной ячейки $a = 8.3420 \text{ \AA}$ и числом формульных единиц $Z = 8$ [33]. Как в А-подрешетке, так и в В-подрешетке маггемита находятся только атомы Fe^{3+} (Табл. 3).

Табл. 3. Позиции атомов Fe в структуре маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33,34]

Позиция	Символ Wyckoff	Точечная симметрия	x	y	z	Заселенность позиции	Атомное окружение
Fe _B (1)	12d	..2	0.8684	0.6184	7/8	1	O ₆
Fe _B (2)	4b	.32	3/8	1/8	7/8	1/3	O ₆
Fe _A	8c	.3.	0.9975	0.9975	0.9975	1	O ₄

Природа и степень упорядоченности вакансий железа в октаэдрических позициях маггемита являются предметом исследований на протяжении нескольких десятилетий. Если бы катионные вакансии были распределены по октаэдрическим позициям случайным образом, как предполагалось изначально, пространственная группа была бы $Fd\bar{3}m$, как в магнетите [73]. Первое указание на отклонение от симметрии $Fd\bar{3}m$ было сообщено Хаулом и Шуном [74], которые заметили дополнительные отражения на порошковой дифрактограмме маггемита, полученного окислением магнетита. Таким образом химическая формула магнетита может быть записана как $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, а формула маггемита – как $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}_{5/3}^{3+} \square_{1/3}]_B\text{O}_4$ [75], где символ \square обозначает наличие вакансий в В-подрешетке.

При температурах выше 400°C маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переходит в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который представляет собой форму оксида железа, с кристаллической структурой типа корунда (Al_2O_3), которая может быть описана пространственной группой $R\bar{3}c$ (№167) в ромбоэдрическом или гексагональном представлении. В случае гексагонального представления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет дважды объёмно-центрированную (с двумя дополнительными узлами на большой диагонали) элементарную ячейку с числом формульных единиц $Z = 6$ и параметрами элементарной ячейки $a = 5.0380$ и $c = 13.7720$ [33] (по другим данным: $a = 5.032 \text{ \AA}$ и $c = 13.748 \text{ \AA}$ [76], $a = 5.034 \text{ \AA}$ и $c = 13.752 \text{ \AA}$ [77]).

Табл. 4. Позиция атомов Fe в структуре гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33,34]

Позиция	Символ Wyckoff	Симметрия	x	y	z	Заселенность позиции	Атомное окружение
Fe	12c	.3	0	0	0.3553	1	O ₆

Магнетит Fe_3O_4 является ферримагнетиком с температурой магнитного упорядочения $\sim 850 \text{ K}$ [78,79], с суммарным магнитным моментом в $3.47 \mu_B$ на формульную единицу [80], намагниченностью насыщения при комнатной

температуре, равной $92 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, и магнитомягким материалом с коэрцитивной силой $\sim 200\text{--}400 \text{ Э}$ [81–83].

При температуре выше температуры Вервея ($T_V \approx 120 \text{ К}$) в магнетите происходит быстрый обмен электронами между соседними двух- и трехвалентными атомами Fe в октаэдрической (В) подрешетке $\{\text{Fe}_B^{2+}\text{Fe}_B^{3+}\}$ [84] так, что два иона Fe, находящихся в октаэдрическом окружении, ведут себя как два иона $\text{Fe}^{2.5+}$ [85]. Температура Вервея сильно зависит от размера частиц, примесей, его гомогенности и от стехиометрии образца. При увеличении степени нестехиометрии температура Вервея уменьшается [85,86].

Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой ферримагнетик с высокой температурой Нееля $\sim 950 \text{ К}$ [87], суммарным магнитным моментом в $2.5 \mu_B$ на формульную единицу и температуре намагниченностью насыщения при комнатной, равной $74 \text{ Ам}^2/\text{г}$ [88].

Магнитные свойства частиц Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зависят от многих факторов: размера частиц, степени нестехиометрии состава, дефектности структуры, наличия примесей, температуры и т. д. [89,90]. Ниже критического размера, который для Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по разным источникам находится в интервале от ~ 40 до $\sim 170 \text{ нм}$ [91–94], наночастицы оксидов железа становятся однодоменными с максимально достижимой коэрцитивной силой, а при уменьшении размера до $6\text{--}24 \text{ нм}$ [95–97] переходят в суперпарамагнитное состояние с коэрцитивной силой, равной нулю. Характеристикой перехода в суперпарамагнитное состояние является температура блокировки, соответствующая температуре, выше которой магнитные моменты наночастиц за время измерения подвергаются флуктуациям за счет термической активации. С ростом размера наночастиц температура блокировки повышается [98].

Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является слабым ферромагнетиком с температурой Нееля $953\text{--}956 \text{ К}$ [99,100]. Ниже комнатной температуры в гематите наблюдается магнитный фазовый переход первого рода, называемый спин-флип-переходом [100–104]. Спин-флип-переход происходит при температуре Морина $\sim 260 \text{ К}$, ниже которой две магнитные подрешетки ориентированы вдоль оси [001] гексагонального представления ромбоэдрической структуры (пр. гр. $R\bar{3}c$) и точно антипараллельны. Выше температуры Морина магнитные моменты

подрешеток почти антипараллельны и лежат в базисной плоскости (001) гексагональной ячейки с небольшим отклонением в сторону оси [001]. В результате вплоть до температуры Нееля гематит становится скошенным антиферромагнетиком (слабым ферромагнетиком). Феноменологическое и микроскопическое обоснование перехода Морино впервые было дано в работах Дзялошинского [102] и Мория [103].

Магнитные и структурные свойства частиц гематита зависят от размеров частиц, степени кристалличности, давления и примесей [89,105,106]. Для малых частиц температура Морино уменьшается с уменьшением размера частиц, а для частиц меньше 8-20 нм температура перехода ниже 4 К [107–111]. Этот эффект объясняется расширением кристаллической решетки малых частиц [109,112] и наличием в структуре дефектов [110,111,113].

1.4. Результаты мессбауэровских исследований оксидов железа

При температурах выше температуры Вервея ($T_V \approx 120$ К), когда в магнетите Fe_3O_4 происходит быстрый обмен электронами между двух- и трехвалентными атомами Fe в октаэдрической (В) подрешетке (см. раздел 1.3), мессбауэровский спектр образца стехиометрического магнетита представляет собой два зеемановских секстета, соответствующих атомам железа в октаэдрическом (В) и тетраэдрическом (А) кислородном окружениях, вклады которых относятся как 2:1 соответственно. При этом характерные значения сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров массивного магнетита при комнатной температуре лежат в диапазонах $\delta_A = 0.22\text{--}0.28$ мм/с, $H_A = 480\text{--}492$ кЭ и $\delta_B = 0.66\text{--}0.68$ мм/с, $H_B = 447\text{--}461$ кЭ, а значения квадрупольных смещений ε_A и ε_B близки к нулю [114–116].

В нестехиометрическом магнетите $Fe_{3-\gamma}O_4$ атомы железа находятся в трех различных структурных и зарядовых состояниях: Fe_A^{3+} , Fe_B^{3+} и $Fe_B^{2.5+}$. Работ, в которых удается достоверно разделить отдельные вклады от ионов Fe_A^{3+} , Fe_B^{3+} и $Fe_B^{2.5+}$ в мессбауэровский спектр, снятый при комнатной температуре, для магнетита обнаружить не удалось.

Мессбауэровский спектр маггемита $\gamma\text{-}Fe_2O_3$, полученный при комнатной температуре, образует «слегка асимметричный» секстет со следующими

параметрами: $\delta \sim 0.34$ мм/с, $H \sim 500$ кЭ и $\varepsilon \sim 0$ мм/с [117,118]. В идеальном случае, в соответствии со структурой маггемита, мессбауэровский спектр также может быть представлен двумя перекрывающимися парциальными спектрами со следующими параметрами: $\delta_A = 0.27$ мм/с, $\varepsilon_A = 0$ мм/с, $H_A = 488$ кЭ и $\delta_B = 0.41$ мм/с, $\varepsilon_B = 0$ мм/с, $H_B = 499$ кЭ, с отношением интенсивностей парциальных спектров $A_B/A_A = 5/3$. Тем не менее, при комнатной температуре при отсутствии внешнего магнитного поля обе неэквивалентные позиции катионов в структуре маггемита практически неразличимы [117,119].

В работе [120] при комнатной температуре спектр маггемита описывается двумя зеемановскими секстетамы с набором значений сверхтонких параметров $\delta_A = 0.233$ мм/с, $H_{\text{eff},A} = 462$ кЭ и $\delta_B = 0.357$ мм/с, $H_{\text{eff},B} = 449$ кЭ [120]. В другой работе значения сверхтонких параметров спектра маггемита равны $\delta_A = 0.20$ мм/с, $H_{\text{eff},A} = 497.2$ кЭ и $\delta_B = 0.40$ мм/с, $H_{\text{eff},B} = 497.3$ кЭ [121]. При более подробном анализе литературных данных мессбауэровских исследований маггемита был замечен очень широкий разброс значений сдвигов мессбауэровского спектра при комнатной температуре: для тетраэдрической позиции атома железа δ_A от 0.04 мм/с до 0.30 мм/с и для октаэдрической позиции атома Fe δ_B от 0.04 мм/с до 0.40 мм/с [121].

В работе [85] исследуется нестехиометрия наночастиц $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ со средним размером 150-200 нм. Мессбауэровский спектр, полученного при комнатной температуре, практически стехиометрического магнетита ($\gamma = 0.005$) обрабатывался двумя зеемановскими секстетамы с параметрами $\delta = 0.301(8)$ мм/с, $H_{\text{hf}} = 492(1)$ кЭ, $\varepsilon = 0.040(1)$ мм/с и $\delta = 0.686(2)$ мм/с, $H_{\text{hf}} = 461(2)$ кЭ, $\varepsilon = 0.048(1)$ мм/с, соответствующими ионам Fe^{3+} и $\text{Fe}^{2.5+}$ соответственно. При увеличении степени нестехиометрии наблюдается уменьшение вклада от ионов $\text{Fe}^{2.5+}$ в октаэдрической позиции. Мессбауэровский спектр чистого маггемита, обрабатывался одним зеемановским секстетом с параметрами $\delta = 0.343(3)$ мм/с, $H_{\text{hf}} = 501(7)$ кЭ и $\varepsilon = 0.051(1)$ мм/с, соответствующим ионам Fe^{3+} .

В работе [122] определялись значения сверхтонких параметров наночастиц Fe_3O_4 кубической формы с распределением по размерам 20-200 нм. Мессбауэровский спектр этих частиц был обработан двумя зеемановскими

секстетамы, соответствующими атомам железа Fe^{3+} в тетраэдрической позиции ($\delta = 0.28$ мм/с, $H_{\text{eff}} = 488$ кЭ и $\varepsilon = 0.00$ мм/с) и атомам железа $\text{Fe}^{2.5+}$ в октаэдрической позиции ($\delta = 0.66$ мм/с, $H_{\text{eff}} = 457$ кЭ и $\varepsilon = -0.01$ мм/с). При этом значения интенсивностей парциальных спектров составили 38% и 62%.

Заметим, что распределение мелких частиц Fe_3O_4 по размерам или частичное замещение атома железа другим катионом, имеют тенденцию вызывать уширение резонансных линий мессбауэровского секстета и/или асимметрию формы линии, и во многих случаях мессбауэровский спектр при комнатной температуре не будет разрешен относительно значений сверхтонких параметров парциальных спектров.

В работе [123] исследовались наночастицы Fe_3O_4 со средним размером 19 нм, модифицированные 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTMS) с последующей иммобилизацией карборана на поверхности. Мессбауэровские спектры были обработаны методом восстановления сверхтонкого магнитного поля. Средние значения сверхтонкого магнитного поля H_n для исходных, модифицированных и иммобилизованных карбораном наночастиц магнетита составили 473 ± 1 кЭ, 467 ± 2 кЭ и 452 ± 2 кЭ соответственно. При этом были обнаружены ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в парамагнитном состоянии. Их существование обусловлено наличием в структуре несформировавшихся областей – областей атомного беспорядка и искажений кристаллической структуры, приводящих к отклонению магнитных параметров. Иммобилизация карборана приводит к относительному содержанию бора до 11.4 ат. %.

В работе [124] анализируются мессбауэровские спектры наночастиц магнетита со средним размером 6-13 нм. Данные спектры обрабатывались двумя секстетамы, соответствующим атомам в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении, и одним дублетом. Наличие дублета свидетельствует о наличии некоторых частиц, размер которых меньше критического для суперпарамагнитной релаксации. Среднее значение сверхтонкого магнитного поля для окта- и тетра-окружения уменьшается при увеличении среднего размера. Значение сдвига мессбауэровского спектра ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении выше, чем обычно для объемного магнетита.

Как видно из краткого обзора литературных данных, значения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра магнетита и маггемита достаточно близки и зависят от способа синтеза, размера частиц, примесей и от стехиометрии. Поэтому при комнатной температуре различить нестехиометрический магнетит и смесь нестехиометрического магнетита и маггемита практически невозможно. В случае малых размеров частиц мессбауэровские спектры имеют релаксационный характер, что также осложняет процесс идентификации фаз [125,126].

В работе [127] приведены мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре хорошо кристаллизованного маггемита $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{5/3}^{3+} \square_{1/3}]_4\text{O}_4$, магнетита $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$ и частично окисленного магнетита $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{0.82}^{2+}\text{Fe}_{1.12}^{3+} \square_{0.06}]_4\text{O}_4$. Отношение площадей внутреннего секстета (В) к площади внешнего секстета (А) в спектре магнетита близко к 1.9 и уменьшается с увеличением отклонения от стехиометрии, т.е. с увеличением степени окисления. В этом случае отношение площадей S_A/S_B парциальных мессбауэровских спектров для окта и тетра часто значительно отклоняется от идеального значения 0.52 для стехиометрического магнетита.

В работе [127] получены также значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров наночастиц $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ со средним размером от 10 до 30 нм, синтезированных химическим методом при различных компонентах, их соотношениях и температурах отжига (от 100°C до 250°C с шагом 50°C). Значения сверхтонкого магнитного поля H_n и сдвига мессбауэровского спектра δ для секстета, соответствующего атомам Fe в тетраэдрической позиции, лежат в интервалах 459-500 кЭ и 0.27-0.34 мм/с, а для секстета, соответствующего атомам Fe в октаэдрической позиции – в интервалах 426-458 кЭ и 0.40-0.66 мм/с. Обнаружена линейная корреляция между средним значением изомерного сдвига и содержанием магнетита, позволяющая оценить количество магнетита и маггемита в неизвестном образце без необходимости проведения химического анализа.

При комнатной температуре катионы Fe^{3+} в идеально сформированном гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равномерно распределены по двум магнитным подрешеткам с антипараллельной ориентацией магнитных моментов. Поскольку данные

позиции атомов железа являются кристаллографически эквивалентными, то мессбауэровский спектр гематита представляет собой один зеемановский секстет, который соответствует атомам Fe^{3+} . При этом характерные значения сверхтонкого магнитного поля $H_{\text{hf}} \sim 513$ кЭ, сдвига мессбауэровского спектра $\delta \sim 0.37$ мм/с и квадрупольного смещения $\varepsilon = -0.105$ мм/с [128].

В работе [129] исследуется зависимость сверхтонких параметров спектра от времени измельчения частиц гематита. Мессбауэровский спектр неизмельченных частиц, с размером кристаллитов 77 нм, описывается одним секстетом с параметрами $H_{\text{hf}} = 513.4$ кЭ, $\delta = 0.37$ мм/с, $\varepsilon = -0.1$ мм/с, что соответствует массивному образцу гематита. При увеличении времени измельчения наблюдается уширение резонансных линий мессбауэровского спектра и описание осуществляется двумя секстетами, соответствующими массивным и наноразмерным частицам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. С ростом времени измельчения относительный вклад парциального спектра, соответствующего массивному $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, уменьшается до 40 % при времени измельчения 48 часов, при этом его значения сверхтонкого магнитного поля практически линейно уменьшаются до 492.2 кЭ, а сдвиг δ не меняется. Сверхтонкое магнитное поле секстета, соответствующего наноразмерным частицам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, уменьшается с 475.7 кЭ при времени измельчения 6 часов до 444.0 кЭ при времени измельчения 48 часов, а $\delta \sim 0.38$ мм/с не меняется. Согласно рентгеновским данным [129] при измельчении в течении 48 часов размер кристаллитов уменьшается с 77 нм до 7 нм, а параметры элементарной ячейки a и c увеличиваются от 5.0328 Å до 5.0426 Å и от 13.7447 Å до 13.7898 Å соответственно.

В работе [130] исследуется, метод получения чистого магнетита, а также нанокomпозитов магнетит/гематит, в процессе термического восстановления порошка гематита в присутствии кипящего растворителя. По мере увеличения времени реакции наблюдается превращение гематита в магнетит. При этом параметры мессбауэровских спектров для гематита равны $H_{\text{hf}} = 517.0 \pm 0.5$ кЭ, $\delta = 0.375 \pm 0.005$ мм/с, $\varepsilon = -0.103 \pm 0.005$ мм/с, а для магнетита $H_{\text{B}} = 458.4 \pm 0.5$ кЭ, $\delta_{\text{B}} = 0.667 \pm 0.005$ мм/с, $\varepsilon_{\text{B}} = 0.002 \pm 0.005$ мм/с и $H_{\text{A}} = 489.6 \pm 0.5$ кЭ, $\delta_{\text{A}} = 0.281 \pm 0.005$ мм/с, $\varepsilon_{\text{A}} = -0.002 \pm 0.005$ мм/с.

ГЛАВА II. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез всех исследованных в данной работе железосодержащих нанотрубок (Глава III) и наночастиц (Глава IV) осуществлялся в Лаборатории физики твердого тела филиала Института ядерной физики (ИЯФ) Министерства энергетики Республики Казахстан (г. Астана).

2.1. Темплатный метод синтеза железосодержащих нанотрубок

Синтез железных, железо-кобальтовых и железо-никелевых нанотрубок осуществлялся в два основных этапа. На первом этапе синтеза изготавливались темплатные (шаблонные) матрицы, представляющие собой трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) $(C_{10}H_8O_4)_n$. Далее путем электрохимического осаждения, получались нанотрубки заданного состава, которые и были исследованы. Аттестация шаблонных матриц и синтезированных нанотрубок проводились также в филиале Института ядерной физики.

2.1.1. Изготовление темплатных (шаблонных) матриц

Для получения шаблонных матриц использовалась полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) пленка типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). ПЭТФ пленки толщиной 12 мкм облучались на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (г. Астана, Казахстан) [131], ионами криптона Kr^+ с энергией 1,75 МэВ/нуклон и различным флюенсом (от 10^7 до 10^9 ион/см²).

Ультрафиолетовая сенсбилизация облученных трековых мембран проводилась при помощи лампы UV-C с длиной волны излучения 253.7 нм с каждой стороны в течение 30 минут. Ультрафиолетовое излучение приводит к фотоокислению поверхностного слоя полимера, что позволяет получать нанопоры в полимере практически одинакового диаметра. После облучения полимерные пленки подвергались химическому травлению в течение 210 с в 2.2 М растворе NaOH при температуре $85.0 \pm 0.1^\circ C$, в качестве нейтрализаторов использовались 1.0% раствор уксусной кислоты (CH_3COOH) и деионизированная вода. Данные условия и время травления позволили получить трековые мембраны с цилиндрическими сквозными порами, не образующими конгломераты скрещенных или слитых пор.

Снимки шаблонных матриц, использованных для дальнейшего электрохимического осаждения, приведены на Рис. 5 и Рис. 6. Данные снимки были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

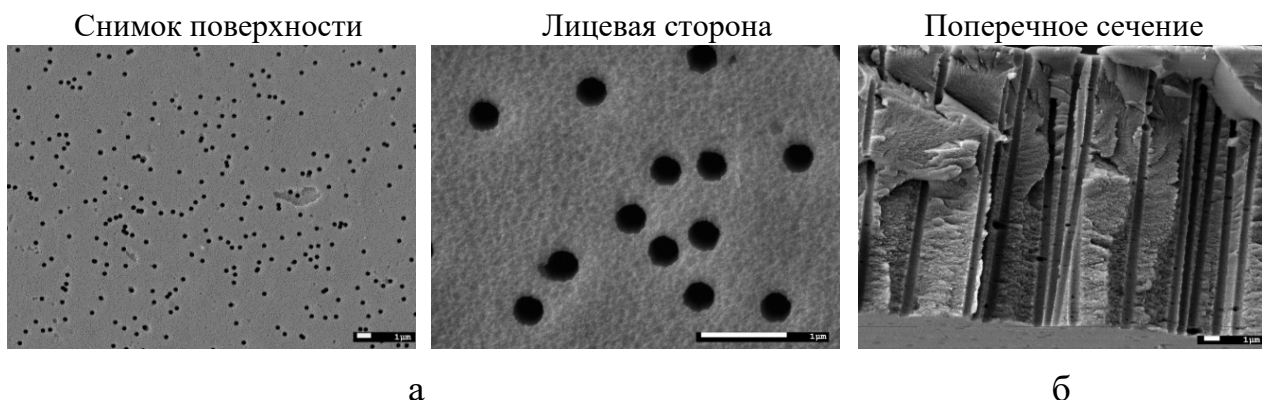


Рис. 5. Изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) шаблонной полимерной матрицы для синтеза Fe нанотрубок, полученные с помощью SEM.

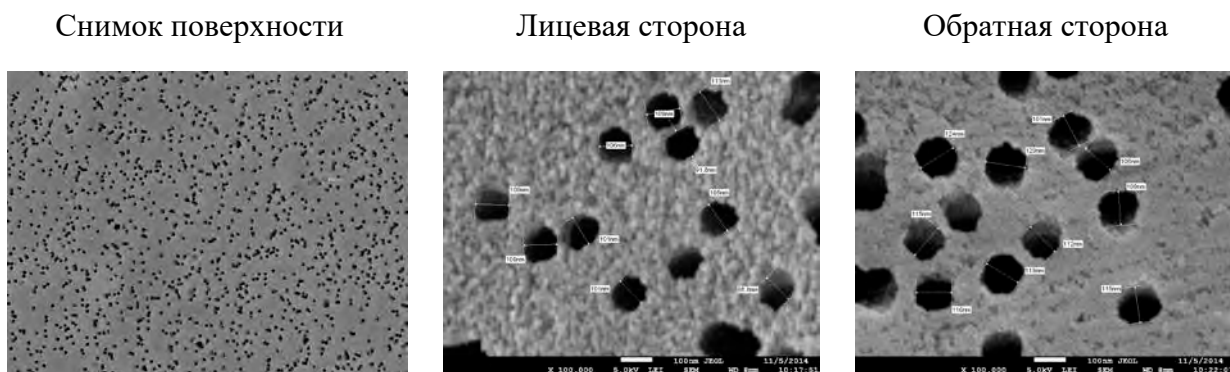


Рис. 6. Изображения поверхности шаблонной полимерной матрицы для синтеза Fe-Co нанотрубок, полученные с помощью SEM.

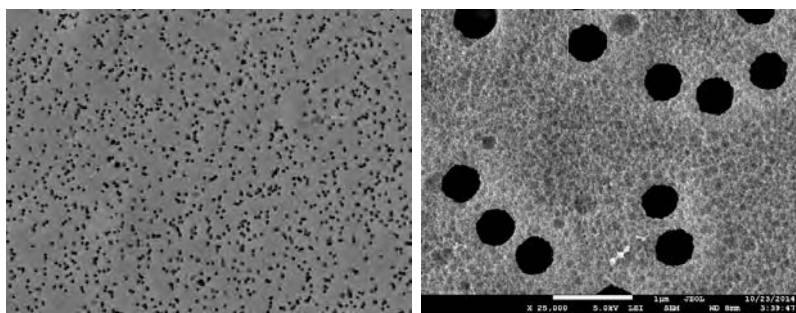


Рис. 7. Изображения поверхности шаблонной полимерной матрицы для синтеза Fe-Ni нанотрубок, полученные с помощью SEM.

2.1.2. Электрохимическое осаждение

Электрохимическое осаждение материала в нанопоры ПЭТФ шаблона проводилось в потенциостатическом режиме в ячейке, схема которой представлена на Рис. 8.

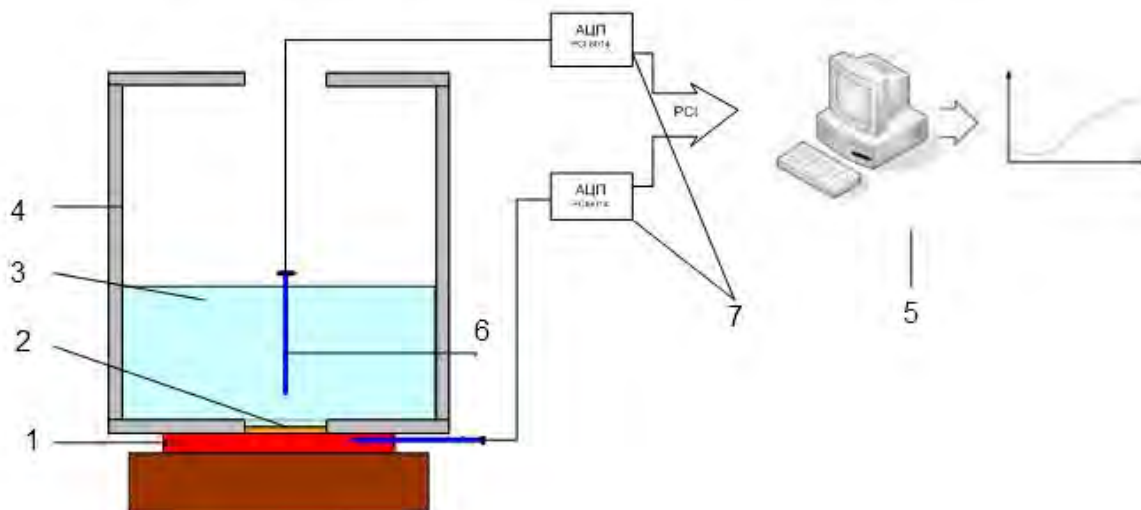


Рис. 8. Схема ячейки для электрохимического осаждения. 1 – медная пластина (катод), 2 – шаблонная матрица (трековая мембрана), 3 – раствор электролита, 4 – корпус, 5 – персональный компьютер, 6 – анод, 7 – источник тока и аналого-цифровой преобразователь.

Для получения Fe, Fe-Co и Fe-Ni наноструктур в порах ПЭТФ шаблона использовались растворы электролита, в состав которых входили 7-водные сульфаты железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в необходимом молярном соотношении, а также 6-водный хлорид железа $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, борная – H_3BO_3 и аскорбиновая $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ кислоты. Поскольку электропроводность раствора при электроосаждении зависит от кислотности pH, то ее необходимый уровень (pH ~ 3) устанавливался добавлением определенного количества аскорбиновой кислоты. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а (содержание основного компонента выше 98 %) или х.ч (содержание основного компонента более 99 %).

В качестве анода в ячейке использовалась медная пластина (Рис. 8). Поскольку шаблонная матрица является диэлектриком, для создания проводящего слоя на одну из сторон матрицы методом магнетронного напыления в вакууме наносился слой золота толщиной ~ 10 нм, который служил рабочим электродом при осаждении (катодом). При данных условиях напыления

поры в матрице остаются открытыми, что позволило получить наноструктуры в форме нанотрубок.

Процесс роста наноструктур, т.е. заполнения пор в шаблонной матрице, контролировался методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410A. В качестве примера на Рис. 9 приведены графики экспериментально полученных зависимостей силы тока электрохимического осаждения от времени при выбранных потенциалах осаждения для железных и железо-кобальтовых нанотрубок (хроноамперограммы).

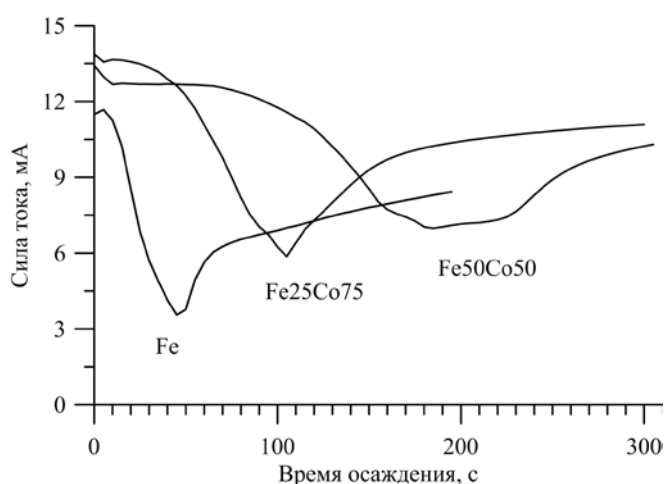


Рис. 9. Хроноамперограммы процессов осаждения Fe и Fe-Co нанотрубок [A1].

На графиках отчетливо видно две основные стадии осаждения. Первая стадия, когда сила тока уменьшается со временем осаждения, соответствует началу заполнения шаблона и непосредственно росту нанотрубок внутри треков. Вторая стадия, при которой сила тока возрастает со временем осаждения, – это окончание заполнения пор шаблонной матрицы и выход металла на поверхность трековой мембраны. Последующий рост силы тока обусловлен увеличением проводящего слоя на поверхности.

В результате анализа хроноамперограмм были определены времена электрохимического осаждения, соответствующие максимальной длине наноструктур, при которой они остаются внутри пор шаблонной матрицы, т.е. практически полному их заполнению. Учитывая, что полученные наноструктуры локализованы несколько ниже уровня поверхности шаблона, для их вскрытия проводилось частичное или полное растворение пленок ПЭТФ в растворе гидроксида натрия (NaOH) при температуре 50°C в течение 1 часа и промывки в деионизированной воде. Снимки SEM полученных таким образом железосодержащих наноструктур приведены на Рис. 10 – Рис. 12.

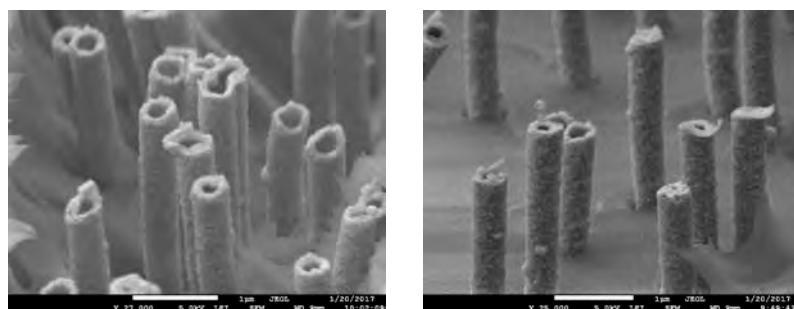


Рис. 10. SEM изображения Fe нанотрубок, освобожденных от темплата.

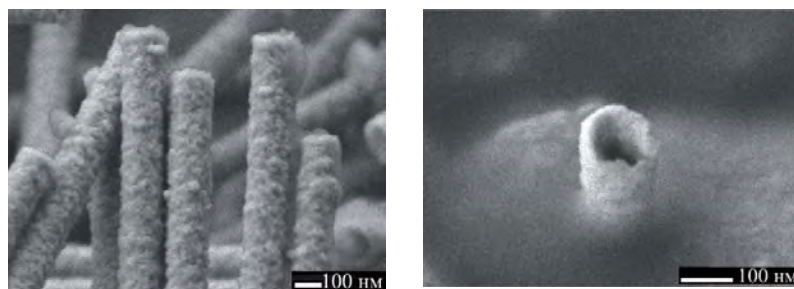


Рис. 11. SEM изображения Fe-Co нанотрубок, освобожденных от темплата.

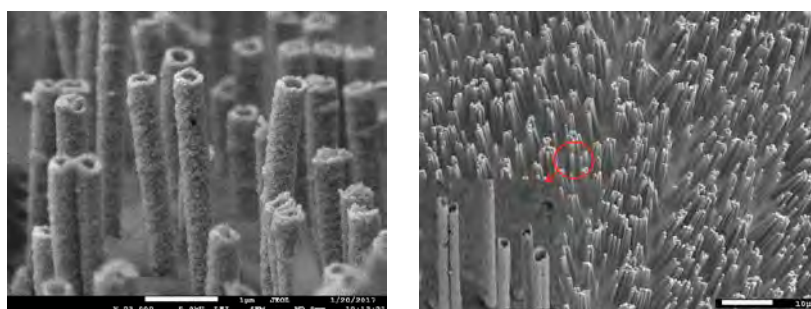


Рис. 12. SEM изображения Fe-Ni нанотрубок, освобожденных от темплата.

Внешний диаметр нанотрубок измерялся путем анализа снимков SEM. Диаметр пор ПЭТФ шаблона, а также внутренний диаметр нанотрубок оценивались манометрическим методом определения газопроницаемости в соответствии с кинетическим уравнением – законом Фика (1) [132,133]:

$$Q = \frac{nd^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p. \quad (1)$$

Здесь Q – молярная плотность потока пройденного воздуха, d – диаметр, R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса воздуха, L – толщина мембраны (длина нанотрубок), Δp – разность давлений по обе стороны шаблона (на концах нанотрубок), n – поверхностная плотность пор (равная флюенсу облучения ПЭТФ пленок при получении шаблона), T – температура. В

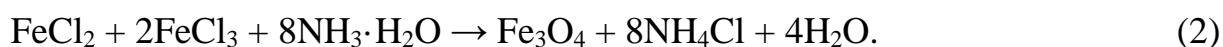
эксперименте использовалась разность давлений Δp , которая менялась в интервале значений от 0.008 до 0.020 МПа с шагом 0.004 МПа. Результаты измерений внешнего и внутреннего диаметров нанотрубок позволили оценить их толщину. Условия синтеза и размерные параметры синтезированных и исследованных нанотрубок приведены в Главе III.

2.2. Синтез наночастиц

Среди таких методов синтеза наночастиц Fe_3O_4 , как гидротермальный [134], сонохимический синтез [135] и термическое разложение [136], химическое соосаждение является одним из предпочтительных, поскольку он прост, мало затратен и высокоэффективен [137,138].

2.2.1. Исходные наночастицы Fe_3O_4

Исходные наночастицы оксида железа Fe_3O_4 были получены с помощью химического синтеза [A7] путем соосаждения смеси хлорида железа (II) FeCl_2 и хлорида железа (III) FeCl_3 с добавлением гидроксида аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [139,140]. Реакция образования наночастиц Fe_3O_4 выглядит так:



Предварительно хлориды железа FeCl_2 и FeCl_3 растворялись в соляной кислоте HCl в молярном отношении 1:2. В соответствии с (2) в полученный раствор по каплям через воронку в течение 5-10 мин добавлялся гидроксид аммония NH_4OH , при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре 25°C в течение двух часов до выпадения черного осадка, который представлял собой оксидные наночастицы. После синтеза полученный осадок промывался в ультразвуковой ванне в течение 30 минут с целью удаления примесей и в дальнейшем высушивался в кислородосодержащей среде при температуре 50°C в течение 24 часов [139,140]. Далее полученные исходные наночастицы Fe_3O_4 модифицировались путем покрытия различными оболочками и/или термического отжига (см. пп. 2.2.2–2.2.4).

2.2.2. Наночастицы Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ и их термический отжиг

Покрытие золотом исходных наночастицы Fe_3O_4 , синтез которых описан в п. 2.2.1, проводилось в два этапа в соответствии со схемой, представленной на Рис. 13 [A7].

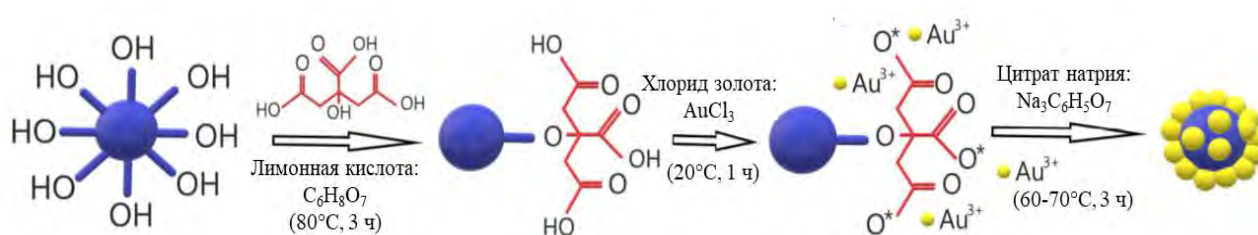


Рис. 13. Схема покрытия золотом наночастиц Fe₃O₄.

На первом этапе частицы оксида покрывались лимонной кислотой (C₆H₈O₇) путем диспергирования наночастиц в 0.1 г/мл растворе лимонной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась в течение 3 часов при температуре 80°C. Далее раствор охлаждался, наночастицы осаждались при помощи магнита, промывались деионизированной водой и высушивались. На втором этапе полученные наночастицы сначала вымачивались в 0.1 % растворе трихлорида золота (AuCl₃) в течение 1 часа для образования комплексов на поверхности наночастиц, затем добавлялся цитрат натрия (Na₃C₆H₅O₇) для восстановления ионов золота. Реакция проводилась в течение 3 часов при температуре 60-70°C. Полученные частицы осаждались при помощи магнита, которые далее промывались разбавленным раствором соляной кислоты (HCl) для удаления наночастиц оксида железа, не покрытых золотом, а затем промывались водой и высушивались.

Для инициализации процессов фазовых превращений в полученных наночастицах (непокрытых и покрытых оболочкой золота) был применен метод термического отжига в воздушной атмосфере. Отжиг образцов проводился в муфельной печи SNOL в температурном диапазоне 100–800°C с шагом 100°C в течение 5 часов с последующим остыванием образцов до комнатной температуры в течение 10–24 часов в зависимости от температуры отжига.

2.2.3. Иммобилизация карборана на наночастицах Fe₃O₄

Синтез наночастиц оксида железа Fe₃O₄ с покрытием карбораном, осуществлялся в три стадии [A8,A9]. На первой стадии (I) с помощью химического синтеза путем соосаждения смеси хлоридов железа (FeCl₂, FeCl₃) и гидроксида аммония (NH₃·H₂O) получались наночастицы оксида железа Fe₃O₄ (см. п. 2.2.1). На второй стадии (II) в несколько этапов проводилась модификация поверхности исходных наночастиц оксида с целью стабилизации коллоидного

раствора этих наночастиц от осаждения, их биологической совместимости и создания на их поверхности химически активных групп для последующего присоединения карборана. На третьей стадии (III) осуществлялась иммобилизация карборана на наночастицах оксидов железа.

В работе исследованы наночастицы на всех этапах модификации поверхности и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном, при этом на второй стадии синтеза (II) использовались двухэтапный (А) и трехэтапный (Б) методы модификации поверхности исходных наночастиц оксида.

А. Двухэтапный метод модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 [А8]

На первом этапе (1) модификации с целью стабилизации и биологической совместимости исходные наночастицы Fe_3O_4 покрывались тетраэтоксисиланом (TEOS) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (см. Рис. 14). 1 г наночастиц Fe_3O_4 диспергировался в 200 мл этанола $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ с помощью ультразвука. Затем по каплям добавлялись 6 мл TEOS и 10 мл гидроксида аммония NH_4OH . Реакция выдерживалась при 50°C в течение 5 часов. Полученные наночастицы деионизировались 5 разовой промывкой. Для отмывания немагнитных частиц из кремнезема использовалось магнитное разделение. Далее наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$ высушивались при 50°C . Прирост массы наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$, полученных на первом этапе модификации, составлял 46 %.

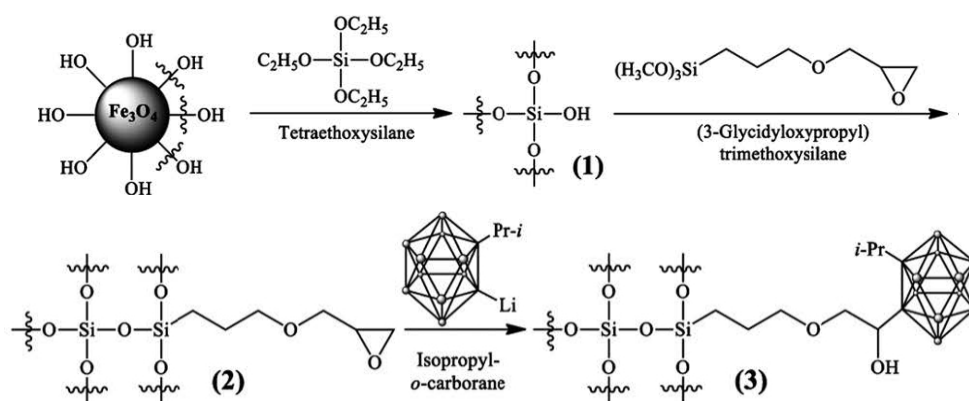


Рис. 14. Схема двухэтапной модификации поверхности (II) наночастиц Fe_3O_4 и иммобилизации (III) карборана [А8].

На втором этапе (2) модификации (Рис. 14) проводилось покрытие наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$ триметоксисиланом (GPTMS) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{Si}$ с целью создания химически активных групп для последующего ковалентного

связывания изопропил-о-карборана ($C_5H_{18}B_{10}$). 1 г наночастиц $Fe_3O_4/TEOS$ подвергался ультразвуковому воздействию в 100 мл толуола ($C_6H_5CO_3$), затем к суспензии добавлялось 10 мл GPTMS. Реакция проводилась в течение 6 часов при $70^\circ C$. Далее реакционная смесь разделялась магнитным способом, промывалась в толуоле и диэтиловом эфире, сушилась при $50^\circ C$. При этом прирост массы наночастиц $Fe_3O_4/TEOS/GPTMS$ составлял 11 %.

На третьей стадии синтеза иммобилизация карборана на наночастицах Fe_3O_4 с модифицированной поверхностью ($Fe_3O_4/TEOS/GPTMS$) проводилась следующим образом. Изопропил-о-карборан $C_5H_{18}B_{10}$ (0.016 М) растворялся в 30 мл безводного бензола (C_6H_6). Раствор барботировался аргоном, затем добавлялся свежеприготовленный раствор бутиллития C_4H_9Li (0.016 М). В результате образовавшийся изопропил-о-карборанил лития осаждался после 1 часа перемешивания. Для растворения осадка в реакционную смесь добавлялся диэтиловый эфир ($C_4H_{10}O$). После этого добавлялась суспензия наночастиц $Fe_3O_4/TEOS/GPTMS$ в бензоле. Реакция проводилась при комнатной температуре в течение 6 часов. Полученная суспензия отделялась магнитным способом, несколько раз промывалась бензолом и диэтиловым эфиром, сушилась на воздухе при $50^\circ C$. При этом прирост массы синтезированных наночастиц $Fe_3O_4/TEOS/GPTMS/Carborane$ составлял 10 %.

Б. Трехэтапный метод модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 [A9]

Для повышения концентрации карборана модификация поверхности исходных наночастиц оксида железа (п. 2.2.1) была выполнена в три этапа [A9] в соответствии с Рис. 15.

Первый этап модификации совпадает с первым этапом модификации двухэтапного метода (см. п. А), в результате чего получают наночастицы $Fe_3O_4/TEOS$. На втором этапе наночастицы $Fe_3O_4/TEOS$ покрывались триметоксисилил (TMSPM) $C_{10}H_{20}O_5Si$ с целью создания двойных связей $C=C$ для дальнейшего присоединения к наночастицам функционального полимера. Сначала наночастицы $Fe_3O_4/TEOS$ в 100 мл толуола подвергались ультразвуковому воздействию, затем в раствор добавлялось 10 мл TMSPM. Реакция конденсации выдерживалась при $70^\circ C$ в течение 6 часов. Полученная суспензия отделялась магнитным способом, несколько раз промывалась

бензолом и диэтиловым эфиром, сушилась на воздухе при 50°C. Прирост массы наночастиц Fe₃O₄/TEOS/TMSPM, полученных на втором этапе модификации, составляла 3 %.

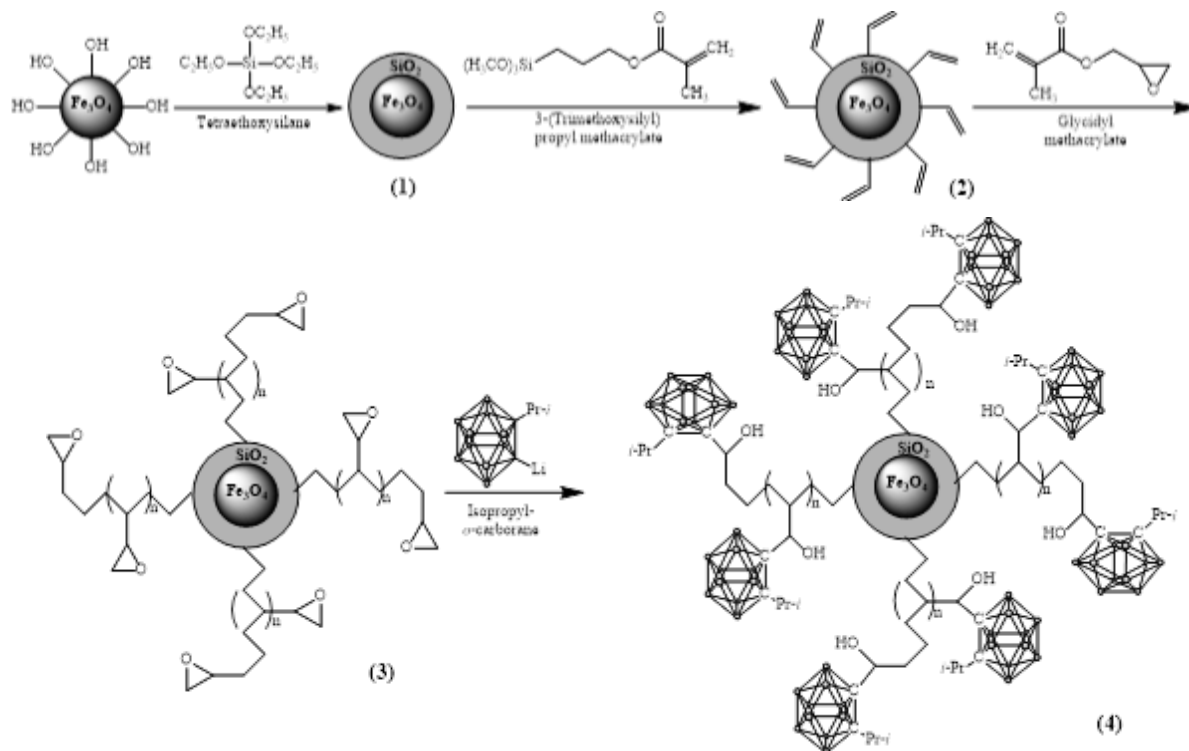


Рис. 15. Схема трехэтапной модификации поверхности наночастиц Fe₃O₄ и иммобилизации карборана [A9].

На третьем этапе проводилась одновременно полимеризация и присоединение к поверхности наночастиц Fe₃O₄/TEOS/TMSPM глицидилметакрилата (GMA) C₇H₁₀O₃. Наночастицы Fe₃O₄/TEOS/TMSPM диспергировались в 75 мл толуола, добавлялись пероксид бензоила и GMA. Реакционная смесь выдерживалась при 70-90°C в течение 1-5 часов. Полученная суспензия отделялась магнитным способом, несколько раз промывалась ацетоном и сушилась на воздухе при 30°C. Термоиндуцированная привитая полимеризация GMA привела к разветвленной структуре, позволяющей присоединять карборановые ядра с более высокой концентрацией.

На третьей стадии синтеза иммобилизация изопропил-о-карборана на наночастицах Fe₃O₄/TEOS/TMSPM/GMA, полученных в результате трехэтапной модификации, проводилась аналогично иммобилизации карборана на наночастицах Fe₃O₄/TEOS/GPTMS (п. А). Прирост массы синтезированных

наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}/\text{Carborane}$ на третьей стадии синтеза составлял 13 %.

Энергодисперсный анализ исследованных нами наночастиц в процессе иммобилизации карборана, проведенный в работе [A8], подтвердил успешную модификацию поверхности исходных наночастиц Fe_3O_4 методами А и Б и последующую иммобилизацию карбораном. На первом этапе модификации фиксируется появление атомов Si и C, последующие этапы приводят к увеличению относительного содержания атомов углерода, а на стадии иммобилизации фиксируется появление B, причем в случае метода А с большим относительным атомным содержанием.

2.2.4. Наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и их электронное облучение

Наночастицы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ синтезировались в два этапа [A10]. На первом этапе были получены исходные наночастицы оксида железа Fe_3O_4 методом, описанным в п. 2.2.1. Второй этап синтеза наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ заключался в термическом отжиге исходных наночастиц Fe_3O_4 в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 600°C в течение 1 часа. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, остывание образцов проводилось вместе с печью в течение 8 часов. Согласно проведенным ранее исследованиям процессов фазовых превращений в наночастицах оксида железа [140] выбранные условия отжига позволяют получить устойчивую фазу гематита с небольшим содержанием точечных дефектов в структуре, наличие которых обусловлено конгломерацией частиц и фазовыми превращениями, сопровождающимися процессами рекристаллизации.

С целью снижения концентрации точечных дефектов в наночастицах без изменения их морфологии (формы, размера и пространственной организации) проводилась направленная модификация наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на линейном ускорителе ЭЛВ-4 (г. Курчатов, Казахстан) путем облучения их пучком электронов с энергией 5 МэВ и дозами 50 – 250 кГр, с шагом 50 кГр. Набор дозы в 50 кГр производится в течение 90 секунд. Выбор энергии и дозы облучения обусловлен модификацией наночастиц во всем их объеме, так как длина пробега таких электронов в этих структурах намного превышает размеры частиц.

2.2.5. Наночастицы Fe-Ni / Fe-Ni-O и их термический отжиг

Синтез наночастиц Fe-Ni / Fe-Ni-O проводился методом химического соосаждения из перенасыщенного раствора [A11]. Состав использованного раствора представлял собой смесь 7-водных сульфатов железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в равном молярном соотношении 1:1, растворенную в деионизированной дистиллированной воде. Доведение до нужной кислотности $\text{pH} = 12$ проводилось путем добавления NaOH в необходимом количестве. После смешивания раствор нагревался до температуры 70°C с добавлением 5 мл гидразина гидрата (N_2H_4), который служил активирующим реагентом для реакции восстановления. После выпадения металлосодержащего осадка полученная смесь промывалась несколько раз в деионизированной воде, центрифугировалась для получения однородного по размерам частиц состава и высушивалась при температуре 40°C .

Полученные методом химического соосаждения наночастицы Fe-Ni / Fe-Ni-O (см. п. 2.2.5) подвергались дальнейшему изохронному термическому отжигу, который проводился в муфельной печи в кислородосодержащей среде в диапазоне температур от 200 до 800°C с шагом 200°C в течение 5 часов, скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ [A11].

2.3. Методы мессбауэровских исследований

Измерения мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe во всех исследованных в данной работе железосодержащих нанотрубок (Глава III) проводились в лаборатории кафедры общей физики физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, а железосодержащих наночастиц (Глава IV) – в Лаборатории физики твердого тела филиала Института ядерной физики (ИЯФ) Министерства энергетики Республики Казахстан (г. Астана).

2.3.1. Мессбауэровский спектрометр и приготовление образцов

Исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe во всех синтезированных нанотрубках и наночастицах были проведены при комнатной температуре методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре MS1104Em (см. Рис. 16), работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника

относительно поглотителя. В качестве источника резонансных γ -квантов выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью эталонного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$.

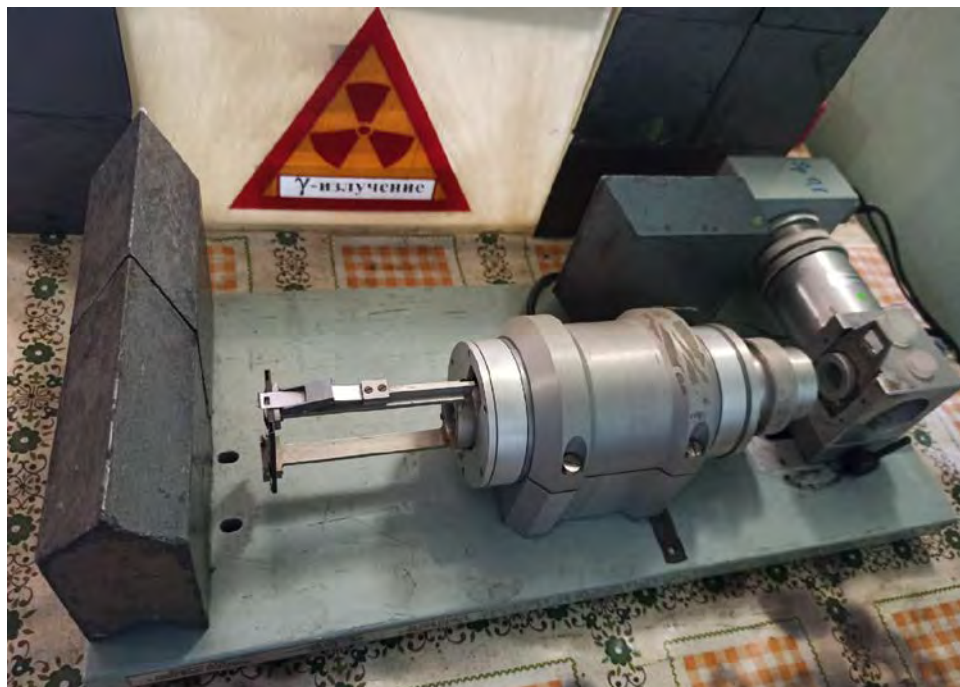


Рис. 16. Мессбауэровский спектрометр MS-1104Em.

При проведении мессбауэровских исследований железосодержащих нанотрубок образцы, представляющие собой нанотрубки в тонких пленках полиэтилентерефталата (п. 2.1.1), складывались в 8-10 слоев. После чего сложенные пленки помещались в плексигласовые боксы так, чтобы направление пролета гамма-кванта было параллельно осям нанотрубок.

В качестве источника резонансных γ -квантов выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью эталонного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$.

При проведении мессбауэровских исследований железосодержащих нанотрубок образцы, представляющие собой нанотрубки в тонких пленках полиэтилентерефталата (п. 2.1.1), складывались в 8-10 слоев. После чего сложенные пленки помещались в плексигласовые боксы так, чтобы направление пролета гамма-кванта было параллельно осям нанотрубок.

Для проведения мессбауэровских исследований железосодержащих наночастиц образцы, полученные в результате синтеза (см. раздел 2.2),

растирались в яшмовой ступке с добавлением этилового спирта. После испарения спирта образцы представляли собой однородный порошок, который помещался в плексигласовые бюксы. Толщина образцов подбиралась таким образом, чтобы величина видимого эффекта была максимальной, но не возникало так называемого "эффекта насыщения" (см., например, [141]).

2.3.2. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров

Для обработки и анализа мессбауэровских спектров были использованы два основных метода: метод восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра (п. А) и метод модельной расшифровки спектра (п. В), в том числе метод модельной расшифровки спектра с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации (п. С). Все эти методы реализованы в программе SpectrRelax [142], которая и использовалась в работе. Основными отличительными особенностями программы SpectrRelax является следующее:

- реализация основных методов обработки и анализа мессбауэровских спектров и возможность комплексного их применения;
- использование априорной информации и варьирование в широких пределах модельных представлений об объекте исследования;
- вычисление и оценка ошибок произвольных аналитических выражений параметров с использованием мировых констант, характеристик мессбауэровских изотопов, арифметических операций и элементарных функций; (с учетом их взаимных корреляций);
- оценка статистических ошибок искомых параметров.

В общем случае форма базовой линии $N_{\infty}(v)$ мессбауэровского спектра зависит от доплеровской скорости v . При слишком малом расстоянии между источником и поглотителем возникает «геометрический» эффект. В таком случае $N_{\infty}(v)$ в хорошем приближении описывается параболой [143]:

$$N_{\infty}(v) = N_0(1 + c(v - v_0))^2 \quad (3)$$

где N_0 – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса при нулевой скорости v_0 движения источника относительно поглотителя; c – степень кривизны параболы, определяемая геометрией проводимого эксперимента.

Немаловажную роль перед началом обработки мессбауэровских спектров играет наличие априорной информации об образцах. Это могут быть данные о магнитной и кристаллической структуре, атомном распределении, о наличии примесей и фазах, значениях сверхтонких параметров для похожих образцов. Эта информация не только помогает при подготовке к обработке, но и снимает в ряде случаев неоднозначность в результатах обработки.

В случае, когда экспериментальный спектр можно описать малым набором парциальных спектров, используется модельная расшифровка. При модельной расшифровке априорная информация помогает подобрать наиболее подходящую модель, то есть сократить число физических предположений, в рамках которой определяются значения физических параметров, и может выявляться новая информация об исследуемых образцах. Нередко в качестве априорной информации выступают данные, полученные в результате восстановления распределений сверхтонких параметров.

В методе восстановления распределений сверхтонких параметров априорная информация помогает сделать начальные предположения о корреляции параметров, диапазонах их изменения. В случае, когда не удастся адекватно описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров (как при модельной расшифровке), необходимо решать задачу восстановления квазинепрерывного (с большим числом точек представления) распределения сверхтонких параметров спектра [141,143,144].

А. Восстановление распределений сверхтонких параметров спектра.

В методе восстановления распределения параметров спектра огибающая парциального спектра представляется в виде совокупности огибающих многих парциальных спектров, составляющих распределение и использующих единую модель, но отличающихся набором значений сверхтонких параметров.

В общем случае восстановление распределений сверхтонких параметров позволяет найти оптимальные значения следующих параметров [142]:

$$N_0, c, \nu_0; \{I, I_2/I_1, I_3/I_1, \delta L, \delta R, \varepsilon L, \varepsilon R, H_n L, H_n R, \Gamma_1, \Gamma_2/\Gamma_1, \Gamma_3/\Gamma_1, \alpha\}.$$

Здесь первые три параметра N_0, c, ν_0 описывают базовую линию $N_\infty(\nu)$ в спектре. Следующая совокупность параметров представляет собой:

I – интенсивность (площадь) парциального спектра;

I_2/I_1 – отношение интенсивности второй линии секстета к интенсивности первой (внешней);

I_3/I_1 – отношение интенсивности третьей (внутренней) линии секстета к интенсивности первой (внешней);

$\delta L, \delta R$ – левая и правая границы интервала значений сдвига мессбауэровского спектра (δ);

$\varepsilon L, \varepsilon R$ – левая и правая границы интервала значений константы квадрупольного взаимодействия (e^2qQ);

H_nL, H_nR – левая и правая границы интервала значений сверхтонкого магнитного поля (H_n);

Γ_1 – ширина первой и шестой линий;

Γ_2/Γ_1 – отношение ширины второй линии секстета к ширине первой;

Γ_3/Γ_1 – отношение ширины третьей линии секстета к ширине первой;

α – доля гауссовского вклада в площадь резонансной линии.

Для каждого из восстановленных распределений сверхтонких параметров можно вычислить площадь и центр тяжести распределения, наиболее вероятное значение на выбранном интервале, дисперсию и среднее квадратичное отклонение.

В качестве функционала, подлежащего минимизации, в программе берется функционал $\chi^2(a, p)$, содержащий кроме вклада $\chi_{sp}^2(a, p)$, определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, ещё один вклад $\chi_u^2(p)$ [142]:

$$\chi^2(a, p) = \chi_{sp}^2(a, p) + \chi_u^2(p) =$$

$$= \sum_{j=1}^n \left(\frac{N_j - (N_\infty^j - \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} D_{jk}(a^s) \cdot p_k^s)}{\Delta N_j} \right)^2 + \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} u_k^s \left(\sum_{l=1}^{r^s} T_{kl}^s \cdot p_l^s \right)^2.$$

Здесь:

$\{N_j\}$ – исходный экспериментальный спектр ($j=1, 2, \dots, n$; n – число экспериментальных точек в спектре);

$\{N_\infty^j\}$ – базовая линия;

$\{\Delta N_j\}$ – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре;
 $\{D_{jk}(a^s)\}$ – матрица, описывающая ядро s -го распределения ($s = 1, 2, \dots, t$; t – общее число распределений);
 $\{a^s\}$ – совокупность варьируемых параметров для ядра s -го распределения;
 $\{p_k^s\}$ – искомое s -ое распределение ($k = 1, 2, \dots, r^s$; r^s – размерность s -ого распределения);
 $\{T_{kl}^s\}$ – матрицы конечных разностей, определяемая второй производной, по которой осуществляется регуляризация;
 $\{u_k^s\}$ – параметры регуляризации.

Вклад $\chi_u^2(p)$ в хи-квадрат $\chi^2(a, p)$ в процессе восстановления накладывает условия на гладкость распределения $\{p_k^s\}$. Параметры регуляризации $\{u_k^s\}$ задают степень гладкости. Чем больше значение параметра u_k^s , тем выше требование к гладкости распределения $\{p_k^s\}$. Априорную информацию о физических величинах можно учесть в том числе за счет неравномерной по распределению регуляризации.

В. Модельная расшифровка спектра.

При решении задачи модельной расшифровки экспериментального мессбауэровского спектра требуется найти оптимальные значения физических параметров $\{a_i\}$, которые будут однозначно определять огибающую спектра. При проведении эксперимента в геометрии поглощения огибающую мессбауэровского спектра можно представить в виде суперпозиции отдельных компонент [141]:

$$N(\nu) = N_\infty(\nu) - \sum_{k=1}^p N(\nu; I_k, \nu_k, \Gamma_k) \quad (4)$$

где $N(\nu)$ – интенсивность счета γ -квантов при доплеровской скорости ν движения источника относительно образца; $N_\infty(\nu)$ – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса (базовая линия); p – число резонансных линий в спектре; $N(\nu; I_k, \nu_k, \Gamma_k)$ – интенсивность линии резонансного поглощения; I_k, ν_k, Γ_k – интенсивность (площадь), положение и ширина на половине высоты k -ого спектра в спектре.

Согласно теоретическим представлениям, форма линии, соответствующая испусканию, поглощению и рассеянию гамма-квантов ядрами в твердом теле описывается функцией Лоренца. Но по ряду причин форма этого спектра может иметь несколько другой вид. Это связано с неоднородным окружением мессбауэровского ядра, эффектом насыщения и резонансного самопоглощения. Поэтому в общем случае форма резонансного спектра может описываться функцией псевдо-Фойгта $N_{PV}(v)$, которая представляется в виде линейной комбинации функции Лоренца и Гаусса:

$$N_{PV}(v) = (1-\alpha)N_L(v) + \alpha N_G(v) \quad (5)$$

где $N_L(v) \sim \frac{1}{1+x^2}$ – функция Лоренца, $N_G(v) \sim \exp(-x^2 \cdot \ln 2)$ – функция Гаусса, $x = \frac{v-v_k}{\Gamma_k/2}$, α – коэффициент, определяющий форму резонансного спектра ($0 \leq \alpha \leq 1$).

В рамках модельной расшифровки одними из основных варьируемых параметров для парциальных спектров являются величины, имеющие непосредственный физический смысл: относительная интенсивность парциальных спектров (I), сдвиг мессбауэровского спектра (δ), квадрупольное смещение компонент спектра (ϵ), сверхтонкое магнитное поле (H_n), ширины резонансных линий (Γ). Поиск оптимальных значений варьируемых параметров модели осуществляется в результате минимизации функционала χ^2 методом Левенберга – Марквардта [142].

С. Обработка релаксационных спектров.

В данной работе (см. пп. 4.1 и 4.2 в Глава IV) использовалась также обработка в рамках многоуровневой модели суперпарамагнитной релаксации [145], которая описывает процесс релаксации между различными значениями проекции спина частицы S на ось легчайшего намагничивания. Данная модель позволила описать все особенности спектров релаксационного типа, характерных для наноразмерных частиц магнетита (см. разделы 4.1 и 4.2).

Отличительной особенностью данной релаксационной модели, реализованной в программе SpectrRelax [142], является возможность минимизации дополнительных параметров: параметра $\ln(R)$, описывающего скорость релаксации R , и параметра α , определяющего отношение энергии анизотропии к тепловой энергии: $\alpha = \frac{K_{eff}V}{kT}$, где K_{eff} – коэффициент магнитной

анизотропии, V – объем частицы, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Знание коэффициента магнитной анизотропии позволяет определить объем и размер области магнитного упорядочения в частице.

2.4. Дополнительные методы исследования

Синтезированные наноструктуры были исследованы методом мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных порошковой рентгеновской дифрактометрии (XRD) (п. 2.4.1), сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронных микроскопий (п. 2.4.2), энергодисперсионного анализа (ЭДА), а также ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний (разделы: 4.1, 4.3 и 4.4). Съемка экспериментальных данных SEM, TEM, ЭДА и ресурсных испытаний всех исследованных наноструктур проводилась в филиале Института ядерной физики (ИЯФ) Министерства энергетики Республики Казахстан (г. Астана).

2.4.1. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновские измерения образцов железосодержащих нанотрубок были проведены на кафедре физики твердого тела доктором физ.-мат. наук доц. Киселевой Т.Ю., а железосодержащих наночастиц – в Лаборатории физики твердого тела филиала Института ядерной физики (ИЯФ) Министерства энергетики Республики Казахстан (г. Астана). Дифрактограммы снимались в геометрии Брега-Брентано с излучением CuK_α (1.5406 Å). В первом случае использовался дифрактометр Empyrean Panalytical (Malvern Panalytical, United Kingdom) с двухкоординатным детектором Pixel3D без монохроматора и с Ni фильтром на дифрагированном пучке. Во втором случае использовался дифрактометр D8 ADVANCE ECO (Bruker, Germany) с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке.

Обработка дифрактограмм всех образцов (определение фазового состава, кристаллической структуры, уточнение параметров элементарной ячейки, размеров кристаллитов, т.е. областей когерентного рассеяния, и микронапряжений) проводилась автором с использованием программы HighScore Plus [146] и базы данных ICDD PDF-2 [147].

Расшифровка дифрактограмм проводилась методом Ритвельда [148]. Суть данного метода заключается в уточнении кристаллической структуры образца путем сравнения по точкам огибающей модели с экспериментальной дифрактограммой. В общем случае данный метод позволяет определить параметры элементарной ячейки, координаты атомов, тепловые параметры и заселенности кристаллографических позиций, а также параметры, используемые для описания формы пиков, фона (базовой линии) и особенностей рентгенодифракционного эксперимента (спектра излучения трубки, геометрии съемки и т.п.).

Размер областей когерентного рассеяния (эффективный размер кристаллитов) d определялся с использованием уравнения Шеррера [149]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\vartheta} \quad (6)$$

где k – постоянная Шеррера, безразмерный коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферических частиц $k = 0.9$), λ – длина волны используемого рентгеновского излучения (для характеристического излучения меди – $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5406 \text{ \AA}$), β – ширина рефлекса на половине его высоты и ϑ – угол скольжения или брэгговский угол (2ϑ – угол дифракции или угол рассеяния). Формула Шеррера применима для определения лишь оценочных размеров частиц, поскольку учитывает уширение дифракционных рефлексов, связанное только с размерными эффектами.

В случае наличия микронапряжений в структуре кристалла размер кристаллитов оценивался с помощью графического метода Williamson-Hall [149,150]:

$$\beta \cos\vartheta = \frac{k\lambda}{d} + 4\varepsilon \sin\vartheta \quad (7)$$

где ε – средняя относительная деформация (микронапряжение) в кристаллитах. Как следует из формулы (7), при построении Williamson-Hall, т.е. линейной зависимости $\beta \cos\vartheta$ от $\sin\vartheta$, наклон прямой дает информацию о микронапряжениях, а пересечение прямой с осью ординат – о размере кристаллитов.

Характер и степень кристаллической текстурированности образца определялась с помощью расчета текстурных коэффициентов по уравнению Харриса [151]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum I(hkl)/I_0(hkl)}, \quad (8)$$

где $I(hkl)$ – экспериментально полученная интенсивность рефлекса (hkl) , $I_0(hkl)$ – интенсивность соответствующего рефлекса поликристаллического массивного образца (как правило из существующих баз данных), а n – число рефлексов. Текстурные коэффициенты $TC(hkl)$ больше единицы указывают на преимущественную ориентацию кристаллитов вдоль соответствующих направлений $[hkl]$, что предполагает увеличение их числа вдоль этих направлений. Максимальное значение текстурных коэффициентов и их сумма равны числу рефлексов n , вовлеченных в расчет.

2.4.2. Электронная микроскопия

Исследование морфологических особенностей синтезированных наноструктур было проведено методами растровой (сканирующей) микроскопии: железосодержащих нанотрубок на электронном микроскопе Hitachi TM3030 с разрешением до ~25 нм, а железосодержащих наночастиц – на электронном микроскопе JEOL JSM-7500F с разрешением до ~1 нм.

Для наночастиц Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@Au$ и $Fe-Ni / Fe-Ni-O$ был проведен структурный анализ на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 с разрешением до ~0.19 нм, работающем при напряжении 200 кВ с LaB6 катодом. Обработка SEM и TEM снимков электронной микроскопии проводилась автором с использованием программы ImageJ [152].

Исследование элементного состава синтезированных наноструктур (железосодержащих нанотрубок и наночастиц) проводилось с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

ГЛАВА III. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОТРУБОК

Среди многообразия форм различных наноструктур наибольший интерес представляют полые магнитные наноструктуры в виде трубок [72,153,154]. Повышенный интерес к нанотрубкам обусловлен как с фундаментальной точки зрения, которая связана как с миниатюризацией размеров, структурных и магнитных свойств, так и с широкими возможностями их практического применения. При практическом использовании трубчатые наноструктуры могут успешно заменить не только нанопроволки, но и наночастицы благодаря значительно увеличенной площади поверхности. Рост интереса к получению и изучению свойств нанотрубок вызван также тем фактом, что многие свойства, в частности кристаллическая и магнитная текстуры, обусловлены не только фазовым составом, но и геометрическими характеристиками структуры [155,156].

Активно используемым методом получения металлических нанотрубок является темплатный (шаблонный) синтез [157–160]. В зависимости от предполагаемого практического применения в качестве шаблона можно использовать твердую (из SiO_2/Si [161,162], Al_2O_3 [163] и т.д.) или гибкую (из полиэтилентерефталата [164] и других полимерных мембран) матрицу. Электроосаждение компонент является предпочтительной альтернативой изготовления наноразмерных материалов другим дорогостоящим методам из-за своей простоты, низкой стоимости, а также возможности контролировать требуемые параметры получаемых наноструктур.

Среди различных материалов нанотрубок особое внимание уделяется металлам подгруппы железа (Fe, Co, Ni) и их сплавов (Fe-Ni, Fe-Co). Использование этих магнитоактивных металлов в качестве основного материала нанотрубок дает дополнительную функционализацию наноструктур [165,166]. Взаимодействие нанотрубок с магнитным полем, а также функционализация их поверхности и объема дают возможность применять их в таких областях, как перпендикулярная магнитная запись, магнитоэлектроника [167,168], магнитно-резонансная томография [169], адресная доставка лекарств и генов [170–172], биокатализ [170], биодетектирование [173], биосепарация [174], изучение

микрореологических процессов [169]. При этом возможность управления физико-химическими свойствами магнитных наноструктур путем получения различной геометрии и фазового состава, дает основание для дальнейших исследований в этой области [175–178].

В настоящей главе приводятся результаты мессбауэровских исследований железных (п. 3.1), железо-кобальтовых (п. 3.2) и железо-никелевых (п. 3.3) нанотрубок с привлечением данных порошковой рентгеновской дифрактометрии, а также сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии [А1–А6; Б1; В1–В4].

3.1. Железные нанотрубки

Данный раздел посвящен изучению влияния напряжения электрохимического осаждения на свойства (морфологию, структуру и сверхтонкие взаимодействия) металлических нанотрубок при их темплатном синтезе на примере нанотрубок железа.

Железные нанотрубки были синтезированы темплатным методом, подробно описанным в разделе 2.1. При заданном флюенсе потока 10^7 ион/см² ионов криптона Kr^+ с энергией 1.75 МэВ/нуклон и после соответствующей ультрафиолетовой сенсбилизации и химического травления (п. 2.1.1) в качестве шаблонных матриц были получены трековые мембраны с цилиндрическими сквозными порами диаметром 400 ± 10 нм в пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 мкм (см. рис. Рис. 5а и Рис. 5б). Далее осуществлялся процесс электрохимического осаждения при различных напряжениях и при необходимости полное растворение пленок ПЭТФ (п. 2.1.2).

На Рис. 17 представлены SEM изображения железных нанотрубок, полученных в результате синтеза при напряжениях U электрохимического осаждения 1.25, 1.5, 1.75 и 2 В и освобожденных от пленок ПЭТФ.

Изображения SEM демонстрируют, что полученные одномерные наноструктуры представляют собой нанотрубки с внутренним полым каналом. В результате детального изучения изображений можно заметить, что с увеличением напряжения электроосаждения толщина нанотрубок уменьшается, а на поверхности нанотрубок образуются неровности и другие дефекты.

Измерение внутреннего диаметра манометрическим методом газопроницаемости (см. п. 2.1.2) показало уменьшение толщины стенок с 78 нм при $U = 1.25$ В до 64 нм при $U = 2.0$ В (Рис. 18). Такое уменьшение толщины стенок с увеличением потенциала осаждения связано с увеличением продольной скорости роста нанотрубок, которая значительно преобладает над ее поперечной составляющей, как это было показано в работе [179] на примере Ni нанотрубок.

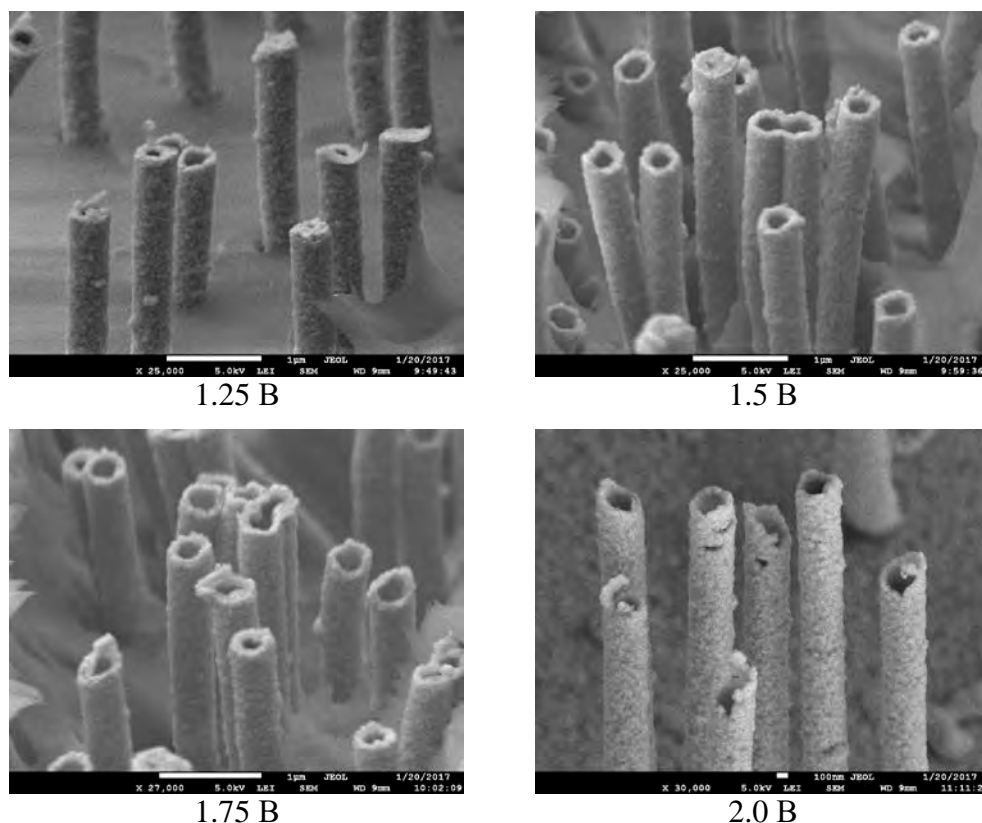


Рис. 17. SEM изображения Fe нанотрубок, полученных при напряжениях электрохимического осаждения 1.25–2.0 В, и освобожденных от пленок ПЭТФ.

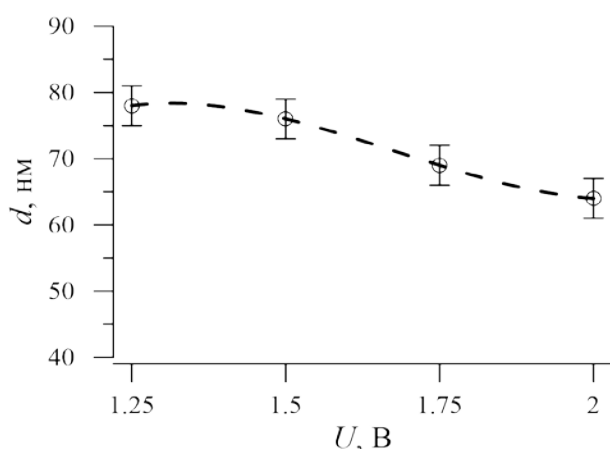


Рис. 18. Зависимость толщины d стенок железных нанотрубок от напряжения электрохимического осаждения U .

Анализ рентгеновских дифрактограмм железных нанотрубок в пленке ПЭТФ, приведенных на Рис. 19, показывает, что все железные нанотрубки, полученные при различных напряжениях электроосаждения, представляют собой структуры с текстурным направлением роста кристаллитов (110) и объёмно-центрированной кубической

(ОЦК) структурой, как у фазы α -Fe с пространственной группой $Im\bar{3}m$ (№229) (см. раздел 1.1).

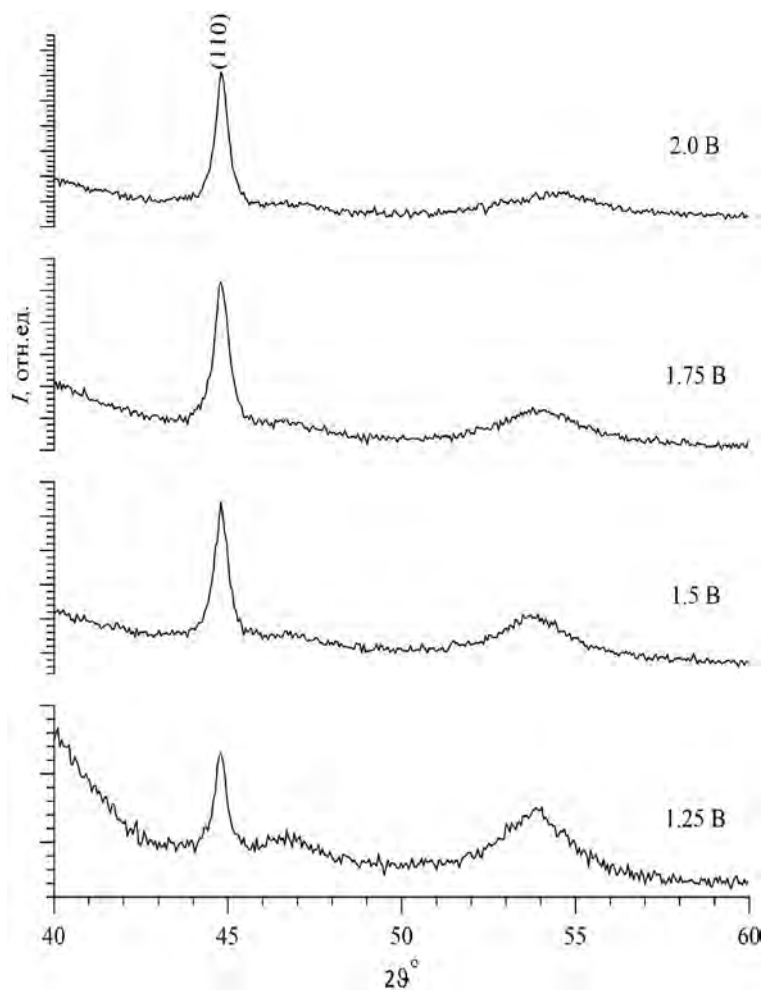
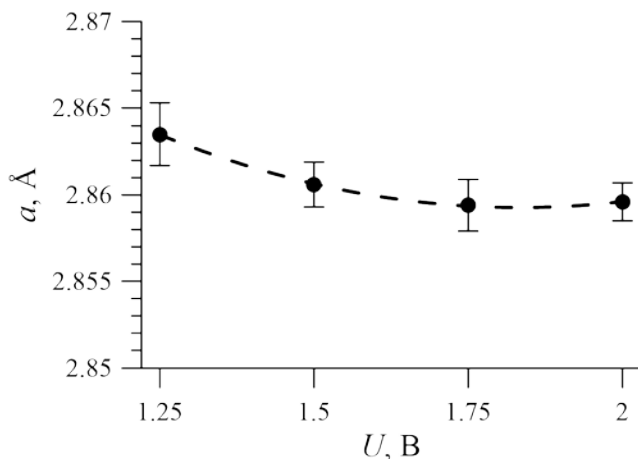


Рис. 19. Рентгеновские дифрактограммы железных нанотрубок в пленке ПЭТФ.

Низкоинтенсивный пик при $54-55^\circ$ соответствует ПЭТФ матрице [180]. Увеличение напряжения электроосаждения приводит к изменению формы и интенсивности дифракционного пика (110), что указывает на уменьшение напряжений (деформаций) в структуре.

В результате обработки рентгеновских дифрактограмм (Рис. 19) были определены параметры элементарной ячейки, а также размер областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов).

Средний размер кристаллитов, который определялся с использованием уравнения Шеррера (см. (6) в п. 2.4.1), оказался равен $\sim 25 \pm 2$ нм. Параметр элементарной ячейки с увеличением напряжения электрохимического осаждения заметно уменьшается (Рис. 20), что указывает на упорядочение и уплотнение структуры α -Fe, уменьшение областей



атомного беспорядка в структуре (искажений и деформаций кристаллической структуры), возникающих в процессе синтеза.

Рис. 20. Зависимости параметра a элементарной ячейки фазы α -Fe железных нанотрубок от напряжения электрохимического осаждения U .

Наличие областей атомного беспорядка в структуре железных нанотрубок может быть обусловлено частичным внедрением кислорода, приводящего к окислению нанотрубок. Для анализа элементного состава в процессе изменения напряжения электрохимического осаждения в работе [181] было проведено элементное картирование образцов свободных от пленок ПЭТФ железных нанотрубок методом энергодисперсионного анализа. Результаты картирования показали, что наличие кислорода в структуре при напряжениях 1.25 В и 2.0 В, наибольшее и составляет 7-9 ат.%. При напряжениях 1.5-1.75 В наличие кислорода в структуре минимально и составляет не более 5 ат.%. При этом кислородные включения в структуре нанотрубок расположены неравномерно. При малых напряжениях в процессе электроосаждения кислород способен внедряться в решетку, искажая и деформируя кристаллическую структуру, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. Увеличение напряжения электроосаждения до 1.5-1.75 В приводит к увеличению скорости формирования нанотрубок и тем самым к повышению концентрации железа, восстановленного из раствора электролита, что приводит к снижению аморфноподобных включений в структуре и увеличению степени совершенства кристаллической структуры, а также повышению плотности нанотрубок. Однако увеличение напряжения электроосаждения до 2.0 В приводит к резкому увеличению скорости роста наноструктур, при этом в растворе наблюдается бурное выделение кислорода, который способен внедряться в кристаллическую решетку с последующей деформацией и искажением структуры. Как видно из представленных данных SEM (Рис. 17), в случае наличия в структуре нанотрубок кислорода ~7-9 ат.%, морфология поверхностного слоя представляет собой небольшие наросты, что свидетельствует о наличии примесных включений в структуре нанотрубок. При этом образцы, полученные при напряжениях электроосаждения 1.5 В и 1.75 В представляют собой структуры с меньшим количеством включений. Стоит отметить, что малое содержание кислорода в структуре нанотрубок (< 7-9 ат. %) не способно привести к образованию оксидной фазы, которую можно было бы определить методом рентгенофазового анализа (см. Рис. 19).

Мессбауэровские спектры железных нанотрубок, снятые при комнатной температуре, представлены на Рис. 21.

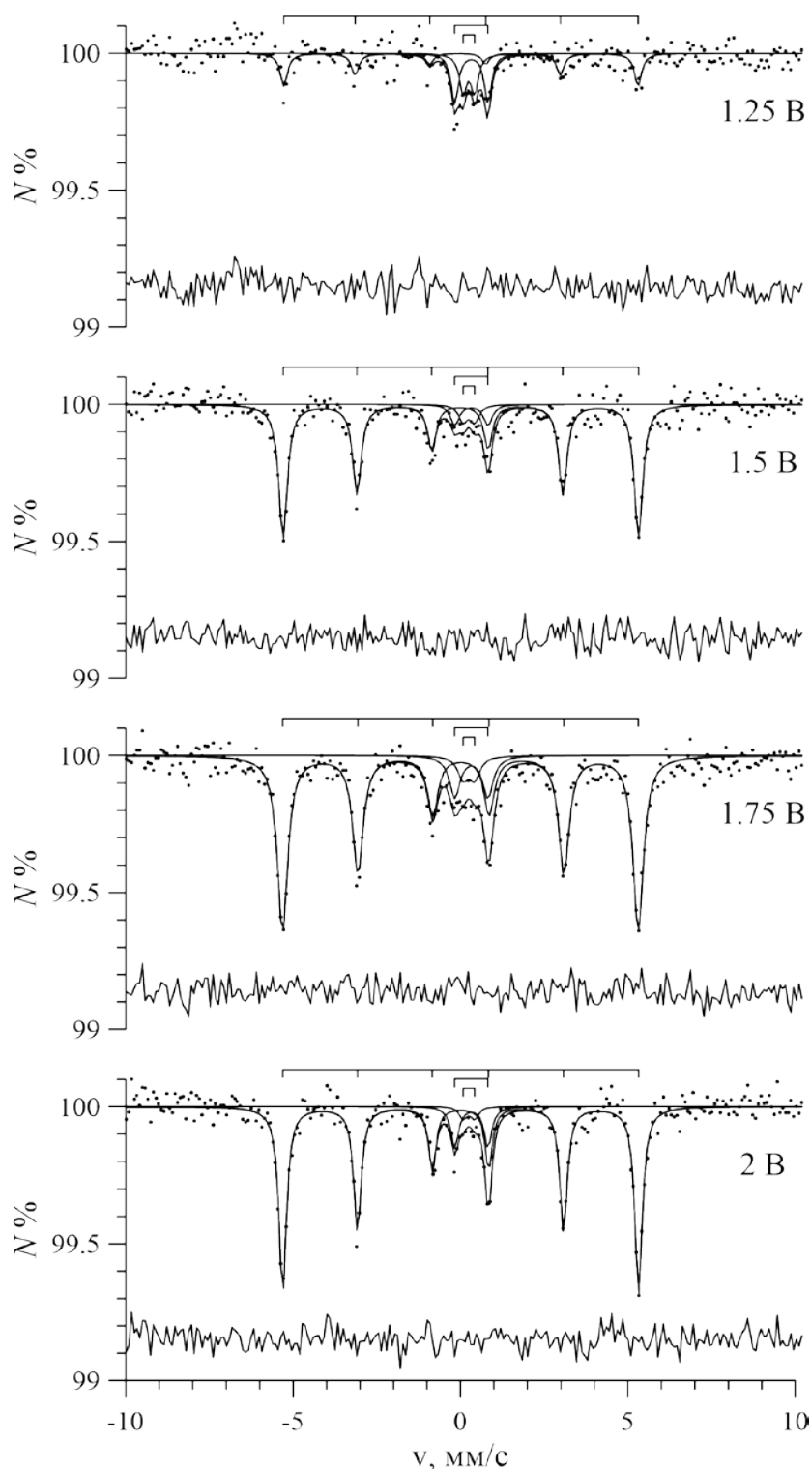


Рис. 21. Мессбауэровские спектры исследованных образцов в зависимости от условий синтеза.

Все полученные спектры можно описать совокупностью зеемановского секстета и двух квадрупольных дублетов, относительные вклады которых зависят от условий синтеза. Сверхтонкие параметры зеемановского секстета

(сверхтонкое магнитное поле $H_n \sim 329$ кЭ, сдвиг спектра $\delta \sim 0$ мм/с и квадрупольное смещение компонент спектра $\varepsilon \sim 0$ мм/с) позволяют отнести его непосредственно к фазе α -Fe в нанотрубках. Значения сдвигов, а также квадрупольных смещений квадрупольных дублетов ($\delta_1 \sim 0.34$ мм/с, $\varepsilon_1 \sim 0.51$ мм/с и $\delta_2 \sim 0.23$ мм/с, $\varepsilon_2 \sim 0.18$ мм/с) свидетельствует о том, что атомы железа находятся в высокоспиновом трехвалентном состоянии, возможно в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружениях.

Наличие квадрупольных дублетов может быть обусловлено присутствием в структуре примесей либо парамагнитных солей железа, либо железосодержащих немагнитных включений с высокой концентрацией дефектов (внедренного кислорода и атомных вакансий), либо суперпарамагнитных частиц оксидов железа, образованных при синтезе.

На Рис. 22 представлены зависимости относительных вкладов парциальных спектров в интенсивность экспериментального спектра от напряжения электрохимического осаждения. Как видим, увеличение напряжения приводит к существенному уменьшению вкладов каждого из квадрупольных дублетов и к увеличению вклада зеемановского секстета с $43.5 \pm 3.6\%$ (при $U = 1.25$ В) до $87.8 \pm 1.0\%$ (при $U = 2$ В), что свидетельствует о снижении концентрации ионов кислорода, связанного с атомами железа.

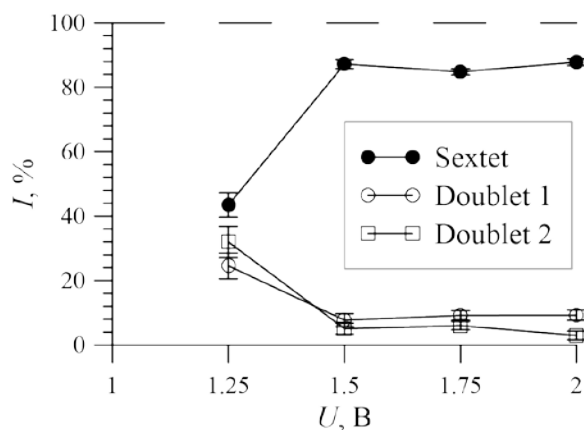


Рис. 22. Зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров от напряжения электрохимического осаждения.

Согласно данным об изменениях сверхтонких параметров зеемановского секстета (см. Рис. 23), таких, как сверхтонкое магнитное поле H_n в области расположения ядер ^{57}Fe , сдвига мессбауэровской спектра δ и квадрупольного смещения ε компонент спектра, при напряжении электроосаждения 1.25 В наблюдаются значительные отклонения от значений сверхтонких параметров калибровочного спектра массивного поликристаллического образца α -Fe. Такие отклонения обусловлены наличием в

структуре областей магнитной разупорядоченности и искажений кристаллической решетки, возникших в результате внедрения ионов кислорода в структуру нанотрубок в процессе их роста. Увеличение напряжения электроосаждения выше 1.25 В приводит к совершенствованию кристаллической и магнитной структур, о чем свидетельствует приближение значений сверхтонких параметров мессбауэровских спектров железных нанотрубок к значениям соответствующих параметров калибровочного спектра (Рис. 23). В этом отношении данные мессбауэровской спектроскопии коррелируют с данными рентгеноструктурного и элементного анализов.

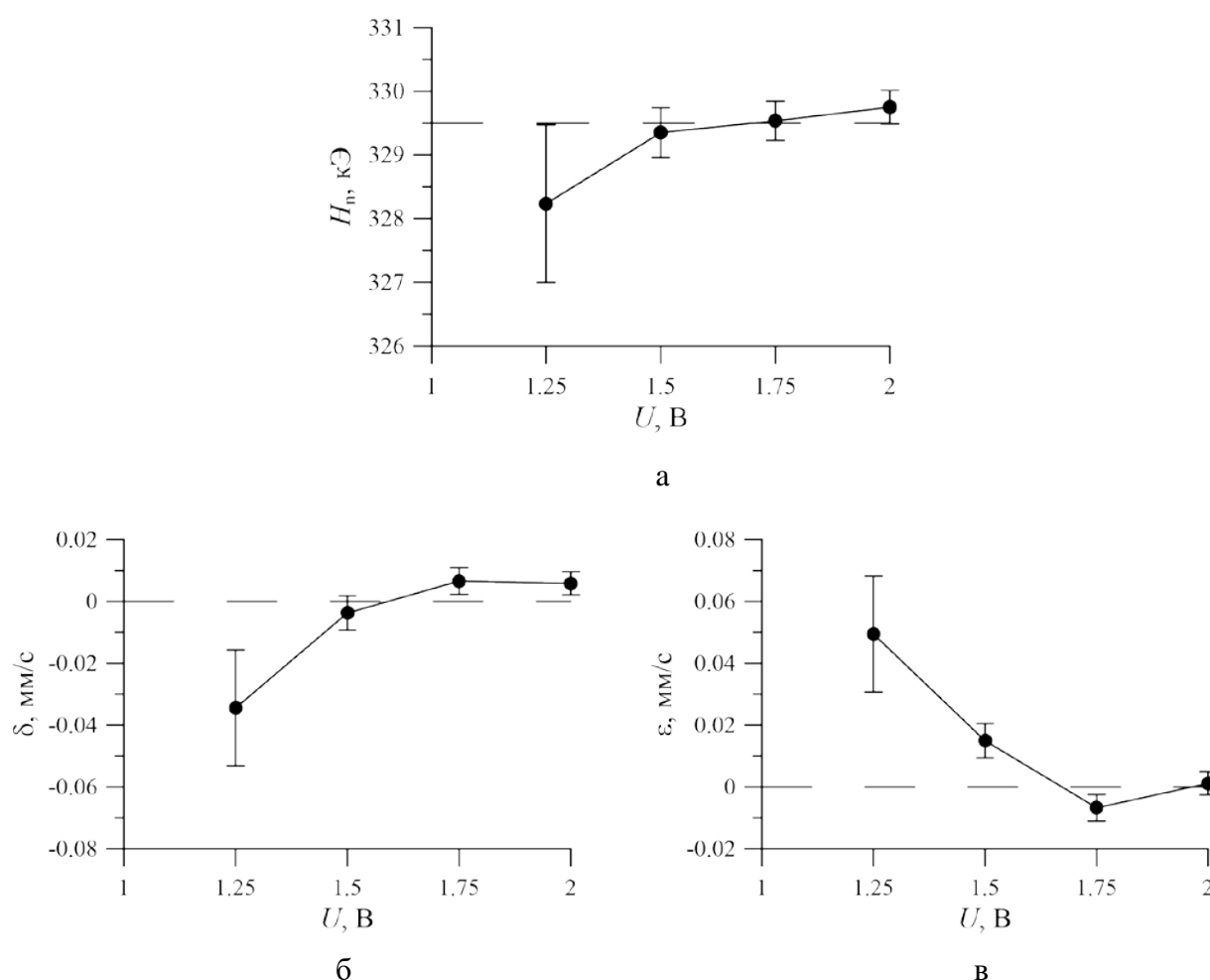


Рис. 23. Зависимости сверхтонких параметров зеемановского секстета от напряжения электрохимического осаждения: сверхтонкого магнитного поля H_n (а); сдвига δ (б) и квадрупольного смещения компонент спектра ϵ (в). На рисунках штриховыми линиями обозначены значения сверхтонких параметров калибровочного спектра массивного поликристаллического образца α -Fe.

Заметим, что увеличение напряжения электроосаждения при синтезе нанотрубок железа слабо влияет на значения сверхтонких параметров наблюдаемых в спектрах квадрупольных дублетов (Рис. 24).

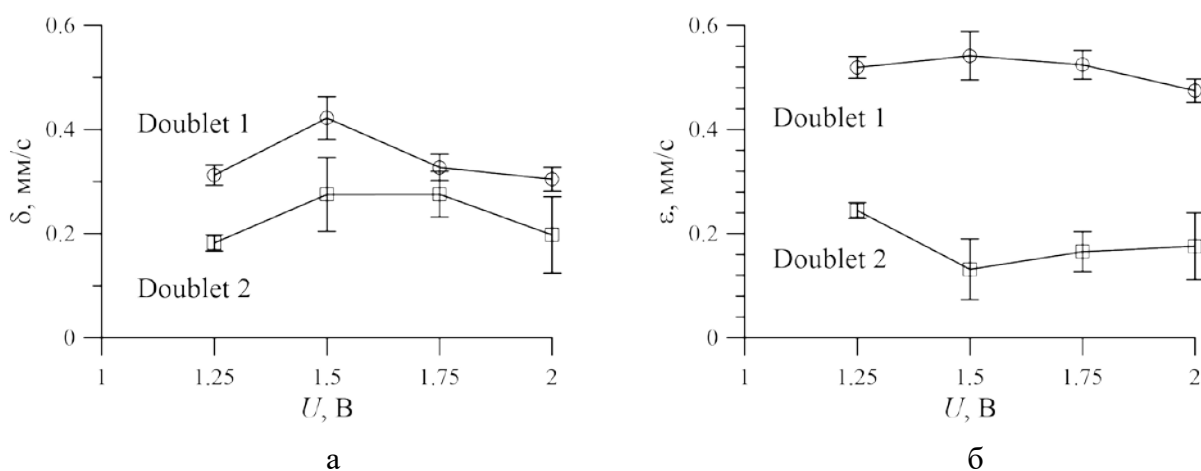


Рис. 24. Зависимости сверхтонких параметров квадрупольных дублетов от напряжения электрохимического осаждения: сдвига (а) и квадрупольного смещения компонент (б) спектра.

3.2. Железо-кобальтовые нанотрубки

В соответствии с темплатным методом синтеза (раздел 2.1) длина железо-кобальтовых нанотрубок переменного состава $Fe_{100-x}Co_x$ задавалась толщиной использованных пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и составляла 12 мкм. Выбранный флюенс потока 10^9 ион/см² ионов криптона Kr^+ с энергией 1.75 МэВ/нуклон и последующие ультрафиолетовая сенсibilизация и химическое травление (см. п. 2.1.1) определили диаметр цилиндрических сквозных пор в трековых мембранах ПЭТФ в 110 ± 5 нм (см. Рис. 6), который в свою очередь определил внешний диаметр нанотрубок. Для получения наиболее упорядоченной кристаллической структуры интерметаллида в пленках электрохимическое осаждение соответствующих солей железа и кобальта (см. п. 2.1.2) осуществлялось при напряжении 1.5 В. При этом напряжении толщина стенки нанотрубок (см. Рис. 11) оказалась равной 17 ± 2 нм.

Соотношения металлов в нанотрубках, полученных из растворов электролитов с разным соотношением солей железа и кобальта (см. п. 2.1.2), определялись с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА). В качестве примера на Рис. 25 приведены спектры ЭДА нанотрубок $Fe_{100}Co_0$, $Fe_{50}Co_{50}$ и $Fe_{25}Co_{75}$. Анализ спектров ЭДА позволил установить, что полученные из

электролита нанотрубки состоят из атомов железа и кобальта без существенных примесей (см. Рис. 25(а,б,в)). Уточненные данные весовых долей атомов Co в нанотрубках для образцов с обозначениями: Fe₁₀₀Co₀, Fe₉₀Co₁₀, Fe₈₀Co₂₀, Fe₇₀Co₃₀, Fe₆₀Co₄₀, Fe₅₀Co₅₀, Fe₄₀Co₆₀, Fe₃₀Co₇₀, Fe₂₅Co₇₅, Fe₂₀Co₈₀ и Fe₁₀Co₉₀, составили: 0%, 10.4±1.3%, 17.5±1.2%, 27.4±1.3%, 40.5±0.6%, 49.2±0.8%, 59.7±0.7%, 72.3±0.9%, 81.1±1.0%, 89.3±1.1% соответственно.

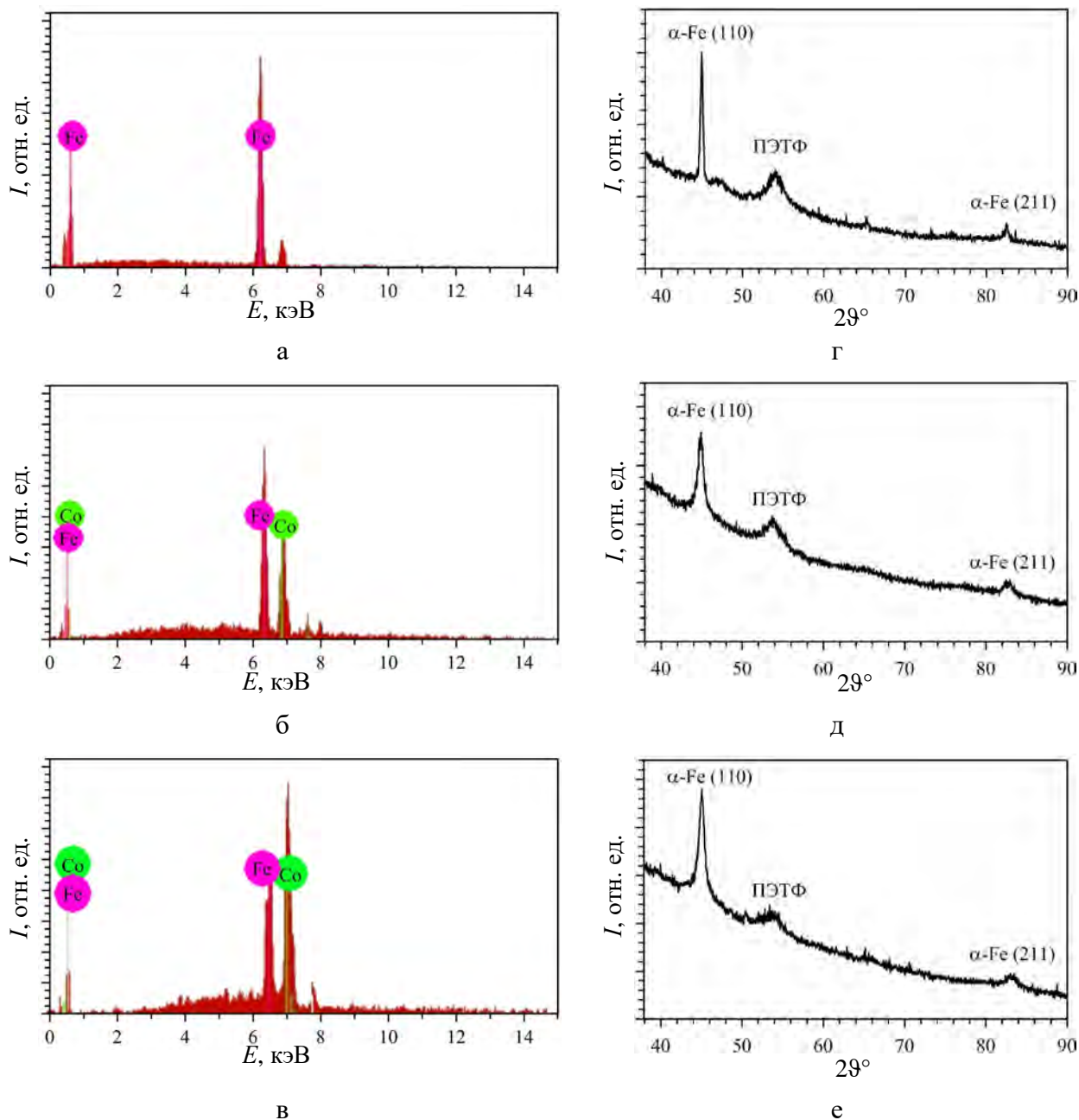


Рис. 25. Спектры ЭДА (а,б,в) и дифрактограммы (г,д,е) нанотрубок: Fe₁₀₀Co₀ (а, г), Fe₅₀Co₅₀ (б, д), Fe₂₅Co₇₅ (в, е).

Согласно данным рентгенофазового анализа Fe_{100-x}Co_x нанотрубок в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 81.1\%$ наблюдалась практически одна фаза с

объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой (пространственная группа $Im\bar{3}m$ (№229); см. п. 1.3) – фиксировались в основном дифракционные линии с индексами Миллера (110) и (211) (см. Рис. 25). Следует отметить, что ОЦК структура характерна также и для массивов нанопроволок сплавов $Fe_{100-x}Co_x$ с содержанием Co не более 82% [48]. Определение параметров элементарной ячейки наблюдаемой фазы (Рис. 26) показало, что в этом диапазоне концентраций ($0 \leq x \leq 81.1\%$) для образцов железных и железокобальтовых нанотрубок $Fe_{100-x}Co_x$ с увеличением концентрации кобальта наблюдается практически линейное уменьшение параметра элементарной ячейки. Очевидно, что такое уменьшение параметра элементарной ячейки связано с различием радиусов r атомов Fe и Co, которые равны $r(Fe) = 1.227 \text{ \AA}$ и $r(Co) = 1.191 \text{ \AA}$ (см., например, [182]).

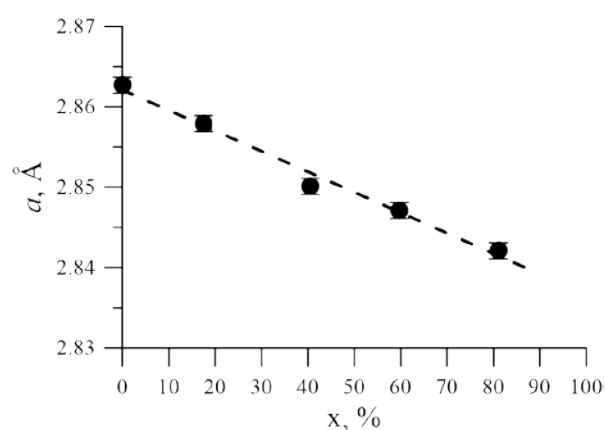


Рис. 26. Зависимость параметра элементарной ячейки a для образцов $Fe_{100-x}Co_x$ нанотрубок от концентрации атомов Co.

Для образца $Fe_{10.7}Co_{89.3}$ нанотрубок на дифрактограмме наблюдается появление дополнительных дифракционных рефлексов, которые позволяют сделать вывод о том, что для данного образца наблюдается двухфазная структура на основе ОЦК фазы $\alpha-Fe(Co)$ и ГЦК фазы $\alpha-Co(Fe)$, что согласуется с фазовой диаграммой бинарной системы Fe-Co (см. Рис. 1 в разделе 1.1).

Оценка средних размеров кристаллитов с помощью формулы Шеррера (6) дала значения ~ 20 нм (близкие к толщине нанотрубок 17 ± 2 нм) для железных нанотрубок и ~ 8 нм для железо-кобальтовых нанотрубок, что указывает на высокую степень поликристалличности нанотрубок. Значения текстурных коэффициентов для основных отражений (110) и (211), рассчитанные по формуле Харриса (8), оказались в интервалах 1.1-1.5 и 0.9-0.5 соответственно, что указывает на высокую степень разориентированности нанотрубок. С увеличением концентрации Co в структуре наблюдается рост текстурного

коэффициента для плоскости (110), что указывает на появление выделенного направления [110] в кристаллической структуре нанотрубок.

3.2.1. Результаты восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры всех исследованных образцов $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок были сняты при комнатной температуре. В общем случае спектры представляли собой зеемановский секстет с уширенными резонансными линиями и два квадрупольных дублета. Все спектры были обработаны методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля и методом модельной расшифровки.

Для железных нанотрубок, полученных в данной серии синтеза, мессбауэровский спектр и восстановленное распределение $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n приведены на Рис. 27. Видно, что максимум восстановленного распределения сверхтонкого магнитного поля достигается при $H_n \sim 330$ кЭ. Средние значения сдвига $\bar{\delta}$ мессбауэровского спектра и квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}$ для зеемановского секстета близки к нулю ($\bar{\delta} = 0.0037 \pm 0.0030$ мм/с, $\bar{\varepsilon} = 0.0008 \pm 0.0027$ мм/с), а среднее значение магнитного поля $\bar{H}_n = 329.73 \pm 0.40$ кЭ. Следовательно, в соответствии с хорошо известными литературными данными для эталонных поглотителей, зеемановский секстет соответствует $\alpha\text{-Fe}$.

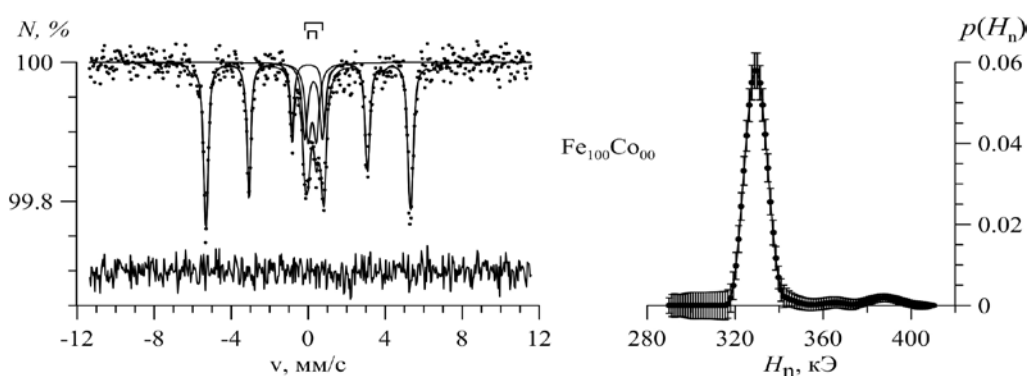


Рис. 27. Результат восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в образце нанотрубок состава $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$

Значения сдвигов квадрупольных дублетов позволяют идентифицировать их как парциальные спектры катионов Fe^{3+} , находящихся в парамагнитном (или суперпарамагнитном) высокоспиновом состоянии. В связи с этим можно сделать

предположение, что катионы Fe^{3+} принадлежат примесям либо парамагнитных солей железа, либо железосодержащим немагнитным включениям с высокой концентрацией дефектов, либо суперпарамагнитным частицам оксидов железа, образованных при синтезе.

Для железокобальтовых нанотрубок мессбауэровские спектры и восстановленные распределения сверхтонкого магнитного поля приведены на Рис. 28–Рис. 30.

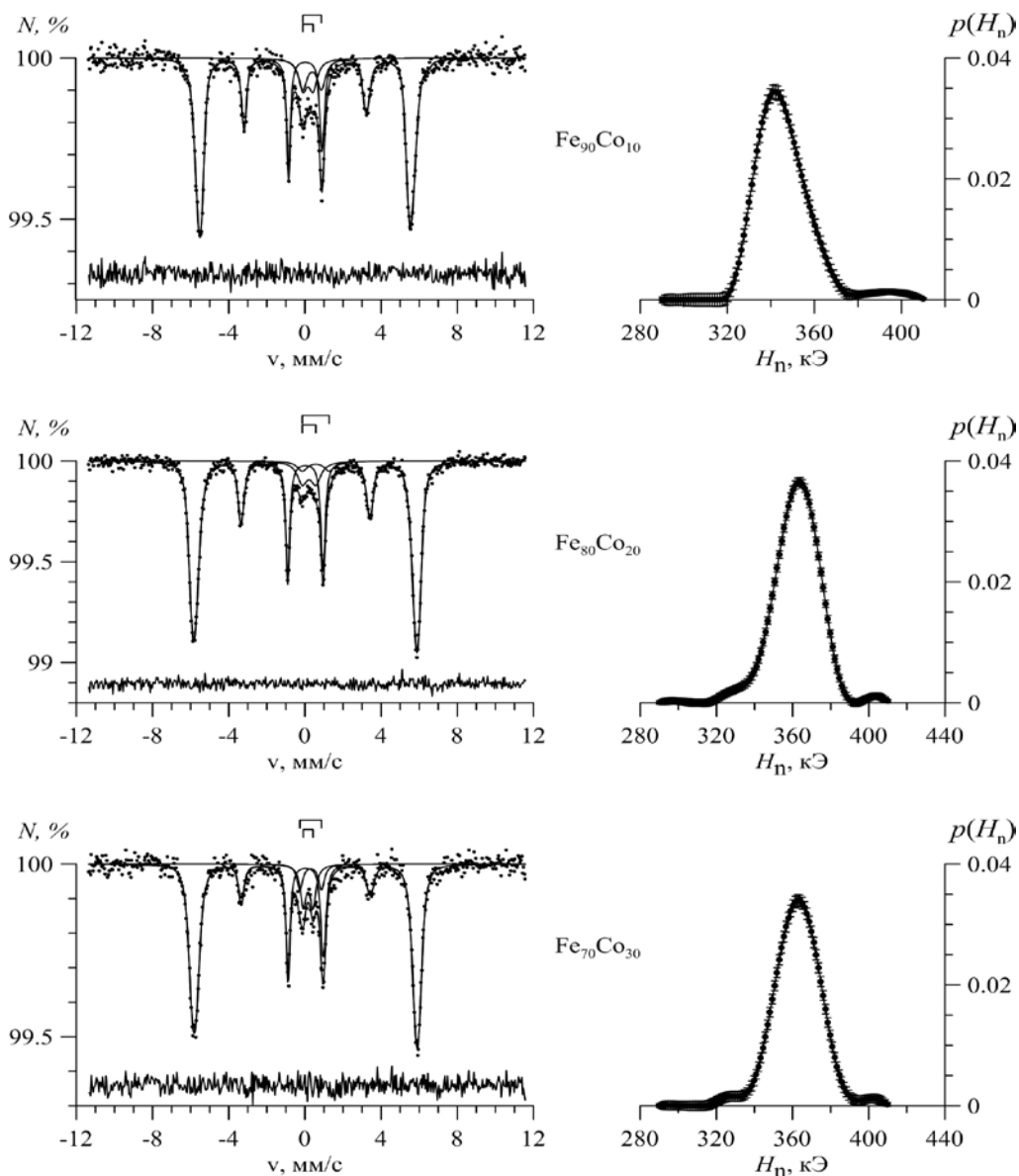


Рис. 28. Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 10, 20, 30$

Видно, что значения сверхтонких магнитных полей отличаются от значений, полученных для образца железных нанотрубок. Для всех образцов железокобальтовых нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ наблюдается аналогичная пара

парциальных спектров парамагнитного типа, соответствующих высокоспиновым катионам Fe^{3+} .

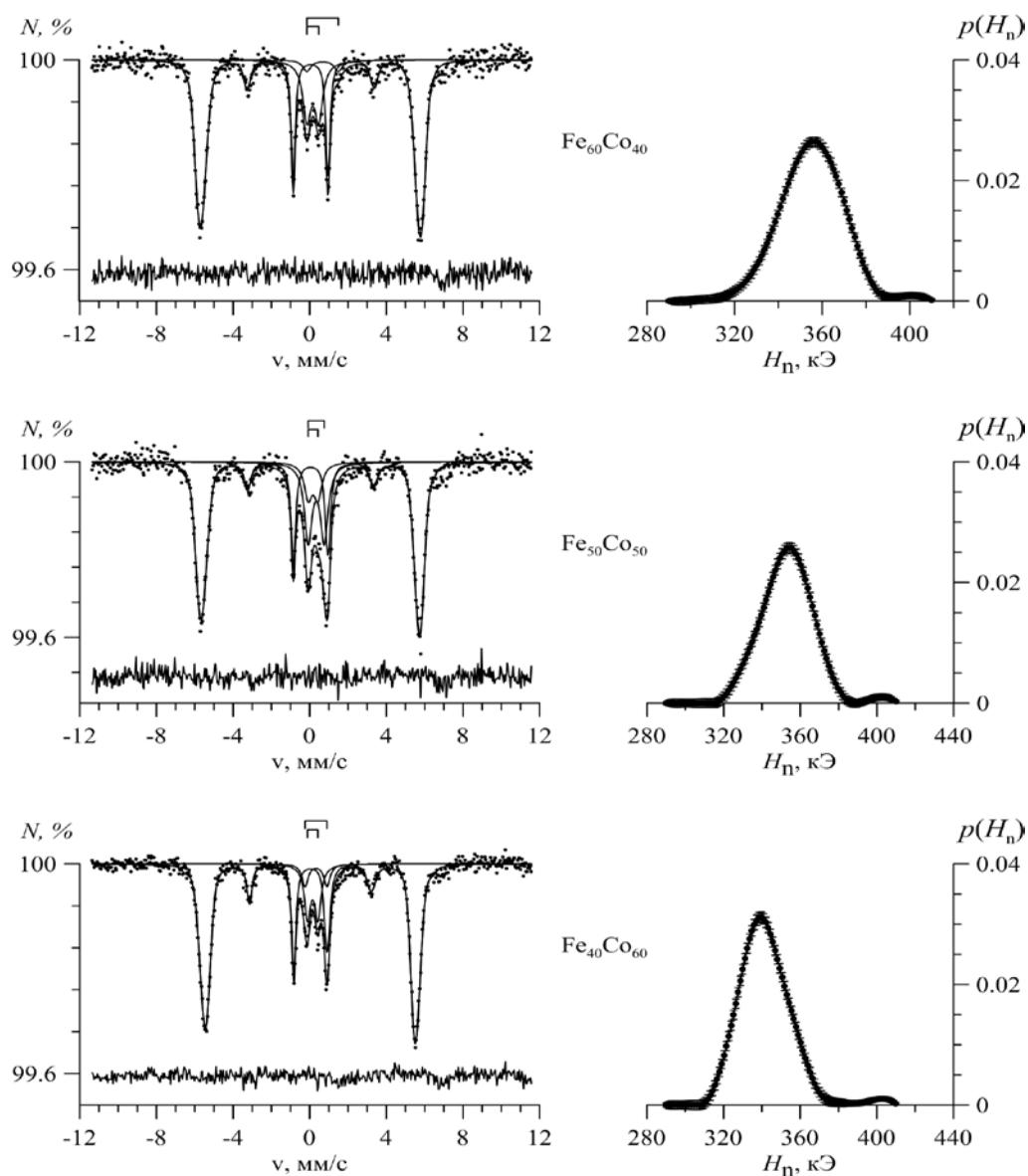


Рис. 29. Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 40, 50, 60$

Для всех исследованных образцов $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n от концентрации атомов кобальта представлена на Рис. 31. Видно, что сверхтонкое магнитное поле вначале возрастает до ~ 362 кЭ при концентрации $x = \sim 30$ %, а затем плавно убывает до ~ 326 кЭ. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными для массивных образцов [43,44].

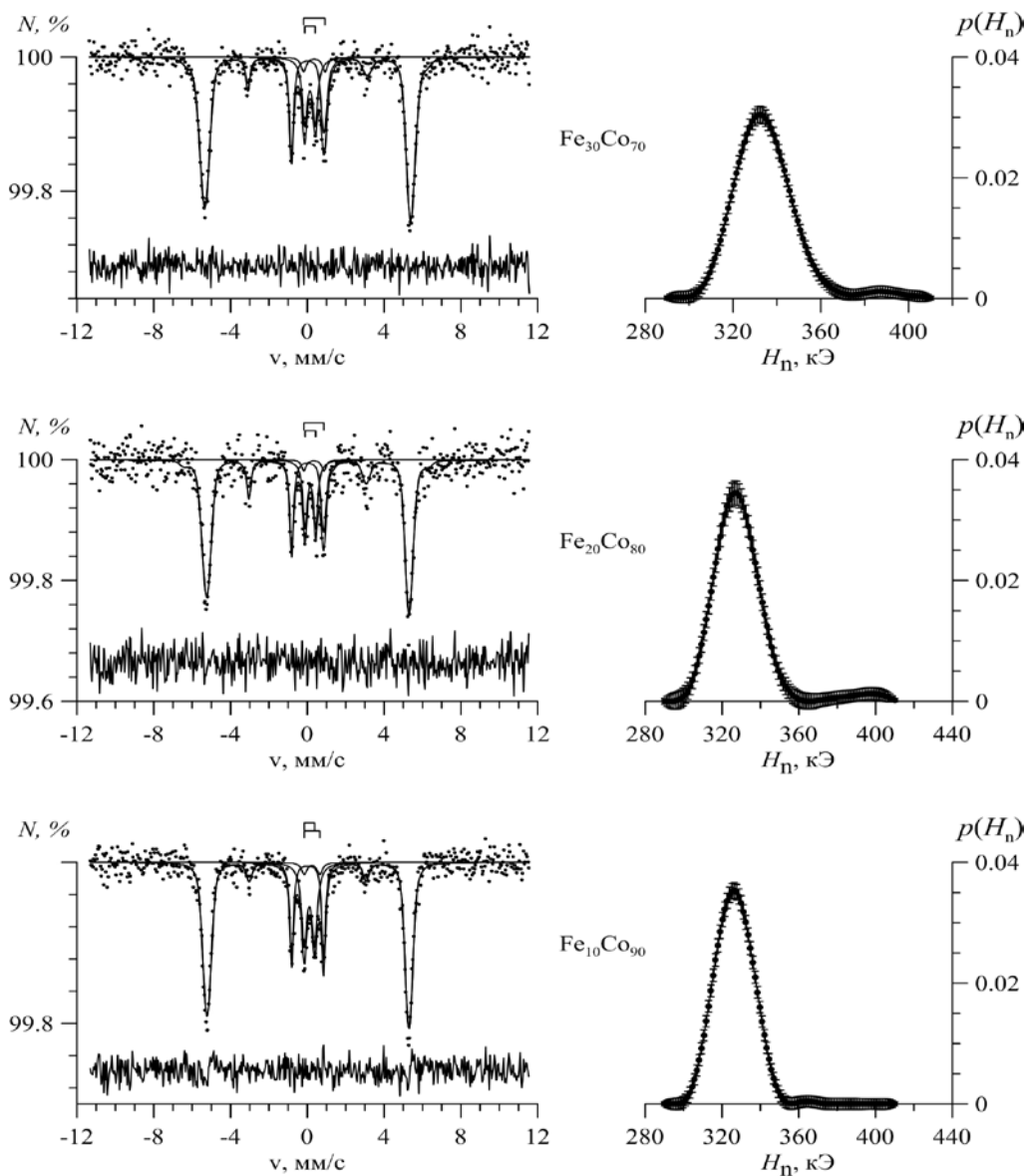


Рис. 30. Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 70, 80, 90$

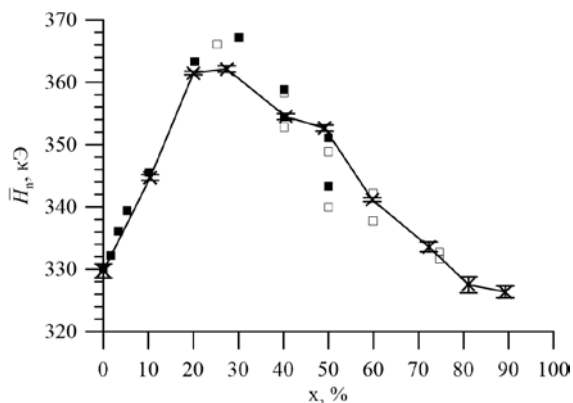


Рис. 31. Зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n от концентрации Co, полученная в результате восстановления распределений сверхтонких параметров спектров нанотрубок (x). На рисунке приведены литературные данные для массивных образцов: (□) [43], (■) [44].

В результате восстановления распределения сверхтонких параметров были получены также зависимости средних значений сдвига мессбауэровского спектра $\bar{\delta}$ и квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ от концентрации кобальта (Рис. 32).

Видно, что вначале (до ~30 % Co) наблюдается рост среднего значения сдвига мессбауэровского спектра до ~0.041 мм/с, в интервале концентраций 30% – 50 % его значение практически не изменяется, а затем, при концентрациях 50% – 80 %, убывает до 0.022 мм/с.

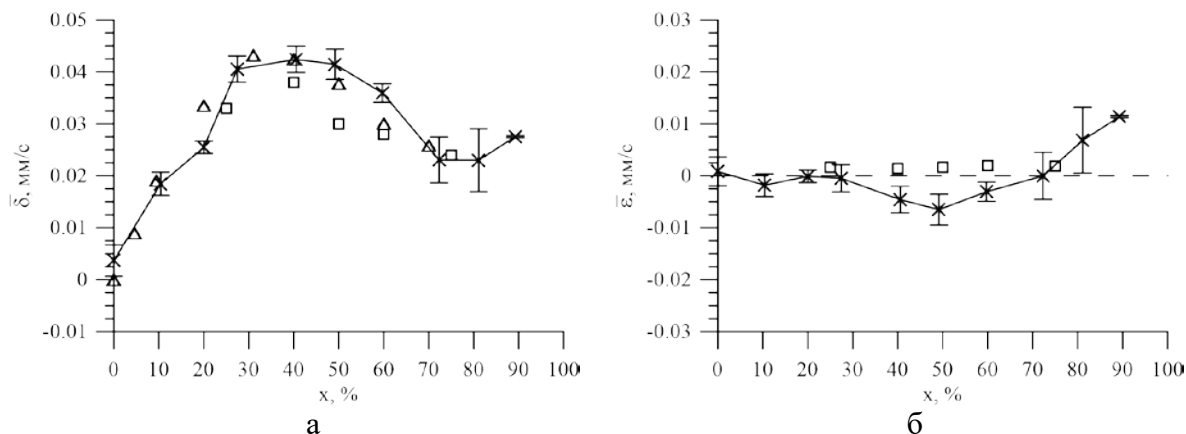


Рис. 32. Зависимости средних значений сдвига мессбауэровского спектра (а) и квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ (б) от концентрации Co, полученные в результате восстановления распределений сверхтонких параметров спектров нанотрубок (×). На рисунке приведены литературные данные для массивных образцов: (□) [43], (Δ) [45].

Средние значения квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ для всех образцов имеют небольшие различия, но все они близки к нулю. Полученные зависимости сдвига и квадрупольного смещения также, как и сверхтонкого поля, хорошо согласуются с литературными данными для массивных образцов [43–45]. Характер наблюдаемых концентрационных зависимостей сверхтонкого поля и сдвига спектра для массивных образцов объясняется в работе [45] изменением заселенности 3d и 4s электронных оболочек атома Fe при изменении концентрации атомов Co в сплаве Fe-Co. Основываясь на экспериментальных данных спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и магнитных измерений, авторам работы [45] удалось определить, что при увеличении концентрации до 30 % Co эффективное число электронов 3d[↑] возрастает до 5 и далее остается постоянным, а эффективные числа 3d[↓] и 4s электронов во всем диапазоне концентраций убывают.

В мессбауэровском спектре отношение интенсивностей резонансных линий секстета зависит от угла ϑ между направлением пролета гамма-кванта, которое в нашем эксперименте совпадает с направлением осей нанотрубок (см.

п. 2.3.1), и сверхтонким магнитным полем H_n на ядрах ^{57}Fe в образце, и может быть описано формулой (см., например, [141]):

$$\frac{I_{2,5}}{I_{1,6}} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{3(1 + \cos^2 \vartheta)}, \quad (9)$$

где $I_{2,5}$, $I_{1,6}$ – интенсивности второй и пятой, а также первой и шестой линий в секстете. Для железных нанотрубок это отношение составляет $I_2/I_1 = 0.663 \pm 0.021$, что соответствует отсутствию магнитной текстуры. Взаимосвязь интенсивностей резонансных линий секстета в нашем эксперименте позволяет определить среднее значение угла $\bar{\vartheta}$ между осью нанотрубок в образце и сверхтонким магнитным полем, которое практически совпадает с направлением магнитного момента атома Fe и в однодоменной частице с ее магнитным моментом:

$$\bar{\vartheta} = \arccos \left(\sqrt{(4 - 3 I_{2,5}/I_{1,6}) / (4 + 3 I_{2,5}/I_{1,6})} \right). \quad (10)$$

Из концентрационной зависимости среднего значения угла между магнитным моментом и осью нанотрубок, приведенной на Рис. 33, следует, что для Fe нанотрубок наблюдается случайное распределение направлений магнитных моментов атомов Fe ($\bar{\vartheta} = 54,6^\circ$), а для Fe-Co нанотрубок – наблюдается магнитная текстура вдоль оси нанотрубок.

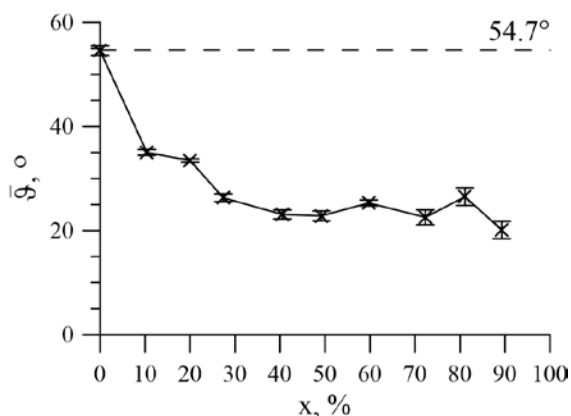


Рис. 33. Концентрационная зависимость среднего значения угла $\bar{\vartheta}$ между магнитным моментом атома железа и осью нанотрубок в результате восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (×).

При увеличении концентрации атомов Co среднее значение угла между направлением магнитного момента атомов железа и осью нанотрубок уменьшается от $\bar{\vartheta} \sim 35^\circ$ (при $x = 10\%$) до $\bar{\vartheta} \sim 24,5^\circ$ (при $x \geq 40\%$).

3.2.2. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров

В соответствии с результатами восстановления сверхтонкого магнитного поля (см. п. 3.2.1) мессбауэровский спектр железных нанотрубок

расшифровывался в виде суперпозиции зеемановского секстета, соответствующего основной фазе α -Fe, и двух квадрупольных дублетов, соответствующих примесным фазам, содержащим катионы Fe^{3+} , находящимся в парамагнитном и/или суперпарамагнитном состояниях. В результате модельной расшифровки мессбауэровских спектров железных нанотрубок (Рис. 34) были получены значения квадрупольного смещения $\epsilon = 0.0016 \pm 0.0027$ мм/с, а также сдвига мессбауэровского спектра $\delta = 0.0001 \pm 0.0027$ мм/с.

Как видим, значения квадрупольного смещения ϵ и изомерного сдвига δ примерно равны нулю, при этом среднее значение сверхтонкого магнитного поля $H_n = 329.64 \pm 0.19$ кЭ. Приведенные значения сверхтонких параметров соответствуют значениям для ядер ^{57}Fe в эталонных массивных образцах α -Fe.

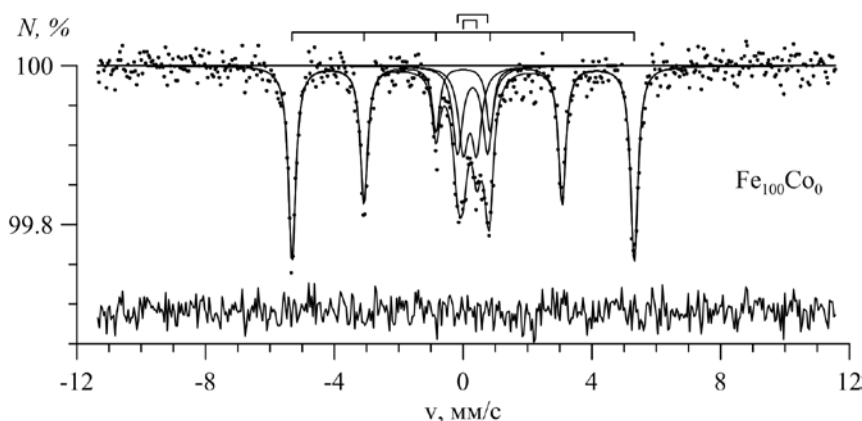


Рис. 34. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в образце нанотрубок состава $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$

Для железокобальтовых нанотрубок образцов в спектрах наблюдается зеемановский секстет с уширенными линиями и такая же пара квадрупольных дублетов. Расшифровка этих спектров проводилась с учетом появления в решетке неэквивалентных позиций атомов Fe, которые отличаются ближайшим атомным окружением (см. Рис. 35–Рис. 37).

При случайном распределении атомов Fe и Co по позициям кристаллической решетки $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ в железокобальтовых нанотрубках вероятность нахождения m атомов кобальта в ближайшем окружении атома Fe подчиняется биномиального закону распределения вероятности:

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} C^m (1-C)^{n-m}, \quad (11)$$

где n – число атомов в ближайшем окружении атома Fe, $C = \bar{m} = x/100$ – концентрация атомов кобальта. Так как структура нанотрубок сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ является объемно-центрированной кубической, то в ближайшем окружении любого из атомов, в том числе атома Fe, расположены $n = 8$ в общем случае различных атомов (Fe или Co).

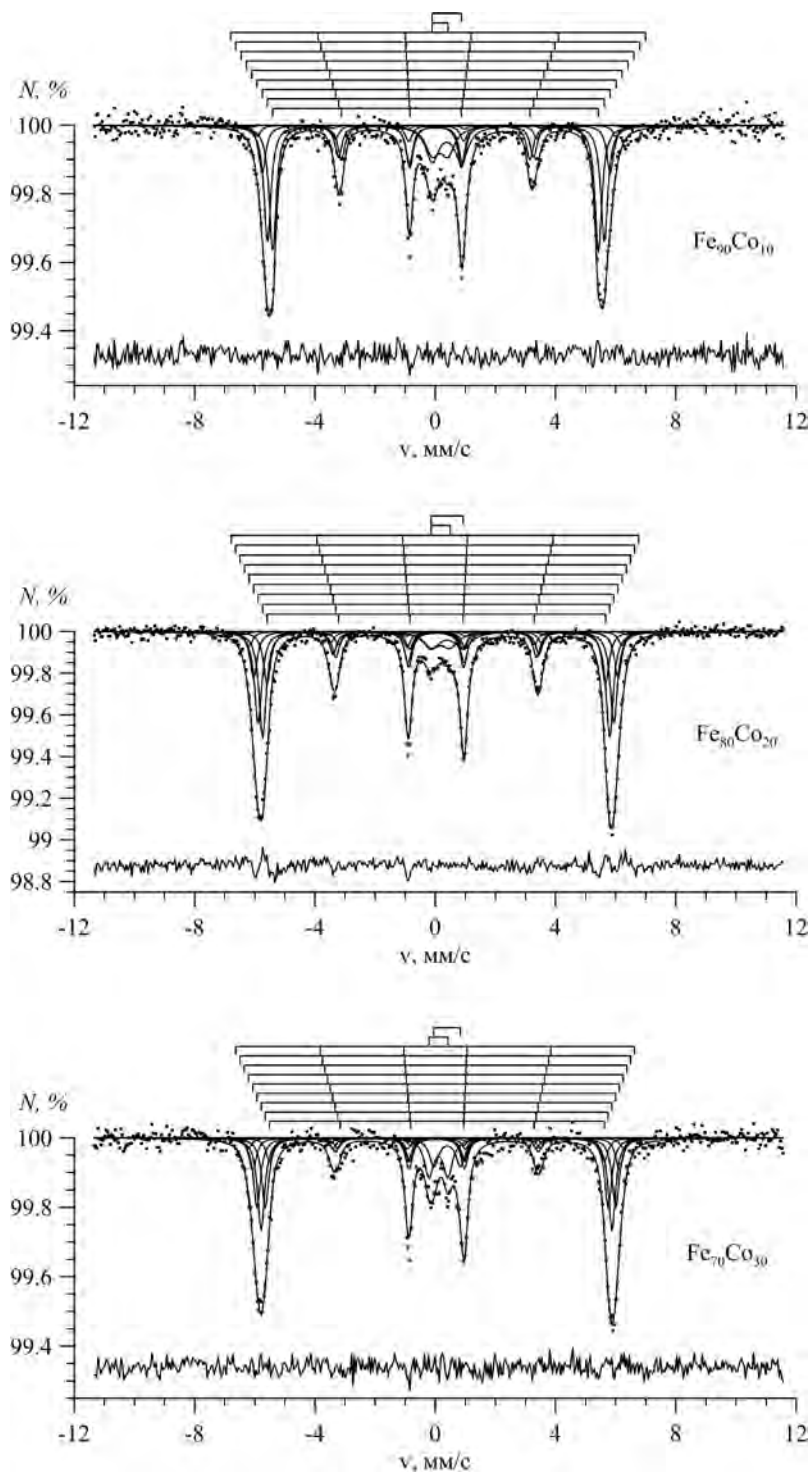


Рис. 35. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 10, 20, 30$ в предположении о биномиальном распределении атомов Co в ближайшем окружении атома Fe.

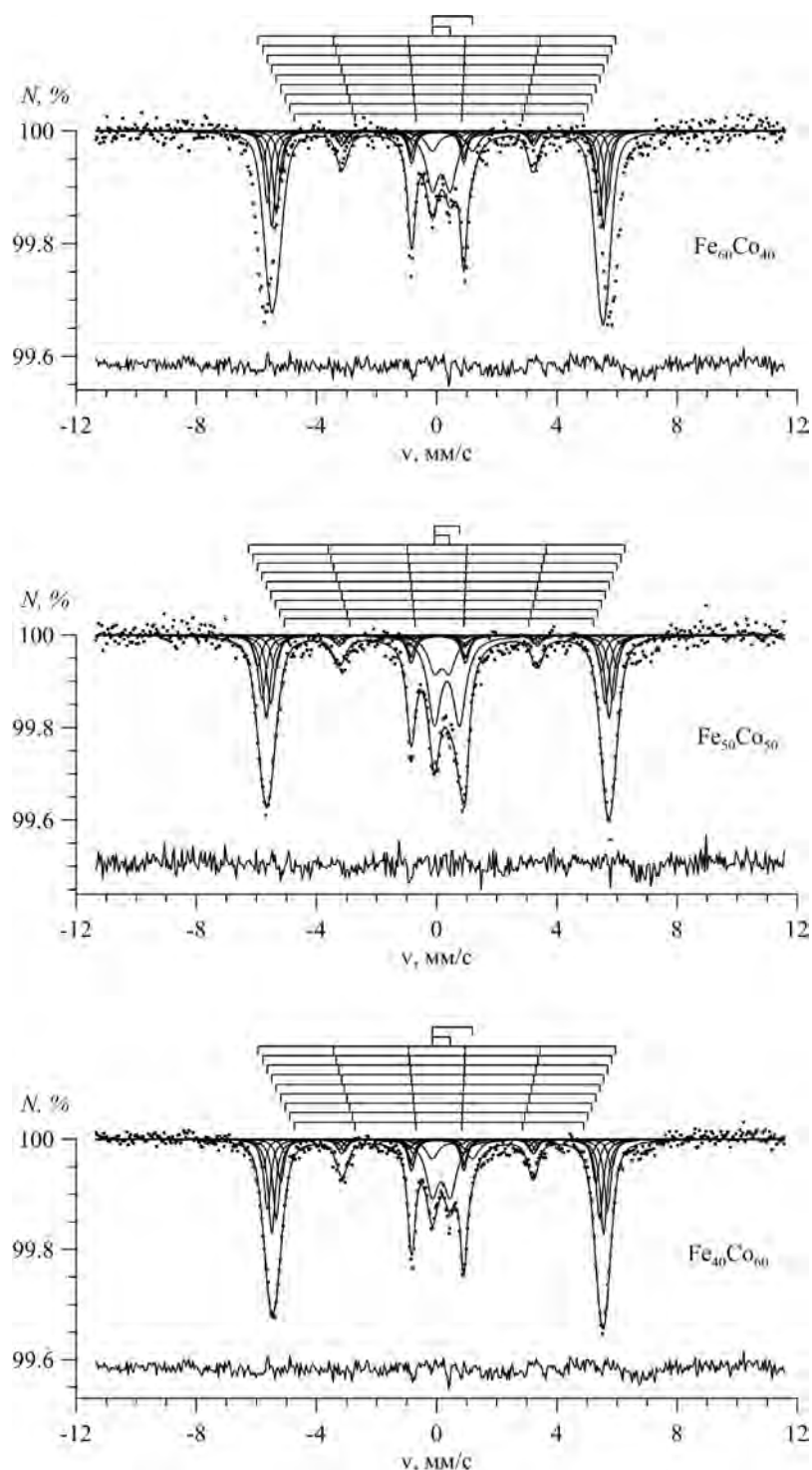


Рис. 36. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x=40, 50, 60$.

С учетом биномиального распределения атомов кобальта в ближайшем окружении атомов Fe в Fe-Co нанотрубках мессбауэровские спектры обрабатывались с помощью модели, представляющей собой 9 зеемановских секстетов и 2 квадрупольных дублета. В рамках этой модели отношения интенсивностей $I_1:I_2:I_3:I_4:I_5:I_6:I_7:I_8:I_9$ зеемановских секстетов соответствовали биномиальным распределениям для различных концентраций атомов Co.

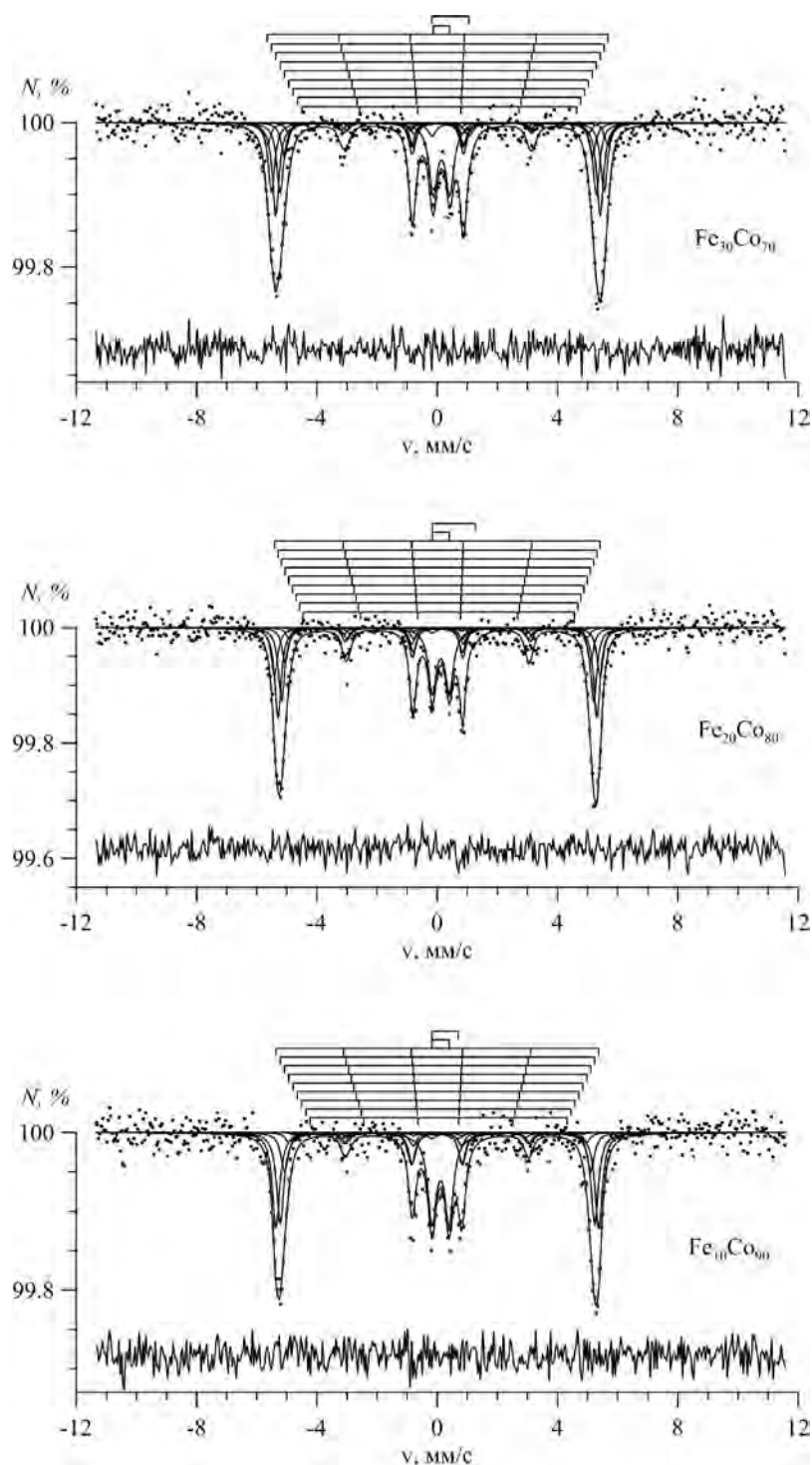


Рис. 37. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ в образцах с $x=70; 80; 90$.

Расшифровка проводилась в предположении о линейной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_n(m)$ и сдвига $\delta(m)$ от числа m атомов Co в ближайшем окружении атома Fe:

$$H_n(m) = H_n(0) + m\Delta H_n, \quad (12)$$

$$\delta(m) = \delta(0) + m\Delta\delta. \quad (13)$$

Здесь $H_n(0)$ и $\delta(0)$ – значения сверхтонкого магнитного поля H_n и сдвига δ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых находятся 8 атомов Fe и нет атомов Co; ΔH_n и $\Delta\delta_n$ – изменения поля H_n и сдвига δ при замещении одного атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атомов Fe. Заметим, что средние значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_n(m)$ и изомерного сдвига $\bar{\delta}(m)$ при этом будут равны:

$$\bar{H}_n = H_n(0) + \bar{m}\Delta H_n, \quad (14)$$

$$\bar{\delta} = \delta(0) + \bar{m}\Delta\delta. \quad (15)$$

В рамках выбранной модели квадрупольные смещения ε и ширины Γ резонансных линий для всех зеемановских секстетов принимались одинаковыми. Значения $H_n(0)$, ΔH_n , $\delta(0)$, $\Delta\delta$, ε и Γ варьировались в процессе расшифровки спектров. Результаты расшифровки мессбауэровских спектров Fe-Co нанотрубок в рамках выбранной модели представлены на Рис. 35–Рис. 37. Видно, что данная модель при найденных значениях варьированных параметров достаточно хорошо описывает экспериментальные спектры (значения функционала χ^2 лежат в диапазоне 1.02 – 1.68).

Концентрационная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n , полученная в результате модельной расшифровки, практически совпадает с концентрационной зависимостью, найденной в результате восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (Рис. 38) со всеми особенностями, описанными выше: вначале рост до ~364 кЭ (при $x \sim 25\%$) а затем плавное убывание до ~325 кЭ (при $x \sim 80\%$).

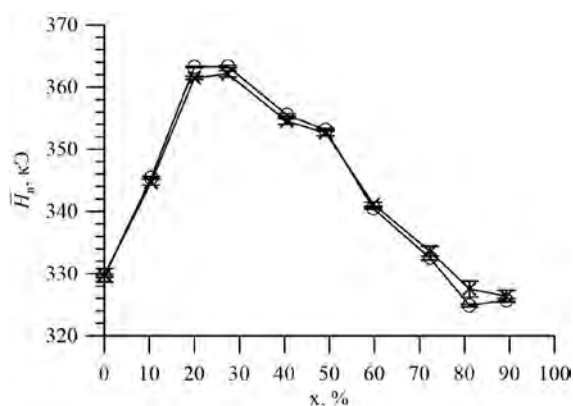


Рис. 38. Зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n от концентрации Co, полученные в результате модельной расшифровки (o) и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (x).

По данным результата обработки спектров всех образцов двумя методами, были получены также зависимости среднего значения сдвига мессбауэровского спектра δ и квадрупольного смещения ε (Рис. 39) от концентрации кобальта.

Видно, что результаты модельного описания, как и в случае со сверхтонким магнитным полем, практически полностью совпадают с результатами, полученными путем восстановления сверхтонких параметров спектра (п. 3.2.1).

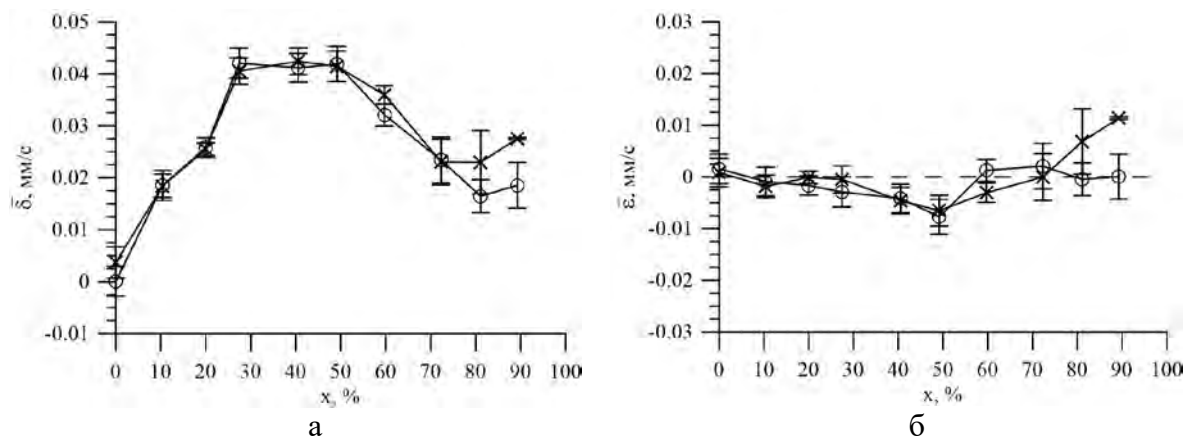


Рис. 39. Зависимости средних значений сдвига мессбауэровского спектра δ (а) и квадрупольного смещения ϵ (б) от концентрации Co , полученные в результате модельной расшифровки (\circ) и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (\times).

Концентрационная зависимость среднего значения угла $\bar{\vartheta}$ между магнитным моментом атома железа и осью нанотрубок (Рис. 40) в случае модельной расшифровки также совпадает с результатом, полученным восстановлением распределения сверхтонких параметров спектра (п. 3.2.1).

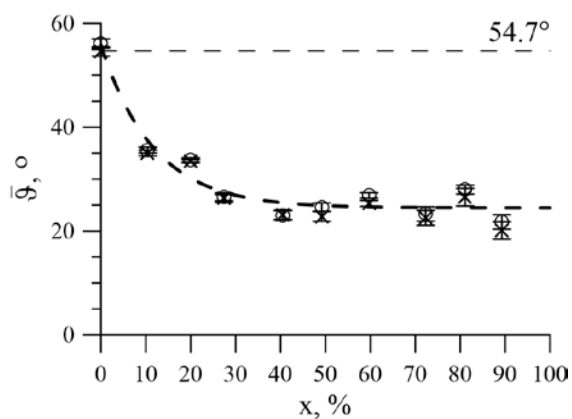


Рис. 40. Концентрационная зависимость среднего значения угла $\bar{\vartheta}$ между магнитным моментом атома железа и осью нанотрубок в результате модельной расшифровки (\circ) и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (\times).

Отметим, что практически полное совпадение данных о концентрационных зависимостях средних значений сверхтонких параметров спектров (Рис. 38, Рис. 39) и угла $\bar{\vartheta}$ (Рис. 40) говорит о правильности выбранной модели расшифровки, в частности подтверждает сделанное допущение о случайном распределении атомов Fe и Co по позициям ОЦК структуры.

Полученная в результате расшифровки концентрационная зависимость изменения сверхтонкого магнитного поля, вызванное замещением атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома железа (см. Рис. 41) показывает, что

такое замещение приводит к заметному увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe (в зависимости от концентрации Co от 8 кЭ до 12 кЭ).

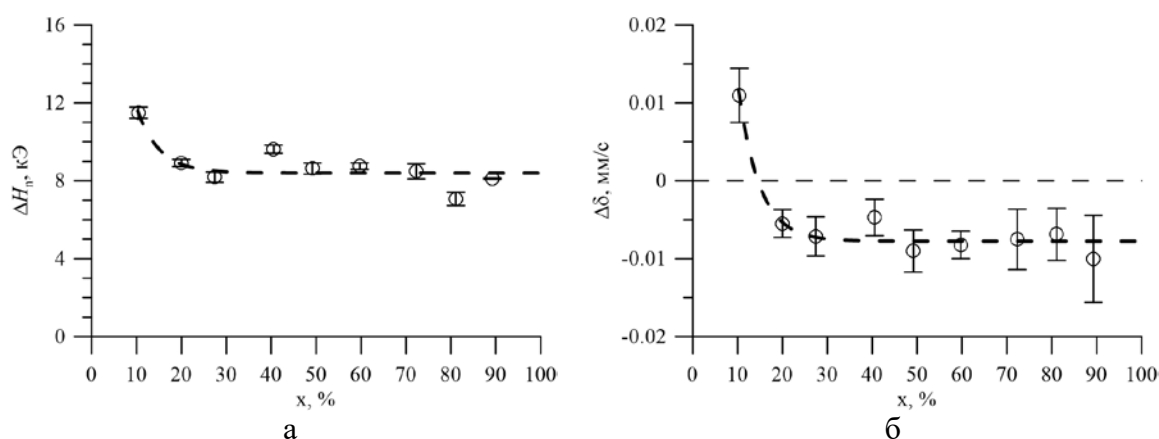


Рис. 41. Концентрационные зависимости изменений сверхтонкого магнитного поля ΔH_n (а) и сдвига мессбауэровского спектра $\Delta\delta$ (б), вызванные замещением атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома железа.

Замещение атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома железа приводит также к небольшому изменению сдвига мессбауэровского спектра δ (в зависимости от концентрации Co от +0.01 мм/с до -0.01 мм/с) (Рис. 41).

На Рис. 42 приведена концентрационная зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co, и среднего значения поля \bar{H}_n , полученные в результате модельной расшифровки, а также поля \bar{H}_n , полученного в результате восстановления сверхтонких параметров.

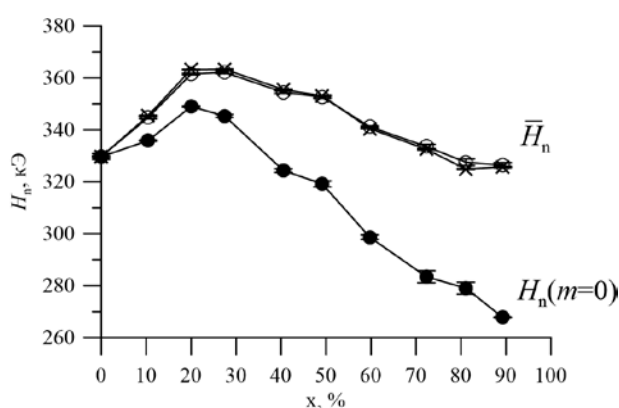


Рис. 42. Концентрационная зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co (\bullet), и среднего значения поля \bar{H}_n , полученные в результате модельной расшифровки (\circ), а также поля \bar{H}_n (\times), полученного в результате восстановления сверхтонких параметров.

Изменение сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ с изменением концентрации атомов Co вызвано в первую очередь изменением расстояний между атомами железа в сплаве $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, а изменение среднего значения поля \bar{H}_n – как изменением расстояний между атомами железа и атомами его

ближайшего окружения, так и замещением атомов Fe на атомы Co в ближайшем окружении атомов железа.

Разность значений среднего сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n и сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co, в зависимости от концентрации атомов Co приведена на Рис. 43. В первом приближении эта разность определяется только замещением атомов в ближайшем окружении атома Fe. На Рис. 43 видно, что данная зависимость является практически линейной.

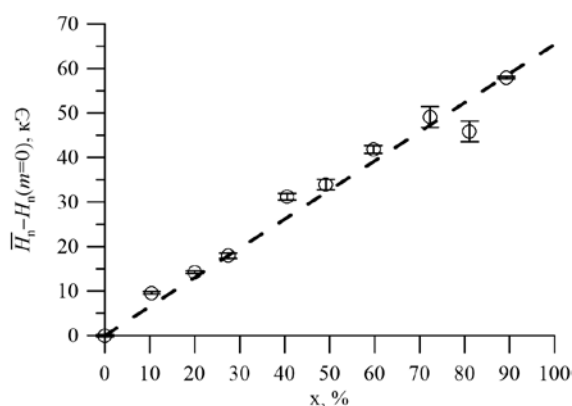


Рис. 43. Концентрационная зависимость вклада в сверхтонкое магнитное поле, вызванного замещением атомов Fe на атомы Co при неизменных расстояниях между атомами.

Таким образом, установлено, что существует два механизма изменения среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n 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. При этом удалось разделить вклады в изменение магнитного поля от этих двух механизмов (Рис. 42 и Рис. 43).

Аналогично проведенный анализ концентрационных зависимостей сдвига мессбауэровского спектра $\delta(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co, и среднего значения сдвига $\bar{\delta}$, полученные в результате модельной расшифровки и восстановления сверхтонких параметров спектра (см. Рис. 44 и Рис. 45), позволил установить, существование двух механизмов изменения среднего значения сдвига мессбауэровского спектра $\bar{\delta}$ 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. При этом удалось разделить вклады в изменение сдвига $\bar{\delta}$ от этих двух механизмов (Рис. 44).

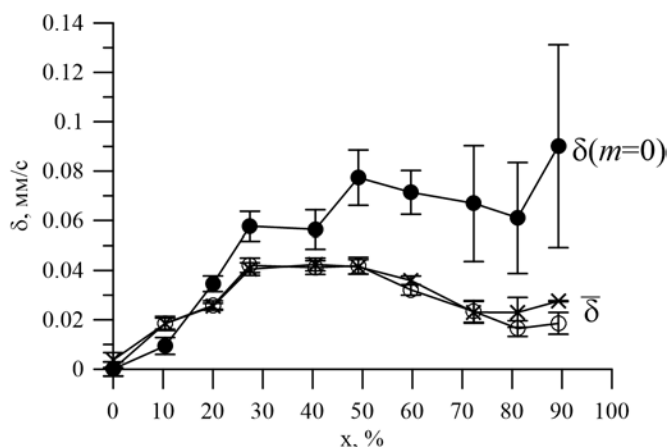


Рис. 44. Концентрационная зависимость сдвига мессбауэровского спектра $\delta(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co (●), и среднего значения сдвига $\bar{\delta}$, полученные в результате модельной расшифровки (○), а также сдвига $\bar{\delta}$ (×), полученного в результате восстановления сверхтонких параметров.

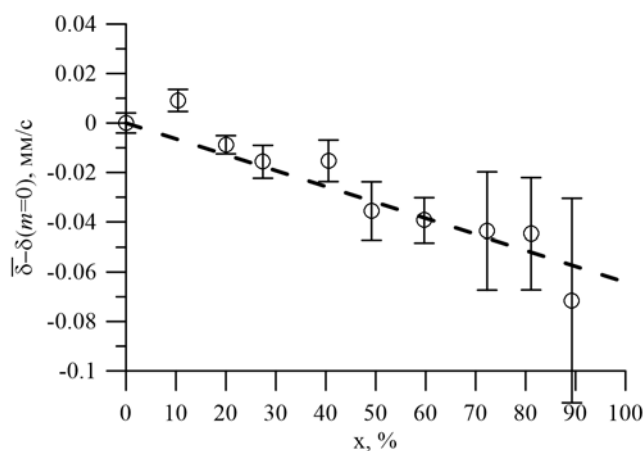


Рис. 45. Концентрационная зависимость вклада в сдвиг мессбауэровского спектра, вызванного замещением атомов Fe на атомы Co при неизменных расстояниях между атомами.

На Рис. 45 видно, что, как и в случае со сверхтонким магнитным полем (см. Рис. 43), вклад в сдвиг спектра, который определяется только замещением атомов Fe на атомы Co в ближайшем окружении атома Fe, практически линейно зависит от концентрации атомов Co.

3.3. Железо-никелевые нанотрубки

Длина всех железо-никелевых, как и в случае железных и железо-кобальтовых, нанотрубок, составляла 12 мкм. При заданных флюенсе $4 \cdot 10^7$ ион/см² ионов криптона Kr⁺ (п. 2.1.1) и напряжении электрохимического осаждения 2.0 В (п. 2.1.2) внешний диаметр и толщина стенки нанотрубок получились равными 400 ± 10 нм и 120 ± 5 нм соответственно (см. рис. Рис. 12 в п. 2.1.2).

С помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) было определено процентное соотношение Fe и Ni в исследованных в данной работе десяти образцах с ожидаемым шагом концентрации $\sim 10\%$. В качестве примера на Рис. 46 приведены спектры ЭДА некоторых из образцов нанотрубок.

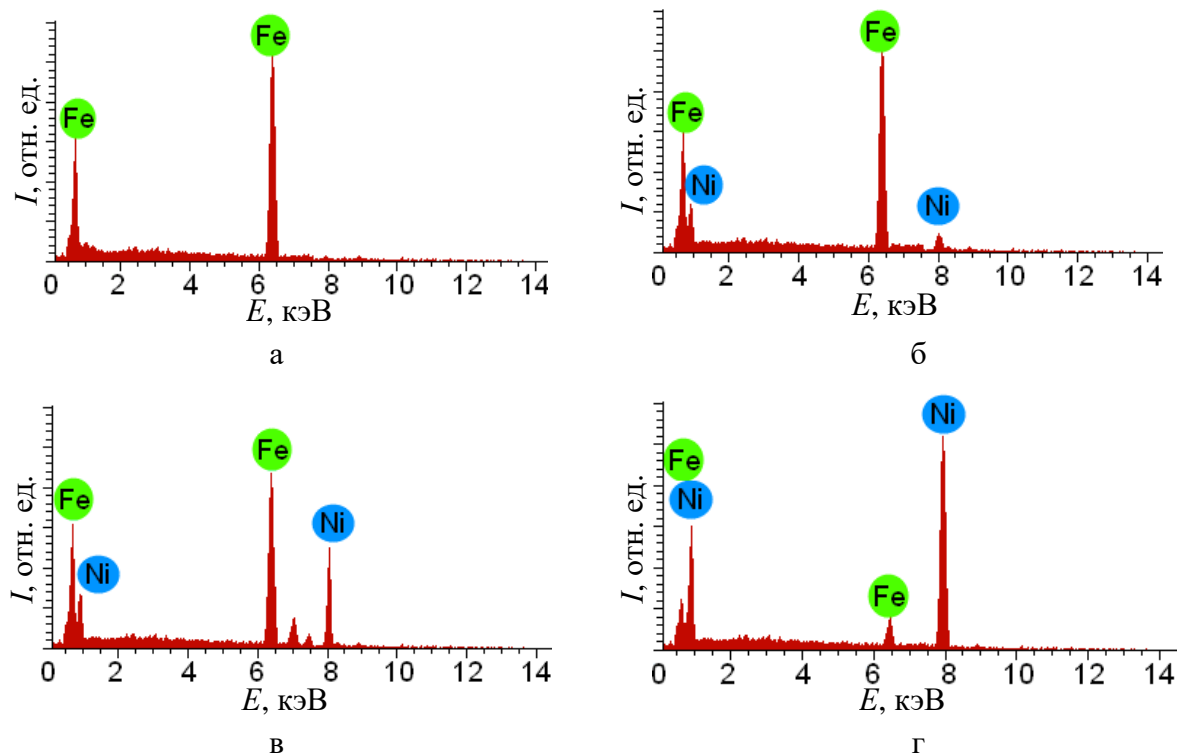
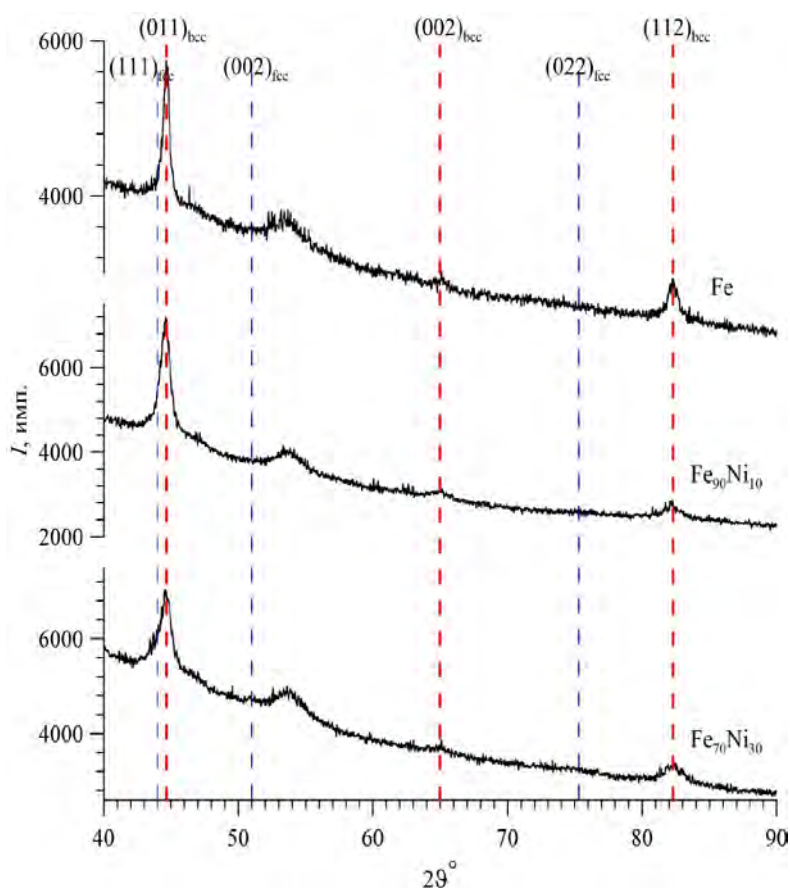


Рис. 46. ЭДА-спектры нанотрубок Fe₁₀₀ (а), Fe₈₁Ni₁₉ (б), Fe₆₂Ni₃₈ (в) и Fe₂₁Ni₇₉ (г).

Для образцов наименований: Fe₁₀₀, Fe₉₀Ni₁₀, Fe₈₀Ni₂₀, Fe₇₀Ni₃₀, Fe₆₀Ni₄₀, Fe₅₀Ni₅₀, Fe₄₀Ni₆₀, Fe₃₀Ni₇₀, Fe₂₀Ni₈₀ и Fe₁₀Ni₉₀, относительный атомный вес Ni составил: 0%, 11%, 19%, 31%, 38%, 51%, 61%, 72%, 79% и 91% соответственно.



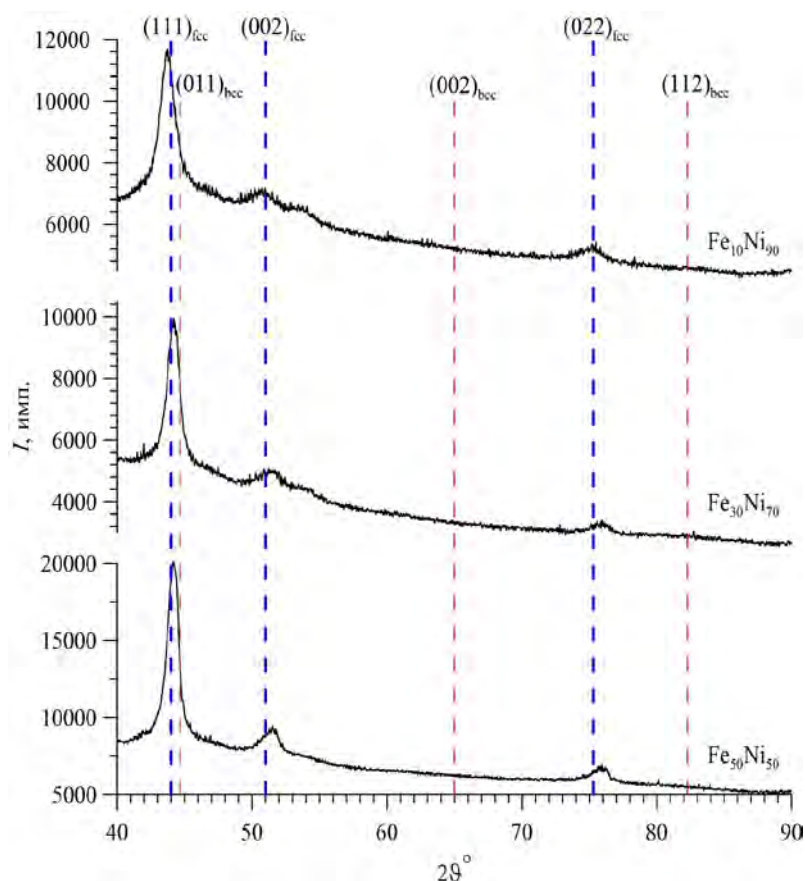
Видно, что для Fe-Ni нанотрубок отклонение весовой концентрации Ni от ожидаемой не превышает 2%.

В качестве примера на Рис. 47 представлены дифрактограммы некоторых из исследованных образцов Fe_{100-x}Ni_x нанотрубок, в которых концентрация никеля меньше концентрации железа.

Рис. 47. Дифрактограммы Fe_{100-x}Ni_x нанотрубок с ОЦК(бсс) структурой.

Видно, что пики интенсивности на данных дифрактограммах находятся при значениях угла 2θ , равных 44.6° , 65.0° и 82.3° , с соответствующими индексами Миллера: (011), (002) и (112), что подтверждает объемноцентрированную кубическую структуру (ОЦК или bcc) нанотрубок.

На Рис. 48 приведены дифрактограммы для образцов, в которых содержание



никеля превышает содержание железа. Аналогично, из полученных данных об углах дифракции 2θ , значения которых равны 44.0° , 51.0° и 75.3° с соответствующими индексами Миллера (111), (002) и (022), была определена кристаллическая структура.

Рис. 48. Дифрактограммы Fe_{100-x}Ni_x нанотрубок с ГЦК(fcc) структурой.

Для данных образцов наблюдается гранецентрированная кубическая структура (ГЦК или fcc). Дифракционная линия при угле $\sim 53.7^\circ$, наблюдаемая для всех образцов, соответствует шаблонной матрице ПЭТФ.

Дифрактограммы были обработаны с помощью программы HighScore Plus. Вначале вычитались пики, соответствующие ПЭТФ и K-alpha2. Затем в рамках метода Ритвельда сначала осуществлялся поиск наиболее подходящих для математического описания дифракционных линий вариантов Fe-Ni сплавов из базы данных ICDD PDF4, а затем поиск оптимальных значений параметров элементарной ячейки. В результате удалось установить, что основная часть полученных Fe-Ni наноструктур представляет собой Fe_{100-x}Ni_x нанотрубки с ОЦК структурой (пр. группа $Im\bar{3}m$) для $0 \leq x \leq 40$ и с ГЦК структурой (пр. группа $Fm\bar{3}m$) для $50 \leq x \leq 90$. Отметим, что фазовая граница Fe_{100-x}Ni_x

нанотрубок наилучшим образом совпадают с фазовой границей для случая массивных образцов, полученных в работе [53] методом распыления (sputtering на Рис. 3 в разделе 1.2). Найденные значения параметра элементарной ячейки для всех исследованных образцов приведены на Рис. 49.

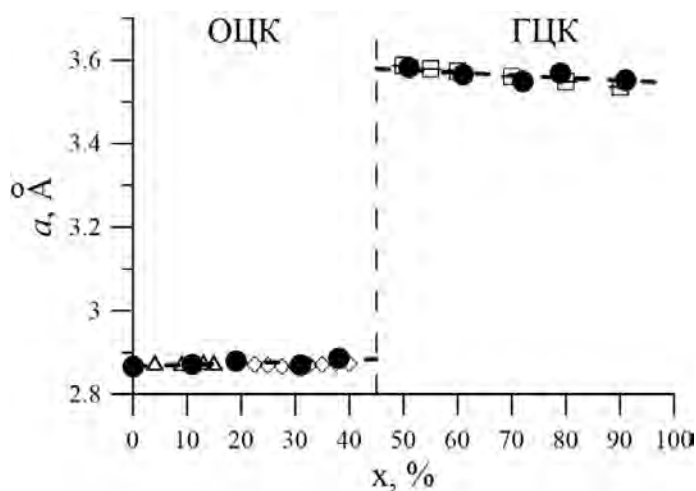


Рис. 49. Зависимость параметра элементарной ячейки от концентрации Ni: закрашенные кружки – экспериментальные значения, полученные в данной работе, незакрашенные многоугольники – литературные данные [53,68,183].

С увеличением концентрации атомов Ni для ОЦК структуры $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок наблюдается незначительное увеличение параметра элементарной ячейки, а для ГЦК структуры – уменьшение. Как видим на рисунке, наши данные хорошо согласуются с литературными данными для массивных образцов, полученными в работах [53,68,183].

3.3.1. Результаты восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров

Все мессбауэровские спектры $Fe_{100-x}Ni_x$ наноструктур были получены при комнатной температуре и в общем случае представляли собой пары зеемановских секстетов и квадрупольных дублетов. Основной относительный вклад в интенсивность вносит несколько ассиметричный секстет с уширенными линиями, соответствующий железо-никелевым нанотрубкам. Другой секстет соответствует магнитоупорядоченной железосодержащей оксидной примеси. Его вклад не превышает 4.1 %, а значения сверхтонкого магнитного поля этого секстета лежат в диапазоне 416–489 кЭ. Что касается квадрупольных дублетов, то их можно отнести к атомам железа, которые находятся в высокоспиновом трехвалентном состоянии.

На Рис. 50 представлен мессбауэровский спектр железных нанотрубок и результат восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля

H_n . Видно, что максимум распределения достигается при ~ 328 кЭ. Значения сдвига мессбауэровского спектра δ и квадрупольного смещения ϵ , соответствующие максимуму распределения $p(H_n)$, практически равны нулю, что соответствует фазе α -Fe.

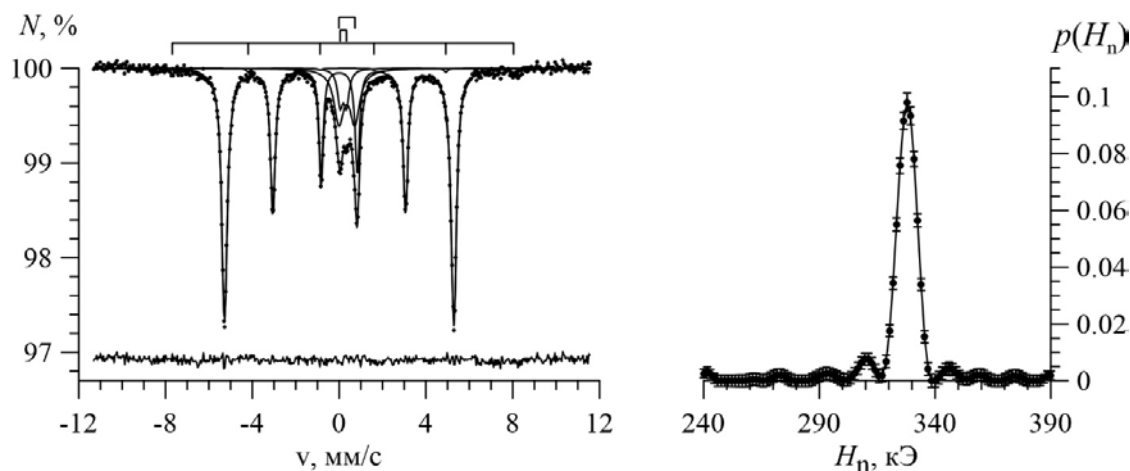


Рис. 50. Мессбауэровский спектр (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (справа) железных нанотрубок.

В результате обработки спектра методом восстановления сверхтонких параметров определено, что угол ϑ между магнитным моментом атома Fe и осью нанотрубок равен $(47.4 \pm 0.2)^\circ$, что указывает на наличие некоторой магнитной текстуры вдоль оси нанотрубок.

На Рис. 51–Рис. 53 представлены мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок с концентрациями Ni 10-30 %, 40-60 %, 70-90 % соответственно. В результате анализа восстановленных распределений $p(H_n)$ получена концентрационная зависимость среднего значения \bar{H}_n сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe , представленная на Рис. 54. Видно, что эта зависимость состоит из двух областей, переход между которыми сопровождается скачком \bar{H}_n . Слева от концентрации Co $x \sim 45\%$, для ОЦК структуры, наблюдается рост средних значений сверхтонкого магнитного поля с ~ 328 кЭ до ~ 335 кЭ, а справа, для ГЦК структуры, – уменьшение с ~ 303 кЭ до ~ 290 кЭ. Характер зависимости качественно совпадает с литературными данными для массивных поликристаллических образцов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ [65–68], также представленных на Рис. 54.

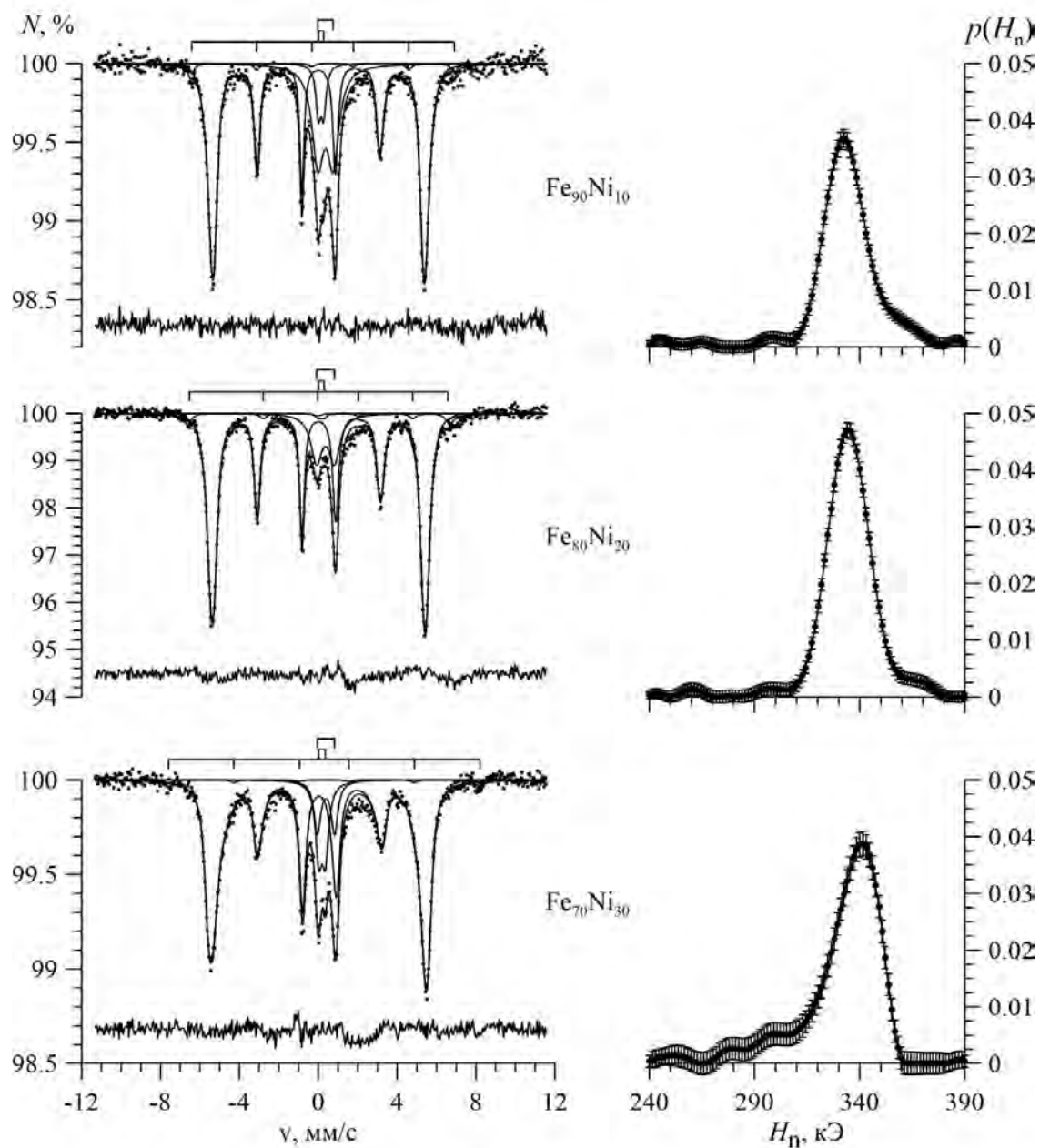


Рис. 51. Мессбауэровские спектры (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (справа) Fe_{100-x}Ni_x нанотрубок при $x = 10; 20; 30$.

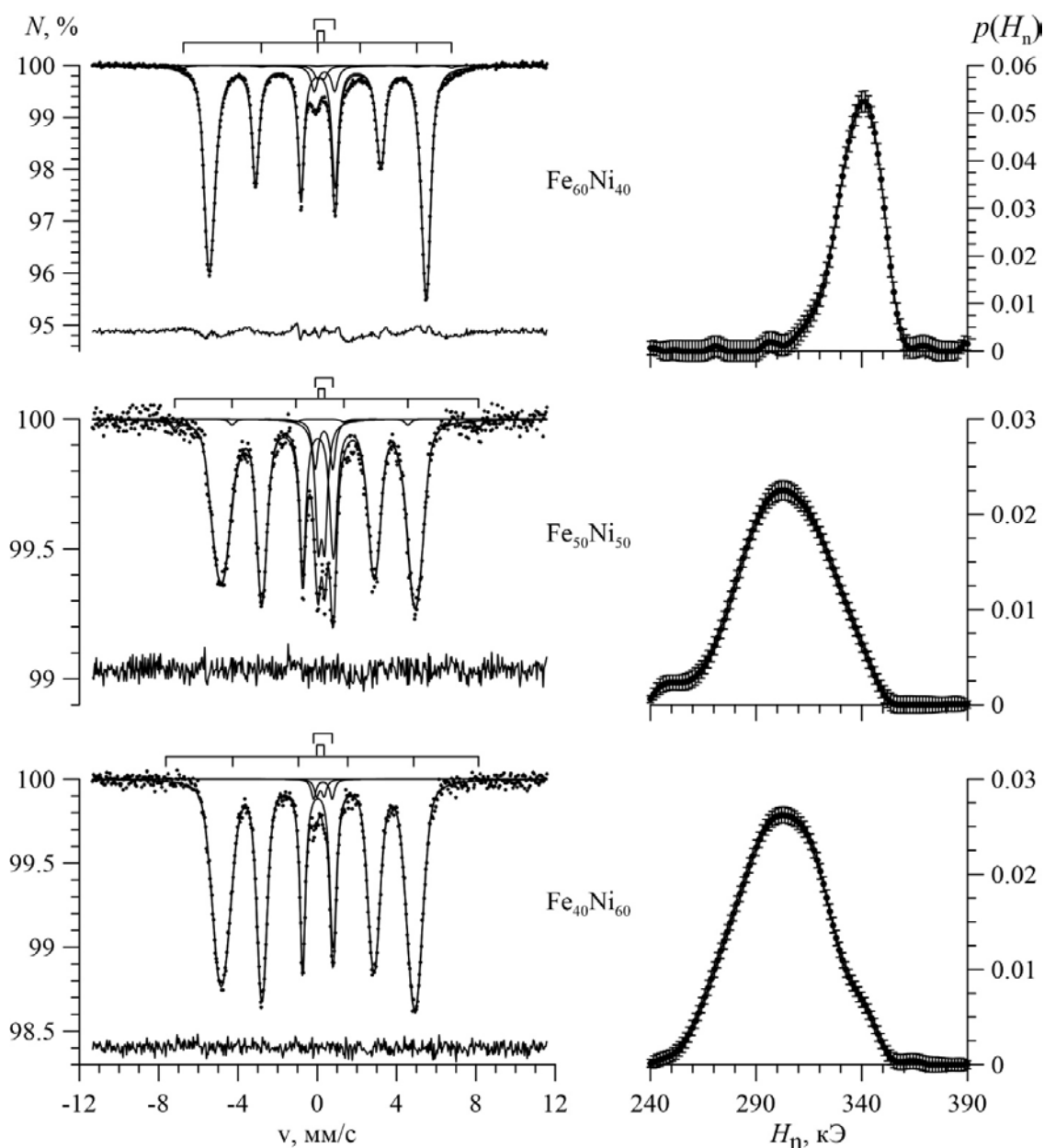


Рис. 52. Мессбауэровские спектры (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (справа) $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 40; 50; 60$.

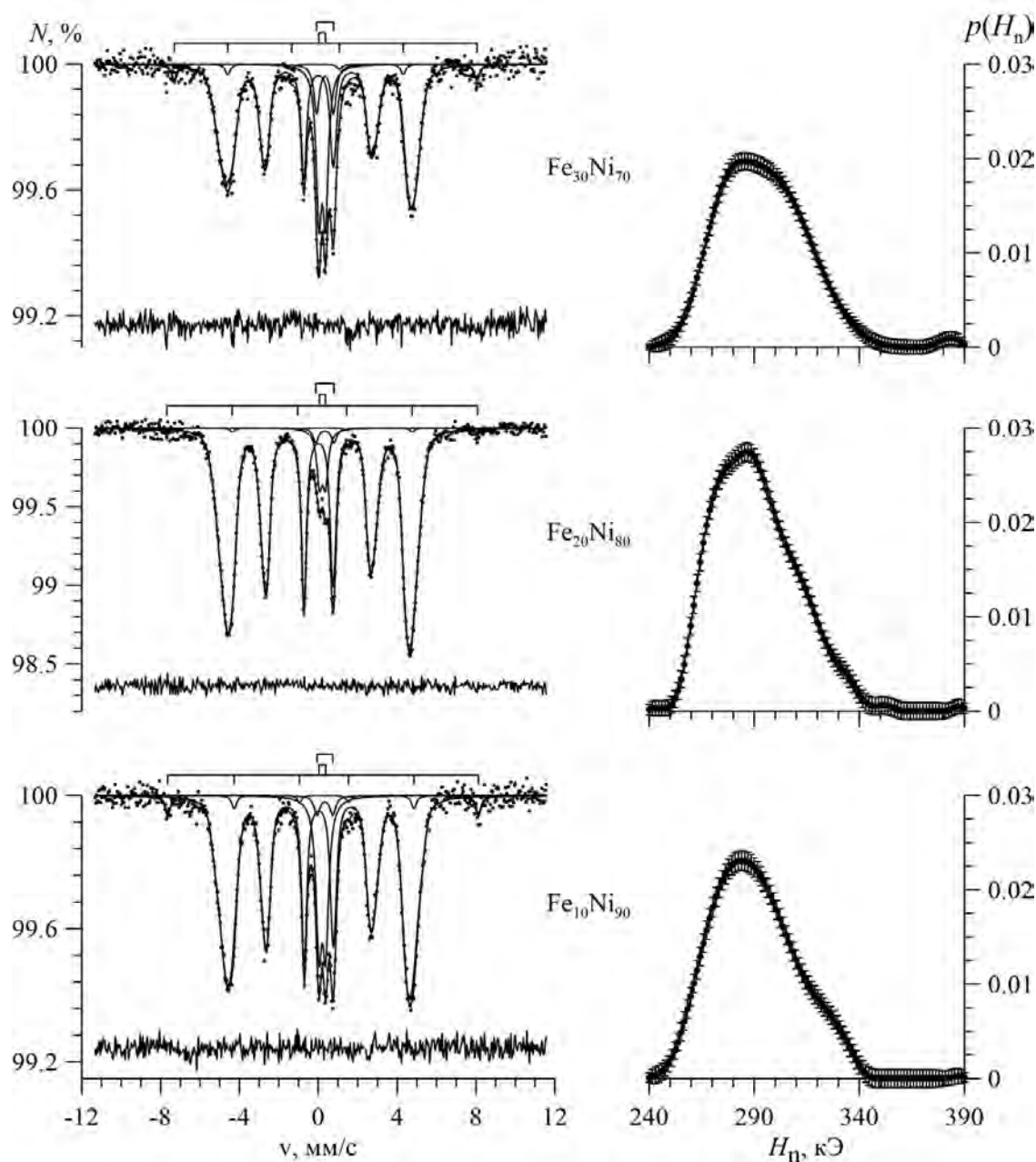


Рис. 53. Мессбауэровские спектры (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (справа) $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок при $x = 70; 80; 90$.

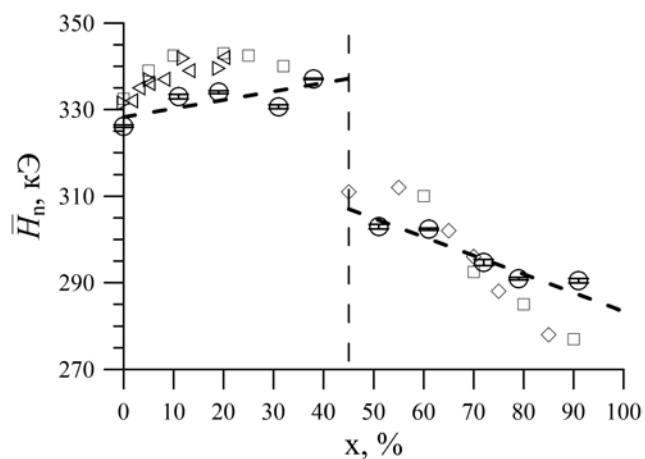


Рис. 54. Зависимость среднего значения \bar{H}_n сверхтонкого магнитного поля H_n от концентрации Ni, полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (○). На рисунке приведены литературные данные для массивных образцов: [66] (◁), [65] (□), [67] (▷), [68] (◇).

Полученные также в результате анализа восстановленных распределений $p(H_n)$ концентрационные зависимости средних значений сдвига мессбауэровского спектра $\bar{\delta}$ и квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ приведены на Рис. 55.

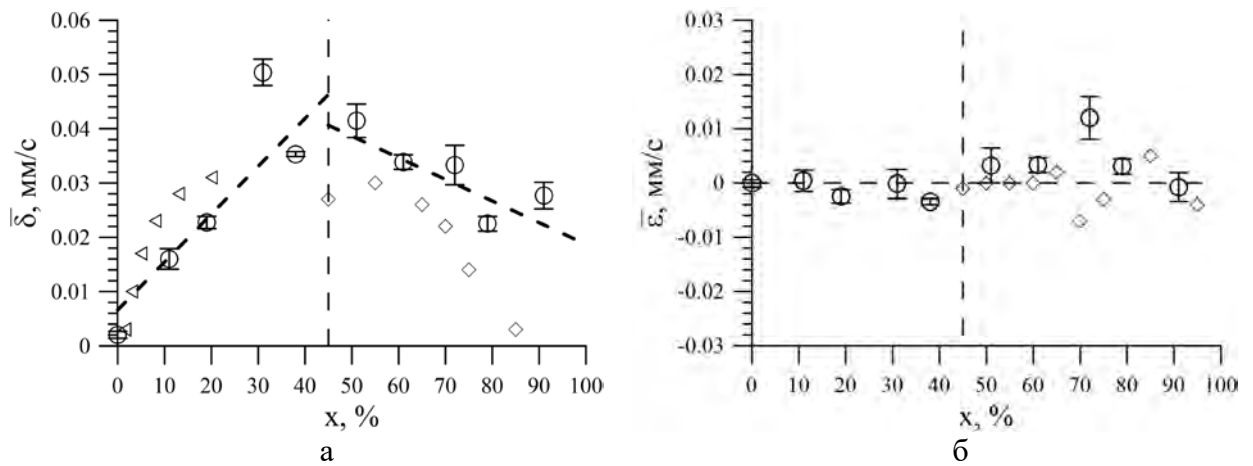


Рис. 55. Зависимости средних значений сдвига мессбауэровского спектра $\bar{\delta}$ (а) и квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ (б) от концентрации Ni, полученные в результате восстановления распределений сверхтонких параметров спектров (\circ). На рисунке приведены литературные данные для массивных образцов [66] (\triangleleft), [68] (\diamond).

Среднее значение сдвига мессбауэровского спектра с увеличением концентрации Co сначала возрастает от ~ 0 мм/с до ~ 0.045 мм/с при $x = 40\%$, а затем уменьшается до ~ 0.02 мм/с при $x = 90\%$. Средние значения квадрупольного смещения оказались близкими к нулю ($|\bar{\epsilon}| < 0.01$ мм/с) для всех образцов, но отрицательны для ОЦК структуры и положительны для ГЦК структуры нанотрубок. Характер поведения полученных значений совпадает с имеющимся литературными данными в случае $x < 45\%$ [66] и в случае $x > 45\%$ [68] (Рис. 55).

Для каждого экспериментального спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок из отношения интенсивностей второй и пятой резонансных линий $I_{2,5}$ к первой и шестой линиям $I_{1,6}$ зеemanовского секстета было определено среднее значение угла $\bar{\vartheta}$ между осью нанотрубок в образце и сверхтонким магнитным полем (см. формулу (10)). Среднее значение угла $\bar{\vartheta}$ в зависимости от концентрации Ni приведено на Рис. 56. На рисунке видно, что как в области ОЦК, так и в области ГЦК структуры увеличение концентрации атомов Ni приводит к уменьшению среднего значения угла $\bar{\vartheta}$.

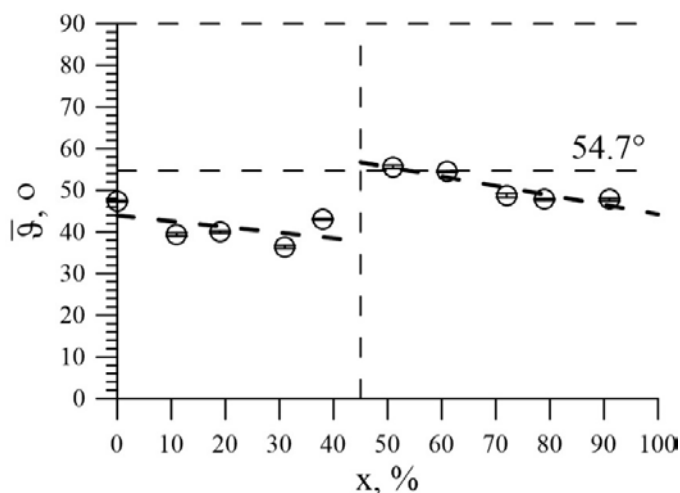


Рис. 56. Концентрационная зависимость среднего значения угла $\bar{\vartheta}$ между магнитным моментом и осью нанотрубок, полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля.

Случайному распределению магнитных моментов соответствует $\bar{\vartheta} = 54.7^\circ$. Для нанотрубок с ОЦК структурой среднее значение угла

между магнитным моментом и осью нанотрубок уменьшается до $\sim 40^\circ$, а с ГЦК структурой уменьшается с $\sim 55^\circ$ до $\sim 46^\circ$. Таким образом, для исследованных нанотрубок наблюдается магнитная текстура вдоль их оси.

3.3.2. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры железо-никелевых нанотрубок обрабатывались с помощью модели, представляющей собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов для железосодержащих (супер)парамагнитных примесей, зеемановского секстета для железосодержащей магнитоупорядоченной примеси, и совокупности секстетов, соответствующих различным окружениям атомов Fe в нанотрубках.

В использованной модели были сделаны следующие предположения. Во-первых, предположение о случайном распределении атомов Fe и Ni по позициям кристаллических решеток $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок, подчиняющееся биномиальному закону распределения вероятностей (11). При этом учитывалось, что число атомов в ближайшем окружении атома Fe при концентрации никеля $x < 0.45\%$ в ОЦК решетке $n = 8$, а при $x > 0.45\%$ в ГЦК решетке $n = 12$. Следовательно, в случае ОЦК структуры использовалась совокупность 9 секстетов, а в случае ГЦК структуры – 13 секстетов. Во-вторых, предполагалось, что отношения интенсивностей зеемановских секстетов, соответствующих различным окружениям атомов Fe в нанотрубках, равны отношениям вероятностей в соответствии с биномиальным распределением (11) для различных концентраций атомов Ni: $I_1:I_2:\dots:I_m:\dots:I_n = P_n(0):P_n(1):\dots:P_n(m):\dots:P_n(n)$. В-третьих, предполагалась

аддитивная зависимость сверхтонких параметров H_n , δ и ε от числа m атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe:

$$H_n(m) = H_n(0) + m\Delta H_n, \quad (16)$$

$$\delta(m) = \delta(0) + m\Delta\delta, \quad (17)$$

$$\varepsilon(m) = \varepsilon(0) + m\Delta\varepsilon. \quad (18)$$

При расшифровке мессбауэровских спектров варьировались: ширина резонансных линий Γ , изменения сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , сдвига мессбауэровского спектра $\Delta\delta$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon$, вызванные замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем атомном окружении атома Fe, сверхтонкие параметры $H_n(0)$, $\delta(0)$ и $\varepsilon(0)$, соответствующие отсутствию атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe.

На Рис. 57 представлен спектр железных нанотрубок и результаты его модельной расшифровки.

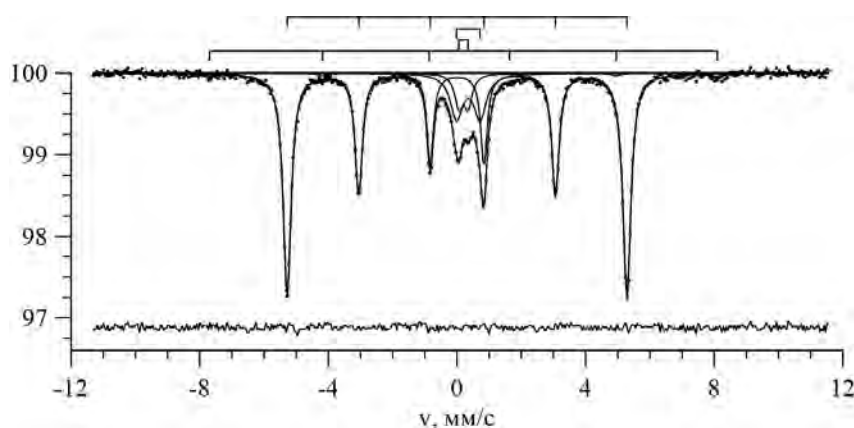


Рис. 57. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра железных нанотрубок

Видно, что основной вклад составляет соответствующий нанотрубкам секстет с найденными оптимальными значениями сверхтонких параметров с точностью, определяемой стандартными отклонениями статистических ошибок: $H_n = 327.69 \pm 0.04$ кЭ, $\delta = 0.0027 \pm 0.0006$ мм/с и $\varepsilon = -0.0014 \pm 0.0006$ мм/с (значение функционала хи-квадрат $\chi^2 = 1.207 \pm 0.064$). Данные значения подтверждают, что нанотрубки действительно состоят из α -Fe. Мессбауэровские спектры железо-никелевых $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок для $x = 10, 20, 30, 40$ приведены на Рис. 58. На рисунках над спектрами изображены штрих-диаграммы положений резонансных линий каждого из зеемановских секстетов для атомов Fe с различным ближайшим атомным окружением.

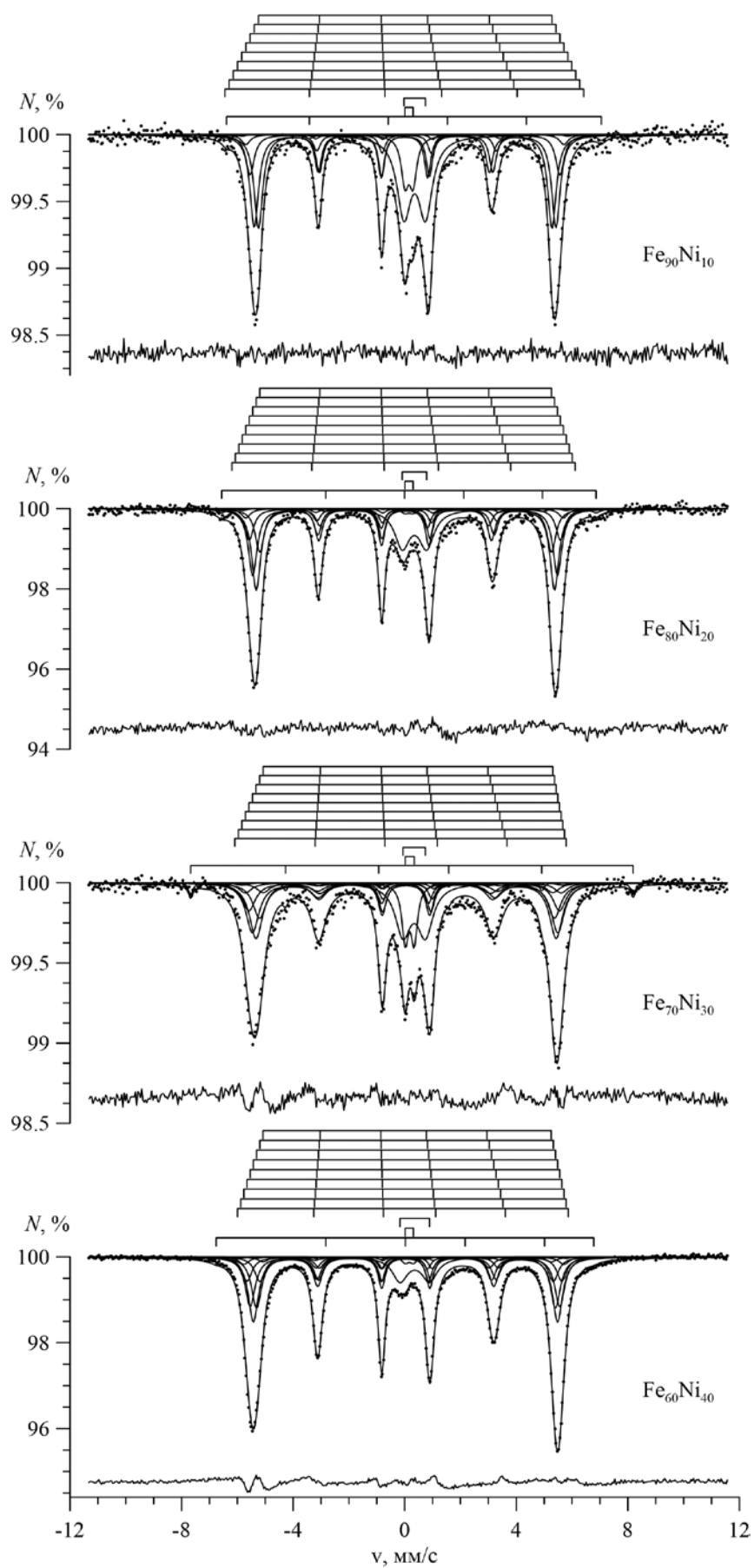


Рис. 58. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 10, 20$.

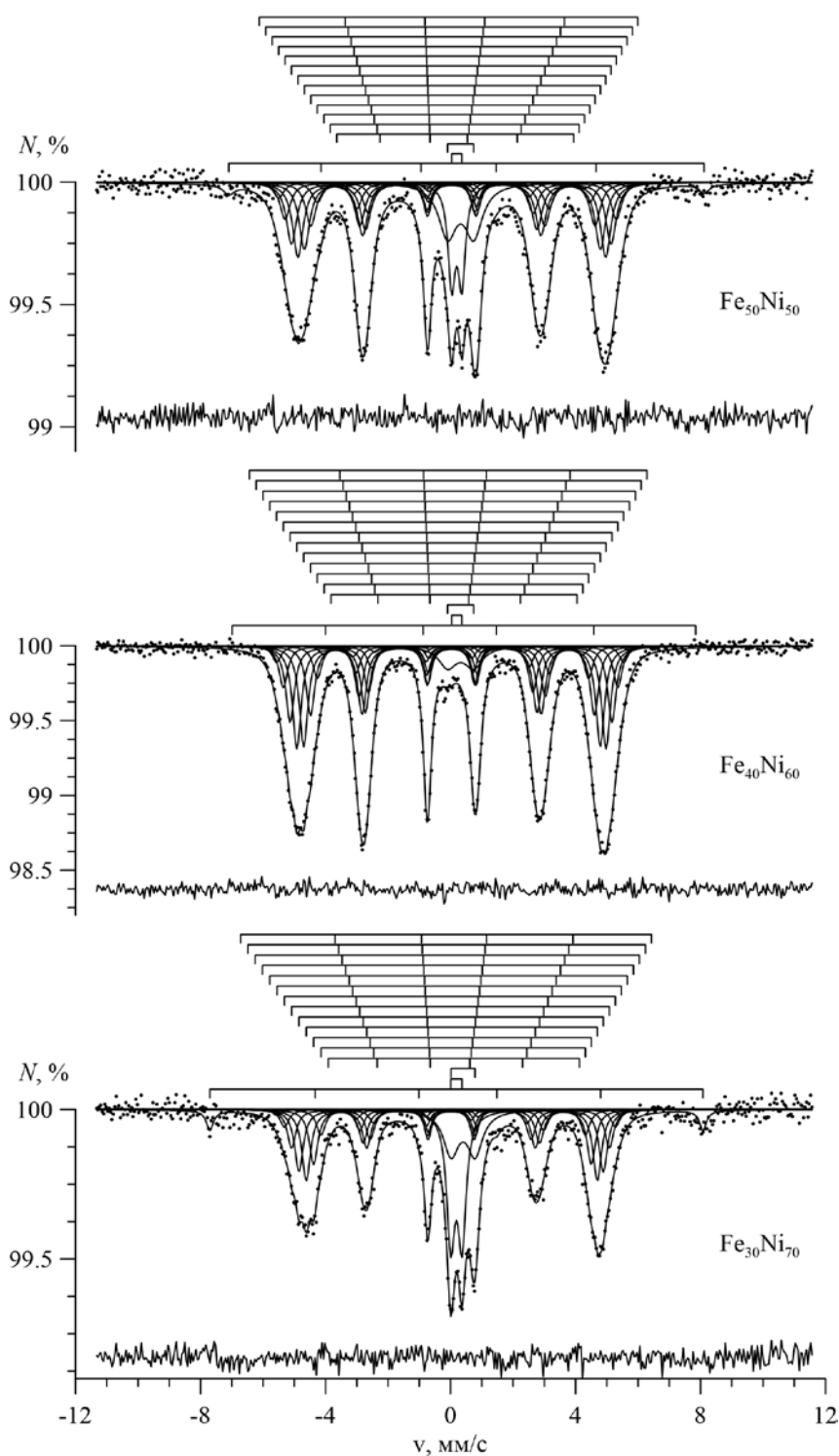


Рис. 59. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 50, 60, 70$.

Расположение штрих-диаграмм сверху вниз соответствует увеличению числа атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe. Видно, что для $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок с ОЦК структурой изменение сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , вызванное замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа положительно. Спектры нанотрубок с ГЦК структурой (с

концентрациями $x = 50, 60, 70, 80$ и 90) представлены на Рис. 59, Рис. 60. Поскольку в случае ГЦК структуры в ближайшем окружении атома железа может находиться от 0 до 12 атомов никеля, то вклад от $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок обрабатывался 13 зеемановскими секстетамии. Видно (см. штрих-диаграммы над спектрами), что по мере увеличения числа атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe значения сверхтонкого магнитного поля для соответствующих секстетов уменьшаются, что свидетельствует об отрицательном значении ΔH_n .

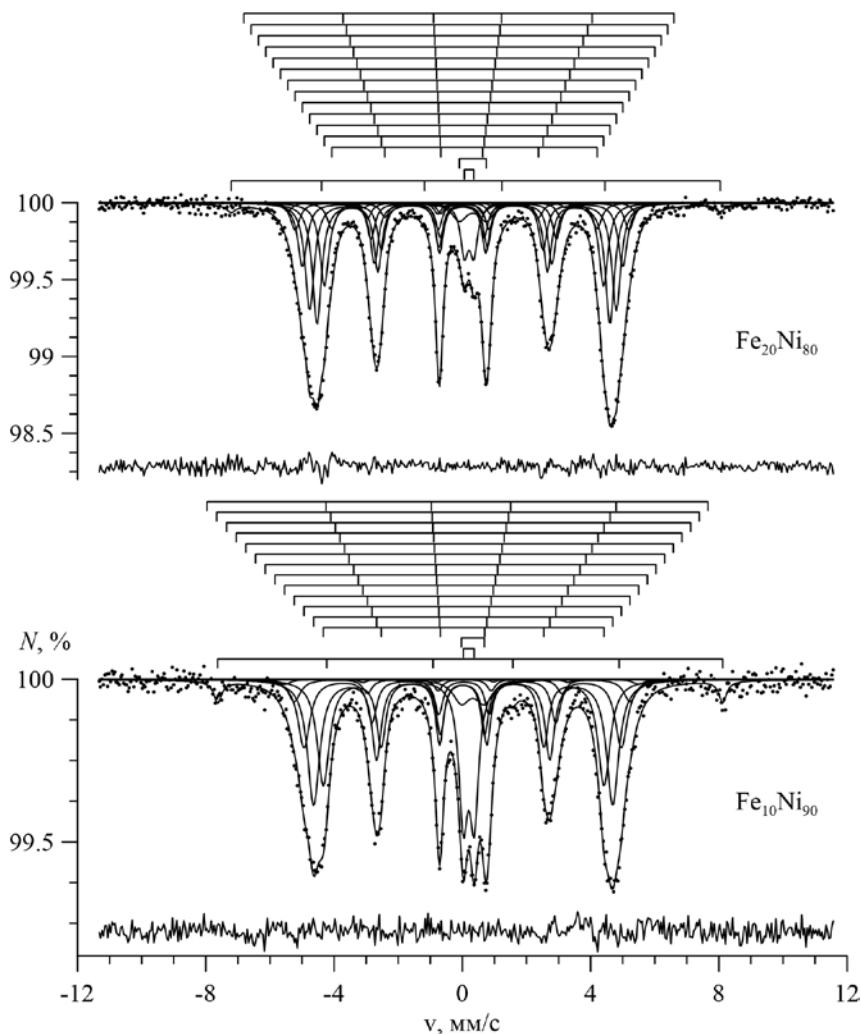


Рис. 60. Результат модельная расшифровки мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 80, 90$.

В результате модельной расшифровки были рассчитаны средние значения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра в зависимости от концентрации Ni: средних значений сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n (Рис. 61), сдвига мессбауэровского спектра $\bar{\delta}$ и квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ (Рис. 62). Заметим, что данные для сверхтонких параметров спектров, соответствующие

модельной расшифровке, совпадают со значениями, полученными в результате восстановления распределений.

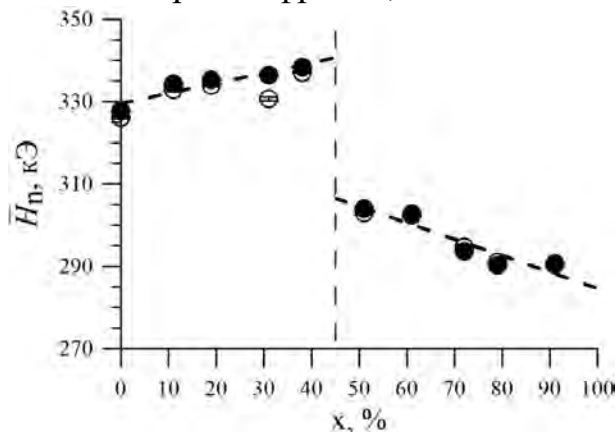


Рис. 61. Зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля H_n от концентрации Ni, полученная в результате восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра (\circ) и модельной расшифровки (\bullet).

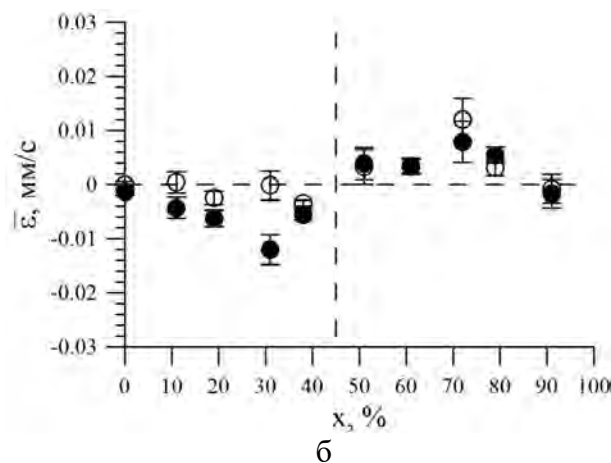
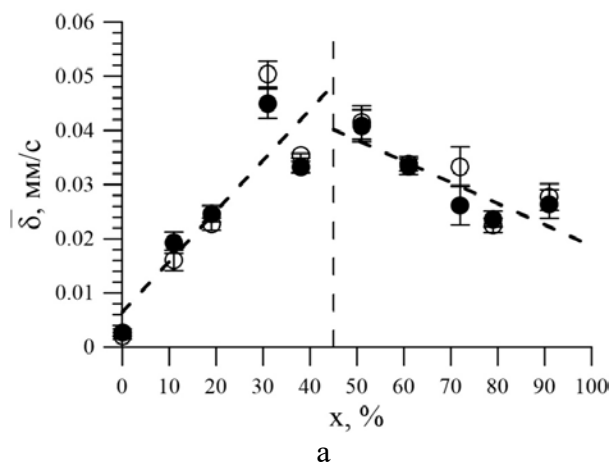


Рис. 62. Зависимости средних значений сдвига мессбауэровского спектра $\bar{\delta}$ (а) и квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ (б) от концентрации Ni, полученные в результате восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра (\circ) и модельной расшифровки (\bullet) спектров.

Модельная расшифровка мессбауэровских спектров позволила также определить средние значения угла между осью нанотрубок и магнитными моментами атомов Fe в зависимости от концентрации атомов Ni, представленные на

Рис. 63. И в этом случае полученные данные подтверждают наличие магнитной текстуры для нанотрубок и с ОЦК, и с ГЦК структурой.

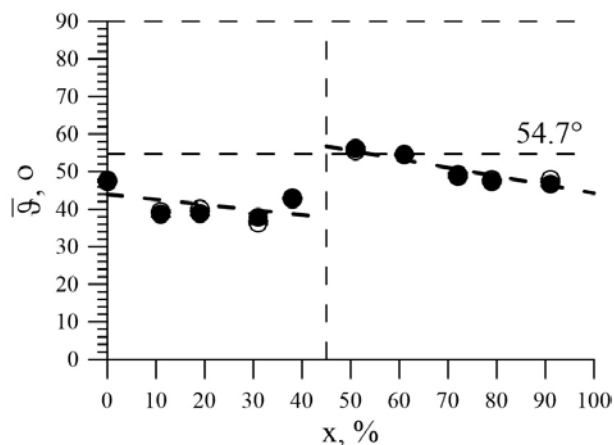


Рис. 63. Концентрационная зависимость среднего значения угла ϑ между магнитными моментами Fe и осью нанотрубок, полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (\circ) и модельной расшифровки (\bullet).

Из представленных выше концентрационных зависимостей можно сделать вывод о совпадении результатов модельной расшифровки и восстановления распределений сверхтонких параметров, что подтверждает предположения, сделанные в выбранной модели.

В рамках модели было сделано предположение об аддитивности вкладов в сверхтонкое магнитное поле H_n , сдвиг мессбауэровского спектра δ и квадрупольное смещение ε в зависимости от числа m атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe. Это позволило получить значения изменений сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , сдвига мессбауэровского спектра $\Delta\delta$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon$, вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа. Концентрационная зависимость изменения сверхтонкого магнитного поля ΔH_n приведена на Рис. 64.

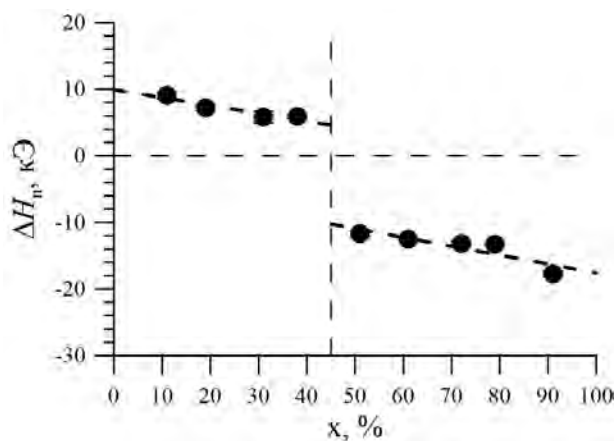


Рис. 64. Концентрационная зависимость изменения сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , вызванного замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа.

Замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe в нанотрубках с ОЦК структурой, как и в случае Fe-Co нанотрубок (п. 0), приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe на 6 – 9 кЭ, а в трубках с ГЦК структурой – к уменьшению сверхтонкого магнитного поля на 11 – 16 кЭ. При этом значения ΔH_n для обеих структур с увеличением концентрации атомов Ni уменьшаются.

Зависимости изменений сдвига мессбауэровского спектра $\Delta\delta$ и квадрупольного смещения $\Delta\epsilon$ от концентрации никеля представлены на Рис. 65.

Замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe в ОЦК структуре приводит к увеличению сдвига мессбауэровского спектра (от 0.02 мм/с до 0 мм/с, в зависимости от концентрации Ni) и уменьшению квадрупольного смещения на 0.02 – 0.03 мм/с. Для Fe_{100-x}Ni_x нанотрубок с ГЦК структурой замещение атома Fe на атом Ni практически не приводит к изменению сдвига мессбауэровского спектра ($|\Delta\delta| < 0.005$ мм/с) и увеличению квадрупольного смещения на ~ 0.02 мм/с.

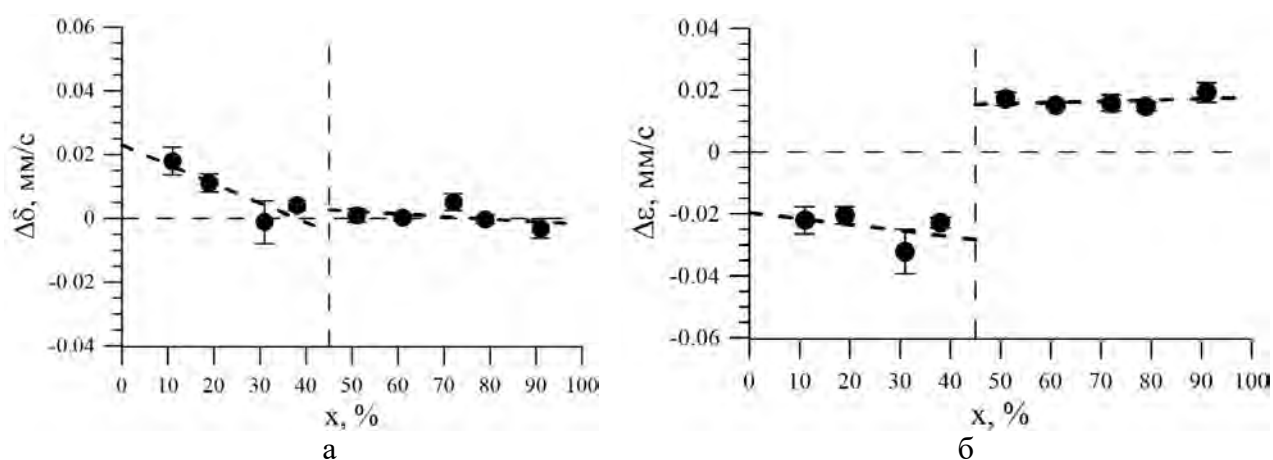


Рис. 65. Концентрационные зависимости изменений сдвига мессбауэровского спектра $\Delta\delta$ (а) и квадрупольного смещения $\Delta\epsilon$ (б), вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа.

Зная значения изменений сверхтонких параметров, вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа, были вычислены отношения $\Delta\delta/\Delta H_n$ и $\Delta\epsilon/\Delta H_n$ (Рис. 66). Видно, что для ГЦК структуры отношение изменения сдвига мессбауэровского спектра к изменению сверхтонкого магнитного поля, вызванные замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа, близко к нулю, а отношение изменения квадрупольного смещения к изменению сверхтонкого магнитного поля ~ -0.001 мм/с/кЭ (Рис. 66).

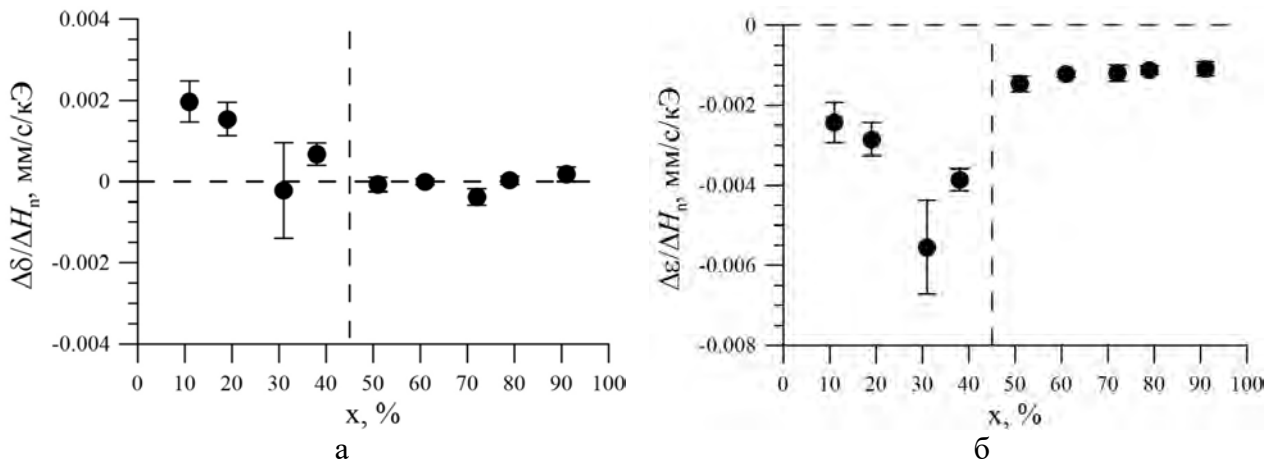


Рис. 66. Концентрационные зависимости отношений изменения сдвига мессбауэровского спектра к изменению сверхтонкого магнитного поля $\Delta\delta/\Delta H_n$ (а) и изменения квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ (б) к изменению сверхтонкого магнитного поля, вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа.

В результате восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра были получены коэффициенты линейной корреляции K_{δ, H_n} между сдвигом мессбауэровского спектра δ и сверхтонким магнитным полем H_n , а также K_{ε, H_n} между квадрупольным смещением ε и сверхтонким магнитным полем H_n (Рис. 67).

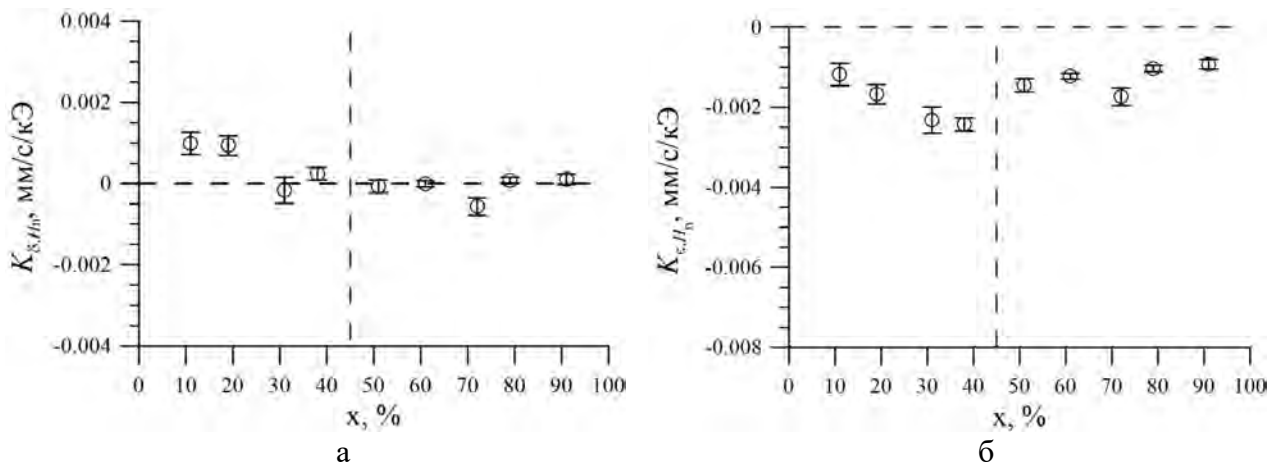


Рис. 67. Концентрационные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровского спектра δ и сверхтонкого магнитного поля H_n (K_{δ, H_n}), а также квадрупольного смещения линии ε и сверхтонкого магнитного поля H_n (K_{ε, H_n}) при изменении положения атома железа в структуре нанотрубок.

Как видим, коэффициент линейной корреляции сдвига мессбауэровского спектра δ и сверхтонкого магнитного поля H_n при изменении положения атома железа в структуре нанотрубок приблизительно равен нулю для железоникелевых нанотрубок. При этом наблюдается коррелированное со сверхтонким

магнитным полем изменение квадрупольного смещения с коэффициентом линейной корреляции $K_{\varepsilon, H_n} \sim -(15 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ мм/с/кЭ (Рис. 67).

Обратим внимание на то, что концентрационные зависимости коэффициентов линейных корреляций, K_{δ, H_n} и K_{ε, H_n} (Рис. 67), и отношения изменений сверхтонких параметров, $\Delta\delta/\Delta H_n$ и $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ (Рис. 66), практически совпадают. Это означает, что распределения сверхтонких параметров спектров определяются в основном степенью замещения атомов Fe атомами Ni в ближайшем окружении атома железа.

В работах [184,185] показана возможность нанесения на поверхность исследованных нами нанотрубок биосовместимого покрытия полимерной пленкой на основе полиметилметакрилата $((C_5O_2H_8)_n)$ для снижения их токсикологического действия на биоткань и дальнейшей полезной функционализации поверхности. При этом магнитные измерения показали высокую степень магнитного контроля над поведением нанотрубок. Таким образом, $Fe_{100-x}Co_x$ и $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубки с полимерным покрытием вполне могут быть использованы в качестве носителей для адресной доставки лекарств и белков с помощью магнитного поля, например, при локальной терапии опухолей [184,185].

Результаты успешной иммобилизации двух типов карборанов на поверхности нанотрубок $Fe_{20}Ni_{80}$ посредством предварительной стадии аминирования, проведенной в работе [186], указывают на большой потенциал их использования в качестве носителей для бор-нейтронозахватной терапии рака.

Заметим, что исследованные нами нанотрубки, полученные с использованием трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) путем электрохимического осаждения (п. 2.1) имеют ряд преимуществ для биологических приложений, которые определяются методом синтеза, морфологией и материалами. Использование шаблонов ПЭТФ позволяет определить геометрию и размер нанотрубок. Варьирование параметров электрохимического осаждения дает возможность модифицировать химический состав и степень кристалличности. Нанотрубки имеют однородное магнитное поле, низкую плотность и большую удельную поверхность.

3.4. Краткие итоги

В результате исследований железных (Fe), железо-кобальтовых (Fe-Co) и железо-никелевых (Fe-Ni) наноструктур, синтезированных в полимерных ионно-трековых мембранах, методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных порошковой рентгеновской дифрактометрии, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии получены следующие результаты.

А. Fe нанотрубки

1. Показано, что основную часть железных наноструктур, синтезированных при различных напряжениях электроосаждения, представляют собой Fe нанотрубки с объемноцентрированной кубической (ОЦК) структурой, как у фазы $\alpha\text{-Fe}$.

2. В синтезированных наноструктурах обнаружены катионы Fe^{3+} , принадлежащие примесям либо парамагнитных солей железа, либо железосодержащим немагнитным включениям с высокой концентрацией дефектов, либо суперпарамагнитным частицам оксидов железа, образованных при синтезе.

3. Установлено, что увеличение напряжения электрохимического осаждения при синтезе Fe нанотрубок приводит к:

- уменьшению железосодержащих парамагнитных примесей;
- уменьшению толщины стенок нанотрубок с 78 нм при $U = 1.25$ В до 64 нм при $U = 2.0$ В;
- уменьшению параметра элементарной ячейки, что указывает на упорядочение и уплотнение кристаллической структуры;
- совершенствованию кристаллической и магнитной структур основной фазы $\alpha\text{-Fe}$.

Б. Fe-Co нанотрубки

1. Показано, что основную часть синтезированных железо-кобальтовых наноструктур составляют Fe-Co нанотрубки состава $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($0 \leq x \leq 90$) с ОЦК структурой (пр. гр. $Im\bar{3}m$) длиной 12 мкм, диаметром 110 ± 5 нм и толщиной стенки 17 ± 2 нм.

2. В синтезированных наноструктурах обнаружены катионы Fe^{3+} , принадлежащие примесям либо парамагнитных солей железа, либо железосодержащим немагнитным включениям с высокой концентрацией дефектов, либо суперпарамагнитным частицам оксидов железа, образованных при синтезе.

3. Показано, что атомы Fe и Co случайным образом распределяются по позициям ОЦК структуры.

4. Установлено, что концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра Fe-Co нанотрубок согласуются с известными данными для массивных поликристаллических образцов. С ростом концентрации Co:

- среднее значение сверхтонкого магнитного поля возрастает с ~ 330 кЭ ($x = 0$) до ~ 363 кЭ ($x = 30$) и в дальнейшем убывает до ~ 326 кЭ ($x = 90$);

- среднее значение сдвига спектра увеличивается с ~ 0 мм/с до ~ 0.042 мм/с ($x = 30$) и в дальнейшем убывает до ~ 0.018 мм/с ($x = 90$);

- среднее значение квадрупольного смещения близко к нулю ($|\epsilon| < 0.01$ мм/с).

5. Для исследованных нанотрубок наблюдается магнитная текстура вдоль их оси. Среднее значение угла между магнитным моментом атома Fe и осью нанотрубок уменьшается с увеличением концентрации атомов Co вплоть до 24.5° .

6. Установлено, 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.

7. 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.

8. Проведено разделение вкладов от двух выявленных механизмов изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига спектра с изменением концентрации Co. Показано, что вклад, обусловленный замещением

атомов Fe на атомы Co, практически линейно возрастает для магнитного поля и убывает для сдвига, при этом вклад, обусловленный изменением расстояний между атомами, для поля убывает, начиная с концентрации Co ~ 30%, а для сдвига монотонно возрастает.

В. Fe-Ni нанотрубки

1. Показано, что основную часть синтезированных железо-никелевых наноструктур представляют собой Fe-Ni нанотрубки состава $Fe_{100-x}Ni_x$ с ОЦК структурой (пр. группа $Im\bar{3}m$) для $0 \leq x \leq 40$ и с ГЦК структурой (пр. группа $Fm\bar{3}m$) для $50 \leq x \leq 90$. При этом длина нанотрубок составляла 12 мкм, внешний диаметр – 400 ± 10 нм и толщина стенки – 120 ± 5 нм.

2. В синтезированных наноструктурах обнаружены катионы Fe^{3+} , принадлежащие примесям либо парамагнитных солей железа, либо железосодержащим немагнитным включениям с высокой концентрацией дефектов, либо суперпарамагнитным частицам оксидов железа, образованных при синтезе.

3. Показано, что атомы Fe и Ni случайным образом распределяются по позициям ОЦК и ГЦК структур.

4. Установлено, что концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра Fe-Ni нанотрубок согласуются с известными данными для массивных поликристаллических образцов. С ростом концентрации Ni:

- среднее значение сверхтонкого магнитного поля возрастает с ~328 кЭ до ~335 кЭ для ОЦК структуры, скачком уменьшается до ~303 кЭ при переходе к ГЦК структуре, и в дальнейшем убывает до ~290 кЭ при $x = 90$;

- среднее значение сдвига спектра увеличивается с ~0 мм/с до ~0.045 мм/с для ОЦК структуры и убывает с ~0.04 мм/с до ~0.02 мм/с для ГЦК структуры;

- среднее значение квадрупольного смещения близко к нулю ($|\epsilon| < 0.01$ мм/с), но отрицательны для ОЦК структуры и положительны для ГЦК структуры.

5. Для исследованных 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.

6. 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.

7. 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 [184–186] показали возможность использования исследованных нами $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ и $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок в качестве носителей для адресной доставки лекарств и белков с помощью магнитного поля, а также носителей для бор-нейтронозахватной терапии рака.

ГЛАВА IV. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Наночастицы оксидов железа, благодаря их наноразмерным, химическим и физическим свойствам (подходящие оптические, электрические и магнитные свойства, легкость функционализации поверхности наночастиц) [187–195], являются перспективными кандидатами для широкого применения в катализе [25,28], микроэлектронике [190,196], энергетике [197–199] и нанобиомедицине: магнитно-резонансной томографии [200,201], магнитной гипертермии [202–207] и в качестве носителей для магнитной доставки лекарств [208–215].

Одним из наиболее перспективных направлений исследований, связанных с железосодержащими оксидными материалами, являются разработки в области модификации поверхности, создания наноструктур типа «ядро-оболочка» или сложных композитов [9,196,204,216–218]. Возможность получения таких структур с устойчивыми структурными и магнитными свойствами открывает широкие возможности их применения. В частности, одной из наиболее перспективных областей применения таких наночастиц является создание новых литий-ионных батарей на основе металлических или оксидных наноструктурных материалов [219–221]. Основным ограничением использования магнитных наночастиц в биомедицине является их токсичность, обусловленная неспецифическим связыванием с компонентами клетки и низкой коллоидной стабильностью в воде и биологических средах, а также склонностью к деградации [140,222,223]. Для преодоления этих проблем используется модификация поверхности наночастиц, например, покрытие золотом [224,225], тетраэтоксисиланами [226,227], олеиновой и фолиевой кислотами [228,229], а также биосовместимыми полимерами [230–235]. Нанесение покрытий на магнитные наночастицы позволяет не только повысить их устойчивость к внешним факторам воздействия, способным привести к коррозии и последующей деградации, но и увеличить возможности по привязке к поверхности наночастиц различных сложных комплексных соединений или лекарственных препаратов [236].

В настоящей главе приводятся результаты исследований методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных порошковой

рентгеновской дифрактометрии, а также сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии термического отжига Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц [A7,A12,A13] (п. 4.1), иммобилизации карборана на поверхности наночастиц Fe_3O_4 [A8,A9] (п. 4.2), электронного облучения наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [A10] (п. 4.3) и термического отжига Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц (п. 4.4) [A11; B2].

4.1. Термический отжиг Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц

Интерес к наноструктурам типа «ядро-оболочка», где ядром выступает магнитная наночастица, а в качестве оболочки – благородные металлы, такие как Au и Ag, обусловлен в первую очередь возможностями их применения, которые значительно расширяются [18,237,238]. Создание подобных структур позволяет создавать наноконтейнеры с магнитной сердцевиной, наличие которой позволяет управлять наночастицами с помощью внешних магнитных полей, а также снизить эффект агломерации магнитных наночастиц в более крупные комплексы за счет немагнитной оболочки. Интерес к таким структурам обусловлен также тем, что магнитные наночастицы способны преобразовать электромагнитную энергию в тепловую в достаточно локальной области, что можно использовать для уничтожения раковых клеток или различных патогенов.

Разработка перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов с повышенной плотностью энергии и мощности является актуальной задачей для различных приложений. Поэтому поиск новых материалов с высокой емкостью и долгоцикловой стабильностью, экологичностью и низкой стоимостью становится актуальной задачей. Одним из наиболее перспективных материалов являются металлооксидные наноструктуры на основе Fe, Co, Mn, Ni, Cu и др. [199,239,240] благодаря высокой электрохимической емкости реакции $\text{MO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{M} + \text{Li}_2\text{O}$ [241]. Например, аноды на основе Fe_3O_4 имеют высокую теоретическую емкость 926 мА·ч/г [197]. Кроме того, они обладают высокой электронной проводимостью, дешевизной и экологичностью методов синтеза [220]. Все это способствовало разнообразному изучению наноструктур оксида железа в качестве анода в литий-ионных батареях [199,221,242,243].

Однако, основным недостатком наночастиц Fe_3O_4 и всех других оксидов металлов является быстрое снижение емкости в процессе циклирования. Для преодоления этой проблемы используются два основных подхода: синтез таких наноструктур, как стержни, проволоки, трубки, частицы; и синтез гибридных электродов из оксида железа Fe_3O_4 и других материалов (углерода, оксида графена, меди, оксида меди, цинка и др.). Большинство опубликованных работ посвящено материалам с использованием углерода [197,220,242–244]. Однако, несмотря на все усилия, характеристики таких материалов все еще неудовлетворительны [219].

Покрытие из золота также можно использовать для стабилизации наночастиц оксида железа и успешного их применения в качестве анода в литий-ионных батареях [198]. Исследование наночастиц оксид железа@золото в качестве улучшенного анода еще не проводилось. Однако покрытие золотом приводило к улучшению характеристик массивов нанотрубок TiO_2 [245], тонких пленок TiO_2 [246], нанотрубок NiCo_2O_4 [247], пленки пористого кремния [248], композитных пленок кремниевая нанопроволока – графеновое ядро-оболочка [249], MnO_2 нанопроволоки [250] и оксида графена [251].

Все выше изложенное делает наночастицы типа «ядро-оболочка» весьма перспективными объектами для исследований [252–254].

В данном разделе представлены результаты исследования исходных и отожженных наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, а также результаты их сравнительных гипертермических и ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов [A7,A12,A13;B5,B7].

Результаты исследования морфологических особенностей синтезированных и отожженных Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц (см. пп. 2.2.1 и 2.2.2), полученные с помощью SEM, представлены на Рис. 68 и Рис. 69. Анализ SEM изображений наночастиц и их распределений по размерам показывает, что форма наночастиц при низких температурах отжига близка к сферической, как в случае Fe_3O_4 наночастиц, так и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц.

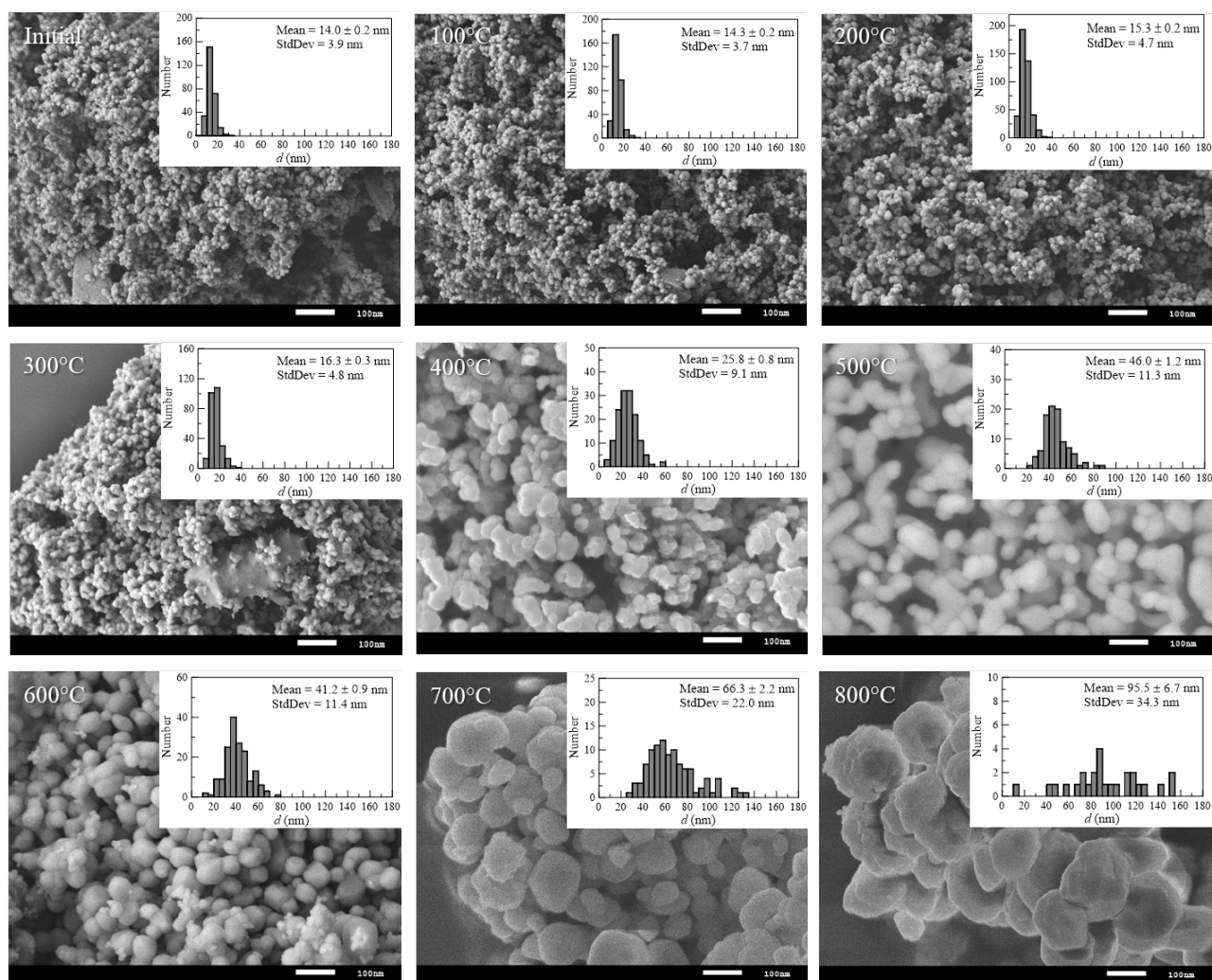


Рис. 68. SEM изображения и распределения по размерам исследованных исходных (Initial) и отожженных Fe_3O_4 наночастиц.

На Рис. 70 представлены результаты оценки среднего размера наночастиц, полученные на основе данных анализа SEM изображений, в зависимости от температуры отжига t_{ann} . Для $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц после синтеза и последующего отжига при температурах 100–300°C средние размеры частиц на 4–6 нм превышают средние размеры Fe_3O_4 наночастиц, что свидетельствует о наличии у $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц оболочки, толщина которой составляет 2–3 нм.

При температурах 100–400°C не диспергированные Fe_3O_4 наночастицы со средним размером ~15–20 нм и формой, близкой к сферической, слипаются, образуя агломераты частиц со средним размером ~45 нм, которые легко диспергируются под ультразвуковым воздействием. 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 $t_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$.

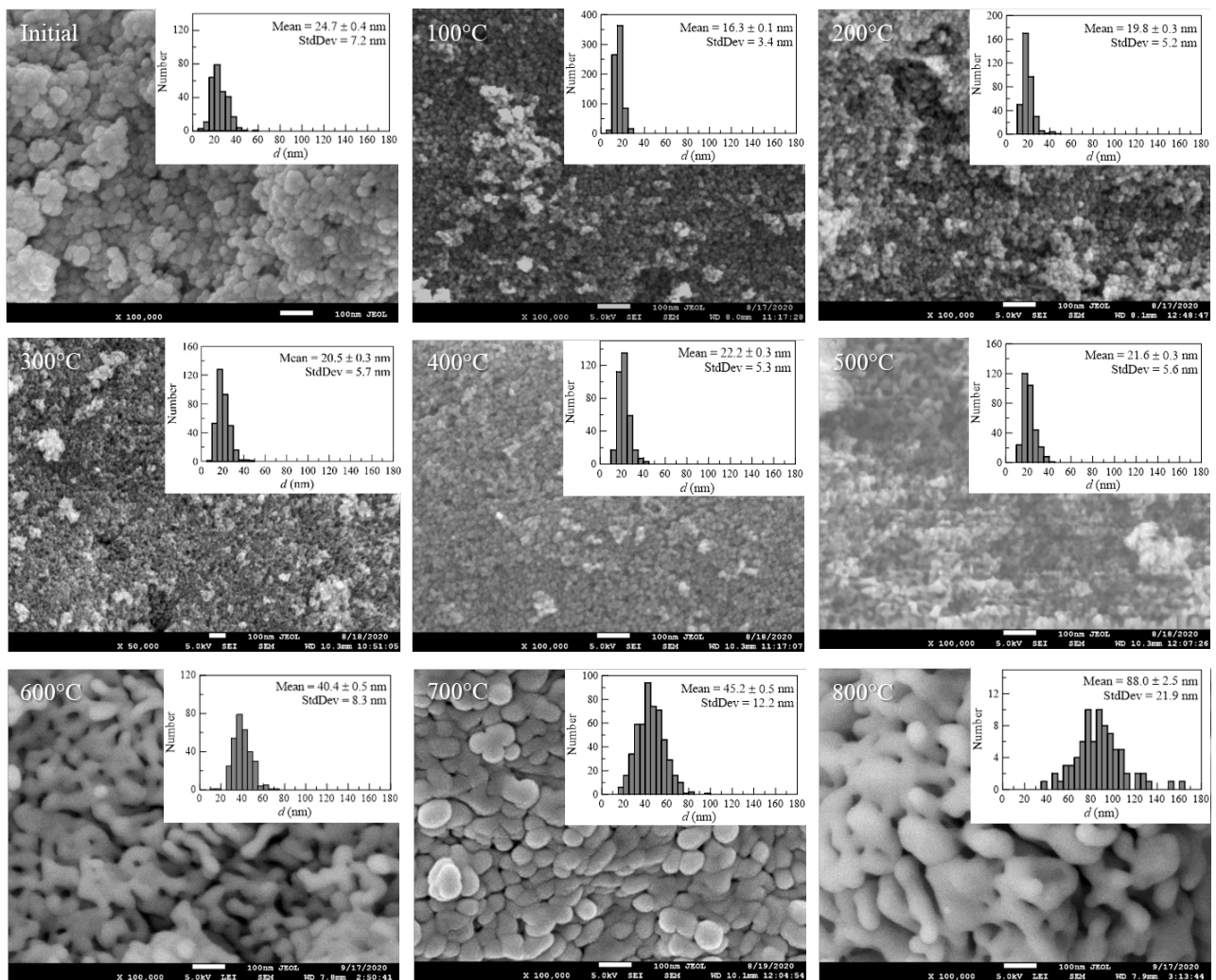


Рис. 69. SEM изображения и распределения по размерам исследованных исходных (Initial) и отожженных $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц.

Стоит отметить, что процесс объединения частиц начинается для диспергированных Fe_3O_4 наночастиц при $\sim 400^\circ\text{C}$, а для $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц при более высокой температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ (Рис. 70а). Такое объединение наночастиц происходит в первую очередь за счет частиц с наиболее вероятным и большими размерами, о чем свидетельствует увеличение ширины распределений образованных наночастиц по размерам с увеличением температуры отжига (см. Рис. 70б). При этом средний размер и ширина распределения по размерам при одинаковой температуре отжига заметно больше для Fe_3O_4 наночастиц, чем для $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц, для которых наличие оболочки препятствует их объединению.

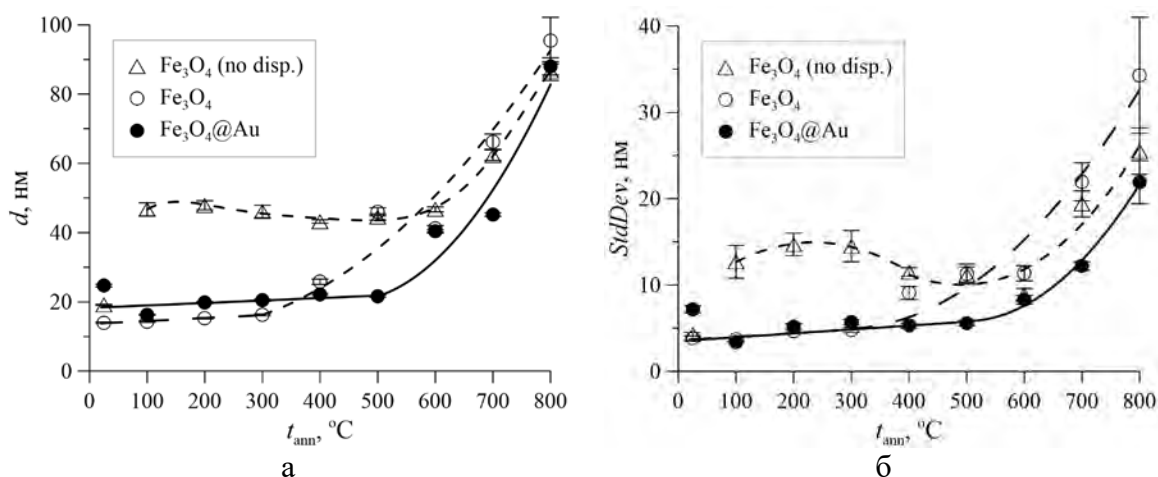


Рис. 70. Результаты оценки средних размеров наночастиц (а) и стандартное отклонение распределения наночастиц по размерам (б) в зависимости от температуры отжига t_{ann} .

На Рис. 71 представлены ТЕМ изображения (в том числе высокого разрешения) исследованных исходных и отожженных при температурах 400°C и 600°C Fe_3O_4 наночастиц. Согласно представленным данным, не отожжённые Fe_3O_4 наночастицы состоят из нескольких кристаллитов (областей структурного упорядочения). При этом межплоскостные расстояния основной части кристаллитов характерны для магнетита с неизвестной степенью стехиометрии ($d(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{(022)} = 3.00 \pm 0.13 \text{ \AA}$). Для наночастиц, отожженных при температуре 400°C, наблюдается наличие двух различных ориентаций параллельных атомных плоскостей с различными величинами межплоскостных расстояний, предположительно соответствующих нестехиометрическому магнетиту ($d(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{(111)} = 4.41 \pm 0.23 \text{ \AA}$) и гематиту ($d(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{(012)} = 3.59 \pm 0.16 \text{ \AA}$). При этом для наночастиц, отожженных при температуре 600°C, наблюдается только одна система параллельных атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием, характерным для гематита.

ТЕМ изображение $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц и изображение высокого разрешения одной $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастицы, а также результаты картирования этой наночастицы представлены на Рис. 72. Анализ полученных ТЕМ изображений (Рис. 72а) показывает, что исследованные $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастицы имеют структуру типа "ядро-оболочка" ("core-shell"), где в качестве ядра выступает наночастица, состоящая из оксида железа (темная центральная область на изображении высокого разрешения), а более светлая ее оболочка, согласно результатам картирования, представляет собой оболочку золота (см.

Рис. 72б). Оценка толщины оболочки составила 3–5 нм, что имеет хорошее согласие со значениями, полученными с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) в результате сравнения средних размеров Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц.

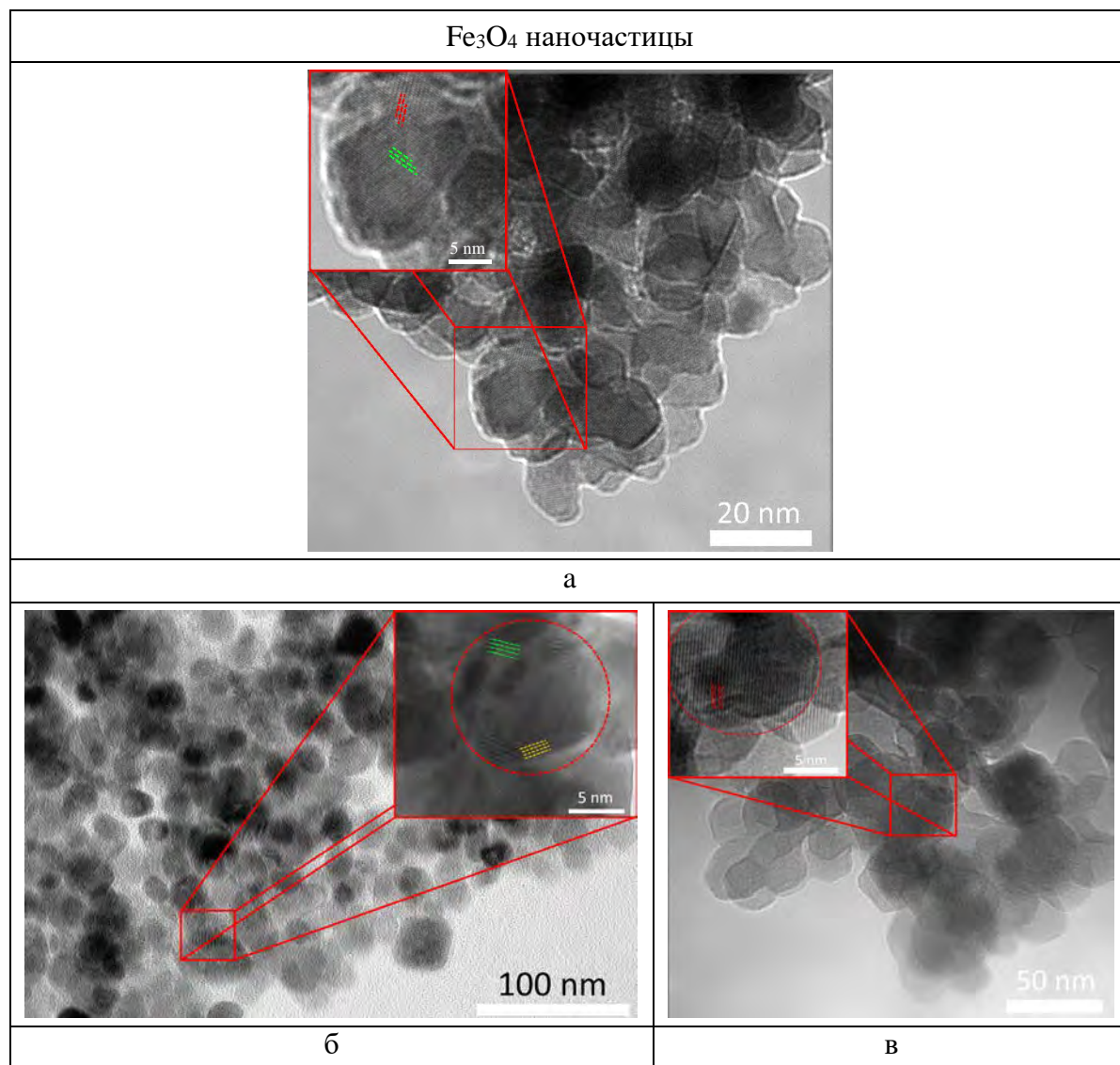


Рис. 71. а) ТЕМ изображения исследованных исходных (а) и отожженных Fe_3O_4 наночастиц при температурах 400°C (б) и 600°C (в).

На ТЕМ изображении $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц (Рис. 72а) видно одиночную крупную частицу, сильно отличающуюся от остальных наночастиц. Согласно результату элементного анализа, эта частица представляет собой частицу золота, наличие которой может быть связано с процессом агломерации золота при синтезе.

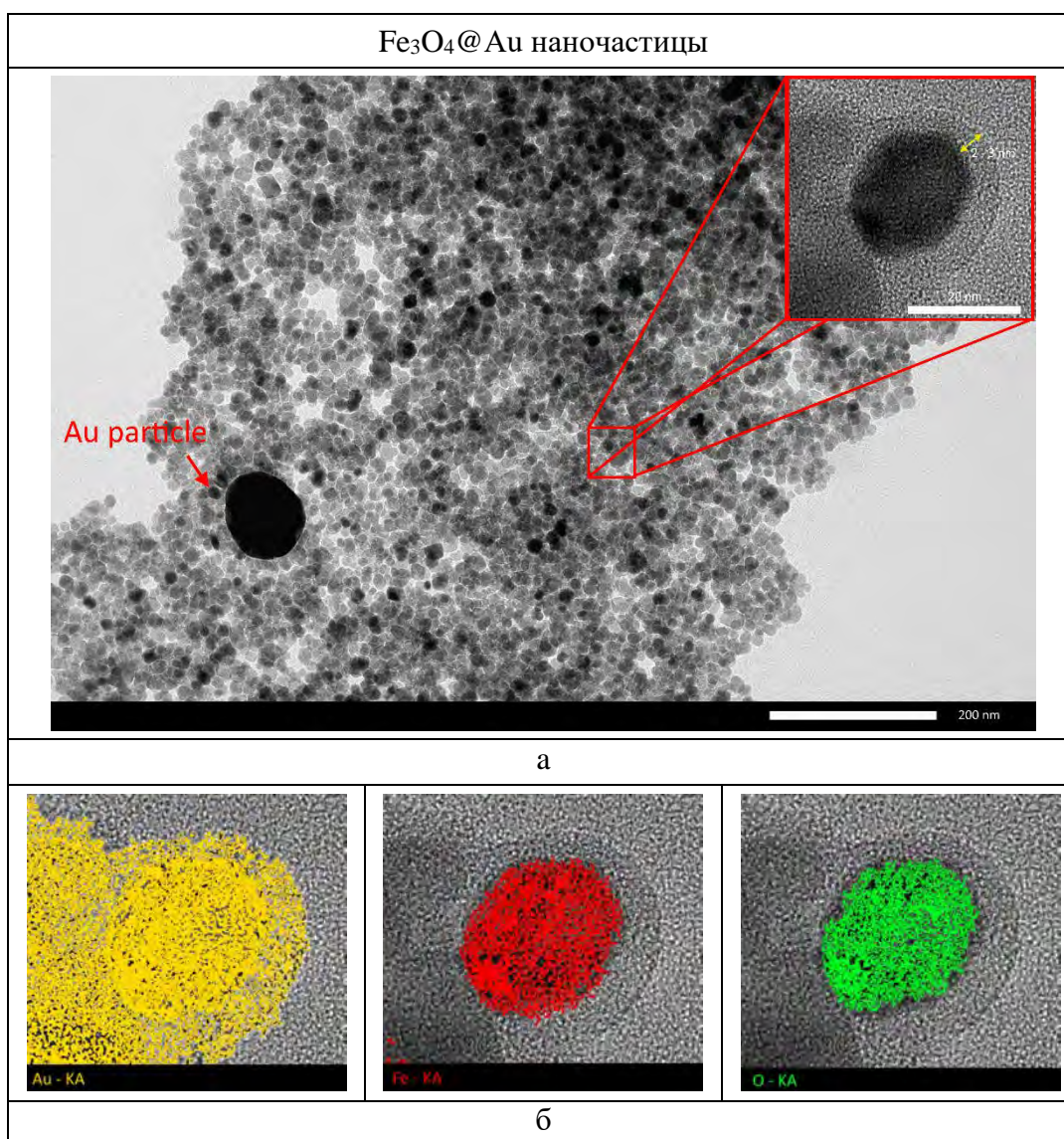


Рис. 72. а) ТЕМ изображение $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ наночастиц (на вставке представлено ТЕМ изображение высокого разрешения $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ наночастицы); б) результаты картирования $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ наночастицы.

Результаты рентгеновской дифракции, показывающей динамику фазовых превращений в исследуемых наночастицах в зависимости от температуры отжига, представлены на Рис. 73 и Рис. 74.

Анализ полученных данных позволил установить, что исходные наночастицы представляют собой наночастицы нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ со структурой обращенной шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). При увеличении температуры отжига наночастиц происходит окисление магнетита, в результате чего на дифрактограммах обнаружены рефлексы, характерные для фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R\bar{3}c$), вклад таких рефлексов увеличивается с повышением температуры отжига (Рис. 73 и Рис. 74).

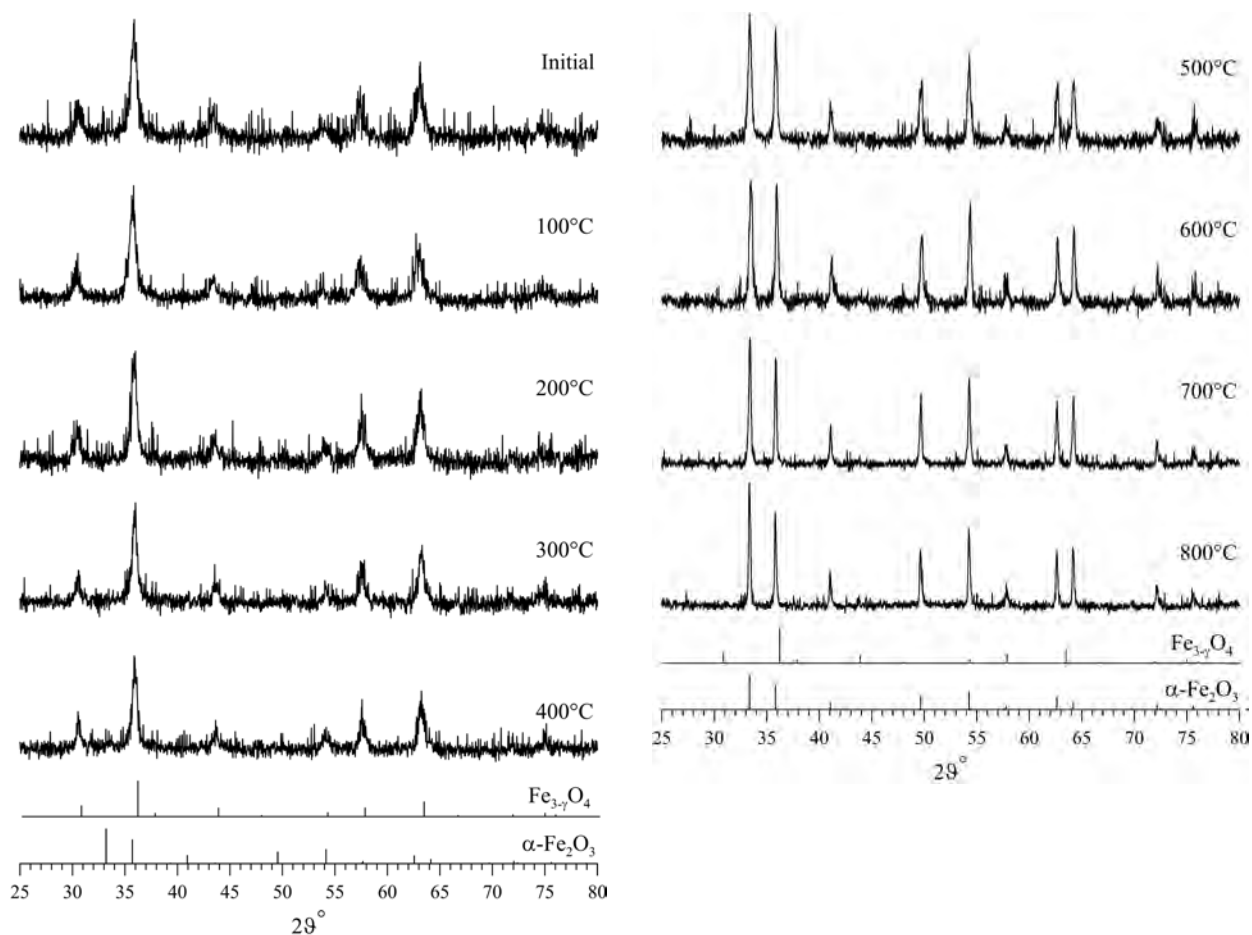


Рис. 73. Дифрактограммы исходных (Initial) и отожженных Fe_3O_4 наночастиц.

С повышением температуры отжига наблюдается уменьшение ширины дифракционных рефлексов фаз нестехиометрического магнетита и гематита, что свидетельствует об упорядочении кристаллических структур и увеличении размеров областей структурного упорядочения (длин когерентности) для обеих фаз. В случае $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц, на дифрактограммах присутствуют рефлексы (Рис. 74), характерные для наночастиц золота (Au) с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), наличие которых было установлено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 72).

На Рис. 75а приведены зависимости относительных интенсивностей дифрактограмм установленных фаз от температуры отжига t_{ann} . Для Fe_3O_4 наночастиц уже при $t_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$ наряду с нестехиометрическим магнетитом $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ фиксируется появление фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($I \sim 3\%$), которая становится доминирующей ($I \sim 100\%$) при температурах отжига $t_{\text{ann}} \geq 500^\circ\text{C}$. В случае $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц окисление нестехиометрического магнетита ($\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$) и

превращение его в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) происходит при $t_{\text{ann}} > 450^\circ\text{C}$. При этом для $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ вклад дифрактограммы Au наночастиц ($I \sim 4\%$) и параметр элементарной ячейки Au ($a \sim 4.082 \text{ \AA}$) остаются неизменными в процессе отжига, что свидетельствует об отсутствии распада (отслоения) оболочки и образования наночастиц Au, а также возникновения фазы замещения или внедрения.

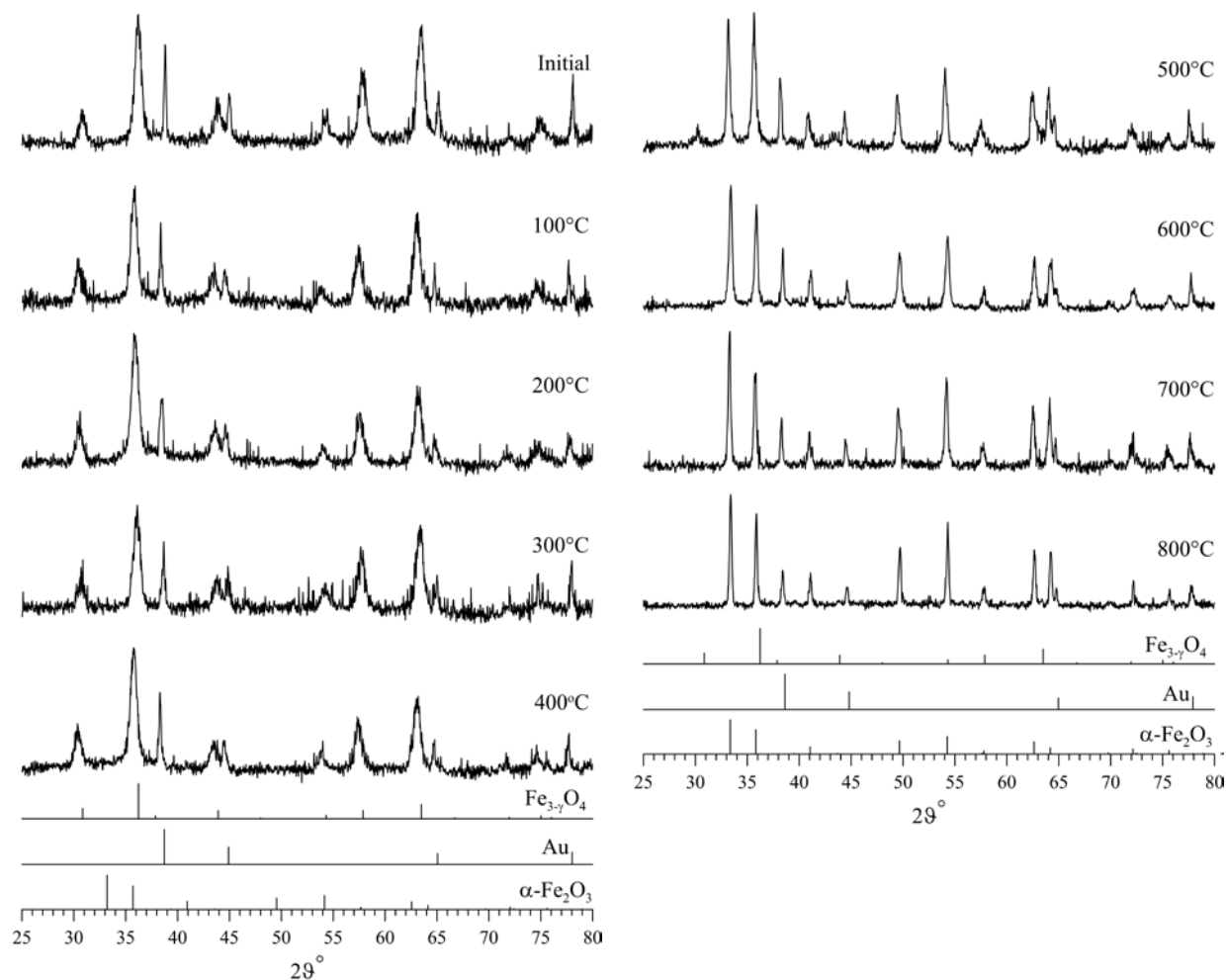


Рис. 74. Дифрактограммы исходных (Initial) и отожженных $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц.

На Рис. 75б в зависимости от температуры отжига представлены средние значения d размеров областей структурного упорядочения (длин когерентности/размеров кристаллитов) наночастиц, определенные с помощью формулы Шеррера. Как видно из представленных данных, до температуры отжига 400°C наблюдается лишь небольшое увеличение длины когерентности, связанное в основном с окислением и упорядочением кристаллической структуры нестехиометрического магнетита. При этом объединение наночастиц, и как результат резкое увеличение длины когерентности, происходит при более высоких температурах, когда они являются в основном частицами гематита. В

тоже время, как видим на Рис. 75б, для $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц Au оболочка затрудняет процесс их объединения – размер покрытых наночастиц в среднем на ~ 5 нм меньше, чем у Fe_3O_4 наночастиц после объединения.

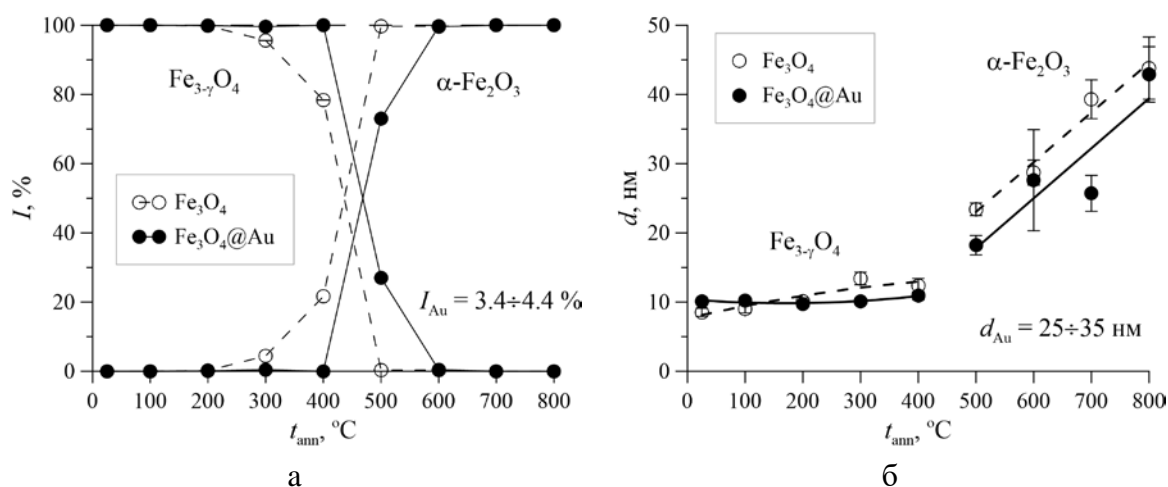


Рис. 75. Зависимости относительных интенсивностей I дифрактограмм нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а), а также среднего значения размера d областей структурного упорядочения наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б) от температуры отжига t_{ann} .

В результате обработки рентгеновских дифрактограмм методом Ритвельда для исследованных Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц были определены параметры элементарных ячеек кристаллической решетки для нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры отжига t_{ann} (Рис. 76а).

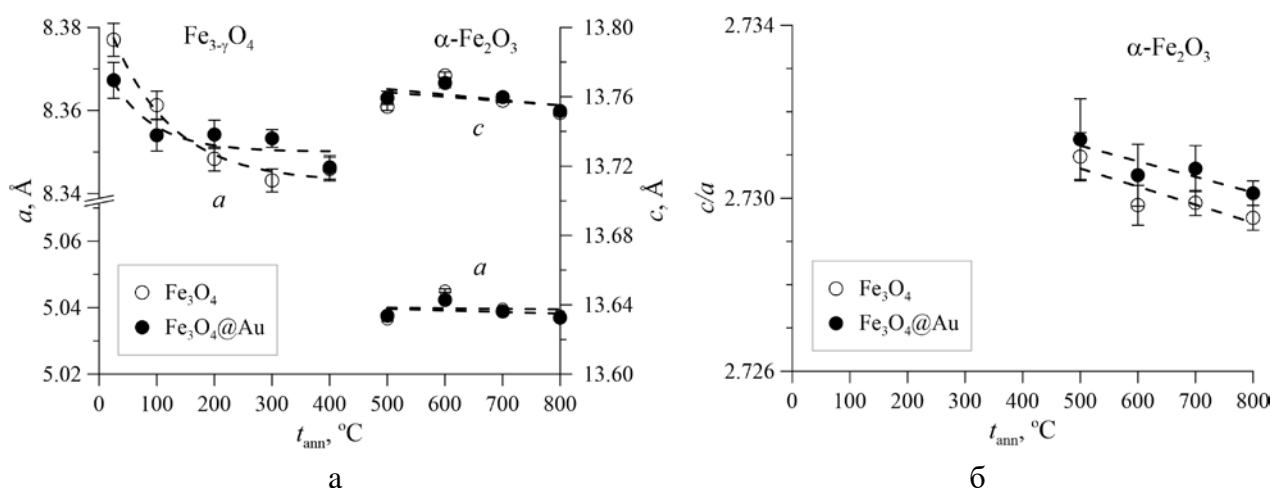


Рис. 76. Параметры элементарных ячеек для нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а), а также отношения параметров элементарной ячейки a/c гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б) в зависимости от температуры отжига t_{ann} .

В случае нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$, наличие которого характерно для $t_{\text{анн}} \leq 400^\circ\text{C}$, наблюдается заметное уменьшение параметра элементарной ячейки с увеличением температуры отжига, что свидетельствует о возрастании степени его нестехиометрии γ [85,255]. Для гематита параметры элементарной ячейки слабо убывают с температурой отжига. При этом небольшое уменьшение отношения параметров элементарной ячейки c/a указывает на совершенствование его кристаллической структуры (Рис. 76б) [256]. Поскольку в случае наночастиц нестехиометрического магнетита не удается достаточно точно определить методом рентгеновской дифракции степень его нестехиометрии γ , то, в том числе и с этой целью, был применен метод мессбауэровской спектроскопии.

Поскольку в случае наночастиц нестехиометрического магнетита не удается методом рентгеновской дифракции достаточно точно определить степень его нестехиометрии γ или разделить фазы $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из-за близости структурных параметров и дифракционных пиков, то для более точного определения фазового состава исходных наноструктур был применен метод мессбауэровской спектроскопии, который позволяет определить параметры сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe , имеющие различные значения для фаз Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На Рис. 77–Рис. 78 представлены мессбауэровские спектры исследованных Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц. Как видно, эти спектры, особенно для наночастиц, отожженных при малых температурах ($100\text{--}300^\circ\text{C}$), плохо разрешены и имеют признаки релаксационного поведения наночастиц. В связи с этим для модельной расшифровки этих спектров была использована априорная информация о свойствах наночастиц, полученная с помощью методов электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

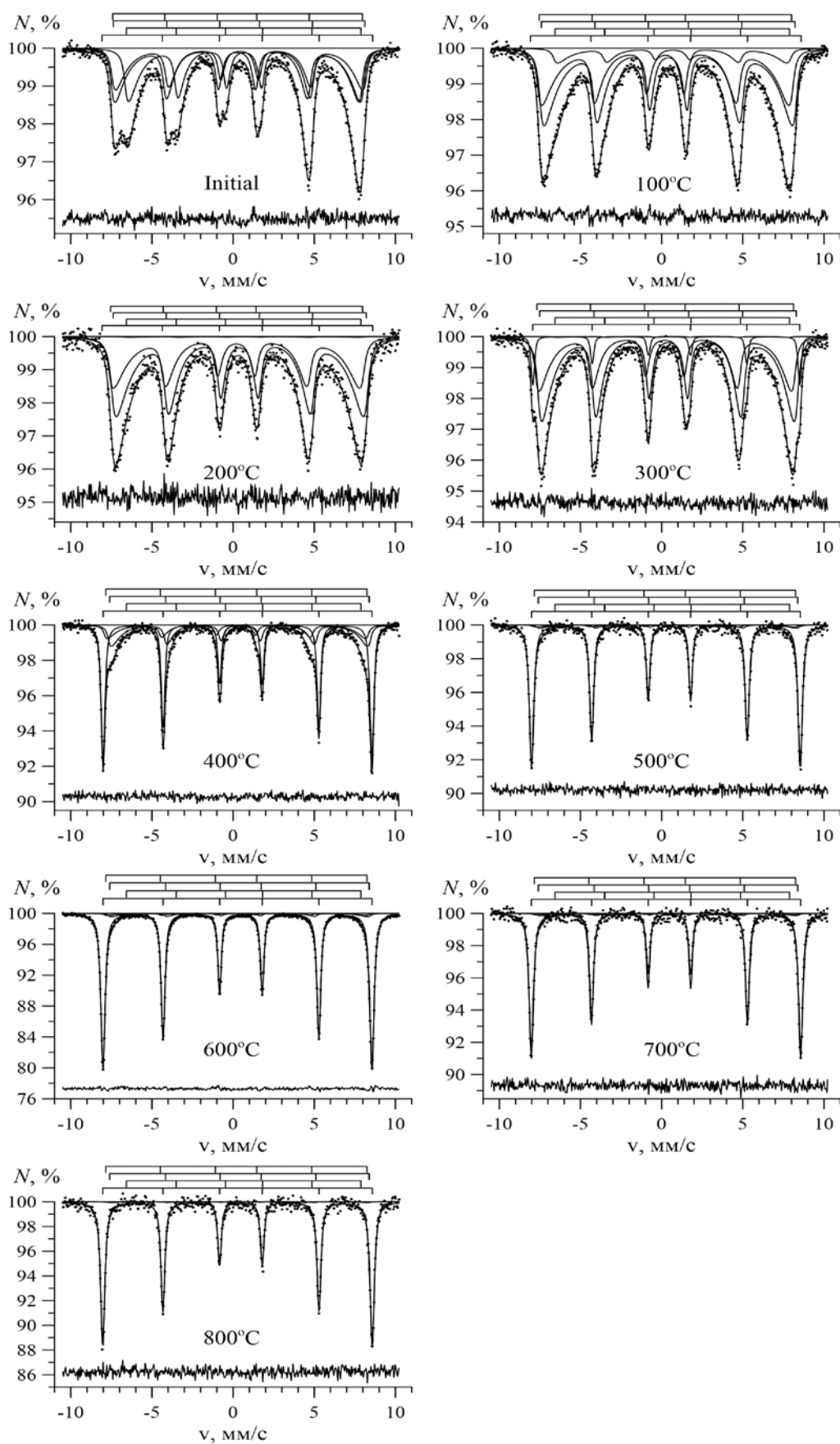


Рис. 77. Мессбауэровские спектры исходных и отожженных Fe_3O_4 наночастиц.

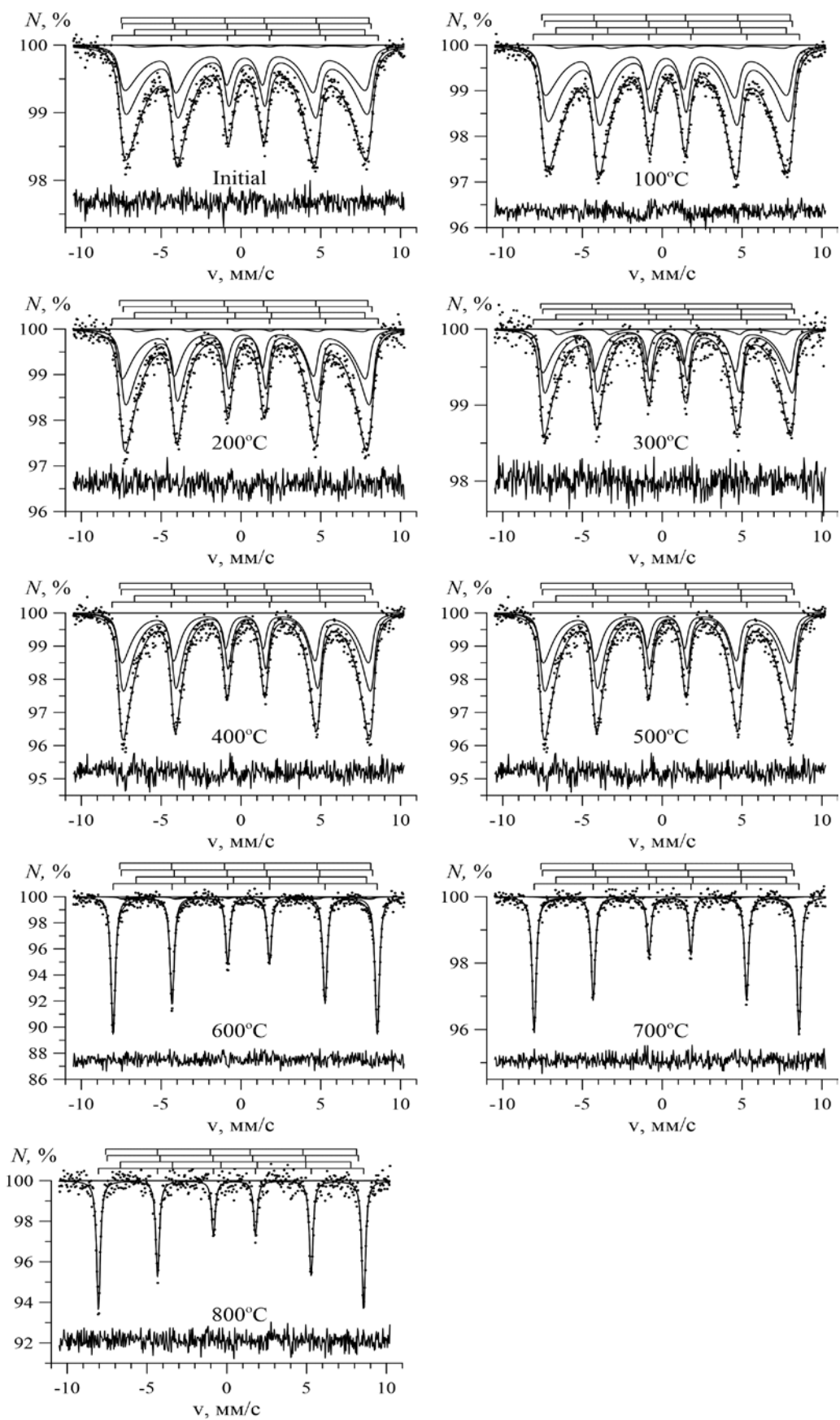


Рис. 78. Мессбауэровские спектры исходных и отожженных $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц.

В общем случае наночастицу магнетита можно представить в виде частицы с градиентным изменением степени нестехиометрии магнетита. Предельные варианты представления такой частицы – это или однородная по составу частица со средним значением степени нестехиометрии γ , т.е. твердый раствор магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, или смесь магнетита и маггемита, например, в центре и на поверхности частицы соответственно (см. Рис. 79).

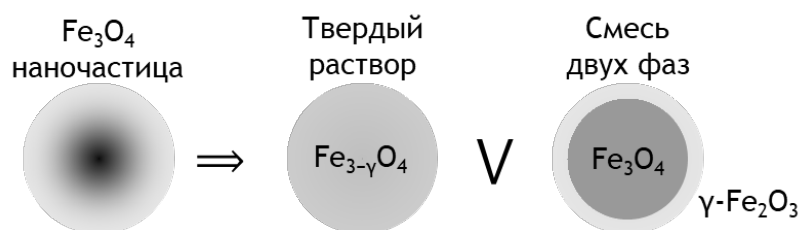
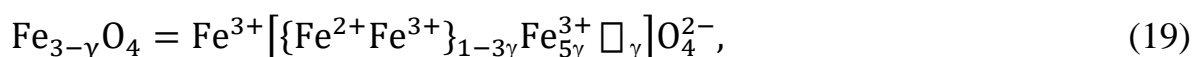


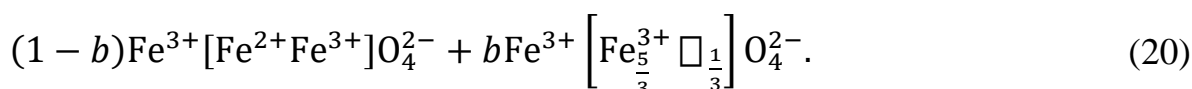
Рис. 79. Схема предельных вариантов представления наночастицы магнетита с пространственно неоднородной степенью нестехиометрии.

При наличии быстрого электронного обмена вне зависимости от вида представления кристаллохимической формулы исследуемого оксида в нем находятся трехвалентные ионы железа в тетраэдрической (А) позиции (Fe_A^{3+}), трехвалентные ионы железа в октаэдрической (В) позиции (Fe_B^{3+}), а также ионы с промежуточной валентностью в октаэдрической позиции ($\text{Fe}_B^{2.5+}$), участвующие в Вервеевском механизме электронного обмена [84,85].

Кристаллохимическая формула при наличии быстрого электронного обмена между атомами Fe в случае твердого раствора магнетита и маггемита (нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$) записывается как



так и в виде формулы для смеси фаз магнетита и маггемита:



Здесь: γ – число вакансий (\square) на формульную единицу (степень нестехиометрии магнетита), $0 \leq b \leq 1$ – молярная концентрация маггемита, равная 3γ . При $b = 0$ ($\gamma = 0$) формулы соответствуют стехиометрическому магнетиту Fe_3O_4 , а при $b = 1$ ($\gamma = 1/3$) – стехиометрическому маггемиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Квадратные скобки в формулах (19) и (20) означают октаэдрические В-позиции кристаллической кубической структуры шпинели.

Обозначим долю атомов Fe, находящихся в форме маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как β :

$$\beta \equiv \frac{n_{\text{Fe}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)}{n_{\text{Fe}}}, \quad (21)$$

где n_{Fe} – полное число атомов Fe, находящихся в твердом растворе или смеси фаз; $n_{\text{Fe}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ – число атомов Fe, находящихся в форме маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом доля атомов железа β связана с молярной концентрацией b :

$$\beta = \frac{8\gamma}{3 - \gamma} = \frac{8b}{9 - b}. \quad (22)$$

Известно, что при температуре выше температуры Вервея ($T_V \approx 120$ К) в магнетите происходит быстрый обмен электронами между соседними атомами в парах $\{\text{Fe}_B^{2+}\text{Fe}_B^{3+}\}$ так, что два иона Fe, находящихся в октаэдрическом окружении, становятся неразличимы в мессбауэровской спектроскопии и эффективно ведут себя как два иона $\text{Fe}^{2.5+}$. При увеличении степени нестехиометрии температура Вервея уменьшается [85,86]. Таким образом, вне зависимости от того, является исследуемый нами оксид железа твердым раствором или смесью фаз, при комнатной температуре в нем находятся атомы Fe в трех различных валентных и структурных состояниях: Fe_A^{3+} и Fe_B^{3+} – трехвалентные ионы Fe в тетраэдрической и октаэдрической позициях, $\text{Fe}_B^{2.5+}$ – ионы $\text{Fe}^{2.5+}$ в октаэдрической позиции. Этим трем состояниям атомов будут соответствовать три мессбауэровских парциальных спектра с разными значениями сверхтонких параметров: сдвига мессбауэровского спектра δ , квадрупольного смещения компонент сверхтонкой структуры ϵ и сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядер ^{57}Fe H_n .

Согласно данным электронной микроскопии (см. Рис. 70а) и рентгеновской дифрактометрии (см. Рис. 75б), средние размеры наночастиц малы поэтому обработка мессбауэровских спектров проводилась в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [145] с тремя парциальными спектрами, соответствующими атомам Fe в трех различных состояниях: Fe_A^{3+} , Fe_B^{3+} и $\text{Fe}_B^{2.5+}$. Поскольку распределения размеров исследованных наночастиц одномодальные (Рис. 68, Рис. 69), предположим одинаковую среднюю скорость релаксации для всех парциальных спектров.

В соответствии с химическими формулами (19) и (20) отношение интенсивностей I парциальных спектров, соответствующих трем состояниям атомов Fe, имеет вид:

$$\frac{I(\text{Fe}_B^{3+})}{I(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B n(\text{Fe}_B^{3+})}{f_A n(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B}{f_A} \cdot 5\gamma = \frac{f_B}{f_A} \cdot \frac{5b}{3}, \quad (23)$$

$$\frac{I(\text{Fe}_B^{2.5+})}{I(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B n(\text{Fe}_B^{2.5+})}{f_A n(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B}{f_A} \cdot 2(1 - 3\gamma) = \frac{f_B}{f_A} \cdot 2(1 - b). \quad (24)$$

Здесь f_A и f_B – вероятности эффекта Мессбауэра (recoilless fraction) для атомов Fe в тетраэдрической (A) и октаэдрической позиции (B) соответственно. При обработке мессбауэровских спектров использовались соотношения (23) и (24) с учетом значения $f_B/f_A = 0.94 \pm 0.02$, полученного в работе [257].

Поскольку полученные мессбауэровские спектры характерны для релаксационного поведения исследованных наночастиц, при их расшифровке необходимо воспользоваться моделью многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [145], одними из основных параметров которой являются: скорость релаксации (R) и отношение энергии магнитной анизотропии ($E_{\text{ma}} = K_{\text{eff}}V$) к тепловой энергии ($k_B T$):

$$\alpha = \frac{E_{\text{ma}}}{k_B T} = \frac{K_{\text{eff}}V}{k_B T}. \quad (25)$$

Найденное в результате обработки значение параметра модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации α позволяет оценить размеры частиц исходного оксида, воспользовавшись соотношением (25). Для этого необходимо знать коэффициент магнитной анизотропии K_{eff} оксида при комнатной температуре. Анализ литературных данных показал довольно заметный разброс значений коэффициента как для магнетита [126,258–262], так и для маггемита [258,263,264]. В результате усреднения этих данных были получены значения: $\bar{K}_{\text{eff}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = (17.5 \pm 1.3) \cdot 10^3$ Дж/м³ и $\bar{K}_{\text{eff}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = (4.95 \pm 0.75) \cdot 10^3$ Дж/м³.

С помощью программы обработки и анализа мессбауэровских спектров SpectrRelax [142] была реализована модель расшифровки мессбауэровских спектров оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита (Fe_3O_4) и маггемита

(γ - Fe_2O_3) или наночастиц нестехиометрического магнетита ($\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$) при наличии быстрого электронного обмена с учетом многоуровневой суперпарамагнитной релаксации для атомов Fe в различных структурных и зарядовых состояниях. Таким образом, при расшифровке спектров наночастиц была применена модель, состоящая из трех взаимосвязанных релаксационных парциальных спектров нестехиометрического магнетита (соответствующих Fe_A^{3+} , Fe_B^{3+} и $\text{Fe}_B^{2.5+}$), к которым был добавлен независимый зеемановский секстет, соответствующий гематиту. Применение данной модели для расшифровки спектров позволило установить изменения с температурой отжига следующих характеристик: молярной концентрации магнетита b , степени нестехиометрии магнетита γ , энергии магнитной анизотропии $E_{\text{ма}}$, коэффициента магнитной анизотропии K_{eff} , а также размера области магнитного упорядочения атомов железа d в нестехиометрическом магнетите. Как видим на Рис. 77–Рис. 78, все экспериментальные спектры неплохо описываются в рамках использованной модели: нормированные значения хи-квадрат для Fe_3O_4 наночастиц лежат в диапазоне от 0.96 до 1.36, а для $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц – от 0.97 до 1.20. Следует отметить, что для всех наночастиц наблюдается медленная суперпарамагнитная релаксация, когда время релаксации заметно больше (примерно на 2 порядка) времени жизни ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии (скорость релаксации R заметно меньше естественной ширины уровня возбужденного состояния) [265].

На Рис. 80 представлены относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующих различным состояниям атомов Fe в Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастицах, в зависимости от температуры отжига. Анализ полученных данных показал, что при температурах отжига меньше 300°C Fe_3O_4 наночастицы представляют собой нестехиометрический магнетит $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$, при этом с повышением температуры отжига в октаэдрической позиции (B) структуры обращенной шпинели происходит окисление атомов железа – увеличение относительного числа ионов Fe^{3+} за счет уменьшения числа ионов $\text{Fe}^{2.5+}$. Выше температуры отжига 300°C нестехиометрический магнетит в Fe_3O_4 наночастицах превращается в гематит (α - Fe_2O_3). Для $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц наблюдается та же последовательность фазовых изменений, только при более высоких значениях температуры отжига, примерно на 150°C .

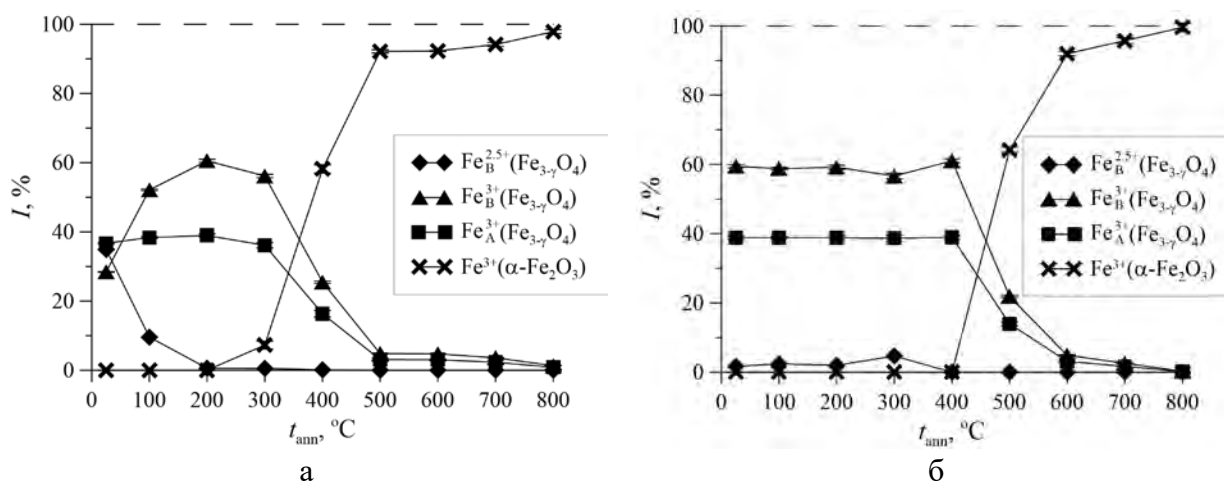


Рис. 80. Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующих различным состояниям атомов Fe в Fe_3O_4 (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (б) наночастицах, в зависимости от температуры отжига t_{ann} .

Следует отметить, что зависимости относительных вкладов в мессбауэровский спектр (MS) и рентгеновскую дифрактограмму (XRD) магнетита и гематита в наночастицах от температуры отжига хорошо согласуются друг с другом (см. Рис. 81).

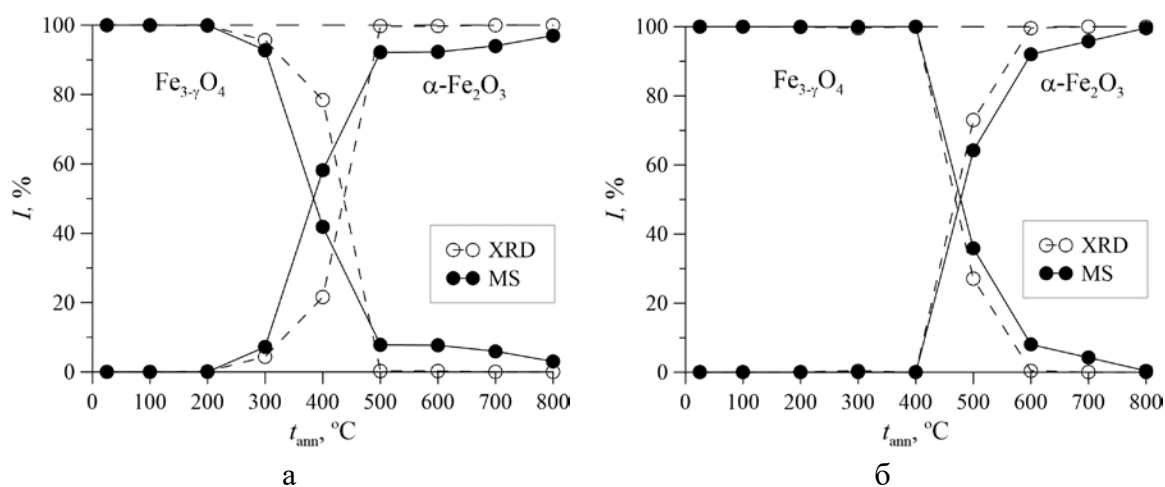


Рис. 81. Зависимости относительных вкладов в мессбауэровский спектр (MS) и рентгеновскую дифрактограмму (XRD) нестехиометрического магнетита и гематита в Fe_3O_4 (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (б) наночастицах от температуры отжига t_{ann} .

На Рис. 82 приведены данные о нестехиометрическом магнетите в зависимости от температуры отжига, полученные в результате расшифровки мессбауэровских спектров исследованных наночастиц. Для исходных Fe_3O_4 наночастиц молярная концентрация маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составила $b = 0.49 \pm 0.01$, а степень нестехиометрии магнетита – $\gamma = 0.165 \pm 0.004$. Нестехиометрический магнетит в исходных Fe_3O_4 наночастицах полностью окисляется до маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $t_{ann} \geq 200^\circ\text{C}$. Ядро исходных $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастиц представляет собой

в основном маггемит ($b = 0.98 \pm 0.02$, $\gamma = 0.326 \pm 0.008$) (Рис. 82а), поскольку окисление магнетита в нем происходит уже в процессе синтеза.

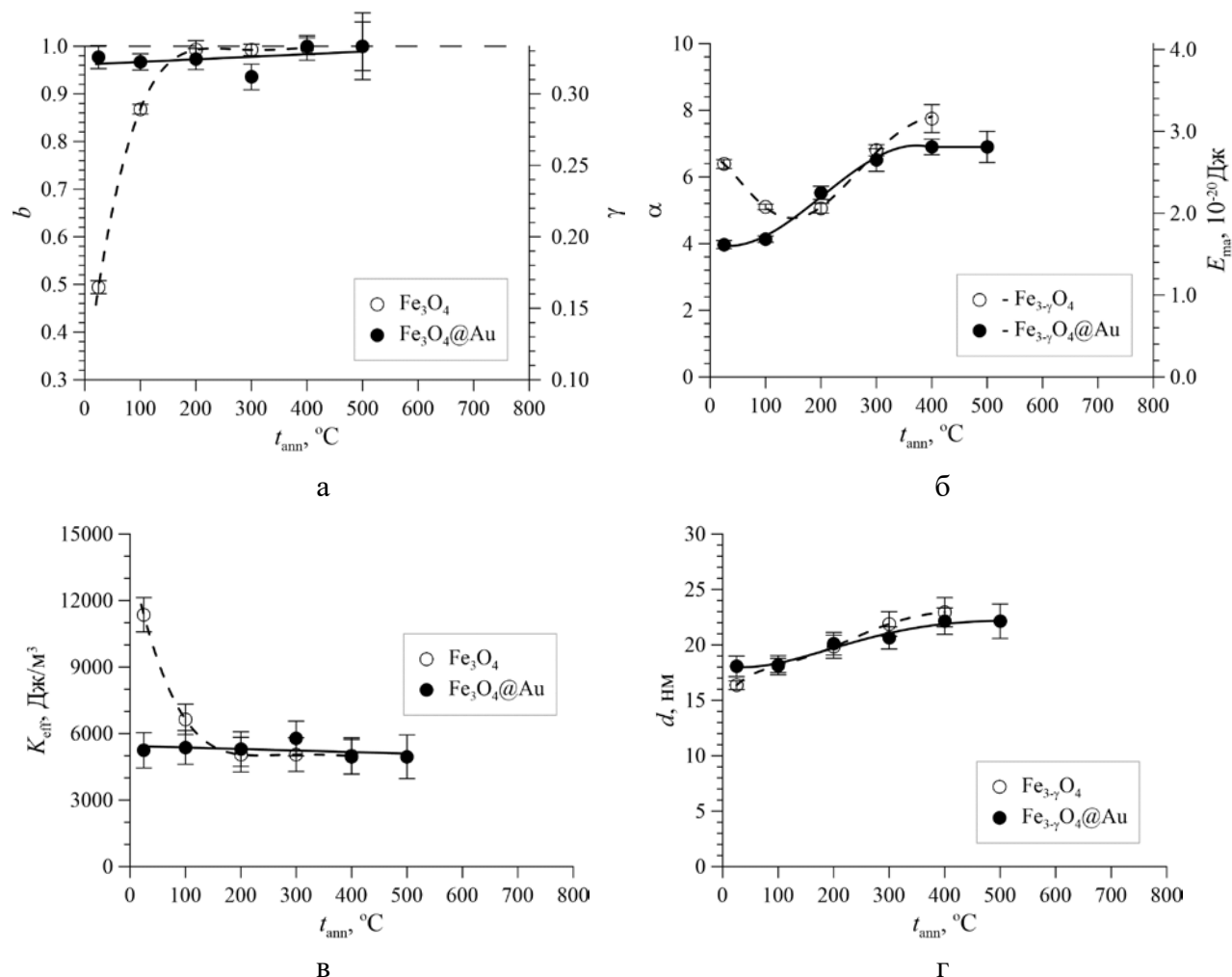


Рис. 82. Зависимости от температуры отжига t_{ann} молярной концентрации маггемита b и степени нестехиометрии γ (а), параметра модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации α и энергии магнитной анизотропии $E_{\text{ма}}$ (б), коэффициента магнитной анизотропии K_{eff} (в) и среднего размера области магнитного упорядочения d (г) для нестехиометрического магнетита в Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастицах.

Соотношение (22) и найденное значение молярной концентрации маггемита b , позволяют рассчитывать долю β атомов Fe, находящихся в форме маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для исходных наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ расчет показал, что доля таких атомов составляет 0.47 ± 0.02 и 0.97 ± 0.03 соответственно. С целью сравнения полученных данных, можно воспользоваться известным методом «центра тяжести» (centre of gravity), описанным в работе [266], согласно которой доля β_δ атомов Fe, находящихся в форме маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равна:

$$\beta_{\delta} = 1 - \frac{\bar{\delta} - \delta_0}{m}. \quad (26)$$

Здесь $\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^3 I_i \delta_i}{\sum_{i=1}^3 I_i}$ – средневзвешенное значение сдвига спектра нестехиометрического магнетита, состоящего из парциальных спектров, соответствующих Fe_A^{3+} , Fe_B^{3+} и $\text{Fe}_B^{2.5+}$; $\delta_0 = 0.3206(22)$ мм/с и $m = 0.2136(76)$ мм/с. В результате для исходных наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ были получены значения $\beta_{\delta} = 0.47 \pm 0.04$ и $\beta_{\delta} = 0.99 \pm 0.04$ соответственно, которые хорошо согласуются с полученными нами значениями β .

Параметр модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации α , равный отношению энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии (4), и сама энергия магнитной анизотропии $E_{\text{ма}}$ в зависимости от температуры отжига представлены на Рис. 82б. Видно, что для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц энергия $E_{\text{ма}}$ монотонно возрастает, а для Fe_3O_4 наночастиц наблюдается достаточно «витиеватая» зависимость при малых значениях температуры отжига. Такому поведению зависимостей $E_{\text{ма}}(t_{\text{анн}})$ находится объяснение, если учесть окисление не покрытых золотом наночастиц. В соответствии с данными о молярной концентрации маггемита b были определены эффективные коэффициенты магнитной анизотропии наночастиц K_{eff} , результаты которых приведены на Рис. 82в. Как видим, для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц коэффициент K_{eff} практически остается неизменным, а для Fe_3O_4 наночастиц резко падает с температурой в соответствии с окислением нестехиометрического магнетита до маггемита (Рис. 82а).

Используя результаты оценок эффективного коэффициента магнитной анизотропии, в соответствии с (25) были рассчитаны средние размеры областей магнитного упорядочения атомов Fe в нестехиометрическом магнетите для Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц, представленные на Рис. 82г. Видно, что с повышением температуры отжига, средние размеры этих областей плавно возрастают как вследствие окисления наночастиц, так и вследствие их структурного и магнитного упорядочений. Заметим, что средний размер области магнитного упорядочения в результате покрытия золотом исходных наночастиц увеличивается с 16.4 ± 0.4 до 18.1 ± 0.9 нм, что связано с окислением в процессе

нанесения золота. При этом полученные значения среднего размера области магнитного упорядочения хорошо согласуются с данными сканирующей электронной микроскопии (Рис. 70а).

В результате модельной расшифровки мессбауэровских спектров Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц, подвергнутых термическому отжигу, были получены значения сверхтонких параметров парциальных спектров (сверхтонких магнитных полей H_n , сдвигов спектров δ и квадрупольных смещений ϵ резонансных линий), которые позволили однозначно идентифицировать парциальные спектры и проанализировать их зависимости от температуры отжига.

На Рис. 83, на котором представлены сверхтонкие параметры парциальных спектров нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$, видно, что значения сдвигов спектров δ для трехвалентных ионов железа варьируются в диапазонах 0.19–0.26 мм/с и 0.39–0.43 мм/с (Рис. 83б), что характерно для тетраэдрического (А) и октаэдрического (В) кислородных окружений в структуре $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$.

Сверхтонкие магнитные поля H_n на ядрах ^{57}Fe для трехвалентных ионов железа в тетра- и октаэдрической позициях достаточно близки ($\Delta H_n = H_n^B - H_n^A \leq 4$ кЭ) и, в отличие от остальных сверхтонких параметров для этих ионов, при $t_{\text{ann}} \leq 400^\circ\text{C}$ заметно возрастают с увеличением температуры отжига, что указывает как на совершенствование структуры, так и на увеличение степени нестехиометрии магнетита. Об этом же свидетельствуют наблюдаемые небольшие изменения сдвигов парциальных спектров нестехиометрического магнетита (Рис. 83б). Что касается квадрупольных смещений, то их значения оказались близкими к нулю (Рис. 83в).

Зависимости сверхтонких параметров парциального спектра гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастицах от температуры отжига представлены на Рис. 84.

Видно, что сдвиг спектра и квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры практически не меняются, а сверхтонкое магнитное поле несколько возрастает при увеличении температуры отжига, приближаясь к значению, соответствующему литературным данным для чистого массивного гематита. Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении

температуры отжига наблюдается совершенствование кристаллической и магнитной структуры гематита.

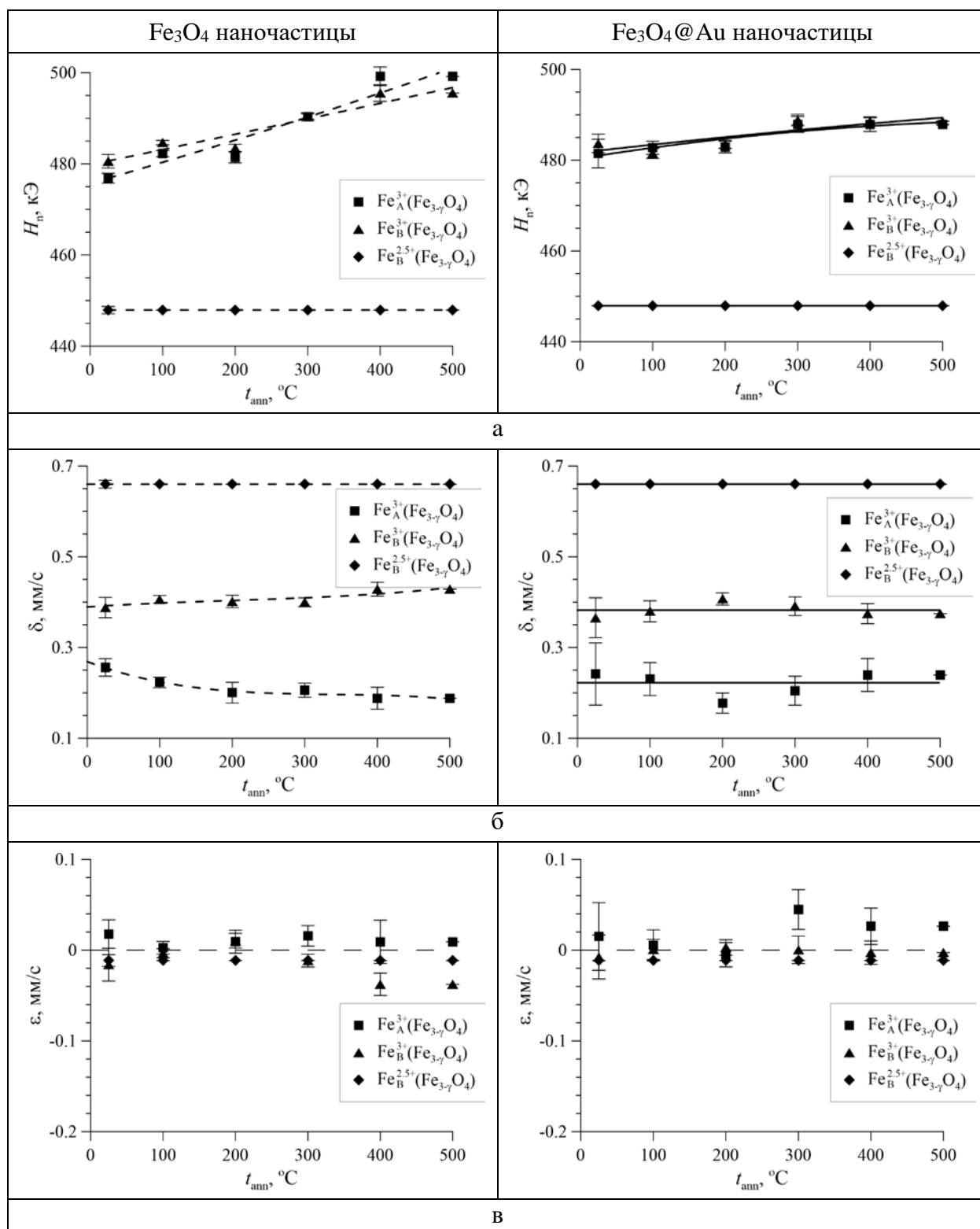


Рис. 83. Зависимости от температуры отжига t_{ann} сверхтонкого магнитного поля H_n (а), сдвига мессбауэровского спектра δ (б) и квадрупольного смещения ϵ (в) для нестехиометрического магнетита в Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ наночастицах.

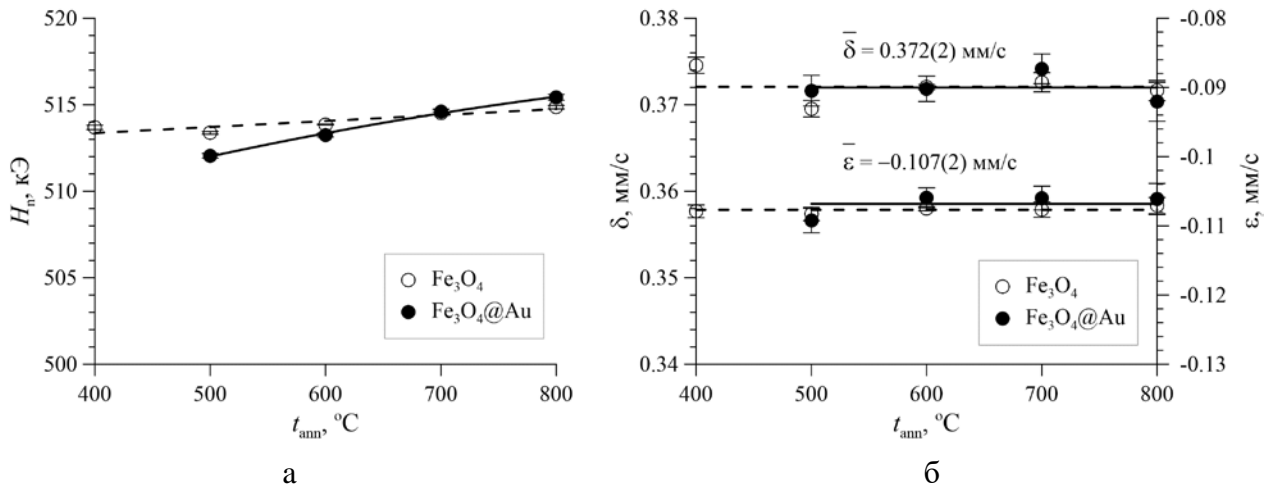


Рис. 84. Зависимости от температуры отжига t_{ann} сверхтонкого магнитного поля H_p (а), сдвига мессбауэровского спектра δ и квадрупольного смещения ϵ (б) для гематита $\alpha-Fe_2O_3$ в Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@Au$ наночастицах.

Результаты ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исходных наночастиц $Fe_{3-\gamma}O_4$ и $\gamma-Fe_2O_3@Au$, проведенных в работе [267], представлены на Рис. 85, на котором изображены зависимости изменений удельной разрядной емкости от числа циклов заряда-разряда в режиме предельной удельной зарядной емкости 1000, 1500 и 2000 мА·ч/г.

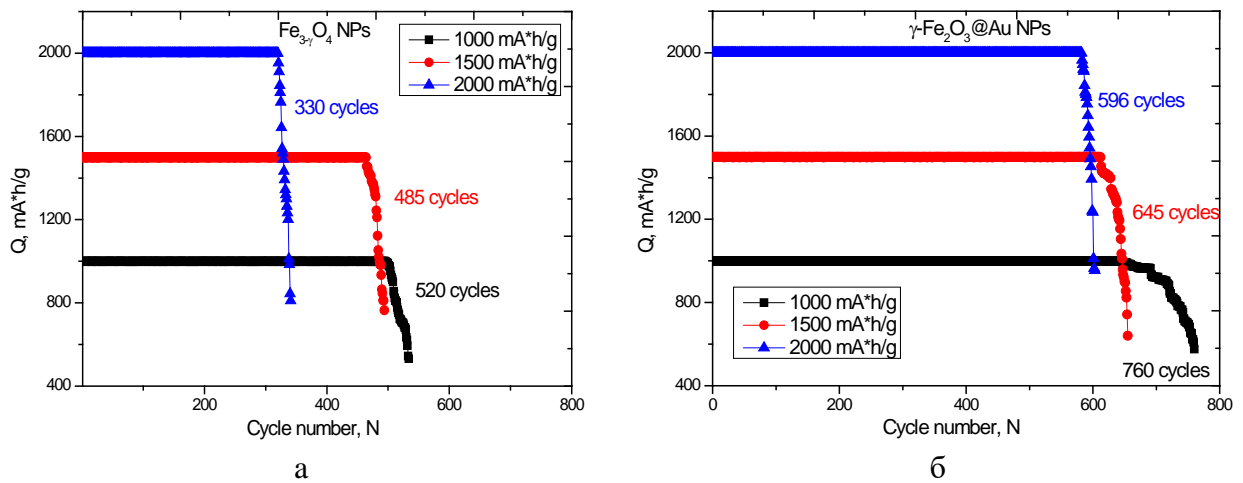


Рис. 85. Графики зависимости удельной разрядной емкости от числа циклов в режимах предельной удельной зарядной емкости 1000, 1500 и 2000 мА·ч/г: (а) $Fe_{3-\gamma}O_4$ наночастицы, (б) $\gamma-Fe_2O_3@Au$ наночастицы [267].

Согласно полученным данным (Рис. 85), увеличение зарядной емкости приводит к снижению числа циклов работоспособности анодных материалов на основе наночастиц оксида железа, при этом в случае ресурсных испытаний наночастиц, покрытых золотом, наблюдается существенное увеличение числа рабочих циклов в 1.3-1.8 раза в зависимости от режима испытаний. Стоит отметить также, что при величине зарядной емкости 1000 мА·ч/г, которая

является стандартной величиной для испытаний, число рабочих циклов (645 циклов) для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@Au$ наночастиц сравнимо по величине с числом циклов анодных материалов на основе кремния или углерода [268,269]. При этом падение емкости до критической величины, составляющей менее ~80 % от первоначальной емкости, при увеличении числа циклов для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@Au$ наночастиц происходит более плавно, чем для исходных наночастиц $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$. Такое падение емкости свидетельствует о большей устойчивости к деградации $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@Au$ наночастиц в процессе циклирования.

Гипертермические испытания исходных и отожжённых при температуре 600°C наночастиц оксида железа, покрытых и непокрытых оболочкой золота, были проведены в работе [270]. На Рис. 86а представлены зависимости температуры водного раствора (суспензии) наночастиц (10 мг/мл), в зависимости от времени индукционного нагрева. Индукционный нагрев проводился в переменных (с частотой $f = 320$ кГц) магнитном поле, амплитудой $H = 210$ Э.

Испытания показали, что отжиг наночастиц и покрытие их золотом приводят к увеличению скорости нагрева, т.е. к снижению времени Δt , необходимому для достижения порогового значения температуры $T_{th} = 42^\circ\text{C}$, начиная с комнатной температуры $T_R = 23^\circ\text{C}$. Выбор порогового значения температуры обусловлен необходимостью инициализации механизмов торможения восстановления опухолевых клеток, получивших повреждения при лучевой или лекарственной терапии. В случае исходных наночастиц Fe_3O_4 достижение порогового значения температуры нагрева происходит за время $\Delta t \sim 210$ с, что является достаточно низким показателем и свидетельствует о малой величине тепловыделения. В случае отожженных при температуре 600°C Fe_3O_4 наночастиц, время нагрева составляет ~ 160 с, а покрытие золотом приводит к уменьшению времени до ~ 100 с.

На основании полученных зависимостей была вычислена скорость нагрева $HR = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{T_{th} - T_R}{t_{th}}$ водного раствора [270] (Рис. 86б). Согласно полученным данным модификация наночастиц приводит к увеличению скорости нагрева. При этом максимальной скоростью нагрева обладают наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@Au$, для

которых скорость нагрева в 2 раза превышает аналогичную величину для исходных наночастиц.

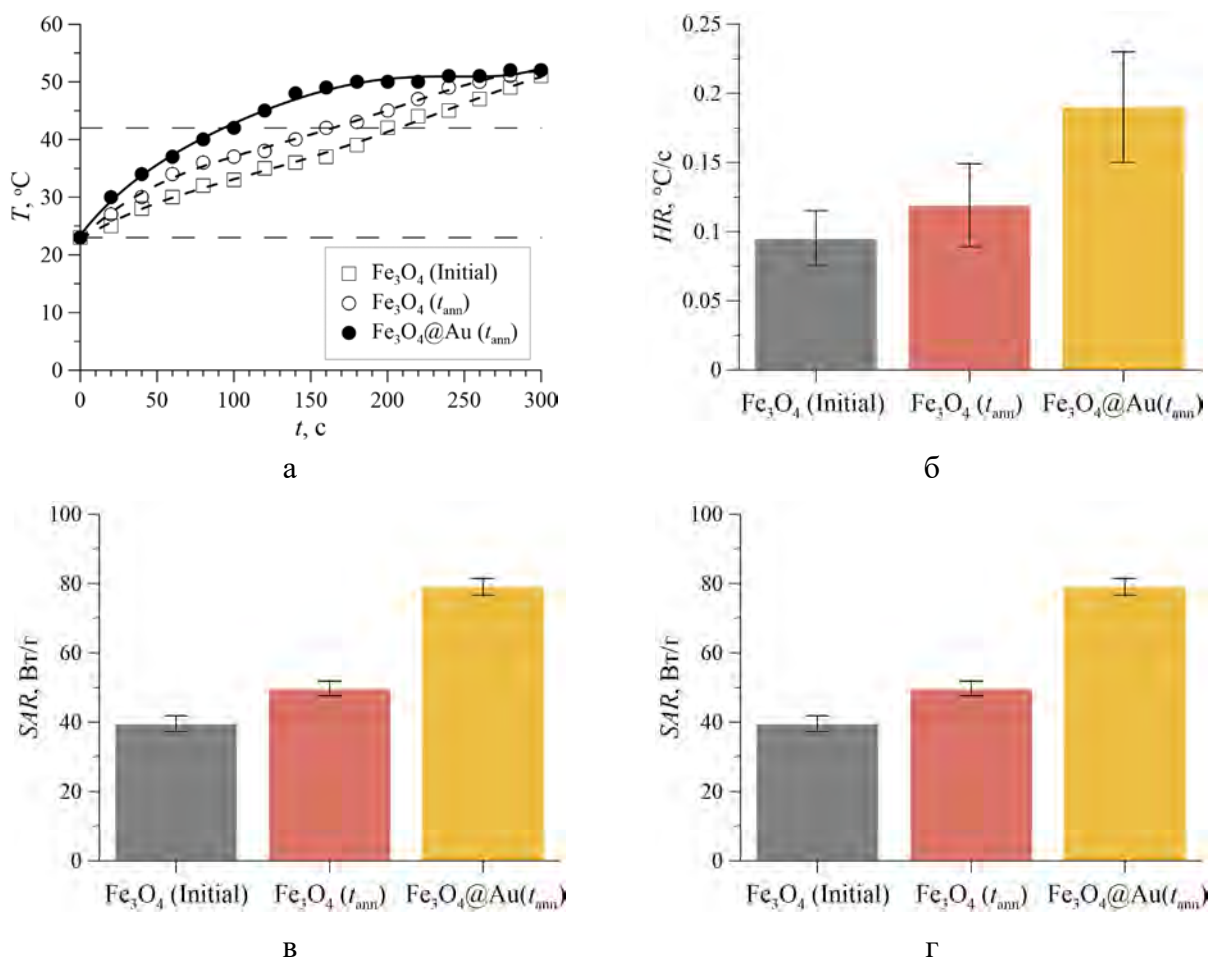
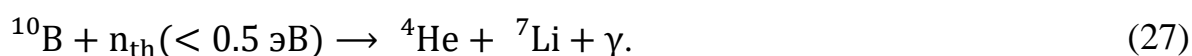


Рис. 86. Зависимость температуры водного раствора наночастиц от времени индукционного нагрева (а), а также диаграммы HR (б), SAR (в) и ILP (г) исходных наночастиц Fe_3O_4 и наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, отожженных при температуре 600°C .

Были определены также значения величин удельной скорости поглощения $SAR = \frac{M}{m_{\text{NPS}}} C_{\text{water}} \frac{\Delta T}{\Delta t}$ (M – масса раствора, m_{NPS} – масса наночастиц) (Рис. 86в) и мощности собственных потерь $ILP = \frac{SAR}{H^2 f}$ (Рис. 86г) [270]. Полученные значения свидетельствуют о том, что отожжённые и покрытые оболочкой золота наночастицы обладают наибольшей эффективностью при их использовании в магнитной гипертермии не только в сравнении с результатами данной работы, но и в сравнении с литературными данными [271–273].

4.2. Иммобилизация карборана на поверхности наночастиц Fe₃O₄

Наночастицы Fe₃O₄ можно использовать для прикрепления борсодержащих агентов для потенциального применения в борнейтронозахватной терапии (БНЗТ) рака [274,275]. БНЗТ является перспективным методом лечения рака, основанным на селективном накоплении нерадиоактивных ядер бор-10 (¹⁰B) в раковых клетках и последующем облучении низкоэнергетическими тепловыми или эпитепловыми нейтронами (n_{th}). Изотоп ¹⁰B взаимодействует с нейтроном с образованием α-частиц (⁴He), ядер лития-7 (⁷Li) и низкоэнергетичных γ-квантов [276–278]:



Поскольку длина пути α-частиц составляет около 9-10 мкм из-за сильного взаимодействия со средой, что сравнимо с размером клетки, в идеале могут быть уничтожены только раковые клетки. Из этого следует, что успех проведения БНЗТ зависит от эффективности селективной доставки борсодержащего соединения в раковые клетки. Как правило, сами карбораны (борорганические соединения с общей формулой B_nC_mH_{n+m}) не обладают свойствами нацеливания на опухоль, поэтому их обычно модифицируют фрагментами, нацеливающими на опухоль, для увеличения накопления в опухоли, или они могут быть иммобилизованы на носителях, например, на нанотрубках [279], наночастицах [280] и других магнитных наноструктурах [123,274,275]. Для успешного применения в БНЗТ необходима как можно более высокая концентрация бора на наночастицах Fe₃O₄ с низкой токсичностью и более высокой коллоидной стабильностью.

В данном разделе представлены результаты исследования последовательной модификации поверхности наночастиц Fe₃O₄ двумя методами покрытия: (А) тетраэтоксисиланом и (3-глицидилпропил) триметоксисиланом (наночастицы Fe₃O₄/TEOS/GPTMS), (Б) тетраэтоксисиланом, 3-(триметоксисилил) пропил метакрилатом и глицидилметакрилатом (наночастицы Fe₃O₄/TEOS/TMSPM/GMA) с последующим присоединением к модифицированным наночастицам изопропил-о-карборана (наночастицы Fe₃O₄/TEOS/GPTMS/Carborane и Fe₃O₄/TEOS/TMSPM/GMA/Carborane) [A8,A9].

A. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{GPTMS}/\text{Carborane}$ [A8]

Снимки сканирующей электронной микроскопии (SEM) наночастиц, полученных на всех этапах модификации поверхности методом А (п. 2.2.3А) и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном, представлены на Рис. 87.

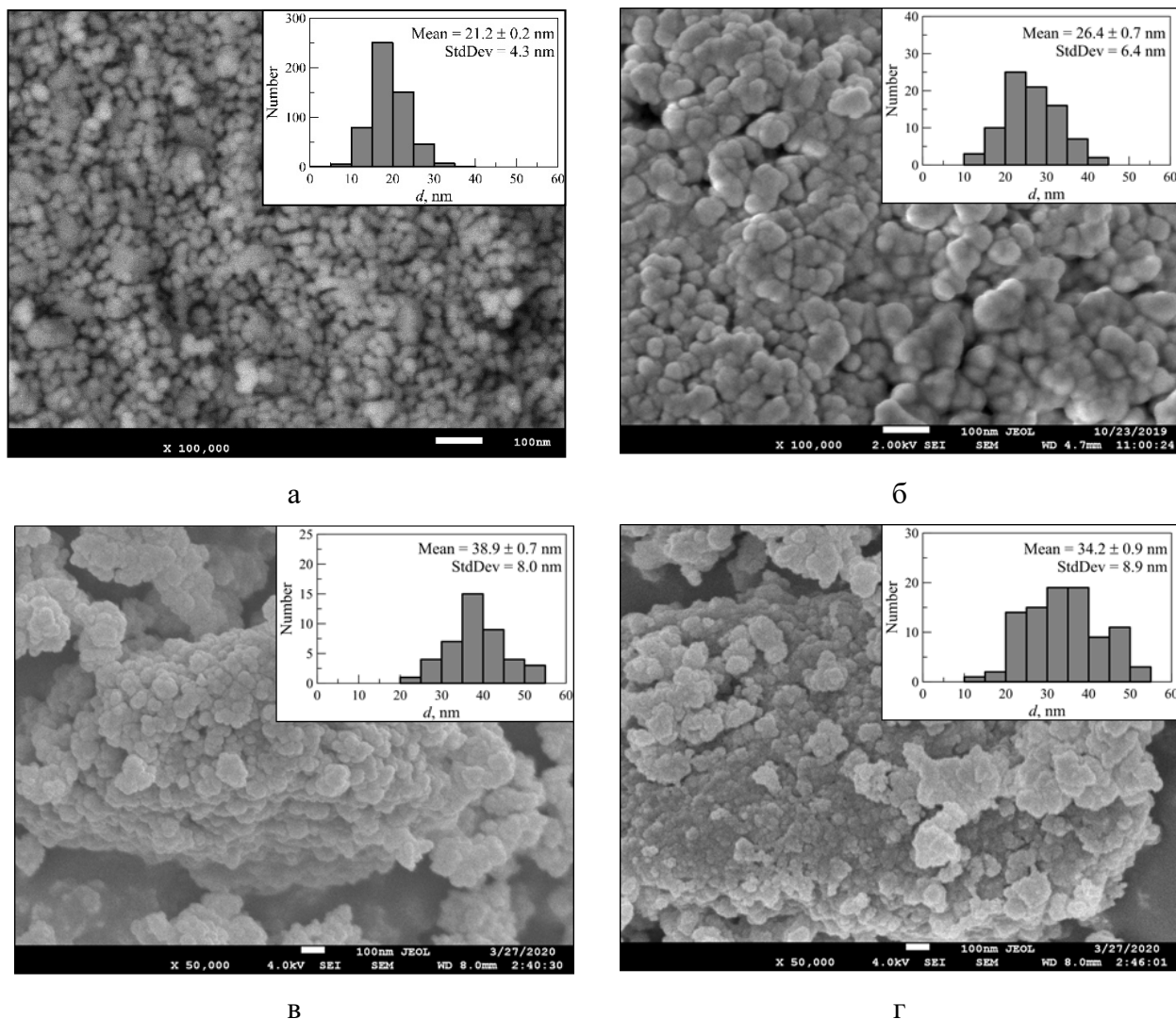


Рис. 87. SEM изображения синтезированных методом А наночастиц: исходных наночастиц Fe_3O_4 (а), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$ (б), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{GPTMS}$ (в), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{GPTMS}/\text{Carborane}$ (г).

Для оценки среднего размера были измерены и проанализированы размеры более 200 наночастиц. Модификация поверхности Fe_3O_4 с помощью TEOS привела к увеличению размера наночастиц с 21.2 ± 0.2 до 26.4 ± 0.7 нм. Дальнейшая модификация увеличила средний размер частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{GPTMS}$ до 38.9 ± 0.7 нм. В результате покрытия наночастиц карбораном их средний размер несколько уменьшился до 34.2 ± 0.9 нм. Однако,

в этом случае следует учитывать более, чем вдвое увеличение стандартного отклонения распределения $S_{p(d)}$ и большой средний размер частиц. Изменения среднего размера d и стандартного отклонения $S_{p(d)}$ (StdDev) распределения по размерам наночастиц на всех стадиях модификации и этапах синтеза приведены на Рис. 88.

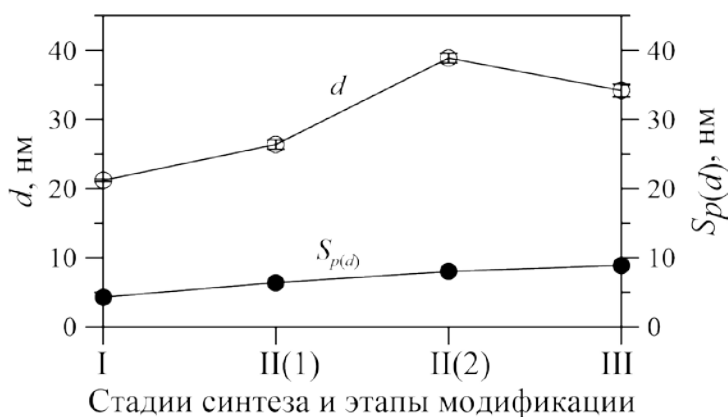


Рис. 88. Изменения среднего размера d (Mean) и стандартного отклонения $S_{p(d)}$ (StdDev) распределения по размерам наночастиц, определенных методом SEM, в процессе модификации поверхности методом А и синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

На Рис. 89 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм исследуемых наночастиц на всех этапах модификации методом А и стадиях синтеза.

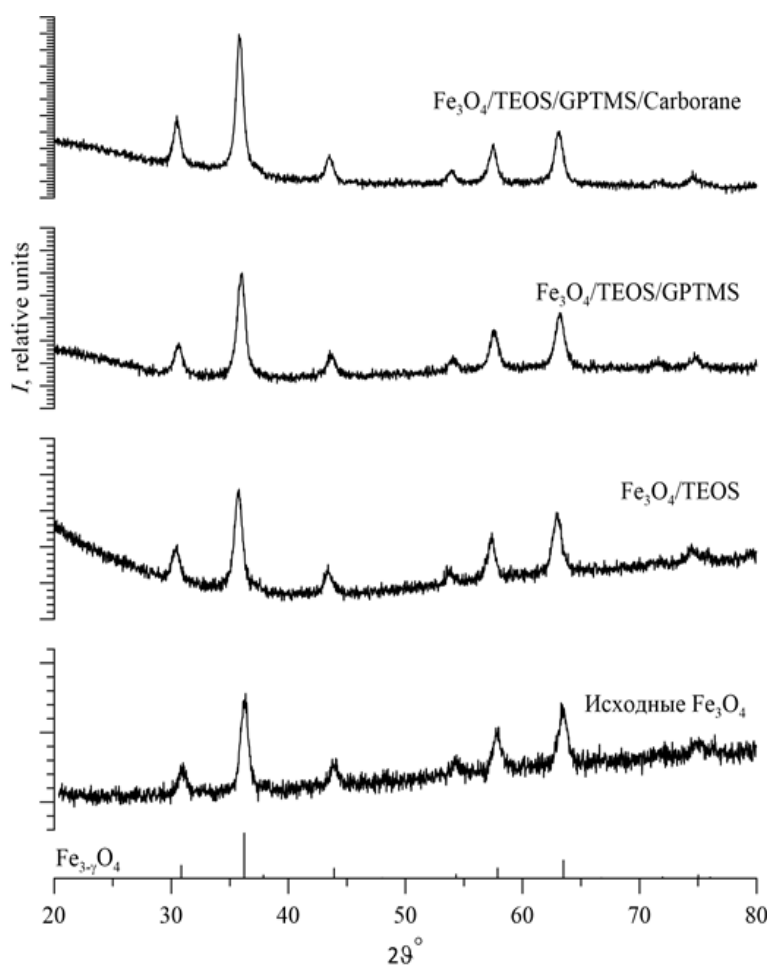


Рис. 89. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц, полученных на всех этапах модификации поверхности методом А и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Общий вид дифрактограмм показывает, что наночастицы представляют собой поликристаллические структуры нестехиометрического магнетита с параметром элементарной ячейки исходного образца $a = 8.371 \text{ \AA}$.

Согласно данным, полученным в результате анализа дифрактограмм, существенных изменений за счет появления новых дифракционных рефлексов не наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии процессов фазового перехода или образования новых фаз при модификации поверхности наночастиц и присоединении карборанов.

В процессе синтеза наночастиц наблюдается небольшое уменьшение параметра элементарной ячейки магнетита (см. Рис. 90), что может свидетельствовать об окислении магнетита (увеличении степени его нестехиометрии). Модификация поверхности наночастиц и иммобилизация карборанов практически не приводит к изменению размеров кристаллитов, а лишь к их небольшой деформации, что может быть связано с образованием оболочки на поверхности наночастиц. Средний размер кристаллитов составил 14.4 ± 1.2 нм (см. Рис. 90).

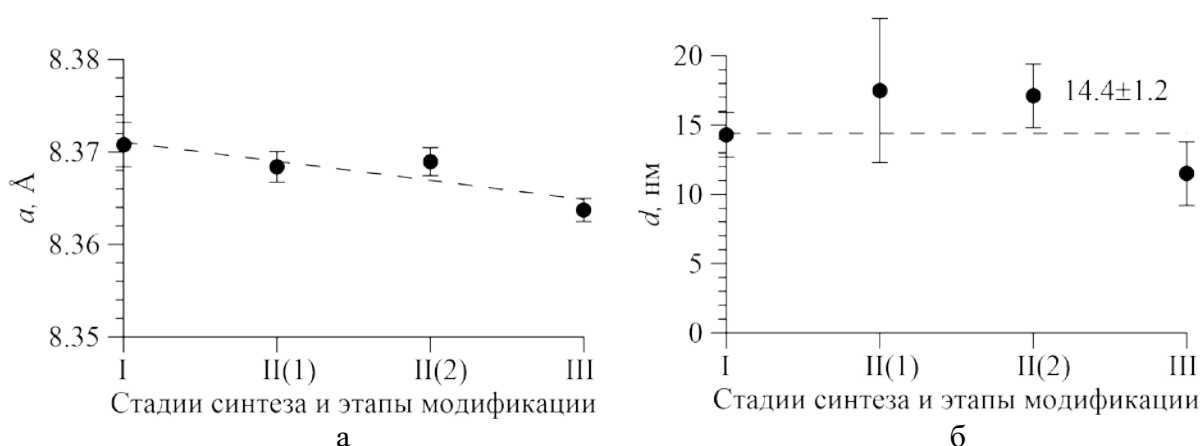


Рис. 90. Изменения структурных параметров: параметра a элементарной ячейки магнетита (а); среднего размера кристаллитов d (б) в процессе модификации поверхности методом А и синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Расшифровка мессбауэровских спектров наночастиц, снятых при комнатной температуре, осуществлялась в рамках модели, подробно описанной в п. 4.1, с добавлением одного квадрупольного дублета, соответствующего атомам Fe в парамагнитном (или суперпарамагнитном) состоянии. На Рис. 91 видно, что данная модель хорошо описывает экспериментальные спектры (со значениями функционала $\chi^2 < 1.2$).

Оптимальные значения параметров мессбауэровских спектров, которые были получены в результате модельной расшифровки, представлены в Табл. 5.

Для трехвалентных атомов Fe значения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe достаточно близки ($\Delta H_n = H_n^B - H_n^A \approx 1 \text{ kOe}$) и равны $\sim 485 \text{ кЭ}$, квадрупольные смещения $\varepsilon \approx 0 \text{ мм/с}$, а значения изомерных сдвигов δ для трехвалентных атомов составляют $\sim 0.270 \text{ мм/с}$ и $\sim 0.358 \text{ мм/с}$, что характерно для тетраэдрического (А) и октаэдрического (В) кислородных окружений [281]. Значения сверхтонких параметров парциального спектра, соответствующего атомам $\text{Fe}_B^{2.5+}$, для модифицированных образцов принимались равными сверхтонким параметрам, полученным для этих атомов в исходном образце (см. Табл. 5).

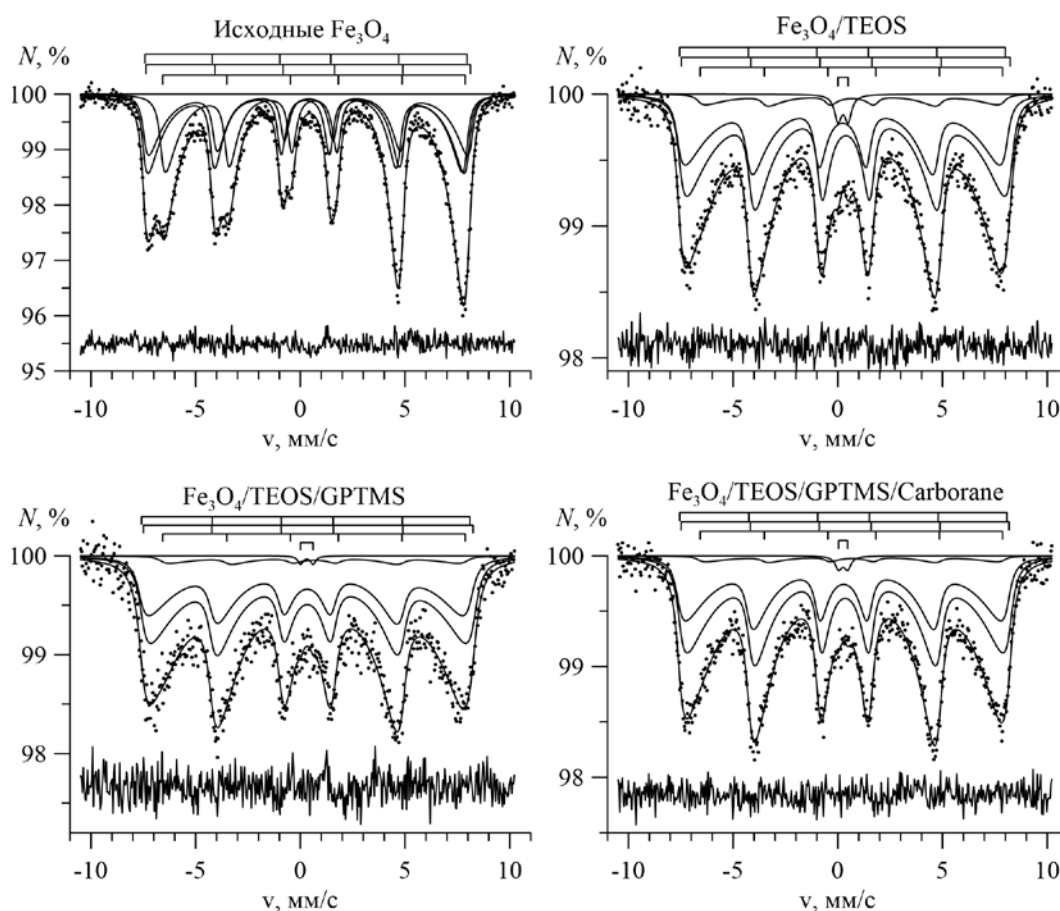


Рис. 91. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах, полученных на всех этапах модификации поверхности методом А и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Основной вклад в экспериментальный мессбауэровский спектр вносят парциальные спектры, соответствующие атомам Fe_A^{3+} и Fe_B^{3+} , а вклады квадрупольного дублета и секстета, соответствующие атомам $\text{Fe}_B^{2.5+}$, не превышают 5% для модифицированных образцов наночастиц оксида $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$. Значения квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровского спектра для

квадрупольного дублета соответствуют значениям для атомов Fe^{3+} . Можно предположить, что эти атомы соответствуют парамагнитным солям железа, полученным при синтезе образцов.

Используя соотношения интенсивностей парциальных спектров (23) и (24) были определены значения молярной концентрации маггемита b и числа катионных вакансий, приходящихся на формульную единицу γ магнетита (Табл. 5 и Рис. 92). Данные величины были получены также так называемым методом «центра тяжести», описанном в разделе 4.1 [266]. Найденные этим методом значения b_δ и γ_δ практически совпали с полученными нами значениями (см. Табл. 5).

Табл. 5. Экспериментальные значения параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах, полученных на всех этапах модификации поверхности методом А и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Образец	Атомное состояние	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\epsilon, \text{мм/с}$	$H_n, \text{кЭ}$	α	γ	b	γ_δ	b_δ	$K_{\text{eff}}, 10^3 \text{ Дж/м}^3$	$d, \text{Å}$
Исходные Fe_3O_4	Fe_A^{3+}	2 36.7	2 0.26	2 0.02	1 477							
	Fe_B^{3+}	1 28.4	2 0.39	2 -0.02	1 481	12 6.39	4 0.165	1 0.49	5 0.166	1 0.50	8 11.4	4 16.4
	$Fe_B^{2.5+}$	1 34.9	1 0.66	1 -0.01	1 448							
$Fe_3O_4/TEOS$	Fe_A^{3+}	4 38.0	1 0.22	2 -0.00	3 482							
	Fe_B^{3+}	3 55.0	3 0.39	2 -0.00	2 487	9 3.24	7 0.308	2 0.93	7 0.309	2 0.93	8 5.9	7 16.2
	$Fe_B^{2.5+}$	1 5.4	1 0.66	1 -0.01	1 448							
$Fe_3O_4/TEOS/GPTMS$	Fe_A^{3+}	5 38.5	1 0.29	6 -0.04	6 486							
	Fe_B^{3+}	5 56.5	1 0.35	1 0.02	4 488	13 2.74	12 0.312	4 0.94	12 0.300	4 0.90	9 5.8	8 15.5
	$Fe_B^{2.5+}$	1 4.6	1 0.66	1 -0.01	1 448							
$Fe_3O_4/TEOS/GPTMS/Ca$ rborane	Fe_A^{3+}	4 38.4	1 0.27	4 -0.01	4 485							
	Fe_B^{3+}	4 57.4	7 0.35	3 -0.00	3 486	10 3.15	8 0.318	2 0.95	7 0.323	2 0.97	8 5.5	8 16.4
	$Fe_B^{2.5+}$	2 3.35	2 0.66	2 -0.01	2 448							

Для исходного образца в случае твердого раствора магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma-Fe_2O_3$ число вакансий на формульную единицу составляет $\gamma = 0.165 \pm 0.004$, а в случае смеси фаз магнетита и маггемита молярная

концентрация маггемита $b = 0.49 \pm 0.01$. В процессе последующих модификаций частицы оксида железа $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ окисляются, а значения γ и b увеличиваются до 0.318 и 0.95 соответственно (Табл. 5 и Рис. 92).

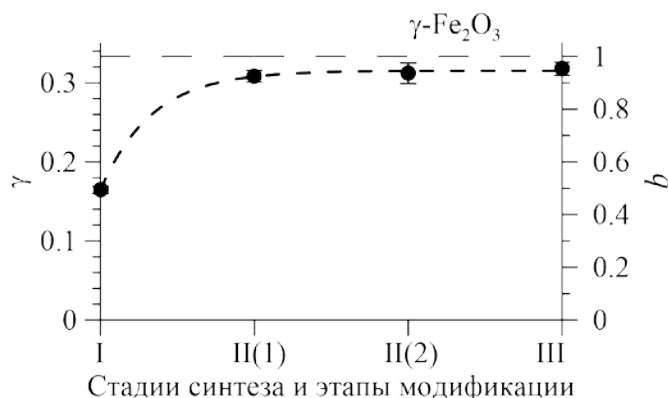
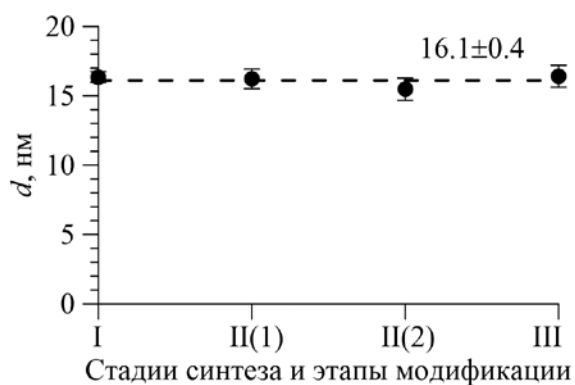


Рис. 92. Изменения числа кислородных вакансий на формульную единицу маггемита γ (слева) и молярной концентрации маггемита b (справа) в процессе модификации поверхности методом А и синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном. Штриховые линии соответствуют значениям для чистого маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В результате обработки мессбауэровских спектров (Табл. 5) были найдены значения параметра модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации α , который равен отношению энергии магнитной анизотропии $K_{\text{eff}}V$ к тепловой энергии $k_B T$ (25). Это позволило определить средний размер области магнитного упорядочения (с единой магнитной структурой) d наночастиц $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ на всех этапах модификации и стадиях синтеза (Рис. 93). Видно, что их средний размер практически не меняется и равен $d = 16.1 \pm 0.4$ нм для всех образцов,



синтезированных с использованием модификации поверхности методом А.

Рис. 93. Средний размер области магнитного упорядочения наночастиц, полученных на всех этапах модификации поверхности методом А и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

В работе [282] методами ЭДА и ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) была показана успешная модификация поверхности наночастиц Fe_3O_4 двухэтапным методом А и иммобилизация на них карборанов с концентрацией бора 15.3 %. Оценка биосовместимости *in vitro* с использованием различных линий раковых клеток человека, проведенная в той же работе, показала нетоксичность полученных наночастиц в диапазоне концентраций от 1 до 200 мкг/мл. Средний размер синтезированных наночастиц также подходит для дальнейшего применения в биомедицинских целях. Все это подтверждает перспективность

использования синтезированных наночастиц Fe_3O_4 , покрытых карбораном, для адресной доставки бора в опухоль при БНЗТ.

Б. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}/\text{Carborane}$ [A9]

Для наночастиц, полученных на всех этапах модификации поверхности методом Б (п. 2.2.3Б) и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном, на Рис. 94 представлены снимки санитарующей электронной микроскопии (SEM) с результатом их обработки.

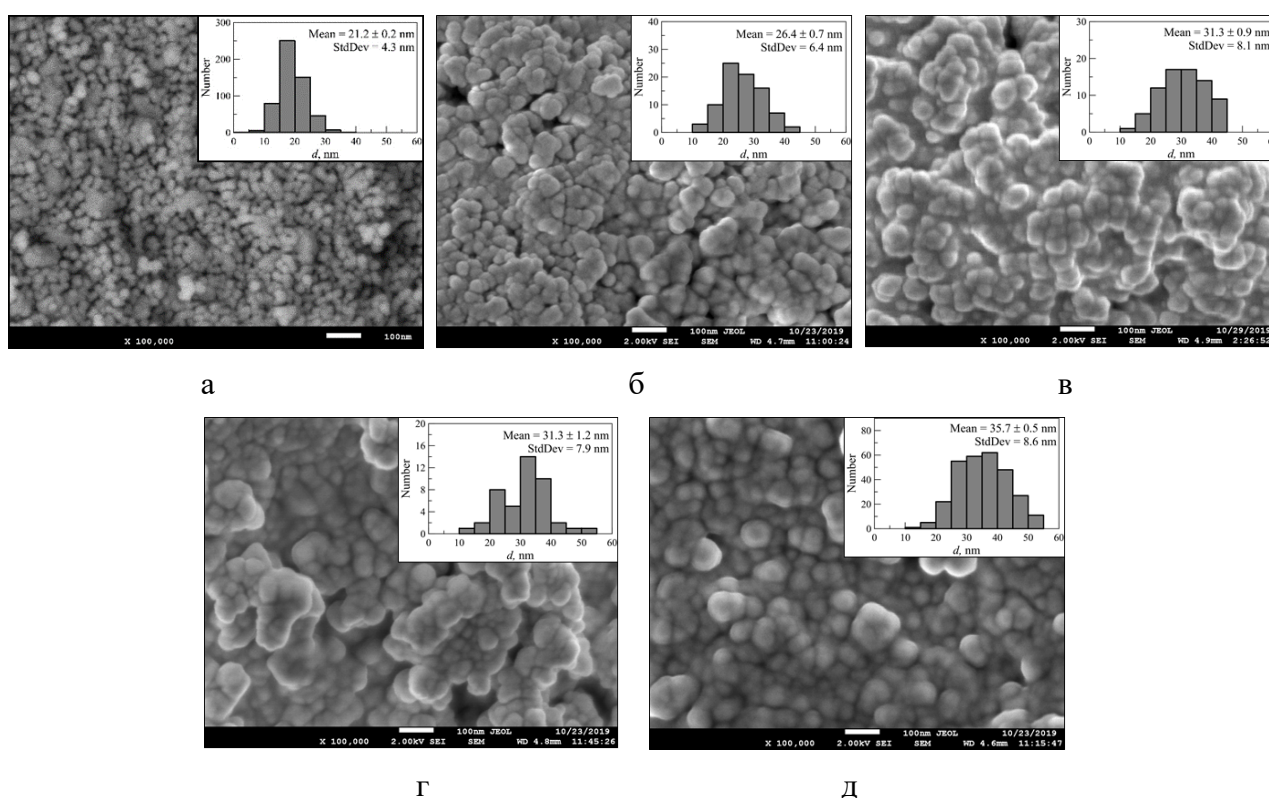


Рис. 94. SEM изображения синтезированных методом Б: исходных Fe_3O_4 (а), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$ (б), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}$ (в), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}$ (г) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}/\text{Carborane}$ (д).

Средний размер исходных наночастиц Fe_3O_4 составляет 21.2 ± 0.2 нм. В ходе трех этапов модификации поверхности исходных наночастиц с помощью TEOS, TMSPM и GMA (см. п. 2.2.3Б) их средний размер увеличивается до 31.3 ± 1.2 нм. Имобилизация на поверхности наночастиц карборана приводит к увеличению их среднего размера до 35.7 ± 0.5 нм. Изменения среднего размера наночастиц на всех стадиях и этапах синтеза приведены на Рис. 95.

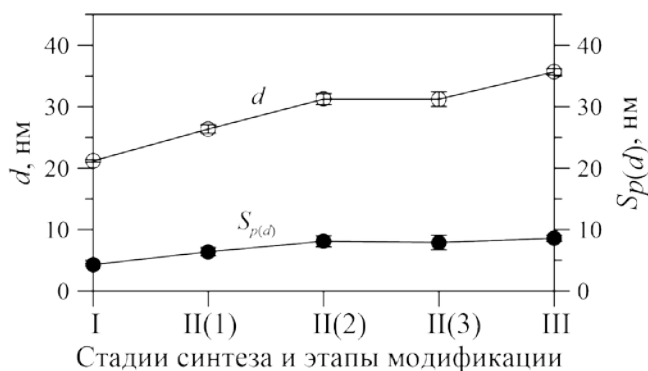
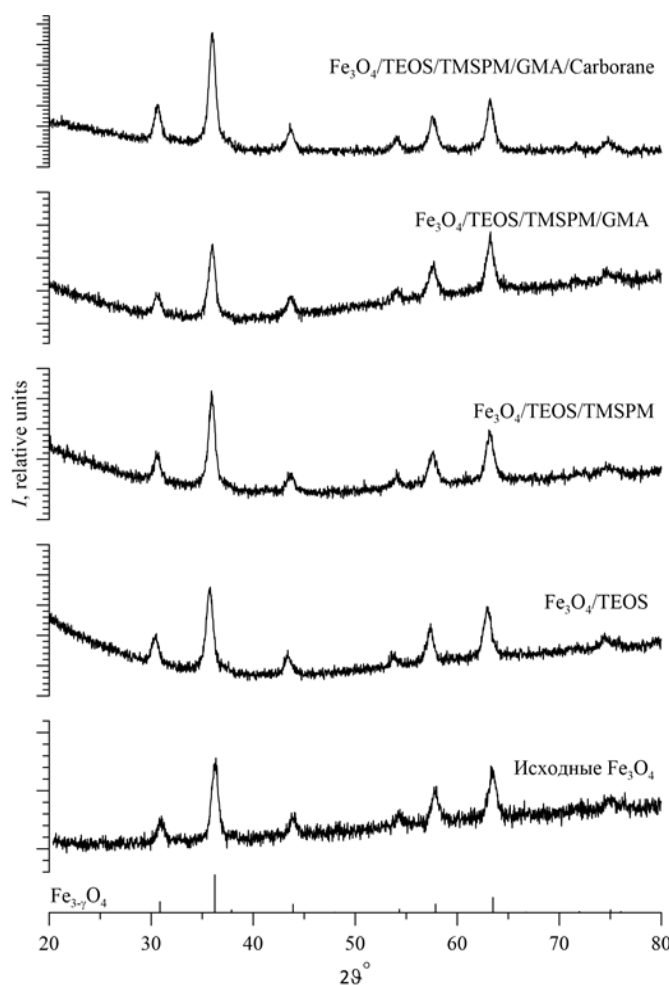


Рис. 95. Изменения среднего размера d (Mean) и стандартного отклонения $S_{p(d)}$ (StdDev) распределения по размерам наночастиц, определенного методом SEM, в процессе модификации поверхности методом А и синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

На Рис. 96 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм исследуемых наночастиц на всех стадиях модификации и этапах



синтеза. Общий вид рентгеновских дифрактограмм свидетельствует о наноразмерных объектах, так как дифракционные пики уширена и малоинтенсивны. Наночастицы представляют собой поликристаллические структуры нестехиометрического магнетита с параметром элементарной ячейки исходного образца $a = 8.371 \text{ \AA}$.

Рис. 96. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц, полученных на всех этапах модификации поверхности методом Б и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Наличие уширения дифракционных пиков и их незначительная асимметрия свидетельствует о наличии деформационных искажений в структуре наночастиц и высокой плотности дислокационных дефектов из-за малого размера кристаллитов. При этом средний размер исходных наночастиц Fe_3O_4 не превышает 15 нм.

В процессе модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 и покрытия карбораном не наблюдается явного изменения дифракционной картины с появлением новых дифракционных рефлексов или существенным изменением

интенсивностей рефлексов, что свидетельствовало бы о фазовых превращениях или об изменении кристаллической текстуры. Все структурные изменения модифицированных и покрытых карбораном наночастиц связаны с небольшим уменьшением параметра кристаллической решетки (см. Рис. 97а) при постоянном размере областей когерентного рассеяния (кристаллитов) в пределах погрешности измерений – 15.0 ± 1.2 нм (см. Рис. 97б). Это свидетельствует о том, что все модификации происходят на поверхности наночастиц и не оказывают существенного влияния на кристаллическую структуру наночастиц.

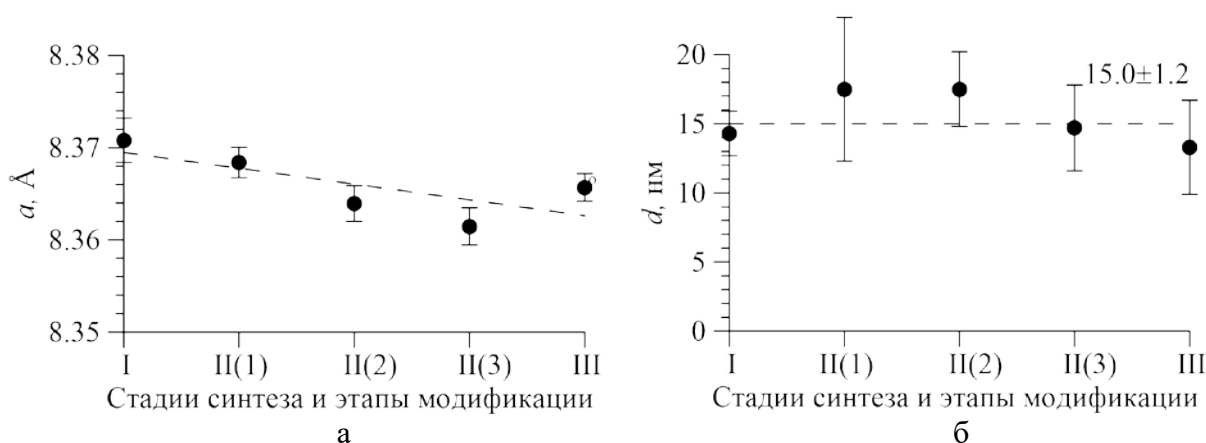


Рис. 97. Изменения структурных параметров: параметра a элементарной ячейки магнетита (а); среднего размера кристаллитов d (б) в процессе модификации поверхности методом Б и синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Обработка мессбауэровских спектров наночастиц, как и в предыдущем случае модификации поверхности (п. А), осуществлялась в рамках модели суперпарамагнитной релаксации, подробно описанной в разделе 4.1 с добавлением одного квадрупольного дублета, соответствующего атомам Fe в парамагнитном (или суперпарамагнитном) состоянии. Из Рис. 98 видно, что данная модель хорошо описывает экспериментальные спектры ($\chi^2 < 1.3$). Следует отметить, что мессбауэровский спектр исходного образца существенно отличается от спектров остальных образцов. Таким образом, можно ожидать различия в фазовом составе исходной и модифицированной наноструктур. В Табл. 6 представлены значения параметров мессбауэровских спектров, которые были получены в результате обработки.

Основной вклад в мессбауэровский экспериментальный спектр вносят парциальные спектры, соответствующие атомам Fe^{3+} в тетраэдрической (А) и

октаэдрической (В) позициях структуры магнетита (см. Табл. 6). Для этих парциальных спектров значения квадрупольного смещения $\varepsilon \approx 0$ мм/с, значения сверхтонких магнитных полей близки друг к другу, а значения изомерных сдвигов δ составляют ~ 0.256 мм/с и ~ 0.367 мм/с, что характерно для тетраэдрического (А) и октаэдрического (В) кислородного окружения соответственно.

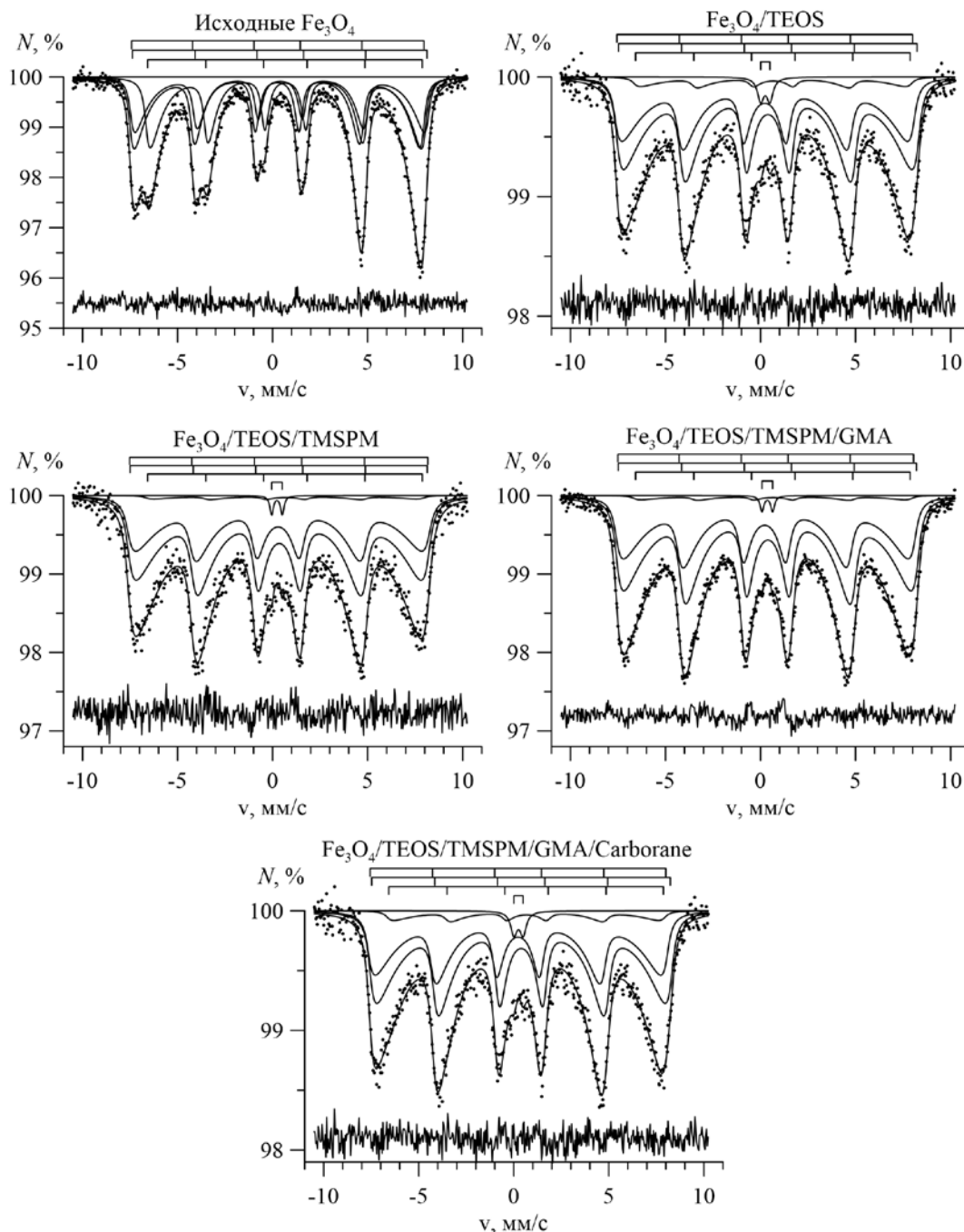


Рис. 98. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах, полученных на всех этапах модификации поверхности методом Б и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Табл. 6. Экспериментальные значения параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах, полученных на всех этапах модификации поверхности методом Б и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Образец	Атомное состояние	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\varepsilon, \text{мм/с}$	$H_n, \text{кЭ}$	α	γ	b	γ_δ	b_δ	$K_{\text{eff}}, 10^3 \text{ Дж/м}^3$	$d, \text{Å}$
Исходные Fe_3O_4	Fe_A^{3+}	2 36.7	2 0.26	2 0.02	1 477							
	Fe_B^{3+}	1 28.4	2 0.39	2 -0.02	1 481	13 6.39	4 0.165	1 0.49	5 0.166	1 0.50	8 11.4	4 16.4
	$\text{Fe}_B^{2.5+}$	1 34.9	1 0.66	1 -0.01	1 448							
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$	Fe_A^{3+}	4 38.0	1 0.22	2 -0.00	3 482							
	Fe_B^{3+}	3 55.0	3 0.39	2 -0.00	2 487	9 3.24	7 0.308	2 0.93	7 0.309	2 0.93	8 5.9	7 16.2
	$\text{Fe}_B^{2.5+}$	1 5.4	1 0.66	1 -0.01	1 448							
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}$	Fe_A^{3+}	4 38.5	10 0.31	1 0.02	11 486							
	Fe_B^{3+}	4 58.5	6 0.33	2 -0.02	7 485	9 2.88	10 0.323	3 0.97	4 0.319	1 0.96	8 5.4	8 16.1
	$\text{Fe}_B^{2.5+}$	1 2.2	1 0.66	1 -0.01	1 448							
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}$	Fe_A^{3+}	2 38.6	3 0.25	2 0.03	2 482							
	Fe_B^{3+}	2 58.4	2 0.37	2 -0.01	1 487	5 3.07	5 0.322	1 0.97	7 0.313	2 0.94	8 5.4	8 16.4
	$\text{Fe}_B^{2.5+}$	1 2.4	1 0.66	1 -0.01	1 448							
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}/\text{Carborane}$	Fe_A^{3+}	4 38.4	3 0.29	2 0.04	3 489							
	Fe_B^{3+}	3 58.1	2 0.35	1 -0.03	2 483	8 3.16	8 0.322	2 0.97	7 0.309	2 0.93	8 5.4	8 16.6
	$\text{Fe}_B^{2.5+}$	1 2.5	1 0.66	1 -0.01	1 448							

Для парциальных спектров, соответствующих атомам $\text{Fe}_B^{2.5+}$ во всех модифицированных образцах, использовались одни и те же фиксированные значения сверхтонких параметров, которые были определены при расшифровке мессбауэровского спектра исходных наночастиц (Табл. 6). Значения сдвига мессбауэровского спектра и квадрупольного смещения его компонент для квадрупольного дублета малой интенсивности ($I < 1.6 \%$), соответствующего атомам в парамагнитном состоянии, позволяют отнести его к атомам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии, предположительно принадлежащим солям железа, полученным в процессе синтеза.

Значения молярной концентрации маггемита и числа катионных вакансий на формульную единицу магнетита, также, как и при синтезе методом А (см. п. А), были определены двумя способами. При первом способе для определения b и γ были использованы соотношения интенсивностей парциальных спектров (23) и (24) (см. раздел 4.1). Полученные значения представлены на Рис. 99 и в Табл. 6. При втором способе для определения b_δ и γ_δ был использован метод «центра тяжести», подробно описанный в разделе 4.1 [266]. Найденные этими двумя методами значения молярной концентрации маггемита и числа вакансий на формульную единицу практически совпали (см. Табл. 6).

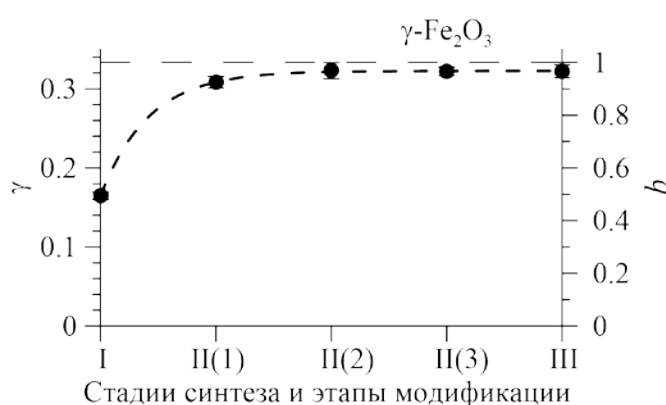


Рис. 99. Изменения числа кислородных вакансий на формульную единицу магнетита γ (слева) и молярной концентрации маггемита b (справа) в процессе модификации поверхности методом Б и синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном. Штриховые линии соответствуют значениям для чистого маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Средний размер области магнитного упорядочения d в наночастицах, как и в п. А, оценивался с помощью формулы (25). Зависимость которого от этапа модификации и стадии синтеза представлена на Рис. 100 и в Табл. 6. Видно, что средний размер области магнитного упорядочения наночастиц Fe_3O_4 для всех образцов практически одинаков и равен 16.3 ± 0.4 нм.

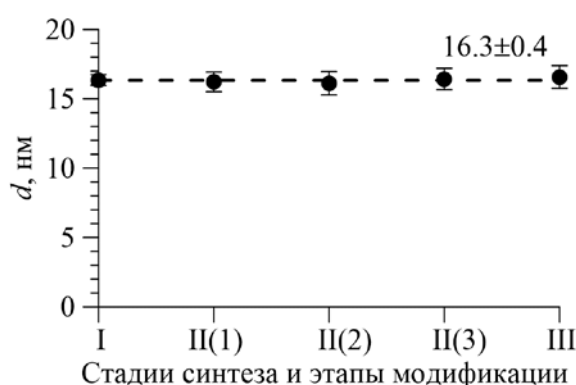


Рис. 100. Средний размер области магнитного упорядочения наночастиц, полученных на всех этапах модификации поверхности методом Б и стадиях синтеза наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с покрытием карбораном.

Методами ЭДА и ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) в работе [283] была показана успешность модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 трехэтапным методом Б и иммобилизации на них карборанов с более высокой, чем в случае двухэтапной модификации А, концентрацией бора – 20.7 %. Оценки биосовместимости с использованием

различных линий раковых клеток человека, проведенная в той же работе [283], указывают на перспективность использования синтезированных наночастиц Fe_3O_4 , покрытых карбораном, для адресной доставки бора в опухоль при БНЗТ.

4.3. Электронное облучение наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

При химическом синтезе железосодержащих оксидных наночастиц в большинстве случаев наночастицы восстанавливаются до фазы Fe_3O_4 , которая содержит большое количество структурных искажений и деформаций, связанных с наличием вакансионных и дислокационных дефектов в структуре, негативно влияющих на степень совершенства кристаллической структуры [140]. Использование последующего термического отжига обусловлено необходимостью проведения фазового превращения наночастиц из фазы Fe_3O_4 в фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая происходит при температурах 500-600°C [140]. Несмотря на частичную аннигиляцию дефектов в результате отжига, фазовые превращения сопровождаются появлением новых искажающих включений и неупорядоченных областей. Следует также отметить, что дальнейший тепловой нагрев приводит к резкому увеличению размеров наночастиц за счет их спекания и агломерации. Поэтому для дальнейшего уменьшения деформаций в структуре необходимо использовать другие методы отжига дефектов, такие как ионизирующее излучение, которое не приводит к агломерации.

В свою очередь, интерес к наночастицам гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлен их потенциалом применимости в качестве катализаторов, а также катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, для которых уменьшение концентрации дефектов в исходном материале и увеличение степени кристалличности могут значительно увеличить время эксплуатации [284–287].

В данном разделе представлены результаты исследования влияния электронного облучения на свойства наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [A10;B6], а также результаты их ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Двухэтапный синтез наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и условия последующего их электронного облучения описаны в п. 2.2.4.

Динамика изменения морфологии наночастиц в результате облучения представлена на Рис. 101. Увеличение дозы облучения с 50 до 150 кГр приводит к незначительному укрупнению размеров частиц с 40 до 45-50 нм, в то время как последующее облучение приводит к формированию эллипсоидных или ромбических частиц, средний размер которых составляет не более 50-60 нм.

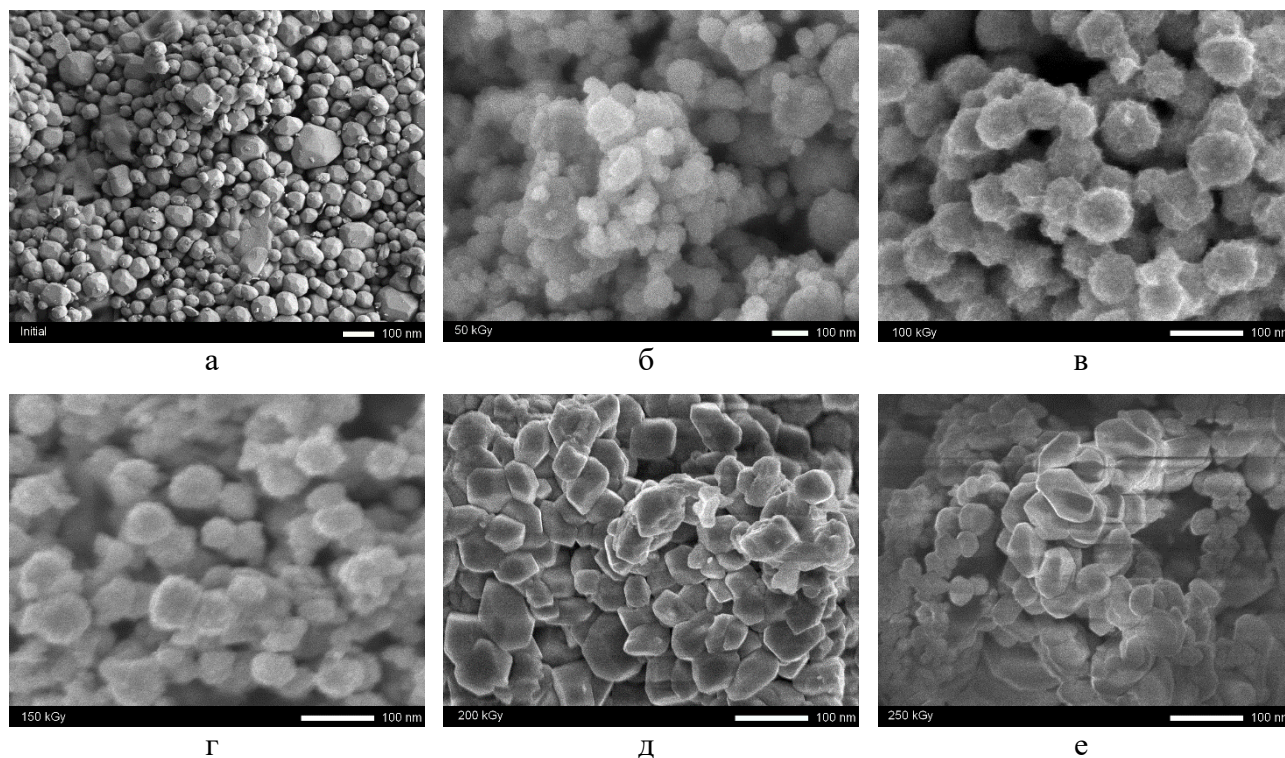


Рис. 101. Динамика изменения SEM изображения исследованных наночастиц оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в результате облучения: а) исходный образец; б) 50кГр; в) 100 кГр; г) 150 кГр; д) 200 кГр; е) 250 кГр.

Изменение формы и размеров частиц обусловлено процессами электронного отжига дефектов в структуре наночастиц, а также последующих за этим процессов рекристаллизации и упорядочения структуры, о чем свидетельствует изменение дифрактограмм исследуемых наночастиц (Рис. 102) и данные об изменении кристаллографических характеристик, представленных на Рис. 103.

Исходные образцы согласно представленным данным рентгеновской дифракции представляют собой поликристаллические структуры гематита с ромбоэдрическим типом кристаллической решетки (пр. гр. $R\bar{3}c$) (см. п. 1.3). При облучении образцов наблюдается увеличение интенсивности и изменение (уменьшение асимметрии) формы дифракционных максимумов. Изменение формы дифракционных линий свидетельствует о снижении деформационных

включений, обусловленном электронным отжигом точечных дефектов. При этом в отличие от термического отжига дефектов, который при больших температурах отжига может привести к перекристаллизации за счет фазовых превращений и возникновению дополнительных искажений в результате структурных трансформаций, электронный отжиг происходит за счет передачи электронной подсистеме наночастиц дополнительной энергии в результате соударений.

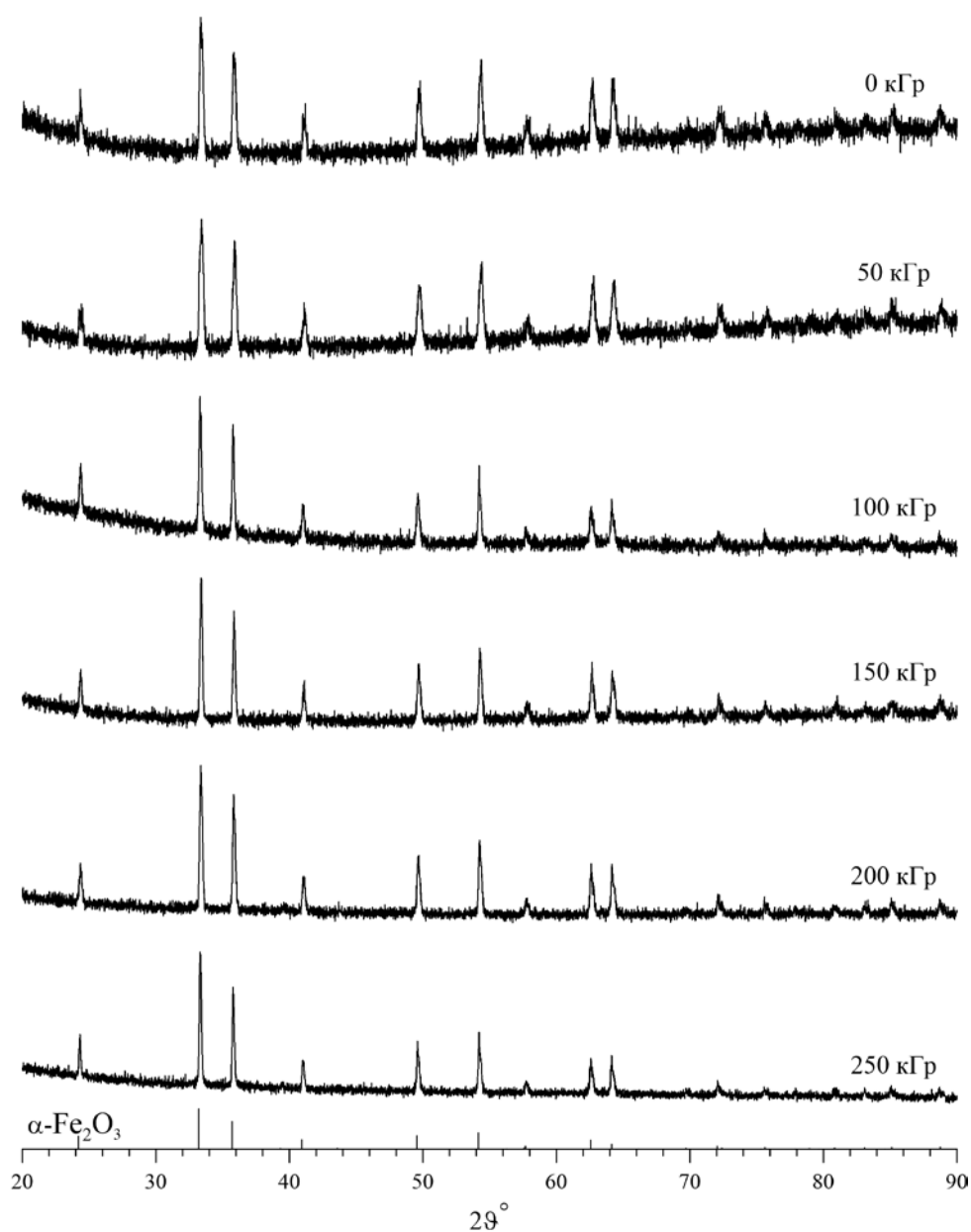


Рис. 102. Рентгеновские дифрактограммы исследованных наночастиц оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до и после облучения.

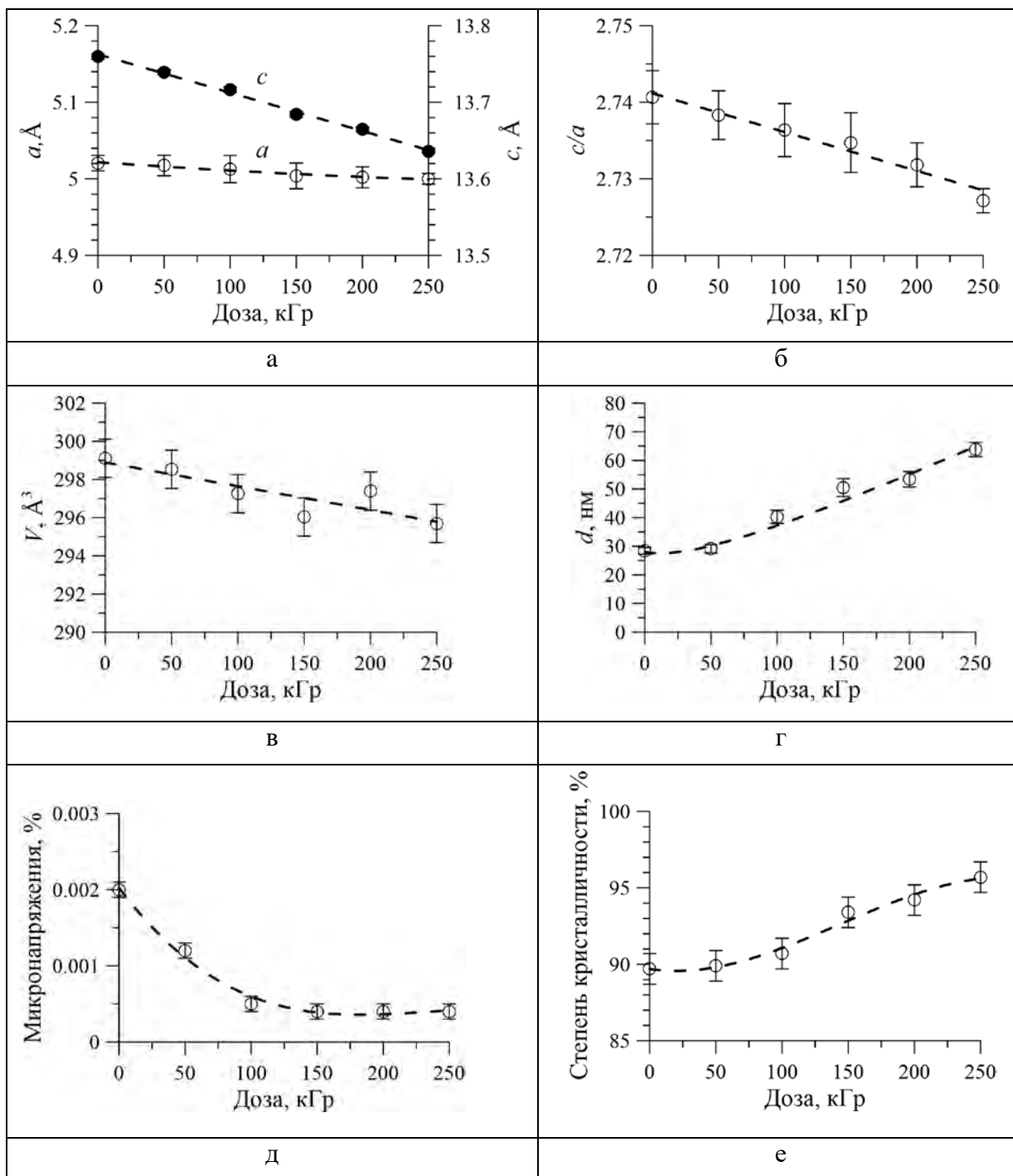


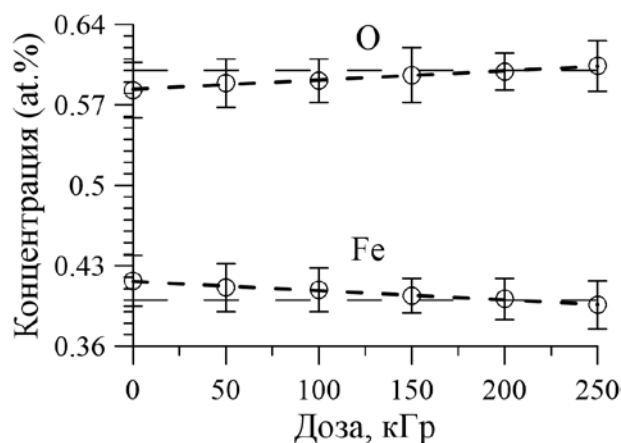
Рис. 103. Изменения параметров a (\circ) и c (\bullet) (а), их отношения c/a (б), объема V (в) элементарной ячейки, среднего размера кристаллитов d (г), микронапряжений (д) и степени кристалличности (е) в результате электронного облучения.

Переданная энергия может привести к возникновению электронных каскадов способных мигрировать по структуре. При этом малые размеры частиц приводят к тому, что вся накопленная энергия в результате облучения находится в малом объеме наночастиц, в результате чего все пострadiационные процессы протекают в замкнутом объеме без возможности диссипации на большие расстояния. В результате происходит перестройка и упорядочение

кристаллической структуры внутри одной частицы. В случае больших доз облучения, когда накопленной энергии в частицах хватает на инициализацию процессов рекристаллизации, происходит слипание соседних частиц с последующим их укрупнением. При этом спекание частиц приводит к изменению элементного состава с формированием наночастиц с соотношением элементов железа и кислорода близкому к стехиометрическому соотношению Fe:O – 40:60, которое соответствует хорошо упорядоченному гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для тетрагональных, гексагональных или ромбоэдрических (в гексагональном представлении) типов кристаллической решетки отношение параметров решетки c/a характеризует дефектность структуры, искажения и деформацию решетки, возникающие как в процессе синтеза наноструктур, так и в результате внешних воздействий. На Рис. 103 представлены изменения параметров элементарной ячейки и их отношения c/a с увеличением дозы электронного облучения. Увеличение дозы облучения приводит к упорядочению структуры, которое сопровождается уменьшением параметров и соответственно объема элементарной ячейки, снижением величины отношения параметров c/a , вызванных уменьшением плотности кислородных вакансий. Снижение плотности кислородных вакансий обусловлено не только упорядочением структуры, но и заполнением свободных позиций атомов кислорода в структуре гематита.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа [288] при увеличении дозы облучения концентрация атомов кислорода возрастает с 0.56 до ~0.60, что соответствует стехиометрическому составу гематита (Рис. 104). Таким образом, для исходных наночастиц в оксиде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-\gamma}$ наблюдается вакансионность



кислорода, которая уменьшается с увеличением дозы облучения и при дозах от 200 кГр число кислородных вакансий на формульную единицу γ практически равно нулю.

Рис. 104. Зависимость концентрации атомов кислорода и железа в наночастицах гематита от дозы облучения.

В результате анализа зависимости ширины рефлекса от угла дифракции с помощью метода Williamson-Hall (см. п. 2.4.1), были определены средние значения размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) d и микронапряжений (Рис. 103г,д). Как видно из представленных данных при дозах выше 100 кГр средний размер кристаллитов возрастает до ~60 нм. Согласно полученным значениям среднего размера кристаллитов и размера наночастиц (SEM; Рис. 101) при дозах облучения до 150 кГр происходит слипание наночастиц, а при дозах выше 150 кГр их объединение. Значения микронапряжений уменьшаются при увеличении дозы облучения и при дозах выше 150 кГр все напряжения снимаются (Рис. 103д), что свидетельствует о положительном влиянии облучения электронным пучком на упорядочение кристаллической структуры за счет отжига дефектов и снижения плотности дислокаций. Об этом свидетельствует и дозовая зависимость степени кристалличности, которая возрастает с 90% до 96% (Рис. 103е).

В соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа можно предположить, что каждый экспериментальный мессбауэровский спектр, полученный при комнатной температуре (Рис. 105, Рис. 106), представляет собой зеэмановский секстет, соответствующий атомам Fe в гематите. Однако, попытка модельной расшифровки спектров исходного образца и образцов, подвергнутых малой дозе облучения, в таком предположении оказалась неудачной. Для описания спектров потребовалось к основному зеэмановскому секстету добавить большое число дополнительных секстетов заметно меньшей интенсивности и с меньшими значениями сверхтонких магнитных полей. Поэтому для обработки спектров использовался зеэмановский секстет и парциальный спектр, соответствующий квазинепрерывному распределению $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe .

Результаты обработки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, облученных потоком электронов с дозой 0, 50 и 100 кГр, приведены на Рис. 105, Рис. 106 и в Табл. 7. Видно, что использованная при обработке модель хорошо описывает экспериментальные спектры – практически отсутствуют систематические отклонения экспериментальных спектров от модельных огибающих, а значения функционала χ^2 лежат в интервале

0.96 – 1.29. Для зеемановского секстета, вносящего больший (>90 %) относительный вклад в мессбауэровский спектр, значения сверхтонких параметров – сдвига мессбауэровского спектра $\delta \sim 0.372$ мм/с, квадрупольного смещения $\epsilon \sim -0.104$ мм/с и сверхтонкого магнитного поля $H_n \sim 515$ кЭ, близки к хорошо известным значениям параметров спектра массивного образца гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, этот секстет можно отнести атомам Fe в достаточно локально однородных областях исследуемых наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (с атомным порядком в ближайших анионной и катионной сферах).

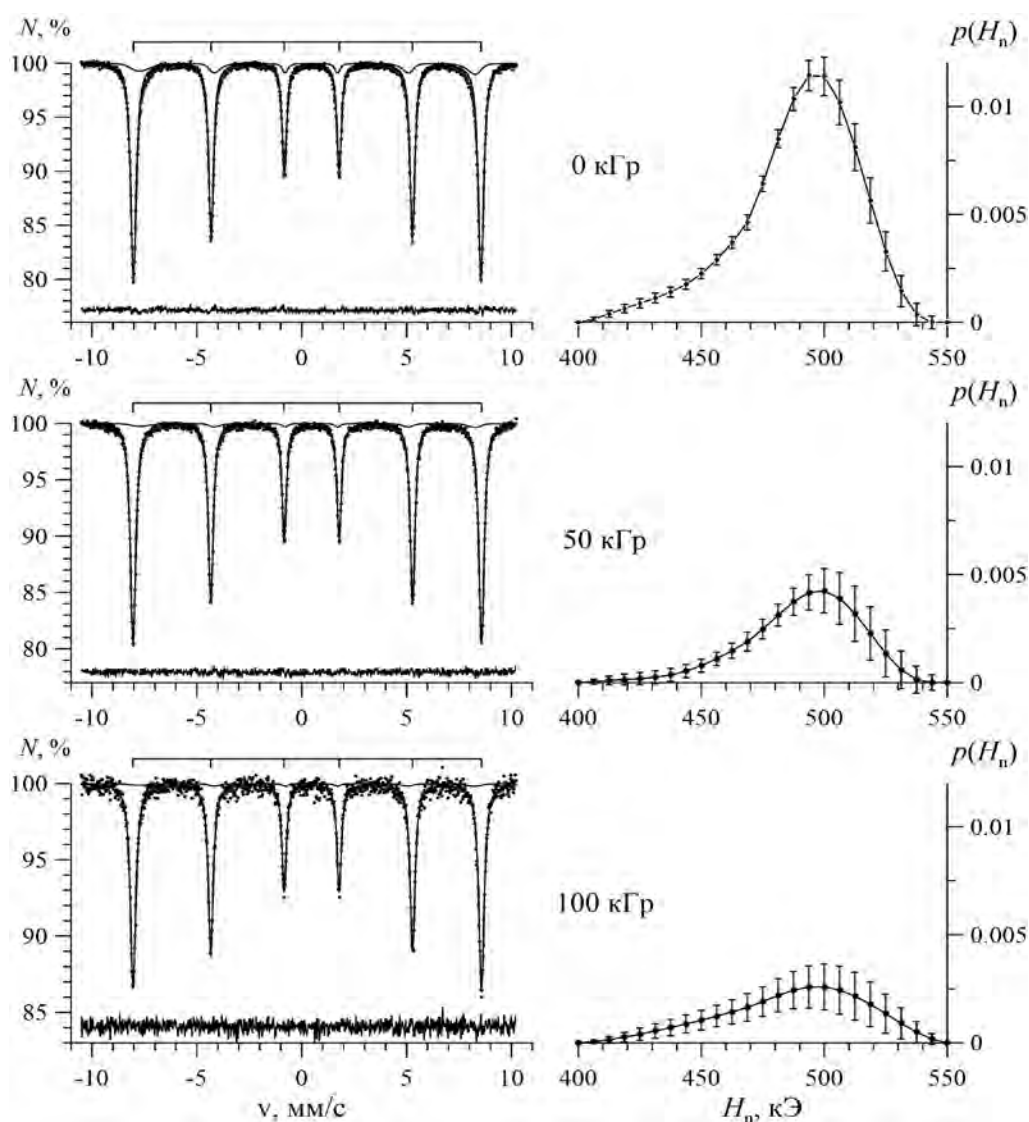


Рис. 105. Результаты обработки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, облученных потоком электронов с дозой 0, 50 и 100 кГр.

Восстановленные распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n (Рис. 105, Рис. 106) оказались асимметричными, несколько "затянутыми" в

область меньших значений, со средними значениями, которые меньше значения поля для зеемановского секстета на 20 – 30 кЭ (Табл. 7).

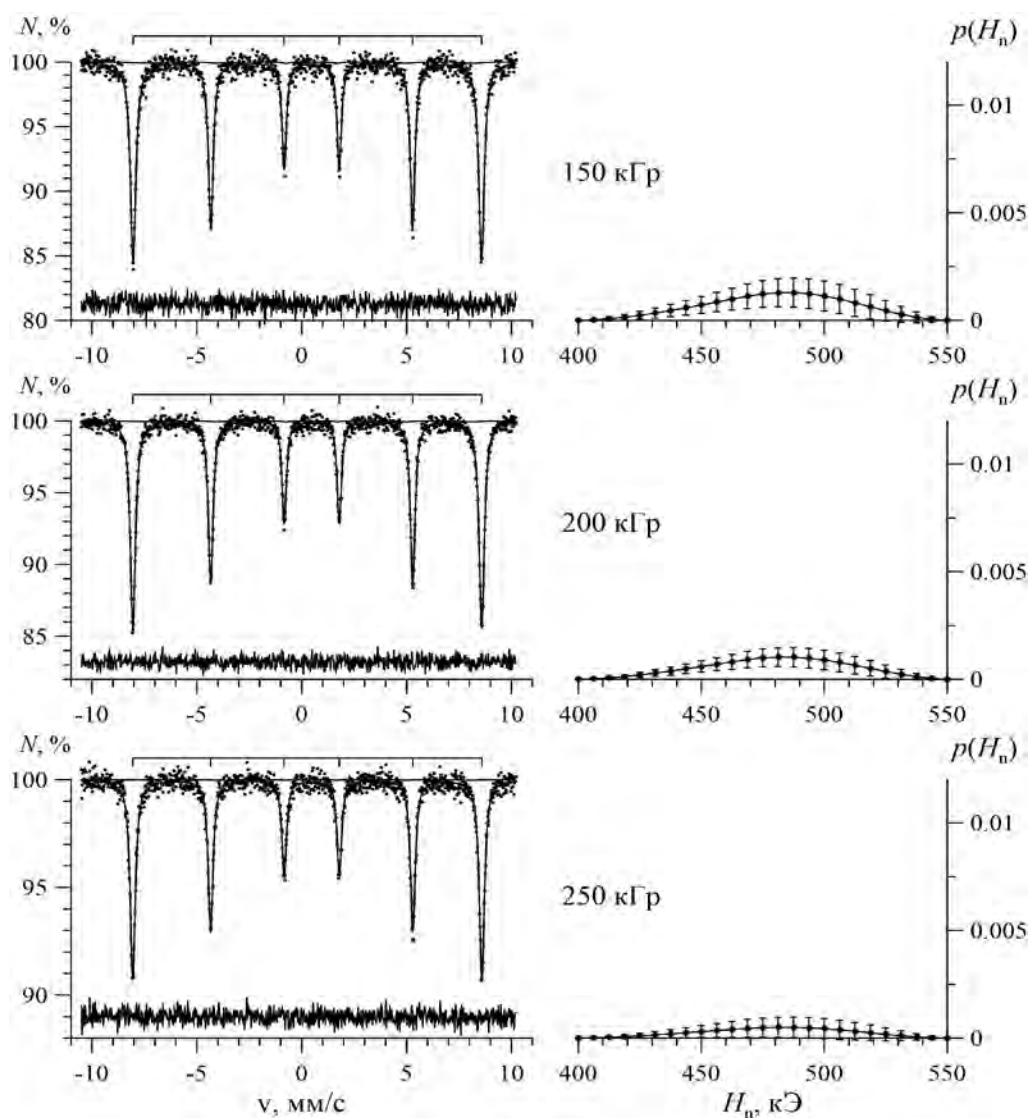


Рис. 106. Результаты обработки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в наночастицах оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, облученных потоком электронов с дозой 150, 200 и 250 кГр.

При этом с увеличением дозы облучения относительный вклад в экспериментальный спектр распределения $p(H_n)$ уменьшается, а максимум этого распределения незначительно сдвигается в область меньших значений сверхтонкого магнитного поля. Данный парциальный спектр можно отнести атомам Fe в локально неоднородных областях исследуемых наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вызванных дефектностью кристаллической структуры, в первую очередь наличием кислородных вакансий, из-за которых рвется обменная связь Fe-O-Fe и уменьшается сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер ^{57}Fe .

Табл. 7. Значения параметров парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам Fe в локально однородных (зеemanовский секстет) и неоднородных (распределение $p(H_n)$) областях исследованных наночастиц оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Доза, кГр	Локально однородная область $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$				Локально неоднородная область $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$				χ^2
	I , %	δ^* , мм/с	ε , мм/с	H_n , кЭ	I , %	$\bar{\delta}^*$, мм/с	$\bar{\varepsilon}$, мм/с	\bar{H}_n , кЭ	
0	90.3(8)	0.3726(4)	-0.1071(4)	513.94(3)	9.7(8)	0.3795(25)	-0.079(9)	489(2)	1.29
50	96.4(9)	0.3722(3)	-0.1035(3)	515.38(3)	3.6(9)	0.3763(22)	-0.082(11)	490(6)	1.12
100	97.1(9)	0.3705(7)	-0.1033(7)	515.32(6)	2.9(9)	0.3838(34)	-0.075(15)	487(8)	1.13
150	98.5(8)	0.3729(9)	-0.1039(9)	515.24(7)	1.5(8)	0.3968(32)	-0.062(17)	481(9)	1.02
200	98.8(6)	0.3724(7)	-0.1043(7)	515.94(5)	1.2(6)	0.3978(33)	-0.061(13)	480(7)	1.08
250	99.4(6)	0.3728(9)	-0.1044(9)	516.34(8)	0.6(6)	0.3995(33)	-0.059(27)	479(14)	0.96

На Рис. 107 представлены дозовые зависимости относительных интенсивностей I , сверхтонких магнитных полей H_n , изомерных сдвигов δ , квадрупольных смещений ε и ширин на половине высоты резонансных линий Γ для парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в локально однородных и локально неоднородных областях наночастиц оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом ширины резонансных линий парциальных спектров, соответствующих восстановленному распределению, попарно приравнивались к ширинам резонансных линий зеemanовского секстета.

Видно, что по мере увеличения дозы облучения, относительная интенсивность парциального спектра ядер атомов ^{57}Fe в локально неоднородных областях заметно уменьшается с $9.7 \pm 0.8 \%$ до $0.6 \pm 0.6 \%$, что свидетельствует о значительном уменьшении плотности кислородных вакансий. При этом среднее значение сверхтонкого магнитного поля уменьшается на ~ 10 кЭ, а значения изомерного сдвига δ и квадрупольного смещения ε увеличиваются на ~ 0.02 мм/с. По мере увеличения дозы облучения для зеemanовского секстета изомерный сдвиг δ и квадрупольное смещение ε практически не меняются, а сверхтонкое магнитное поле H_n монотонно увеличивается с 514 кЭ до 516 кЭ. Таким образом, локально однородные области исследуемых наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в процессе облучения несколько улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия. Об этом свидетельствует и уменьшение ширин $\Gamma_{1,6}$, $\Gamma_{2,5}$, $\Gamma_{3,4}$ на половине высоты резонансных линий зеemanовского секстета и парциальных спектров, соответствующих распределению.

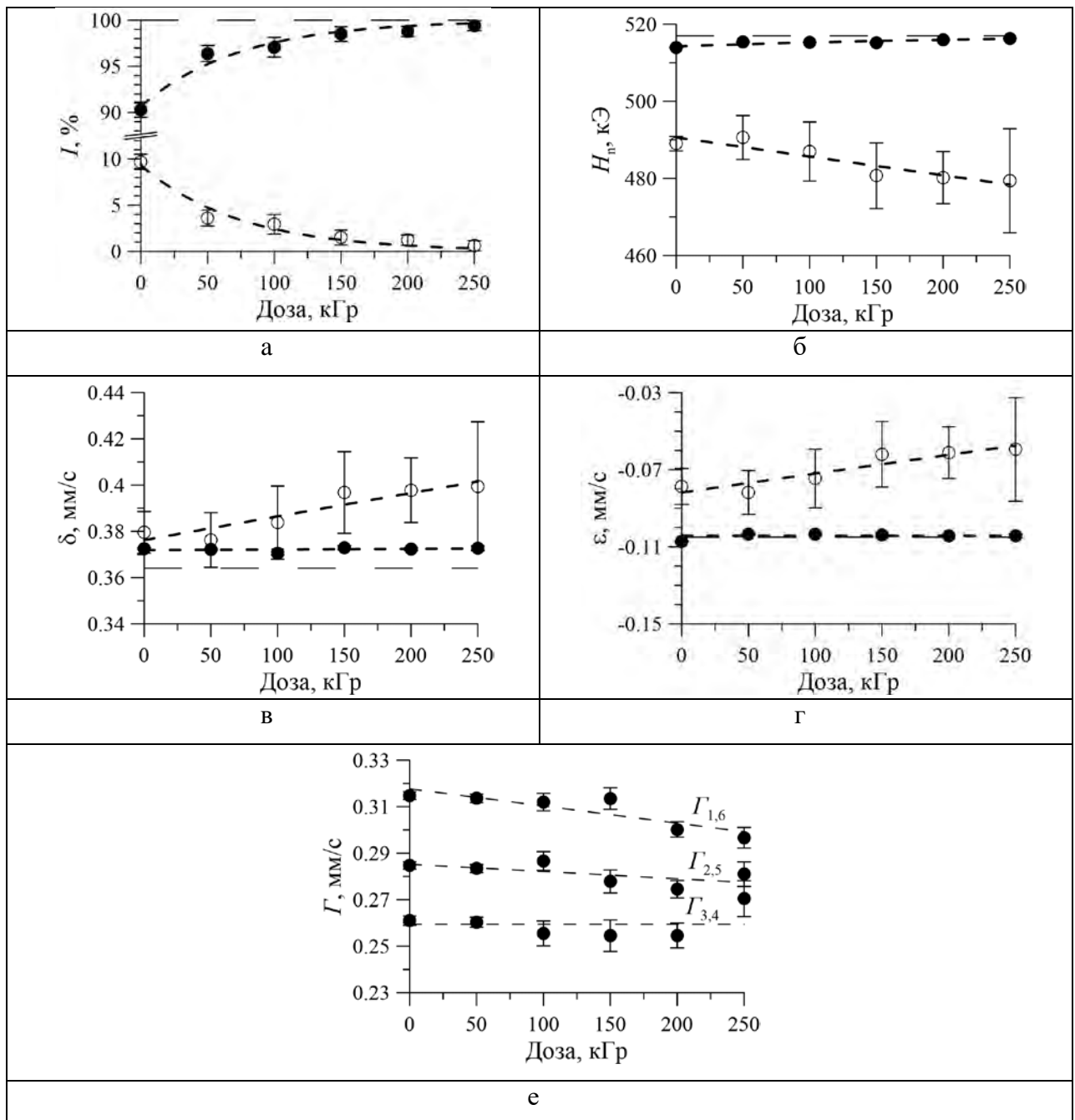


Рис. 107. Дозовые зависимости относительных интенсивностей I (а), сверхтонких магнитных полей H_n (б), изомерных сдвигов δ (в), квадрупольных смещений ϵ (г) и ширин линий Γ (д) для парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в локально однородных (\bullet) и локально неоднородных (\circ) областях наночастиц оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; на рисунке горизонтальными длинными штриховыми линиями обозначены характерные значения сверхтонких параметров спектра для массивного образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Перспективной областью применения наноструктурных материалов является создание новых источников питания и аккумуляторов энергии, совмещающих в себе миниатюрные размеры и высокую производительность. При этом в последние годы все больше исследований проводится в области применения наноструктур в качестве катодных материалов для литий-ионных

батарей [289–291], которые с каждым годом все больше вытесняют традиционные источники хранения энергии. Интерес к наноструктурам в данной области и, в частности, к оксидным формам железа, обусловлен возможностью протекания процессов интеркалирования лития в широком диапазоне прикладываемых потенциалов (1.0-4.5 В) с низкой скоростью деградации кристаллической структуры [292].

На всех исследованных нами образцах в работе [288] были проведены ресурсные испытания – измерения величины удельной емкости в зависимости от числа циклов заряда-разряда при различных скоростях заряда/разряда (см. Рис. 108).

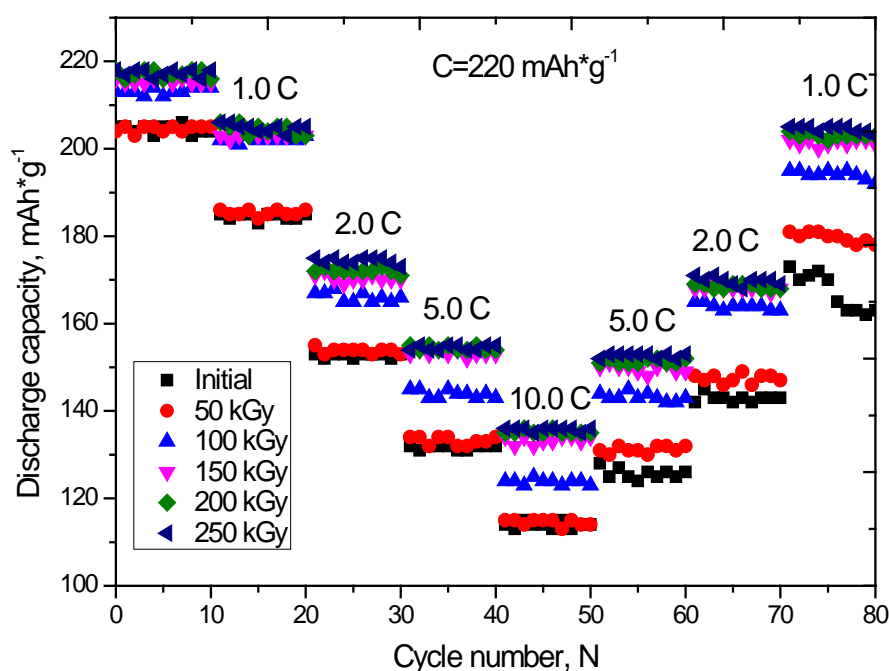


Рис. 108. Зависимости удельной емкости от числа циклов заряда-разряда при различных скоростях заряда/разряда (в единицах $C = 220 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$) [288].

Как видно из представленных данных, для всех исследованных нами облученных электронами наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается сохранение величины удельной емкости с увеличением числа циклов заряда-разряда, что свидетельствует о стабильности наночастиц в процессе литирования.

При увеличении дозы облучения до 150 кГр и выше наблюдается:

- увеличение удельной емкости наночастиц для всех скоростей заряда/разряда, вызванное упорядочением их структуры;

- снижение емкостных потерь при увеличении скорости заряда/разряда, что указывает на повышение стойкости наночастиц к деградации, а также повышение их электропроводных характеристик.

Результаты ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний 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 [288].

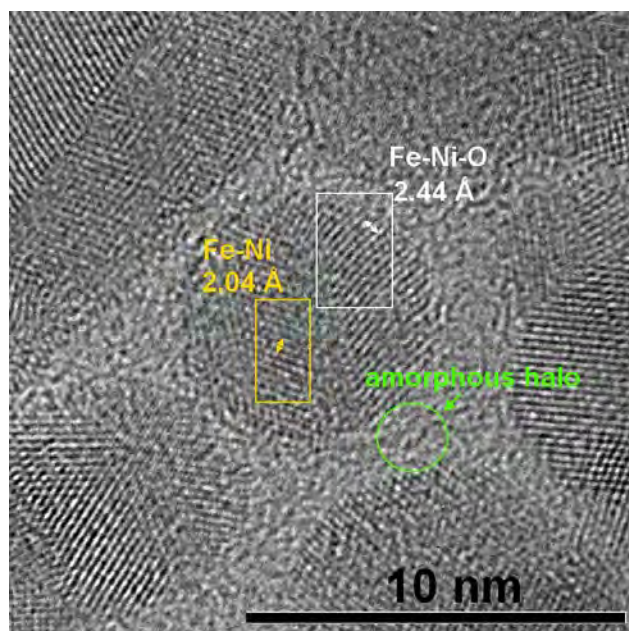
4.4. Термический отжиг Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц

В последнее время нанокompозиты на основе сплавов Fe-Ni и оксидов Fe-Ni-O все больше находят применение в качестве катализаторов, биосенсоров и различных анодных материалов для аккумуляторных батарей нового поколения [196,293–296]. Одним из важных источников увеличения производительности и ресурсного времени жизни устройств на основе Fe-Ni и Fe-Ni-O являются их структурные свойства, а также фазовый состав и концентрация кислорода в структуре наночастиц [297,298]. Одним из наиболее простых и перспективных способов получения наночастиц на основе Fe-Ni и Fe-Ni-O с улучшенными свойствами является совмещение химического метода синтеза и последующего термического отжига с целью окисления и инициации фазовых превращений в наночастицах. При этом применение химического метода синтеза позволяет получать исходные наночастицы, средний размер которых не превышает 20 нм, а последующий термический отжиг позволяет сформировать наночастицы с заданным составом и снизить концентрацию дефектов в структуре путем их отжига.

В данном разделе представлены результаты исследования влияния термического отжига на свойства наночастиц на основе Fe-Ni и Fe-Ni-O [A11,Б2], а также результаты их ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Синтез наночастиц Fe-Ni / Fe-Ni-O и условия последующего термического отжига описаны в п. 2.2.5.

Результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) [299] показали, что образцы представляют собой трехкомпонентную структуру из атомов Fe, Ni и O,

в которой с увеличением температуры отжига в кислородосодержащей среде увеличивается относительное атомное содержание кислорода. Данное изменение обусловлено изменением фазового состава наночастиц в результате термических превращений. При этом согласно данным картирования распределение элементов в структуре пространственно однородно. В соответствии с полученными данными просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), в наноструктуре можно выделить три явно различающиеся



области (Рис. 109). Две области в центральной части наночастиц с разными межплоскостными расстояниями, которые составили 2.44 Å и 2.04 Å, что свидетельствует о наличии двух кристаллических фаз, и области разупорядоченности, окружающие частицы.

Рис. 109. ТЕМ изображение исходных наночастиц Fe-Ni / Fe-Ni-O [A11].

На Рис. 110 представлена динамика изменения морфологии и размеров наночастиц в результате термической обработки. Как видно из представленных данных сканирующей электронной микроскопии (SEM), исходные Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицы обладают сферической формой, размер которой не превышает 17-20 нм. При этом увеличение температуры отжига до 800°C приводит к увеличению среднего размера частиц более чем в три раза (Рис. 110). Рост среднего размера наночастиц происходит за счет слипания мелких наночастиц друг с другом с последующим укрупнением наночастиц. Стоит отметить, что с увеличением температуры отжига форма наночастиц остается практически сферической.

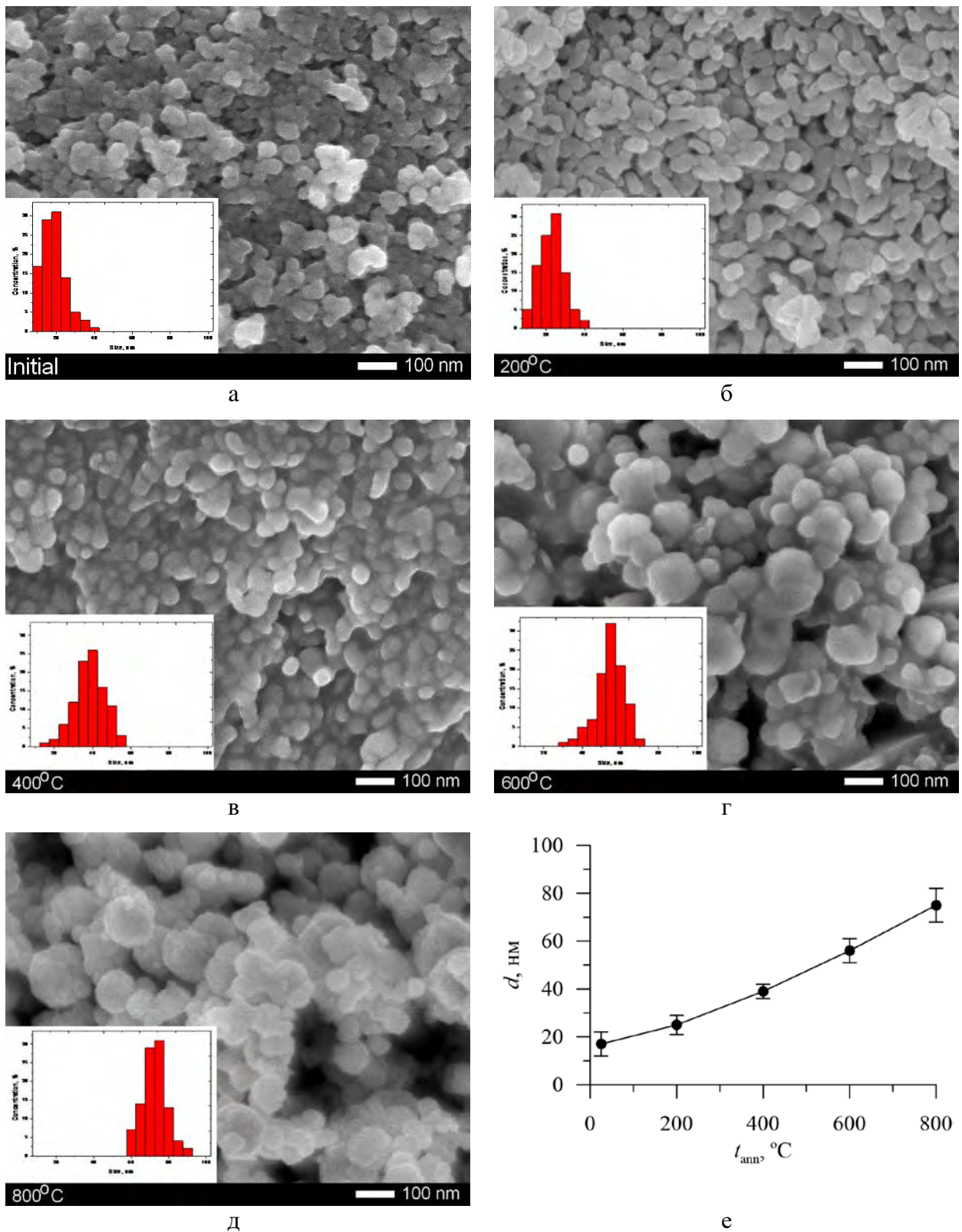


Рис. 110. SEM изображения Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц (а–д) и зависимость среднего размера наночастиц (е) от температуры отжига: 25°C (а), 200°C (б), 400°C (в), 600°C (г), 800°C (д).

Для оценки изменения фазового состава и анализа фазовых превращений в результате термического отжига был применен метод рентгенофазового анализа. На Рис. 111 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм

исследуемых наночастиц в результате отжига. Общий вид дифрактограмм с уширенными дифракционными линиями соответствует поликристаллическим наноразмерным структурам, асимметричная форма линий свидетельствует о большом количестве дефектных областей и искажений кристаллической структуры, которые способны привести к снижению плотности и степени кристалличности.

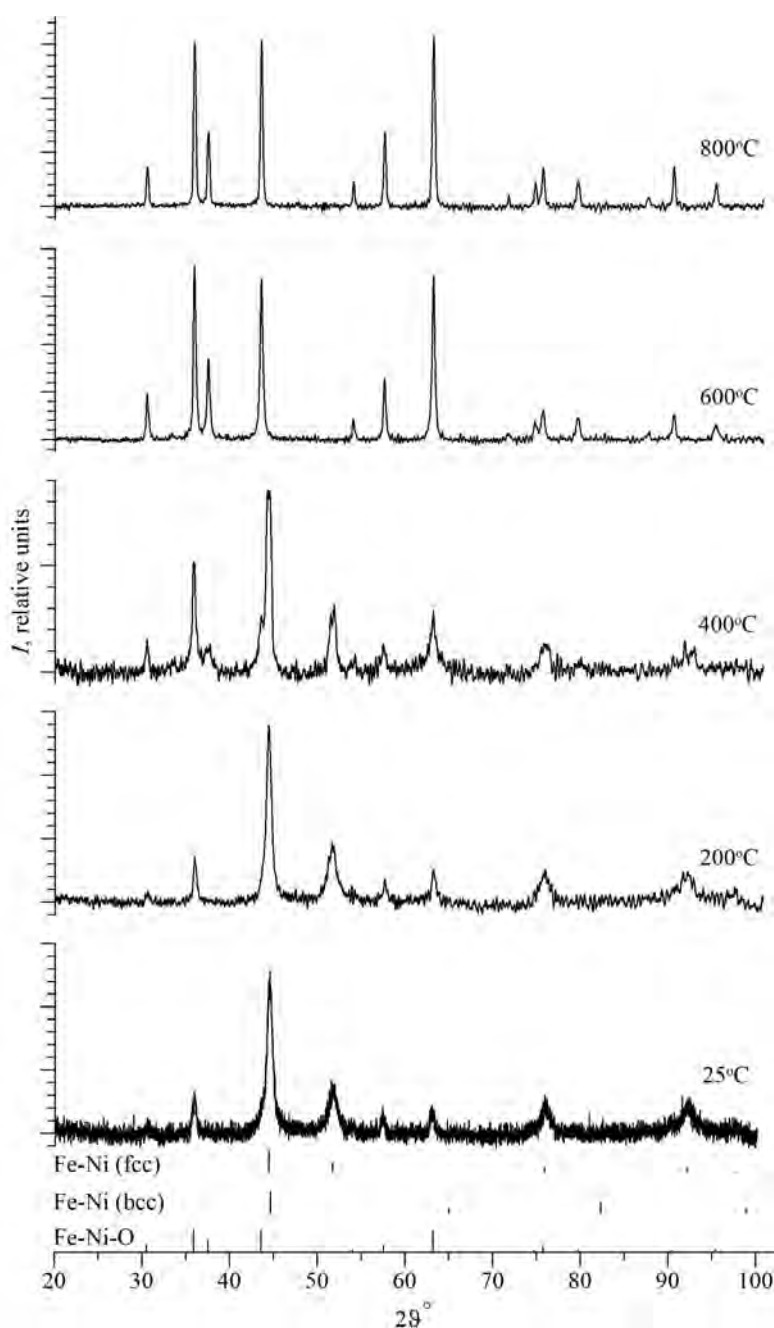


Рис. 111. Дифрактограммы Fe-Ni/Fe-Ni-O наночастиц, полученных при различных температурах отжига; внизу рисунка представлены штрих-диаграммы для оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели и Fe-Ni сплавов с объемноцентрированной (bcc) и гранецентрированной (fcc) кубическими решетками.

На основании полученных дифрактограмм был проведен фазовый анализ, с помощью которого было установлено, что в структуре исходных наночастиц присутствует две фазы, характерные для оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели и Fe-Ni сплава с гранецентрированной кубической решеткой. Межплоскостные расстояния, полученные для основных рефлексов обеих

фаз, составляют 2.427 Å для фазы Fe-Ni-O ($Fd\bar{3}m$ (227)) и 2.036 Å для фазы Fe-Ni ($Pm\bar{3}m$ (221)), что находится в хорошем согласии с данными, полученными с помощью ТЕМ (см. выше).

Заметим, что с повышением температуры отжига происходит увеличение интенсивностей рефлексов, соответствующих фазе комплексного оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели и уменьшение интенсивности рефлексов, соответствующих Fe-Ni сплавам. Зависимости относительных интенсивностей дифрактограмм приведена на Рис. 112. Изменение вкладов интенсивностей свидетельствует о протекании процессов фазовых превращений в результате термического отжига. При температуре около 600°C относительная интенсивность рефлексов, соответствующих фазе оксида Fe-Ni-O, приближается к 100%. Таким образом, при отжиге исследуемых наночастиц выше ~ 600°C происходит окисление Fe-Ni сплавов и формирование Fe-Ni-O шпинели.

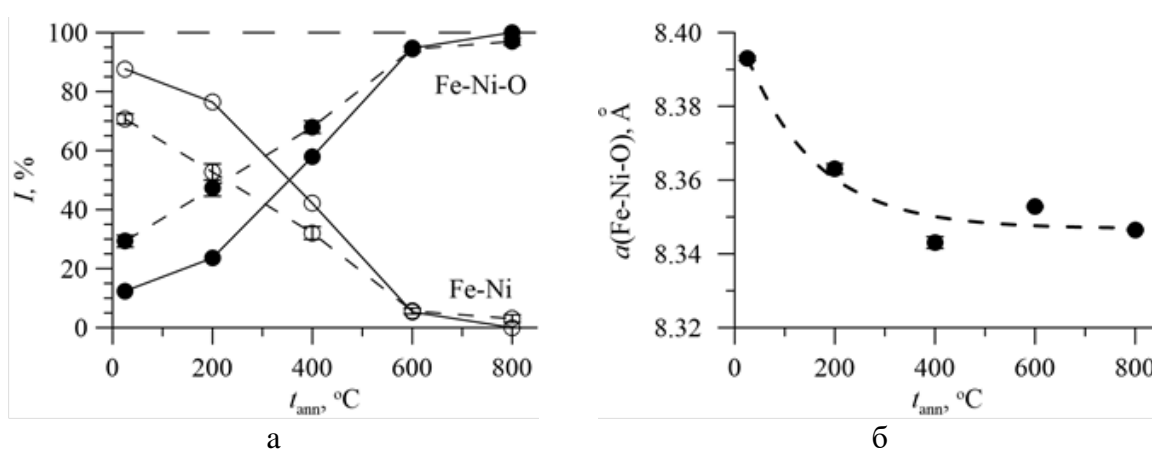


Рис. 112. Зависимости относительных интенсивностей дифрактограмм и мессбауэровских спектров оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели (●) и сплавов Fe-Ni (○), от температуры отжига. Данные, соединенные сплошными линиями, получены с помощью рентгеновской дифрактометрии, а данные, соединенные штриховыми линиями, получены с помощью мессбауэровской спектроскопии (а); зависимость параметра элементарной ячейки оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели от температуры отжига (б).

С помощью методов рентгеновской дифрактометрии удалось также получить зависимости параметров элементарной ячейки для обеих фаз (Рис. 112) и кислородного параметра u шпинельной структуры оксида Fe-Ni-O от температуры отжига. Значения этих параметров приведены в Табл. 8.

Табл. 8. Результаты обработки рентгеновских дифрактограмм.

Температура отжига, °C	$a(\text{Fe-Ni})$, Å	$a(\text{Fe-Ni-O})$, Å	u	Степень кристалличности, %
Initial	3.5590(7)	8.3930(6)	0.242(6)	55.4
200	3.5619(6)	8.3630(14)	0.245(4)	64.5
400	3.5468(6)	8.3431(16)	0.248(3)	65.2
600	3.5994(7)	8.3528(3)	0.247(1)	77.6
800	—	8.3465(3)	0.245(1)	77.8

Видно, что значения параметра элементарной ячейки $a(\text{Fe-Ni})$ для Fe-Ni сплава с ГЦК кубической решеткой лежат в диапазоне 3.54 – 3.60 Å, что характерно для $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ наноструктур при $x > 50\%$ (см. Рис. 49), а значения параметра элементарной ячейки $a(\text{Fe-Ni-O})$ для оксида Fe-Ni-O со шпинельной структурой уменьшаются по мере увеличения температуры отжига (Рис. 112(б)), что свидетельствует об уменьшении искажений и деформаций в структуре, а также уменьшению вкладов аморфных включений в наночастицах. Кислородный параметр шпинельной структуры оксида Fe-Ni-O практически не зависит от температуры отжига и равен $u \sim 0.245$ (Табл. 8). Увеличение температуры отжига приводит к увеличению степени кристалличности и совершенства кристаллической структуры наночастиц, которое обусловлено изменением фазового состава и уменьшением деформационных включений.

Исследование влияния фазового состава на искажение и деформацию кристаллической структуры наночастиц проводилось с применением метода Williamson-Hall, основанного на оценке угловой зависимости ширины на половине высоты дифракционных линий (см. п. 2.4.1). Согласно полученным данным [A11], наличие двух фаз в структуре приводит к большой величине деформаций и искажений в структуре. При этом увеличение температуры отжига, приводящее к снижению концентрации фазы Fe-Ni в структуре, способствует снижению величины искажений. В случае, когда наночастицы отжигались при температуре 600 – 800°C, характерной для формирования однофазных Fe-Ni-O наночастиц, величина искажений и деформаций кристаллической структуры минимальна, что свидетельствует об упорядочении структуры.

Все мессбауэровские спектры снимались при комнатной температуре и в общем случае обрабатывались с помощью двух распределений сверхтонких параметров с разным диапазоном значений сверхтонких магнитных полей, двух квадрупольных дублетов и синглета. Мессбауэровские спектры и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в наночастицах, полученных для различных температур отжига, приведены на Рис. 113 и Рис. 114.

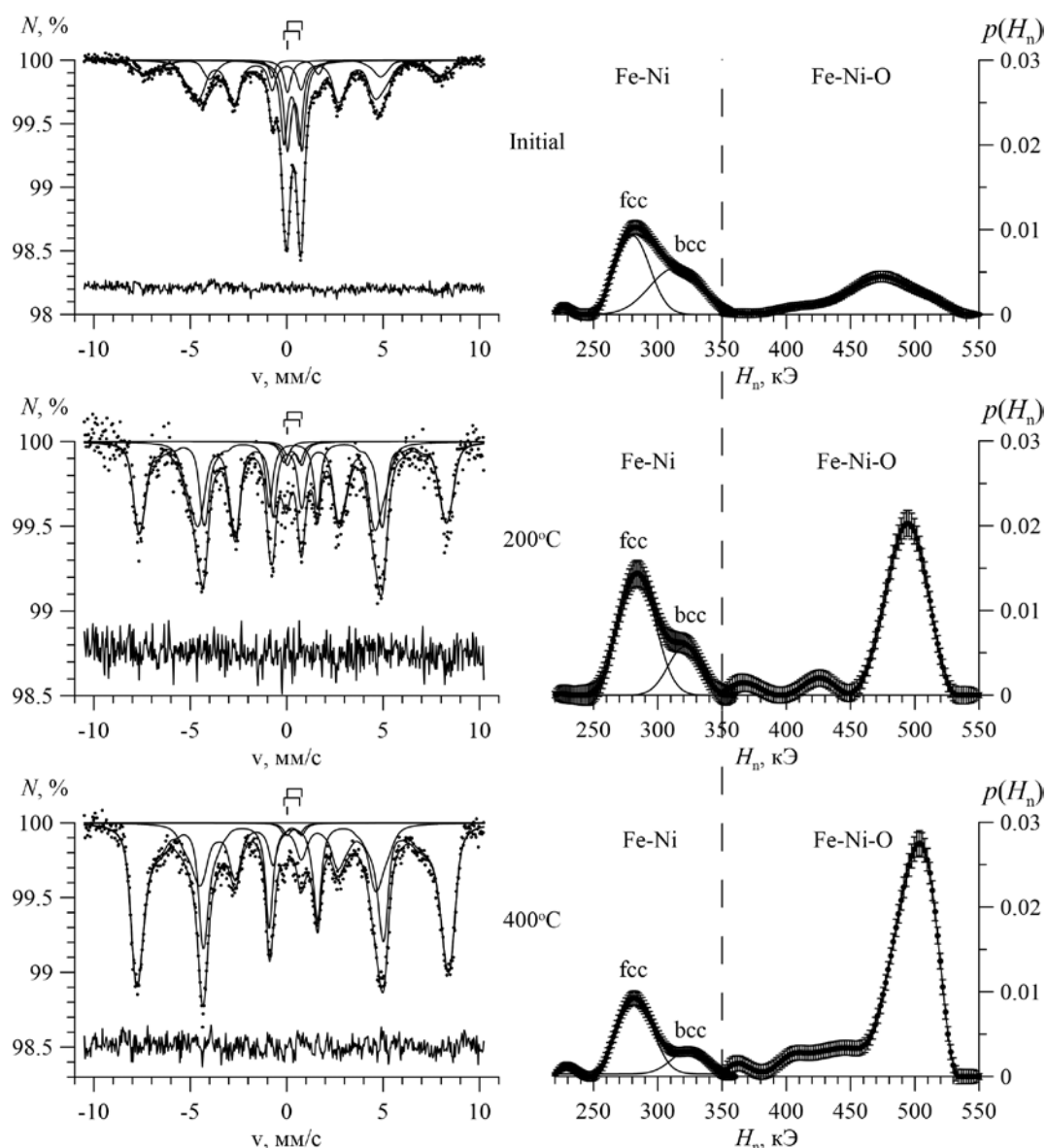


Рис. 113. Мессбауэровские спектры $N(v)$ (слева) и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (справа) для ядер ^{57}Fe в наночастицах Fe-Ni / Fe-Ni-O, полученных при температурах отжига 25°C, 200°C и 400°C.

Распределение сверхтонких магнитных полей в интервале значений 350 – 550 кЭ соответствует магнитоупорядоченному оксиду Fe-Ni-O, а распределение сверхтонких магнитных полей в интервале 220 – 350 кЭ соответствует магнитоупорядоченному Fe-Ni сплаву. Наблюдаемые два квадрупольных дублета и синглет соответствуют Fe-Ni нанобластям, находящимся в суперпарамагнитном состоянии. При этом дублет с бóльшим значением сдвига мессбауэровского спектра (~ 0.41 мм/с) соответствует атомам железа в октаэдрическом, а с меньшим (~ 0.26 мм/с) – в тетраэдрическом

кислородном окружении в оксидах Fe-Ni-O, синглет со сдвигом, близким к нулю (~ 0.04 мм/с), соответствует атомам железа в нанобластях Fe-Ni сплава.

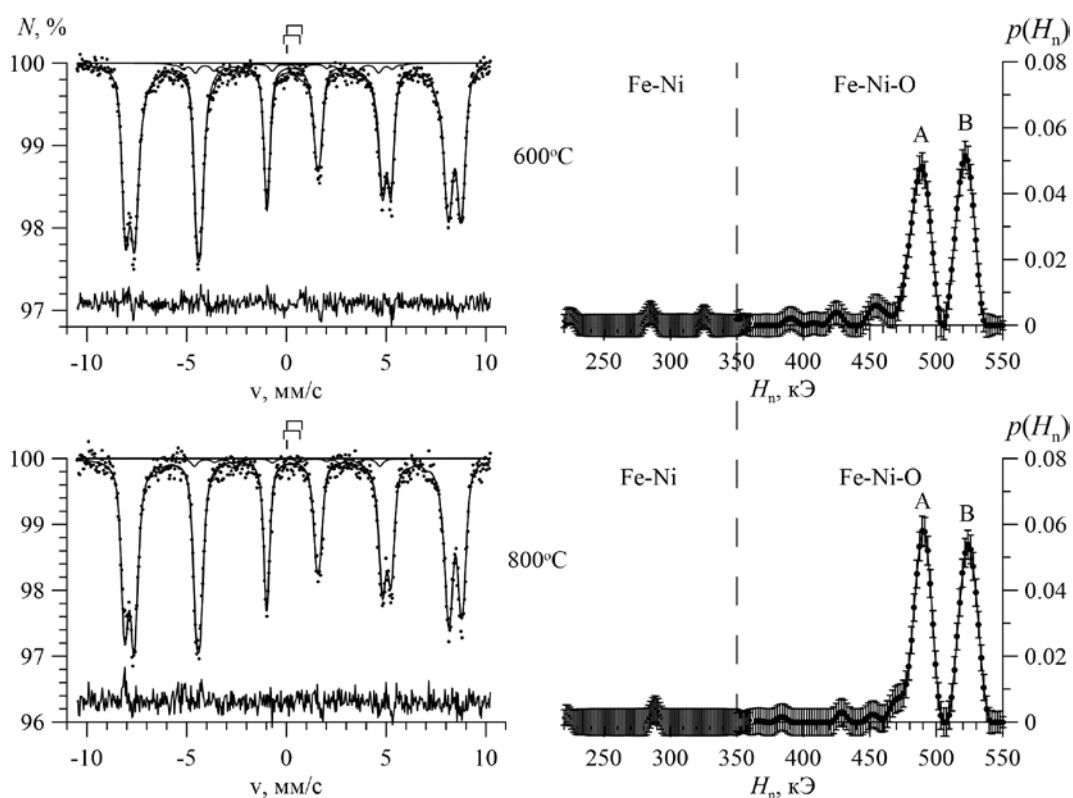


Рис. 114. Мессбауэровские спектры $N(v)$ (слева) и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (справа) для ядер ^{57}Fe в наночастицах Fe-Ni / Fe-Ni-O, полученных при температурах отжига 600°C и 800°C .

Видно, что с увеличением температуры отжига относительная интенсивность парциального спектра магнитоупорядоченного оксида Fe-Ni-O растет, а распределение сверхтонкого магнитного поля для него становится уже (Рис. 113). При 600°C и выше распределение расщепляется на два более узких одномодальных распределения, соответствующих тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) позициям структуры шпинели (Рис. 114). Распределение сверхтонкого магнитного поля для Fe-Ni сплава при температурах до 600°C имеет два четко выраженных вклада, а при температурах выше 600°C данное распределение практически отсутствует.

На Рис. 115а представлена зависимость относительных вкладов парциальных спектров в интенсивность мессбауэровского спектра от температуры отжига. Мессбауэровский спектр исходных наночастиц состоит из парциальных спектров Fe-Ni сплава ($\sim 40\%$), оксида Fe-Ni-O ($\sim 17\%$), а также оксидных ($\sim 38\%$) и металлических ($\sim 4\%$) наночастиц, находящихся в

суперпарамагнитном состоянии. При повышении температуры отжига наблюдается увеличение относительной интенсивности магнитоупорядоченного оксида Fe-Ni-O, уменьшение относительных интенсивностей магнитоупорядоченного Fe-Ni сплава, а также оксидных и металлических суперпарамагнитных наночастиц.

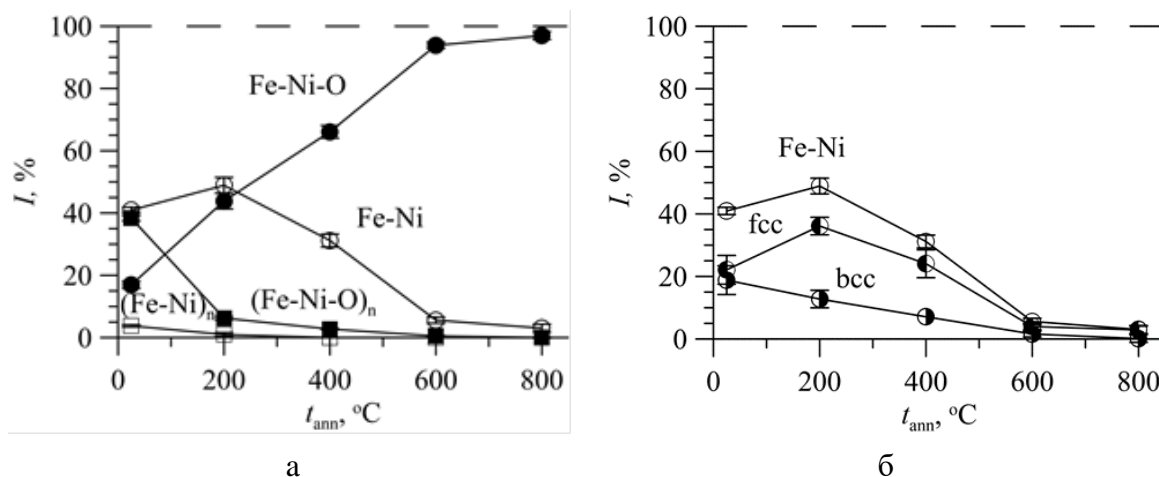


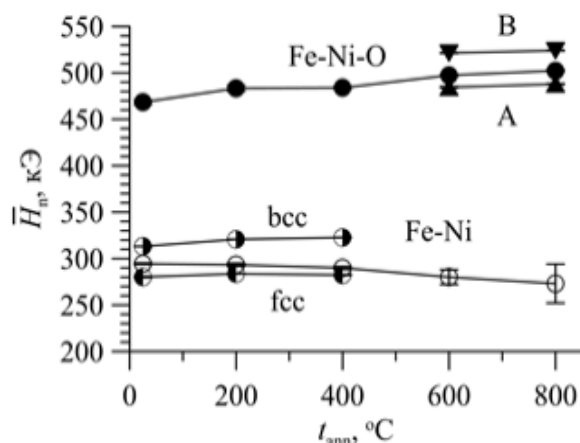
Рис. 115. Зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров оксида Fe-Ni-O (●) и сплавов Fe-Ni (○), а также оксидных (■) и металлических (□) наночастиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии, от температуры отжига (а); зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров Fe-Ni сплавов с ОЦК (bcc) и ГЦК (fcc) решетками от температуры отжига (б).

Используя значения интенсивностей парциальных спектров, были вычислены относительные интенсивности спектров магнитоупорядоченных оксида Fe-Ni-O и Fe-Ni сплавов без учета оксидных и металлических суперпарамагнитных наночастиц. Полученный результат качественно согласуется с данными, полученными с помощью рентгеновской дифрактометрии (см. Рис. 112а). Таким образом, можно сделать вывод, что с ростом температуры отжига до 600°C постепенно формируется фаза Fe-Ni-O со структурой шпинели, а при температуре выше 600°C эта фаза становится полностью сформированной.

Анализ распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в интервале 220 – 350 кЭ позволил установить, что Fe-Ni сплав состоит из ГЦК (fcc) и ОЦК (bcc) кубических решеток с максимумами распределения сверхтонкого магнитного поля в областях ~ 280 кЭ и ~ 330 кЭ соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [300–303] и данными, полученными нами для Fe-Ni нанотрубок (см. раздел 3.3, Рис. 61). Зависимость

относительных интенсивностей парциальных спектров Fe-Ni сплава с ГЦК (fcc) и ОЦК (bcc) решетками от температуры отжига приведена на Рис. 115(б).

С помощью методов мессбауровской спектроскопии были получены значения сверхтонких параметров мессбауровских спектров исследуемых Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц. На Рис. 116 приведены зависимости средних значений \bar{H}_n сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в оксиде Fe-Ni-O, а также в тетраэдрической и октаэдрической позициях структуры шпинели, и в Fe-Ni



сплаве, а также отдельно для сплавов с ГЦК (fcc) и ОЦК (bcc) структурами от температуры отжига.

Рис. 116. Зависимость средних значений сверхтонких магнитных полей \bar{H}_n на ядрах ^{57}Fe в оксиде Fe-Ni-O (●), в тетраэдрической А (▲) и октаэдрической В (▼) позициях структуры шпинели, и в Fe-Ni сплаве (○), а также с bcc и fcc структурами, от температуры отжига.

Можно заметить, что с ростом температуры отжига наблюдается небольшое увеличение средних значений сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в оксиде Fe-Ni-O. При температуре выше 600°C данная фаза полностью формируется, и можно отдельно получить значения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для тетраэдрической (А) $H_n \sim 486$ кЭ и октаэдрической (В) $H_n \sim 523$ кЭ позиций структуры шпинели (Рис. 116).

Распределение сверхтонкого магнитного поля для Fe-Ni сплавов определяется вкладами от сплавов с ГЦК (fcc) и ОЦК (bcc) структурами (Рис. 113). Среднее значение сверхтонкого магнитного поля для Fe-Ni сплавов несколько уменьшается с ростом температуры отжига (Рис. 116), что связано в основном с уменьшением относительного вклада от Fe-Ni сплава с bcc структурой (Рис. 115б). При температуре отжига выше 400°C не удается определить средние значения сверхтонкого магнитного поля для bcc и fcc решеток в связи с малым содержанием фазы Fe-Ni сплава в исследуемых наночастицах.

В результате восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля были получены также зависимости средних значений сдвигов парциальных мессбауэровских спектров от температуры отжига (Рис. 117). Для оксида Fe-Ni-O при увеличении температуры отжига сдвиг спектра уменьшается от ~ 0.4 мм/с до ~ 0.3 мм/с. Значения сдвигов для тетраэдрической и октаэдрической позиций равны ~ 0.25 мм/с и ~ 0.35 мм/с соответственно. Для Fe-Ni сплава сдвиг парциального спектра близок к нулю (0.01 – 0.04 мм/с). Значения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe и сдвига спектра для тетраэдрической и октаэдрической позиций структуры шпинели соответствуют литературным данным [300–303].

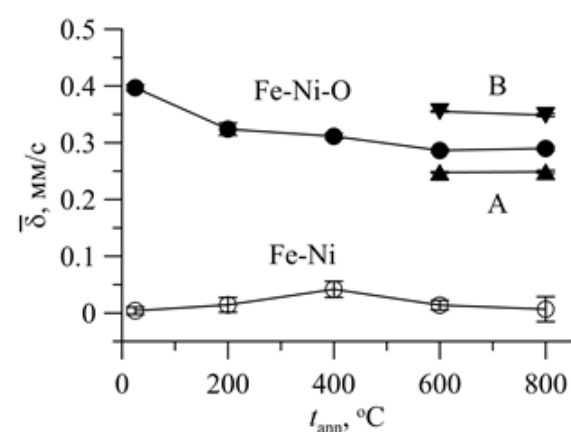


Рис. 117. Зависимость средних значений $\bar{\delta}$ сдвигов парциальных спектров ядер ^{57}Fe в оксиде Fe-Ni-O (●), а также в тетраэдрической А (▲) и октаэдрической В (▼) позициях структуры шпинели, и в сплаве Fe-Ni (○), от температуры отжига.

В результате обработки мессбауэровских спектров с помощью метода восстановления распределения сверхтонких параметров [142] удается получить значения коэффициента линейной корреляции между сдвигом мессбауэровского спектра и сверхтонким магнитным полем (Рис. 118), вызванной согласованным изменением сверхтонких параметров спектра при изменении конкретной позиции атома Fe в исследуемой структуре.

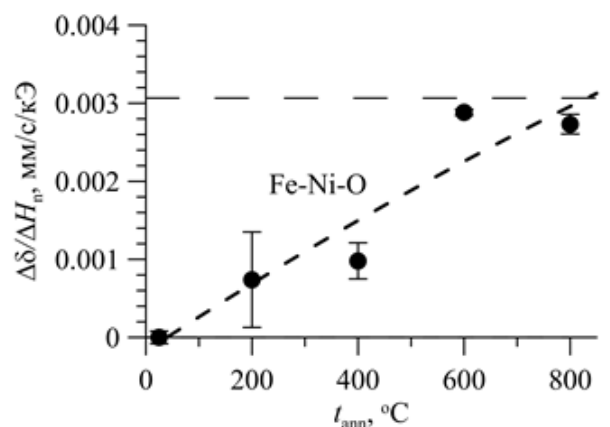


Рис. 118. Зависимость коэффициента линейной корреляции между сдвигом мессбауэровского спектра и сверхтонким магнитным полем $\Delta\delta/\Delta H_n$ от температуры отжига. Горизонтальная штриховая линия соответствует усредненному значению коэффициента линейной корреляции, посчитанному для NiFe_2O_4 на основании данных работ [300–303].

На Рис. 118 видно, что повышение температуры отжига приводит к увеличению коэффициента линейной корреляции до значений, характерных для

шпинельной структуры, когда сверхтонкие параметры парциальных спектров определяются наличием тетра- и октаэдрических кристаллографических позиций атомов Fe. Используя литературные данные для шпинели NiFe_2O_4 [300–303] было определено значение линейной корреляции ~ 0.0031 мм/с/кЭ, что находится в хорошем соответствии со значениями, полученными для исследованных наночастиц, отожжённых при температуре выше 600°C .

Результаты ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исследованных образцов до и после термической обработки, проведенные в [299], представлены на Рис. 119. Зарядно-разрядное циклирование проводилось в режиме ограничения зарядной емкости в $1000 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Испытания проводились с целью определения ресурсного времени жизни анодов при таких режимах эксплуатации. Согласно данным ресурсных испытаний изменение фазового состава и упорядочение кристаллической и магнитной структур в результате отжига приводит к увеличению времени эксплуатации и устойчивости к деградации в процессе циклирования. При этом снижение аморфных включений в структуре наночастиц в результате отжига приводит к увеличению ресурсного времени жизни и к несколько более плавному уменьшению зарядной емкости при достижении отметки в 80% от номинальной.

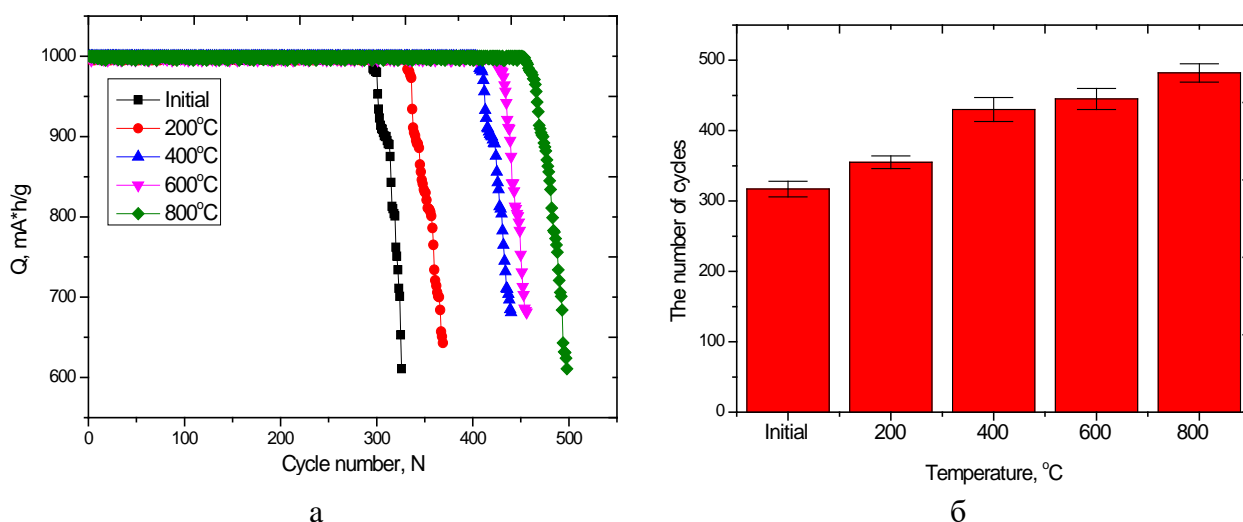


Рис. 119. График зависимости удельной разрядной емкости от числа циклов испытания в режиме зарядной емкости до $1000 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ (а); график зависимости времени жизни наноструктур (до начала деградации и снижения емкости ниже 80%) (б) [299].

В случае однофазных наночастиц ресурсное время жизни близко к величине в 500 циклов разряда-заряда (см. Рис. 119), что является хорошим показателем

рабочего ресурса и делает перспективным применение Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц в качестве анодных материалов для литий ионных батарей.

4.5. Краткие итоги

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

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. 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.

Термический отжиг Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц

1. Показано, что исследованные $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастицы имеют структуру типа "ядро-оболочка" ("core-shell"), где ядро состоит из оксида железа, а ее оболочка – из золота толщиной 2–5 нм.

2. 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 $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4@\text{Au}$ состоят в основном из маггемита ($b \sim 0.98$; $\gamma \sim 0.33$).

3. Установлена последовательность фазовых превращений и изменение морфологии покрытых и не покрытых золотом наночастиц оксидов железа с увеличением температуры отжига:

- 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 $t_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$.

- 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 $\sim 300^\circ\text{C}$);

- объединение наночастиц с покрытием начинается при температурах отжига на $\sim 150^\circ\text{C}$ выше (при $\sim 550^\circ\text{C}$), чем для диспергированных наночастиц без покрытия (при $\sim 400^\circ\text{C}$).

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

5. Показано, что наночастицы нестехиометрического магнетита с покрытием и без покрытия золотом находятся в суперпарамагнитном состоянии со скоростью релаксации заметно меньше (на ~ 2 порядка) обратного времени жизни ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии (естественной ширины резонансной линии).

В результате ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исследованных нами исходных наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$, проведенных в работе [267], показано, что наночастицы на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Au}$ имеют перспективу применения в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Гипертермические испытания исследованных нами исходных наночастиц Fe_3O_4 и наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$, отожженных при температуре 600°C , проведенные в работе [B7], показали, что сформированные в результате отжига наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Au}$ обладают наибольшей эффективностью при их использовании в магнитной гипертермии.

Иммобилизация карборана на поверхности наночастиц Fe_3O_4

1. Установлено, что наночастицы имеют сферическую форму, а их средний размер увеличивается с ~ 21 до $\sim 36-39$ нм в процессе двух- и трехэтапной модификации поверхности и иммобилизации карбораном.

2. Установлено, что средние размеры областей структурного и магнитного упорядочений равны 14-16 нм и 15-16 нм соответственно, и что в процессе модификации и иммобилизации карбораном остаются практически постоянными.

3. Показано, что исходные наночастицы представляют собой либо смесь магнетита и маггемита с молярной долей маггемита 0.49 ± 0.01 , либо нестехиометрический магнетит $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ с числом катионных вакансий $\gamma = 0.17 \pm 0.01$. В процессе модификации поверхности и иммобилизации карбораном молярной долей маггемита возрастает до 0.95-0.97, а число катионных вакансий – до ~ 0.32 .

4. Установлено, что параметр элементарной ячейки наночастиц Fe_3O_4 в процессе модификации поверхности и иммобилизации карбораном уменьшается с $\sim 8.371 \text{ \AA}$ до $\sim 8.365 \text{ \AA}$.

5. Установлено, что наночастицы Fe_3O_4 на всех этапах модификации поверхности и иммобилизации карбораном находятся в суперпарамагнитном состоянии со скоростью релаксации меньше обратного времени жизни ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии (естественной ширины резонансной линии).

Данные о низкой цитотоксичности исследованных нами иммобилизованных карбораном наночастиц оксида железа, полученные в работе [283], свидетельствуют о перспективности их использования в качестве носителей для бор-нейтронозахватной терапии рака.

Электронное облучение наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

1. 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.

2. 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 $0.6 \pm 0.6 \%$), 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 514 кЭ до 516 кЭ, а ширины внешних резонансных линий уменьшается на ~ 0.02 мм/с).

3. 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.

Результаты ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исследованных нами облученных наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проведенных в работе [288], 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.

Термический отжиг Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц

1. Показано, что 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.

2. 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.

3. Показано, что с повышением температуры отжига происходит окисление Fe-Ni сплава и формирование Fe-Ni-O шпинели, 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.

Результаты ресурсных электрохимических зарядно-разрядных испытаний исследованных нами Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц после термических отжигов, проведенных в работе [299], 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. 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 Fe-Ni / 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. Belliard L., Miltat J., Thiaville A., Dubois S., Duvail J.L., Piraux L. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. Vol. 224. №2. P. 180–196.
2. Hugles W.L., Wang Z.L. Nanobelts as nanocantilevers // *Applied Physics Letters*. 2003. Vol. 82. №17. P. 2886.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Kumar A, Meena S.S., Banerjee S., Sudarsan V. Structural and Mössbauer spectroscopic study of Fe-Ni alloy nanoparticles // *AIP Conference Proceedings*. 2014. Vol. 1591. P. 499.
7. Alnassar M., Alfadhel A., Ivanov Yu.P., Kosel J. Magnetoelectric polymer nanocomposite for flexible electronics // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117. P. 7D711.
8. Roussel J.M., Gailhanou M. Stability of a Screw Dislocation in a $\langle 011 \rangle$ Copper Nanowire // *Physical Review Letters*. 2015. Vol. 115. P. 075503.
9. 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.
10. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи физических наук*. 2002. Том 172. №4. С. 401–438.
11. А.В. Елецкий. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук*. 2009. Том 179. №3. С. 225–241.

12. Flamme K.E.L., Popat K.C., Leoni L., Markiewicz E., Tempa T.J.L., Roman B.B., Grimes C.A., Desai T.A. Biocompatibility of nanoporous alumina membranes for immunoisolation // *Biomaterials*. 2007. Vol. 28. P. 2638–2645.
13. Salem A.K., Searson P.C., Leong K.W. Multi functional nanorods for genedelivery // *Nature Materials*. 2003. Vol. 2. P. 668–671.
14. Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. Multifunctional Iron Oxide Nanoparticles for Diagnostics, Therapy and Macromolecule Delivery // *Theranostics*. 2013. Vol. 3. №12. P. 986–1003.
15. 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.
16. Zhu A., Yuan L., Jin W., Dai S., Wang Q., Xue Z., Qin A. Polysaccharide surface modified Fe₃O₄ nanoparticles for camptothecin loading and release // *Acta biomaterialia*. 2009. Vol. 5.5. P. 1489–1498.
17. Tulebayeva D. Zh, Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V., Gorin Y.G., Kazantsev A.V., Abylgazina L., Shumskaya E.E., Kaniukov E.Y., Zdorovets M.V. Modification of Fe₃O₄ nanoparticles with carboranes // *Materials Research Express*. 2018. Vol. 5. №10. P. 105011.
18. 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 oxidegold nanoparticle // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2019. Vol. 199. P. 111599.
19. Karpacheva G.P. Hybrid magnetic nanocomposites containing polyconjugated polymers. *Polymer Science, Series C*. 2016. Vol. 58. №1. P. 131–146.
20. Haiduk Y.S., Khort A.A., Makhavikou M.A., Savitsky A.A. Structure and gas sensitivity of WO₃–In₂O₃ and WO₃–Co₃O₄ oxide compositions // *Modern Electronic Materials*. 2019. Vol. 5. №3. P. 115–125.
21. Hong R., Pan T., Qian J., Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles // *Chemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 119. P. 71–81.

22. Bai X., Wang L., Zong R., Lv Y., Sun Y., Zhu Y. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 3097–3105.
23. Kang J.W., Seo J.J., Hwang H.J. Structures of ultrathin copper nanotubes // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14. P. 8997–9005.
24. 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.
25. Yin H., Zhou Y., Ma Q., Ai S., Chen Q., Zhu L. Electrocatalytic oxidation behavior of guanosine at graphene, chitosan and Fe₃O₄ nanoparticles modified glassy carbon electrode and its determination // *Talanta*. 2010. Vol. 82. P. 1193–1199.
26. Peng L., Qin P., Lei M., Zeng Q., Song H., Yang J., Shao J., Liao B., Gu J. Modifying Fe₃O₄ nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water // *Journal of hazardous materials*. 2012. Vol. 209-210. P. 193–198.
27. Hosseini V., Mirrahimi M., Shakeri-Zadeh A., Koosha F., Ghalandari B., Maleki S., Komeili A., Kamrava S.K. Multimodal cancer cell therapy using Au@Fe₂O₃ core-shell nanoparticles in combination with photo-thermo-radiotherapy // *Photodiagnosis and photodynamic therapy*. 2018. Vol. 24. P. 129–135.
28. Hassandoost R., Pouran S.R., Khataee A., Sang Y.O., Joo W. Hierarchically structured ternary heterojunctions based on Ce³⁺/Ce⁴⁺ modified Fe₃O₄ 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.
29. Tishkevich D.I., Grabchikov S.S., Lastovskii S.B., Trukhanov S.V., Vasin D.S., Zubar T.I., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Sivakov V.A., Muradyan T.R., Trukhanov A.V. Function composites materials for shielding applications: correlation between phase separation and attenuation properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 771. P. 238–245.
30. Beik J., Asadi M., Mirrahimi M., Abed Z., Farashahi A., Hashemian R., Ghaznavi H., Shakeri-Zadeh A. An image-based computational modeling approach for

prediction of temperature distribution during photothermal therapy // *Applied Physics B*. 2019. Vol. 125. P. 213.

31. Kim K.D., Kim S.S., Chao Y.H., Kim H.T. Formation and surface modification of Fe₃O₄ nanoparticles by coprecipitation and sol-gel method // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2007. Vol. 13. №7. P. 1137–1141.

32. Liu Y., Cai Z., Sheng L., Ma M., Wang X. A magnetic relaxation switching and visual dual-mode sensor for selective detection of Hg²⁺ based on aptamers modified Au@Fe₃O₄ nanoparticles // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 388. P. 121728.

33. WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. Институт экспериментальной минералогии РАН. 2022. <http://database.iem.ac.ru/minicryst/>

34. Bilbao Crystallographic Server <http://www.cryst.ehu.es>; M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato & H. Wondratschek. "Bilbao Crystallographic Server II: Representations of crystallographic point groups and space groups" // *Acta Cryst.* A62, 115-128 (2006). [10.1107/S0108767305040286](https://doi.org/10.1107/S0108767305040286).

35. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 томах: Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с. ISBN 5-217-01569-1.

36. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер.с англ. / Под ред. Л.А. Петровой // М.: Metallurgia. 1985. 184 с.

37. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа // М.: Metallurgia. 1986. 440 с.

38. Nishizawa T., Ishida K. The Co–Fe (Cobalt–Iron) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984. Vol. 5. №3. P. 250 – 259.

39. Legendre B., Sghaier M. Curie temperature of nickel // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. Vol. 105. P. 141–143.

40. Schaefer H.E., Kisker H., Kronmüller H., Würschum R. Magnetic properties of nanocrystalline nickel // *Nanostructured Materials*. 1992. Vol. 1. №6. P. 523–529.

41. Ф.Ф. Химушин. Нержавеющие стали. Издательство металлургия. Москва. 1967.

42. Olson G.B., Cohen M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC \rightarrow BCC and other martensitic transformations // *Metallurgical Transactions A*. 1976. Vol. 7. P. 1976–1913.

43. DeMayo B., Forester D.W. and Spooner S. Effects of atomic configurational changes on hyperfine interactions in concentrated iron-cobalt alloys // *Journal of Applied Physics*. 1970. Vol 41. №3. P. 1319.

44. Vincze I. and Gruner G. Temperature dependence of the hyperfine field at iron atoms near 3d impurities // *Physical Review Letters*. 1972. Vol. 28. №3. P. 178–181.

45. 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.

46. Prados C., Crespo P., González J.M., Hernando A., Marco J.F., Gancedo R., Grobert N., Terrones M., Walton R.M., Kroto H.W. Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to γ -Fe // 2002. *Physical Review B*. Vol. 65. P. 113405.

47. Ruskov T., Asenov S., Spirov I., C. Garcia. Mössbauer transmission and back scattered conversion electron study of Fe nanowires encapsulated in multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96. P. 7514.

48. Chen Z., Zhan Q., Xue D., Li F., Zhou X., Kunkel H., Williams G. Mossbauer study of Fe–Co nanowires // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14. P. 613–620.

49. Qin J., Nogues J., Mikhaylova M., Roig A., Munoz J.S., Muhammed M. Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250-300 nm wide nanowires electrodeposited in amorphous anodized alumina templates // *Chemistry of Materials*. 2005. Vol. 17. P. 1829–1834.

50. Li F.S., Zhou D., Wang T., Wang Y., Song L.J., Xu C.T. Fabrication and magnetic properties of FeCo alloy nanotube array // *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101. P. 014309.

51. Dong Z., Zhi-Wei L., Xu Y., Fu-Sheng W., Fa-Shen L. Fabrication and Mossbauer Study of FeCo Alloy Nanotube Array // *Chinese Physics Letters*. 2008. Vol. 25. №5. P. 1865.

52. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С., Коротков В.В., Бедин С.А., Сульянов С.Н., Артемов В.В., Мчедлишвили Б.В. Синтез, фазовый состав и

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОЛОК ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В ПОРАХ ПОЛИМЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН // Письма в ЖЭТФ. 2014. Том 99. №10 С. 656–663.

53. Hong L.B., Fultz B. Two-phase coexistence in Fe–Ni alloys synthesized by ball milling // Journal of Applied Physics. 1996. Vol. 79, P. 3946.

54. Abe Y.R., Johnson W.L. Effect of Ambient Temperature on the Formation and Stability of Nanocrystalline Structures in the Ti-Cu System // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 1993. Vol. 40.P. 272.

55. Fu Z., Johnson W.L. Nanophase Zr-Al solid solutions by mechanical alloying at elevated temperatures // Nanostructured materials. 1993. Vol. 3: P. 175–180.

56. Yamada K., Koch C.C. The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition // Journal of Materials Research. 1993. Vol. 8. P. 1317–1326.

57. Gaffet E. Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram // Materials Science and Engineering A. 1991. Vol. 132. P. 181–193.

58. Breton J.M., Isnard O., Juraszek J., Pop V., Chicinas I. A Mössbauer investigation of the formation of the Ni₃Fe phase by high energy ball milling and subsequent annealing // Intermetallics. 2013. Vol. 35: P. 128–134.

59. Velez G.Y., Perez Alcazar G.A., Zamora L.E., Tabares J.A. Structural and hyperfine study of the FeNi₃ nanostructured alloy // Revista Mexicana de Fisica S. 2012. Vol. 58. №2. P. 108–111.

60. Chicinas I., Pop V., Isnard O., Breton J.M., Juraszek J. Synthesis and magnetic properties of Ni Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 352. P. 34–40.

61. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin L.A., Shelekhov E.V., Baldokhin Yu.V. Formation of iron-nickel nanocrystalline alloy by mechanical alloying. NanoStructured Materials. 1999. Vol. 12. P. 139–142.

62. Kuhrt C., L.Schultz. Phase formation and martensitic transformation in mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Ni // Journal of Applied Physics. 1993. Vol. 73. №4. P. 1975–1980.

63. Feng Y., Qiu T. Preparation, characterization and microwave absorbing properties of FeNi alloy prepared by gas atomization method // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 513. P. 455–459.

64. Suh Y.J., Jang H.D., Chang H., Kim W.B., Kim H.C. Size-controlled synthesis of Fe–Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides // *Powder Technology*. 2006. Vol. 161. P. 196–201.
65. 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.
66. 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.
67. Dong X.L., Zhang Z.D., Zhao X.G., Chuang Y.C. The preparation and characterization of ultrafine Fe-Ni particles // *Journal of Materials Research*. 1999. Vol. 14. №2. P. 398–406.
68. Mei Zhen Dang. Interplay of spin structures, hyperfine magnetic field distributions and chemical order-disorder phenomena in face centered cubic fe-ni alloys studied by mossbauer spectroscopy measurements and monte carlo simulations. // A thesis submitted to the School of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Department of Physics University of Ottawa. 1996. P. 52.
69. Idczak R., Konieczny R., Chojcan J. Thermodynamic properties of Fe–Ni solid solutions studied by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy. *Physica B*. 2012. Vol. 407. P. 235–239.
70. Yan H.D., Lemmens P., Dierke H., White S.C., Ludwig F., Schilling M. Iron/Nickel Nanowire growth in Anodic Aluminum Oxide Templates: Transfer of Length Scales and Periodicity // *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. Vol. 145. P. 012079.
71. Paulus P.M., Luis F., Kroll M., Schmid G, Jongh L.J. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. Vol. 224. P. 180–196.
72. Zhou D., Cai L.H., Wen F.S., Li, F.S. Template synthesis and magnetic behavior of FeNi alloy nanotube arrays // *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 20. №6. P. 821.
73. Verwey E.J.W. The Structure of the electrolytical oxide Layer on Aluminium // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1935. Vol. 91. P. 65.

74. Haul R., Schoon T. Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen(III)-Oxyds γ - Fe_2O_3 // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1939. Vol. 44B. P. 216.
75. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. VCH Publishers, Weinheim, Germany. 1996.
76. Springer & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS). Japan. 2016. [α-Fe2O3, hematite \(Fe2O3 hem\) Crystal Structure - SpringerMaterials](#)
77. Eggleton R.A, Schulze D.G., Stucki J.W. Introduction to Crystal Structures of Iron-Containing Minerals // Iron in Soils and Clay Minerals. 1988. Vol. 217. P. 141–164.
78. Samara G.A., Giardini A.A. Effect of Pressure on the Neel Temperature of Magnetite // Physical Review. 1969. Vol. 186. №2. P. 577.
79. Grenveld F., Sveen A. Heat capacity and thermodynamic properties of synthetic magnetite (Fe_3O_4) from 300 to 1050 K. Ferrimagnetic transition and zero-point entropy // Chemistry. Thermodynamics. 1974. Vol. 6. P. 859.
80. Rakheda V. C., Murthy N.S. Spin-transfer due to covalency for the tetrahedralsite Fe^{3+} ions in Fe_3O_4 // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1978. Vol. 11. P. 4389.
81. Estelrich J., Escribano E., Queralt J., Busquets M.A. Iron oxide nanoparticles for magnetically-guided and magnetically-responsive drug delivery // International Journal of Molecular Sciences. 2015. Vol. 16. № 4. P. 8070–8101.
82. Huang J., Zhong X., Wang L., Yang L., Mao H. Improving the magnetic resonance imaging contrast and detection methods with engineered magnetic nanoparticles // Theranostics. 2012. Vol. 2. № 1. P. 86–102.
83. O’Grady K., Bradbury A. Particle size analysis in ferrofluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1983. Vol. 39. P. 91–94.
84. Verwey E.J.W. Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures // Nature. 1939. Vol. 144. №3642. P. 327.
85. Yang J.B., Zhou X.D., Yelon W.B., James W.J., Cai Q., Gopalakrishnan K.V., Malik S.K., Sun X.C., Nikles D.E. Magnetic and structural studies of the Verwey transition in $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 95, P. 7540–7542.

86. Shepherd J.P., Koenitzer J.W., Aragon R., Spatek J., Honig J.M. Heat Capacity and Entropy of Nonstoichiometric Magnetite $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$ The Thermodynamic Nature of the Verwey Transition // *Physical Review B*. 1991. Vol. 43. №10. P. 8461–8471.

87. Grau-Crespo R., Al-Baitai A.Y., Saadouni I., Leeuw N.H. Vacancy ordering and electronic structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite): a theoretical investigation // Department of Chemistry, University College London.

88. Demortière A., Panissod P., Pichon B.P., Pourroy G., Guillon D., Donnio B., Begin-Colin S. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals // *Nanoscale*. 2011. Vol.3. № 1. P. 225–232.

89. Goncharenko I.N., Mignot J.M., Andre G., Lavrova O.A., Mirebeau I., Somenkov V.A. Neutron diffraction studies of magnetic structure and phase transitions at very high pressures // *International Journal of High Pressure Research*. Vol. 14. 1995. P. 41–53.

90. Parise J.B., Locke D.R., Tulk C.A., Swainson I., Cranswick L. The effect of pressure on the Morin transition in hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) // *Physica B*. 2006. Vol. 385-386. P. 391–393.

91. Sorensen C. M. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Ed.: Klabunde K.J. John Wiley and Sons. New York. 2001. P. 169.

92. Krishnan K.M., Pakhomov A.B., Bao Y., Blomqvist P., Chun Y., Gonzales M., Griffin K., Roberts B.K. Nanomagnetism and spin electronics: Materials, microstructure and novel properties // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. №3. P. 793–815.

93. Vergés M.A., Costo R., Roca A.G., Marco J.F., Goya G.F., Serna C.J., Morales M.P. Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41. №13. P. 134003.

94. Omelyanchik A., Levada E., Ding J. Design of Conductive Microwire Systems for Manipulation of Biological Cells // *IEEE Transactions on Magnets*. 2018. Vol. 54. №6. P. 1–5.

95. Лютоев А. А., Смирнов Ю. Г. Разработка технологической схемы очистки сточных вод от нефтяных загрязнений с использованием магнитных

наночастиц. Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. 2013. №4. С. 424–435.

96. Kharisov B.I., Dias H.V.R., Kharissova O. V., Vazquez A., Pena Y., Gomez I. Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-Aqueous solvents: Recent trends // The Royal Society of Chemistry. 2014. Vol. 4. № 85. P. 45354–45381.

97. Angelakeris M. Magnetic nanoparticles: A multifunctional vehicle for modern theranostics // Biochim. Biophys. Acta. 2017. Vol. 1861. № 6. P. 1642–1651.

98. Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94. №5. P. 3520–3528.

99. Shull C.G., Strauser W.A., Wollan E.O. Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances. Physical Review. 1951. Vol. 83. P. 333.

100. Woude F.V.D. Mossbauer Effect in α -Fe₂O₃ // Physica Status Solidi. 1966. Vol. 17. P. 417.

101. Morin F.J. Magnetic Susceptibility of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ with added titanium // Physical Review. 1950. Vol. 78. P. 819.

102. Dzyaloshinskii I.E. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1958. P. 241–255.

103. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism // Physical Review. 1960. Vol. 120. P. 91–98.

104. Besser P.J., Morrish A.H., Searle C.W. Magnetocrystalline anisotropy of pure and doped Hematite // Physical Review. 1966. Vol. 153. P. 632–642.

105. John B.P., Locke D.R., Tulk C.A., Swainson I., Cranswick L. The effect of pressure on the Morin transition in hematite α -Fe₂O₃ // Physica B. 2006. Vol. 385-386. P. 391–393.

106. Ozdemir O., Dunlop D.J., Berquo T.S. Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2008. Vol. 9. №10. P. 1–12.

107. Schroerer D., Nininger R.C. Morin Transition in α -Fe₂O₃ Microcrystals // Physical Review Letters. 1967. Vol. 19. №11. P. 632.

108. Yamamoto N. The Shift of the Spin Flip Temperature of α -Fe₂O₃ Fine Particles // Journal of the Physical Society of Japan. 1968. Vol. 24. P. 23–28.
109. Nininger R.C., Schroerer D. Mossbauer studies of the morin transition in bulk and microcrystalline α -Fe₂O₃ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1978. Vol. 39. №2. P. 137–144.
110. Muench G.J., Arajs S., Matijević E. The Morin Transition in Small α -Fe₂O₃ Particles // Physica status solidi A. 1985. Vol. 92. P. 187–192.
111. Amin N., Arajs S. Morin temperature of annealed submicronic α -Fe₂O₃ particles // Physical Review B. 1987. Vol. 35. №10. P. 4810.
112. Ayyub P., Multani M., Barma M., Palkar V.R., Vijayaraghavan R. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃ // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1988. Vol. 21. P. 2229.
113. Morrish A.H. Canted Antiferromagnetism Hematite. World Scientific, Singapore. 1994.
114. Dhakal P., Matocha C.J., Huggins F.E., Vandiviere M.M. Nitrite Reactivity with Magnetite // Environmental Science and Technology. 2013. Vol. 47. №12. P. 6206–6213.
115. Shipilin M.A., Zakharova I.N., Shipilin A.M., Bachurin V.I. Mössbauer Studies of Magnetite Nanoparticles // Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. Vol. 8. №3. P. 557–561.
116. Johnson C.E., Johnson J.A., Hah H.Y., Cole M., Gray S., Kolesnichenko V., Kucheryavy P., Goloverda G. Mossbauer studies of stoichiometry of Fe₃O₄: characterization of nanoparticles for biomedical applications // Hyperfine Interact. 2016. Vol. 237. P. 27.
117. Morris R.V., Lauer H.V., Lawson C.A., Gibson E.K., Nace G.A., Stewart C.J. Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH) // Geophysical Research: Solid Earth. 1985. Vol. 90. P. 3126–3144.
118. Vandenberghe R.E., Grave E.D., Landuydt C., Bowen L.H. Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays // Hyperfine Interactions. 1990. Vol. 53. P. 175–195.

119. Mitra S. Applied Mossbauer Spectroscopy // Physics and Chemistry of the Earth. 1992. Vol. 18. P. 67–72, 313–343.
120. Costa G.M., Grave E., Bowen L.H., Vandenberghe R.E., Bakker P.M.A. The center shift in mossbauer spectra of maghemite and aluminum maghemites // Clays and Clay Minerals. 1994. Vol. 42. №5. P. 628–633.
121. Pollard R.J., Morrish A.H. High-field magnetism in non-polar $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ recording particles: IEEE Transactions on Magnetics. 1987. Vol. 23. P. 42–44.
122. Robinson M.R., Abdelmoula M., Mallet M., Coustel R. Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties // Journal of Solid State Chemistry. 2019. Vol. 277. P. 587–593.
123. Tishkevich D.I., Korolkov I.V., Kozlovskiy A.L., Anisovich M., Vinnik D.A., Ermekova A.E., Vorobjova A.I., Shumskaya E.E., Zubar T.I., Trukhanov S.V., Zdorovets M.V., Trukhanov A.V., Immobilization of boron-rich compound on Fe_3O_4 nanoparticles: stability and cytotoxicity // Journal of Alloys Compounds. 2019. Vol. 797. P. 573–581.
124. Srividhya J.I., Mathew J., Chandan K.G., Subhrajyoti D., Ravinder K.K., Swapankumar G. Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on Magnetite/Maghemite CoreShell Nanostructures Fabricated through Aqueous Route // RSC Advances. 2014. Vol. 4. P. 64919–64929.
125. Costa G.M., Grave E., Vandenberghe R.E. Mossbauer studies of magnetite and Al-substituted maghemites // Hyperfine Interactions. 1998. Vol. 117. P. 207–243.
126. Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C., Morales M.P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94. №5.
127. Costa G.M., Blanco-Andujar C., Grave E., Pankhurst Q.A. Magnetic Nanoparticles for in Vivo Use: A Critical Assessment of Their Composition // Journal of Physical Chemistry B. 2014. Vol. 118. P. 11738–11746.
128. Ristic M., Grave E.D., Music S., Pzopovic S., Orehovec Z. Transformation of low crystalline ferrihydrite to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the solid state // Journal of Molecular Structure. 2007. Vol.834-836. P. 454–460.

129. Lemine O.M., Sajieddine M., Bououdina M., Msalam R., Mufti S., Alyamani A. Rietveld analysis and Mössbauer spectroscopy studies of nanocrystalline hematite α -Fe₂O₃ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 502. P. 279–282.
130. Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Yu.V., Dmitrieva T.V., Chiang R.K. Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites // *Journal of applied physics*. 2009. Vol. 106. P. 034311.
131. M. Zdorovets, I. Ivanov, V. Alexandrenko, E. Sambaev. Physics N. In proceedings of RUPAC, 287, 2014.
132. Kozlovskiy A., Borgekov K., Zdorovets M., Arkhangelsky E., Shumskaya A. and Kaniukov E. Application of track membranes in processes of direct and reverse osmosis. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2017. Physical-technical series, Vol. 1. P. 45–51.
133. Shao P., Ji G., Chen P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation. // *J. Memb. Sci.* 2005. **255**. P.
134. Daou T.J.; Pourroy G.; Bégin-Colin S.; Grenèche J.M.; Ulhaq-Bouillet C.; Legaré P.; Bernhardt P.; Leuvrey C.; Rogez G. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles // *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18. P. 4399–4404.
135. Akbarzadeh A.; Samiei M.; Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine // *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7. P. 144.
136. Vuong T.K.O.; Tran D.L.; Le T.L.; Pham D.V.; Pham H.N.; Ngo T.H., Do H.M.; Nguyen X.P. Synthesis of high-magnetization and monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles via thermal decomposition // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 163. P. 537–544.
137. Atila Dinçer C.; Yıldız N.; Aydoğın N.; Calımlı A. A comparative study of Fe₃O₄ nanoparticles modified with different silane compounds // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 318. P. 297–304.
138. Yan A.; Liu X.; Qiu G.; Wu H.; Yi R.; Zhang N.; Xu J. Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled Fe₃O₄ nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 458. P. 487–491.

139. Dukenbayev K.; Korolkov I.; Tishkevich D.; Kozlovskiy A.; Trukhanov S.; Gorin Y.; Shumskaya E.; Kaniukov E.; Vinnik D.; Zdorovets M.; Anisovich M., Trukhanov A., Tosi D. and Molardi C. Fe₃O₄ Nanoparticles for Complex Targeted Delivery and Boron Neutron Capture Therapy // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. P. 494.
140. Kozlovskiy A.L., Ermekova A.E., Korolkov I.V., Chudob D., Jazdzewska M., Ludzik K., Nazarova A., Marciniak B., Kontek R., Shumskaya A.E., Zdorovets M.V. Study of phase transformations, structural, corrosion properties and cytotoxicity of magnetite-based nanoparticles // *Vacuum*. 2019. Vol. 163. P. 236-247.
141. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие. - М.: Физический факультет МГУ. 2011. С. 292.
142. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *AIP Conference Proceedings*. 2012. Vol. 1489. №1. P. 178–185.
143. Николаев В.И. Русаков В.С. Мёссбауэровские исследования ферритов // М. И-во МГУ. 1985.
144. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем // Алматы. И-во ИЯФ НЯЦ РК. 2000.
145. Jones D.H. and Srivastava K.K.P. Many-state relaxation model for the mossbauer spectra of superparamagnets // *Physical Review B*. 1986. Vol. 34. №11. P. 7542–7548.
146. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option>
147. <https://www.icdd.com/pdf-2/>
148. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol. 2. № 2. P. 65.
149. Nath D., Singh F., Das R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 239. P. 122021.
150. Williamson G.K., W.H Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta Metall.*1953. Vol.1. P. 22–31.

151. Harris, G. B. X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars. // *Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 43, No. 336, 113-123, 1952.
152. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>
153. Xue S., Li M., Wang Y., Xu X. Electrochemically synthesized binary alloy FeNi nanorod and nanotube arrays in polycarbonate membranes // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. №20. P. 5922-5926.
154. 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.
155. Wen F., Zhang F., Xiang J., Hu W., Yuan S., Liu Z. Microwave absorption properties of multiwalled carbon nanotube/FeNi nanopowders as light-weight microwave absorbers // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. Vol. 343. P. 281–285.
156. Yang Q., Liu L., Hui D., Chipara M. Microstructure, electrical conductivity and microwave absorption properties of γ -FeNi decorated carbon nanotube composites // *Composites Part B: Engineering*. 2016. Vol. 87. P. 256-262.
157. Martin C.R. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach // *Science* 1994. Vol. 266. №5191. P. 1961–1966.
158. Sellmyer D.J., Zheng M., Skomski R. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Vol. 13. P. 433–460.
159. Hsiao J.C., Fong K. Making big money from small technology // *Nature*. 2004. Vol. 428. P. 218-220.
160. Toimil-Molares M.E. Characterization and properties of micro- and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2012. Vol. 3. P. 860–883.
161. Hoppe K., Fahrner W.R., Fink D., Dhamodoran S., Petrov A., Chandra A., Saad A., Faupel F., Chakravadhanula V.S.K., Zaporotchenko V. An ion track based approach to nano- and micro-electronics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*: 2008. Vol. 266. P. 1642-1646.

162. Kaniukov E.Y., Ustarroz J., Yakimchuk D.V., Petrova M., Terryn H., Sivakov V., Petrov A.V. Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology // *Nanotechnology*. 2016. Vol. 27. P. 115305.
163. Kalanda N.A., Gorokh G.G., Yarmolich M.V., Lozovenko A.A., Kanyukov E.Y. Magnetic and magnetoresistive properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoheterostructures // *Physics of the Solid State*. 2016. Vol. 58. P. 351–359.
164. Kozlovskiy A.L., Shlimas D.I., Shumskaya A.E., Kaniukov E.Y., Zdorovets M.V., Kadyrzhanov K.K. Influence of electrodeposition parameters on structural and morphological features of Ni nanotubes // *Physics of Metals and Metallography*. 2017. Vol. 118. P. 164–169.
165. Cao H., Wang L., Qiu Y., Wu Q., Wang G., Zhang L., Liu X. Generation and Growth Mechanism of Metal (Fe, Co, Ni) Nanotube Arrays // *ChemPhysChem*. 2006. Vol. 7 P. 1500–1504.
166. Xu X.J., Yu S.F., Lau S.P., Li L. Zhao B.C. Magnetic and thermal expansion properties of vertically aligned Fe nanotubes fabricated by electrochemical method // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112. P. 4168–4171.
167. Parkin S.S.P, Hayashi M., L. Thomas. Magnetic domain-wall racetrack memory // *Science*. .2008. Vol. 320. №5873. P. 190–194.
168. Kalanda N., Yarmolich M., Teichert S., Bohmann A., Petrov A., Moog D., Mathur S. Charge transfer mechanisms in strontium ferromolybdate with tunneling barriers // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 8347–8354.
169. Eisenstein M. An attractive alternative // *Nature Methods*. 2005. Vol.2. P. 484–484. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nmeth0705-484b>
170. Rawtani D., Sajan T., Agrawal Y.K. Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: a review // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2015. Vol.40. P. 177–187.
171. Safi M., Yan M., Guedeau-Boudeville M. A., Conjeaud H., Garnier-Thibaud V. Interactions between magnetic nanowires and living cells: Uptake, toxicity, and degradation // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. P. 5354–5364.
172. Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. Organophosphorous modifications of multifunctional magnetic nanowires // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2013. Vol. 111. P. 509–516.

173. Liao S.H., Chen K.L., Wang C.M., Horng H.E. Using bio-functionalized magnetic nanoparticles and dynamic nuclear magnetic resonance to characterize the time-dependent spin-spin relaxation time for sensitive bio-detection // *Sensors*. 2014. Vol. 14. P. 21409–21417.

174. Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery // *Theranostics*. 2013. Vol.3. P. 986–1003.

175. An X., Shin D., Ocon J.D., Lee J.K., Son, Y.I., Lee J. Electrocatalytic oxygen evolution reaction at a FeNi composite on a carbon nanofiber matrix in alkaline media // *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 35. №6. P. 891–895.

176. Ramazani A., Asgari V., Montazer A.H., Kashi M.A. Tuning magnetic fingerprints of FeNi nanowire arrays by varying length and diameter // *Current Applied Physics*. 2015. Vol. 15. №7. P. 819–828.

177. Barakat N.A., Akhtar M.S., Mohamed I.M., Dakka Y.A., Hamdan R., El-Deen A.G., Al-Meer S. Effective and stable FeNi@ N-doped graphene counter electrode for enhanced performance dye sensitized solar cells // *Materials Letters*. 2017. Vol. 191. P. 80–84.

178. Massaro M., Colletti C.G., Lazzara G., Milioto S., Noto R., Riela S. Halloysite nanotubes as support for metal-based catalysts // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5 №26. P. 13276–13293.

179. Kozlovskiy A.L., Shlimas D.I., Shumskaya A.E., Kaniukov E.Y., Zdorovets M. V. and Kadyrzhanov K.K. // *Physics of Metals and Metallography*. 2017. Vol. 118. P. 164–169.

180. Kaniukov E.Y., Shumskaya E.E., Yakimchuk D. V., Kozlovskiy A.L., Ibragimova M.A. and Zdorovets M. V. // *Journal of Contemporary Physics (Armenian Acad Sci)* 2017. Vol. 52. P. 155–160.

181. 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.

182. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс: Учебник. М.: Издательство Московского Университета, 2010. 256 с.

183. Valderruten J.F., Alcazar G.A., J.M. Greneche. Mossbauer and X-ray study of mechanically alloyed Fe–Ni alloys around the Invar composition // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20. P. 485204.

184. 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.

185. 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.

186. 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.

187. McBain S.C.; Yiu H.H.P.; Dobson J. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery // *International Journal of Nanomedicine*. 2008. Vol. 3. P. 169–80.

188. Dutta B.; Shetake N.G.; Gawali S.L.; Barick B.K.; Barick K.C.; Babu P.D.; Pandey B.N.; Priyadarsini K.I.; Hassan P.A. PEG mediated shape-selective synthesis of cubic Fe₃O₄ nanoparticles for cancer therapeutics // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 737. P. 347–355.

189. Yang Z.; Cui B.; Bu Y.; Wang Y. Preparation of flower-dewdrops Fe₃O₄/carbon-SiO₂ microsphere for microwave-triggered drug delivery // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 775. P. 826–835.

190. Vorobjova A.I., Shimanovich D.L., Sycheva O.A., Ezovitova T.I., Tishkevich D.I., Trykhanov A.V. Studying the thermodynamic properties of composite magnetic material based on anodic alumina // *Russian Microelectronics*. 2019. Vol. 48. P. 107–118.

191. Tishkevich D.I., Vorobjova A.I., Vinnik D.A. Template assisted Ni nanowires fabrication // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 946. P. 235–241.

192. Tishkevich D.I., Vorobjova A.I., Shimanovich D.L., Vinnik D.A., Zubar T.I., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Yakimchuk D.V., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V.

Formation and corrosion properties of Ni-based composite material in the anodic alumina porous matrix // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. 804. P. 139–146.

193. Fang G.; Liu C.; Yang Y.; Lin Y.; Xu M.; Peng K.; Zhang Y.; Cao Y.; Liu Z.; Zhang Y. Enhanced microwave absorption performance of Fe₃O₄/Cu composites with coexistence of nanospheres and nanorods // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 817. P. 152764.

194. Tishkevich D.I., Vorobjova A.I., Trukhanov A.V. Thermal stability of nanocrystalline nickel electrodeposited into porous alumina // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 299. P. 281–286.

195. Tishkevich D.I., Vorobjova A.I., Vinnik D.A. Formation and corrosion behavior of Nickel/Alumina nanocomposites // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 299. P. 100–106.

196. Salehabadi A., Enhessari M. Application of (mixed) metal oxides-based nanocomposites for biosensors // *Materials for Biomedical Engineering Inorganic Micro and Nanostructures*. 2019. P. 357-396.

197. Zhao X., Xia D., Zheng K. Fe₃O₄/Fe/Carbon Composite and Its Application as Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *ACS Applied Materials Interfaces*. 2012. Vol. 4. P. 1350–1356.

198. Bach P., Stratmann M., Valencia-Jaime I., Romero A.H., Renner F.U. Lithiation and delithiation mechanisms of gold thin film model anodes for lithium ion batteries: Electrochemical characterization // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 164. P. 81–89.

199. Gonzalez-Guerrero M.J., Gomez F.A. An all-printed 3D-Zn/Fe₃O₄ paper battery. *Sensors Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 289. P. 226–233.

200. Arsalani N.; Fattahi H.; Nazarpour M. Synthesis and characterization of PVP-functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an MRI contrast agent // *Express Polymer Letters*. 2010. Vol. 4. P 329–338.

201. Liu J.H.; Wang L.; Zhang T.Q.; Wang J.Q.; Gong X.; Cui F.Z.; Zheng J.J.; Li B.; Shi Z. Facile Synthesis of Biocompatible Fe₃O₄-Based Nanoparticles for pH-Responsive Dual-Model Magnetic Resonance Imaging-Guided Tumour Eradication by Photothermal Therapy // *Chinese Journal Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 47. P. 678–685.

202. Wu W., Jiang C.Z., Roy V.A.L. Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 19421–19474.

203. De Jesús Ibarra–Sánchez J.; López-Luke T.; Ramírez-García G.; Sidhik S.; Córdova-Fraga T.; de Jesús Bernal–Alvarado J.; Cano M.E.; Torres-Castro A.; de la Rosa E. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ nanoparticles with magnetic and optical properties for hyperthermia applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Vol. 465. P. 406–411.

204. Daboin V.; Briceño, S.; Suárez J.; Carrizales-Silva L.; Alcalá O.; Silva P.; Gonzalez G. Magnetic $\text{SiO}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposites decorated with $\text{Au}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles for hyperthermia // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 479. P. 91–98.

205. Fotukian S.M.; Barati A.; Soleymani M.; Alizadeh A.M. Solvothermal synthesis of CuFe_2O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles with high heating efficiency for magnetic hyperthermia application // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. P. 152548.

206. Yasemian A.R.; Almasi Kashi M.; Ramazani A. Surfactant-free synthesis and magnetic hyperthermia investigation of iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles at different reaction temperatures // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 230. P. 9–16.

207. Wang X.; Pan F.; Xiang Z.; Jia W.; Lu W. Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ nanotubes with high heating efficiency for MRI-guided magnetic hyperthermia applications // *Materials Letters* 2020. Vol. 262, P. 127187.

208. Dobson J. Magnetic nanoparticles for drug delivery // *Drug Development Research*. 2006. Vol. 67. P. 55–60.

209. Lu W., Shen Y., Xie A., Zhang W. Preparation and drug-loading properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{styrene-co-acrylic acid})$ magnetic polymer nanocomposites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. Vol. 345. P. 142–146.

210. Ye F.; Barrefelt A.; Asem H.; Abedi-Valugherdi M.; El-Serafi I.; Saghafian M.; Abu-Salah K.; Alrokayan S.; Muhammed M.; Hassan M. Biodegradable polymeric vesicles containing magnetic nanoparticles, quantum dots and anticancer drugs for drug delivery and imaging // *Biomaterials*. 2014. Vol. 35. P. 3885–3894.

211. Beg M.S., Mohapatra J., Pradhan L., Patkar D., Bahadur D. Porous Fe₃O₄-SiO₂ core-shell nanorods as high-performance MRI contrast agent and drug delivery vehicle // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 428. P. 340–347.
212. Wang G., Zhao D., Li N., Wang X., Ma Y. Drug-loaded poly (ϵ -caprolactone)/Fe₃O₄ composite microspheres for magnetic resonance imaging and controlled drug delivery // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Vol. 456. P. 316–323.
213. Guo L.; Chen H.; He N.; Deng Y. Effects of surface modifications on the physicochemical properties of iron oxide nanoparticles and their performance as anticancer drug carriers // *Chinese Chemical Letters*. 2018. Vol. 29. P. 1829-1833.
214. Song H., Quan F., Yu Z., Zheng M., Ma Y., Xiao H., Ding F. Carboplatin prodrug conjugated Fe₃O₄ nanoparticles for magnetically targeted drug delivery in ovarian cancer cells // *Journal of Materials Chemistry B*. 2019. Vol. 7. P. 433–442.
215. Sadhasivam J., Sugumaran A. Magnetic nanocarriers: emerging tool for the effective targeted treatment of lung cancer // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2020. Vol. 55. P. 101493.
216. Hadi F., Tavakkol S., Laurent S., Pirhajati V., Mahdavi S.R., Neshastehriz A., Shakeri-Zadeh A. Combinatorial effects of radiofrequency hyperthermia and radiotherapy in the presence of magneto-plasmonic nanoparticles on MCF-7 breast cancer cells // *Journal of cellular physiology*. 2013. Vol. 234. P. 20028–20035.
217. Mirrahimi M., Hosseini V., Kamrava S.K., Attaran N., Beik J., Kooranifar S., Ghaznavi H., Shakeri-Zadeh A. Selective heat generation in cancer cells using a combination of 808 nm laser irradiation and the folate-conjugated Fe₂O₃@Au nanocomplex // *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2018. P. 241–253.
218. Asadi M., Beik J., Hashemian R., Laurent S., Farashahi A., Mobini M., Ghaznavi H., Shakeri-Zadeh A. MRI-based numerical modeling strategy for simulation and treatment planning of nanoparticle-assisted photothermal therapy // *Physica Medica*. 2019. Vol. 66. P. 124–132.
219. Su Y., Li S., Wu D., Zhang F., Liang H., Gao P., Cheng C., Feng X. Two-dimensional carbon-coated graphene/metal oxide hybrids for enhanced lithium storage // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. №9. P. 8349–8356.

220. Yoon T., Kim J., Kim J., Lee J.K. Electrostatic self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles on graphene oxides for high capacity lithium-ion battery anodes // *Energies*. 2013. Vol. 6. P. 4830–4840.

221. Mo Y.F., Zhang H.T., Guo Y.N. Fe₃O₄ nanoparticles dispersed graphene nanosheets for high performance lithium-ion battery anode. *Materials Letters*. 2017. Vol. 205. P. 118–121.

222. Patil R.M., Thorat N.D., Shete P.B., Bedge P.A., Gavde S., Joshi M.G., Tofail S.A.M., Bohara R.A. Comprehensive cytotoxicity studies of superparamagnetic iron oxide nanoparticles // *Biochemistry and Biophysics Reports*. 2018. Vol. 13. P. 63–72.

223. Кокшаров Ю.А., Губин С.П., Таранов И.В., Хомутов Г.Б., Гуляев Ю.В. Магнитные наночастицы в медицине: успехи, проблемы, достижения. // *Радиотехника и электроника*. 2022. Том 67. № 2. С. 99–116.

224. Shumskaya A.E., Yakimchuk D.V., Zdorovets M.V., Borgekov D.B., Kaniukov E.Y., Giniyatova S., Kozlovskiy A.L., Bundyukova V.D., Korolkov I.V., Ibragimova M.A., Kutuzau M.D. Degradation mechanism and way of surface protection of nickel nanostructures // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 223. P. 88–97.

225. Rajkumar S., Prabakaran M. Multi-functional core-shell Fe₃O₄@Au nanoparticles for cancer diagnosis and therapy // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019. Vol. 174. P. 252–259.

226. Shahabadi N., Falsafi M., Mansouri K. Improving antiproliferative effect of the anticancer drug cytarabine on human promyelocytic leukemia cells by coating on Fe₃O₄ at SiO₂ nanoparticles // *Colloids and Surfaces B*. 2016. Vol. 141. P. 213–222.

227. Cao Z., Chen Q., Chen H., Chen Z., Yao J., Zhao S., Zhang Y., Qi D. Preparation of polymeric/inorganic nanocomposite particles in miniemulsions: I. Particle formation mechanism in systems stabilized with sodium dodecyl sulfate // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 516. P. 199–210.

228. Ghosh R., Pradhan L., Devi Y.P., Meena S.S., Tewari R., Kumar A., Sharma S., Gajbhiye N.S., Vatsa R.K., Pandey B.N., Ningthoujam R.S. Induction heating

studies of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles capped with oleic acid and polyethylene glycol for hyperthermia. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21. P. 13388.

229. Wang Z., Zhou C., Xia J., Via B., Xia Y., Zhang F., Li Y., Xia L. Fabrication and characterization of a triple functionalization of graphene oxide with Fe₃O₄, folic acid and doxorubicin as dual-targeted drug nanocarrier // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. 2013. Vol. 106. P. 60–65.

230. Li P., Xu R., Wang W., Li X., Xu Z., Yeung K.W.K., Chu P.K. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-glycidyl methacrylate) microgels for controlled drug release // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. 2013. Vol. 101. P. 251–255.

231. Kim D.W., Cao X.T., Kim Y.H., Gal Y.S., Lim K.T. Block copolymeric micelles of poly(ethylene oxide)-b-poly(glycidyl methacrylate) for pH-triggered drug release // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2017. Vol. 644. №1. P. 145–151.

232. Bukowska A., Bukowski W., Hus K., Depciuch J. Synthesis and characterization of new functionalized polymer-Fe₃O₄ nanocomposite particles // *Express Polymer Letters*. 2017. Vol. 11. №1. P. 2–13.

233. Han C., Cai N., Chan V., Liu M., Feng X., Yu F. Enhanced drug delivery, mechanical properties and antimicrobial activities in poly(lactic acid) nanofiber with mesoporous Fe₃O₄-COOH nanoparticles // *Colloids Surfaces A*. 2018. Vol. 559. P. 104–114.

234. Yao J., Gao F., Liang X., Li Y., Mi Y., Qi Q., Yao J., Cao Z. Efficient preparation of carboxyl-functionalized magnetic polymer/Fe₃O₄ nanocomposite particles in one-pot miniemulsion systems // *Colloids Surfaces A*. 2019. Vol. 570. P. 449–461.

235. Gao F., Wu X., Wu D., Yu J., Yao J., Qi Q., Cao Z., Cui Q., Mi Y. Preparation of degradable magnetic temperature- and redox-responsive polymeric/Fe₃O₄ nanocomposite nanogels in inverse miniemulsions for loading and release of 5-fluorouracil // *Colloids Surfaces A*. 2020. Vol. 587. P. 124363.

236. Ding H.L., Zhang Y.X., Wang S., Xu J.M., Xu S.C., Li G.H. Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanoparticles: the silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses // *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24. P. 4572–4580.

237. Hodak J.H., Henglein A., Giersig M., Hartland G.V. Laser-induced interdiffusion in AuAg core-shell nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 104. P. 11708–11718.

238. Billen A., Cattelle A., Jochum J.K., Bael M.J.V., Billen J., Seo J.W., Brullot W., Koeckelberghs G., Verbiest T. Novel synthesis of superparamagnetic plasmonic core-shell iron oxide-gold nanoparticles // *Physica B: Condensed Matter*. 2019. Vol. 560. P. 85–90.

239. Liu H., Wang X., Wang J., Xu H., Yu W., Dong X., Zhang H., Wang L. High electrochemical performance of nanoporous Fe₃O₄/CuO/Cu composites synthesized by dealloying Al-Cu-Fe quasicrystal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 729. P. 360–369.

240. Sun Z., Wang T., Zhang Y., Kempa K., Wang X. Boosting the electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with the carbon nanotube/Fe₃O₄ coated by carbon modified separator // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 327. P. 134843.

241. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.M. Nano-sized transitionmetal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. 2000. Vol. 407. P. 496–499.

242. Han W., Qin X., Wu J., Li Q., Liu M., Xia Y., Du H., Li B., Kang F. Electrospayed porous Fe₃O₄/carbon microspheres as anode materials for high-performance lithium-ion batteries // *Nano Research*. 2018. Vol. 11. №2. P. 892–904.

243. Liu M., Jin H., Uchaker E., Xie Z. One-pot synthesis of in-situ carbon-coated Fe₃O₄ as long-life lithium-ion battery anode // *Nanotechnology*. 2018. Vol. 28. P. 11–14.

244. He C., Wu S., Zhao N., Shi C., Liu E., Li J. Carbon-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 4459–4469.

245. Zhang W., Liu Y., Li W., Liang W., Yang F. Au nanocrystals decorated TiO₂ nanotube arrays as anode material for lithium ion batteries // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 476. P. 948–958.

246. Lakshmi-Narayana A., Zhang L., Jiao C., Julien C.M., Qiu Y. TiO₂ thin films on Au/Ti/SiO₂/textured Si substrates as high capacity anode materials for Li-ion batteries // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. №8. Part A. P. 10299–10308.

247. Zhu J., Xu Z., Lu B. Ultrafine Au nanoparticles decorated NiCo₂O₄ nanotubes as anode material for high-performance supercapacitor and lithium-ion battery applications // *Nano Energy*. 2014. Vol. 7. P. 114–123.

248. Thakur M.; Isaacson M.; Sinsabaugh S.L.; Wong M.S.; Biswal S.L. Gold-coated porous silicon films as anodes for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 205. P. 426–432.

249. Kim H.J., Lee S.E., Lee J., Jung J.Y., Lee E.S., Choi J.H., Jung J.H., Oh M., Hyun S., Choi D.G. Gold-coated silicon nanowire-graphene core-shell composite film as a polymer binder-free anode for rechargeable lithium-ion batteries // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2014. Vol. 61. P. 204–209.

250. Liu Q., Geng L., Yang T., Tang Y., Jia P., Li Y., Li H., Shen T., Zhang L., Huang J. In-situ imaging electrocatalysis in a Na-O₂ battery with Au-coated MnO₂ nanowires air cathode // *Energy Storage Materials*. 2019. Vol. 19. P. 48–55.

251. Atar N., Eren T., Yola M.L. Ultrahigh capacity anode material for lithium ion battery based on rod gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide // *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 590. P. 156–162.

252. Llamasa D., Ruano M., Martinez L., Mayoral A., Roman E., Garcia-Hernandez M., Huttel Y. The ultimate step towards a tailored engineering of core@shell and core@shell@shell nanoparticles // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 13483–13486.

253. Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3. P. 4474–4502.

254. Chaudhuri R.G. and Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // *Chemical reviews*. 2011. Vol. 112. P. 2373–2433.

255. Schmidbauer E., Keller M. Magnetic hysteresis properties, Mossbauer spectra and structural data of spherical 250 nm particles of solid solutions Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ // *Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. Vol. 97. P. 107–117.

256. Rozenberg G. Kh, Dubrovinsky L.S., Pasternak M.P., Naaman O., Bihan T.Le., Ahuja R. High-pressure structural studies of hematite Fe_2O_3 // Physical review B. 2002. Vol. 65. P. 064112.

257. Sawatzky G.A., Van Der Woude F., Morrish A.H. Recoilless-fraction ratios for Fe^{57} in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet // Physical Review. 1969. Vol. 183. №2. P. 383-386.

258. Birks J.B. The properties of ferromagnetic compounds at centimetre wavelengths // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1950. Vol. 63. №362B. P. 65–74.

259. Bickford L.R., Brownlow J.M., Penoyer R.F. magnetocrystalline anisotropy in cobalt-substituted magnetite single crystals // The Convention on Ferrites. 1956. №2188R. P. 238–244.

260. Aragon R. Cubic magnetic anisotropy of nonstoichiometric magnetite // Physical Review B. 1992. Vol. 46. №9. P. 5334–5338.

261. Lima E., Brandl A.L., Arelaro A.D., Goya G.F. Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe_3O_4 nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 99. P. 083908.

262. Rodrigo F.C. Marques, Cecile G., Pierre L., Sidney J.L. Ribeiro, Laure Noe, Nuno J.O. Silva, Vitor S.A., Angel M., Verelst M. Electro-precipitation of Fe_3O_4 nanoparticles in ethanol // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. Vol. 320. P. 2311–2315.

263. Valstyn E.P., Hanton J.P., Morrish H. Ferromagnetic resonance of single-domain particles // Physical. Review. 1962. Vol. 128. №5. P. 2078–2087.

264. Takei H., Chiba S. Vacancy ordering in epitaxially-grown single crystals of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Journal of the Physical Society of Japan. 1966. Vol. 21. №7. P. 1255–1261.

265. Чуев М.А. Мёссбауэровская спектроскопия магнитных наночастиц: от универсального качественного описания к реалистичным моделям магнитной динамики частиц разной магнитной природы и к диагностике наноматериалов // Известия РАН. Серия физическая. 2013. Том 77. № 6. С. 725–729.

266. Fock J, Bogart L.K., González-Alonso D., Espeso J.I., Hansen M.F., Varón M., Frandsen C., Pankhurst Q.A. On the ‘Centre of Gravity’ Method for Measuring the Composition of Magnetite/Maghemite Mixtures, or the Stoichiometry of Magnetite-

Maghemite Solid Solutions, via ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy // Journal of Physics: Applied Physics. D. 2017. Vol. 50. P. 265005.

267. 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.

268. Lee S., Sridhar V., Jung J., Karthikeyan K., Lee Y., Mukherjee R., Koratkar N., Oh I. Graphene–nanotube–iron hierarchical nanostructure as lithium ion battery anode // ACS nano. 2013. Vol. 7. №5. P. 4242–4251.

269. Zhao Y., Wu W., Li J., Xu Z., Guan L. Encapsulating MWNTs into hollow porous carbon nanotubes: a tube-in-tube carbon nanostructure for high-performance lithium-sulfur batteries // Advanced Materials. 2014 Vol. 26. №30. P. 5113–5118.

270. 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.

271. Hirose F., Iwasaki T., Watano S. Synthesis and magnetic induction heating properties of Gd-substituted Mg–Zn ferrite nanoparticles // Applied Nanoscience. 2017. Vol. 7. P. 209–214.

272. Iglesias G.R., Jabalera Y., Peigneux A., Fernández B.L.C, Delgado A.V., Jimenez-Lopez C. Enhancement of magnetic hyperthermia by mixing synthetic inorganic and biomimetic magnetic nanoparticles // Pharmaceutics. 2019. Vol. 11. P. 273.

273. Fotukian S.M., Barati A., Soleymani M., Alizadeh A.M. Solvothermal synthesis of CuFe_2O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles with high heating efficiency for magnetic hyperthermia application // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 816. P. 152548.

274. Zhu Y., Lin Y., Zhu Y.Z., Lu J., Maguire J.A., Hosmane N.S. Boron drug delivery via encapsulated magnetic nanocomposites: a new approach for BNCT in Cancer treatment // Journal of Nanomaterials. 2010. Vol. 2010. P. 1–8.

275. Chakrabarti A., Hosmane N.S. Nanotechnology-driven chemistry of boron materials // *Pure and Applied Chemistry*. 2012. Vol. 84. P. 2299–2308.
276. Sumitani S., Nagasaki Y. Boron neutron capture therapy assisted by boron-conjugated nanoparticles // *Polymer Journal*. 2012. Vol. 44. P. 522–530.
277. Nedunchezian K., Aswath N., Thirupathy M., Thirugnanamurthy S. Boron neutron capture therapy - a literature review // *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. 2016. Vol. 10(12). ZE01–ZE04.
278. Suzuki M. Boron neutron capture therapy (BNCT): a unique role in radiotherapy with a view to entering the accelerator-based BNCT era // *International Journal of Clinical Oncology*. 2020. Vol. 25. P. 43–50.
279. Yinghuai Z., Peng A.T., Carpenter K., Maguire J.A., Hosmane N.S., Takagaki M. Substituted carborane-appended water-soluble single-wall carbon nanotubes: new approach to boron neutron capture therapy drug delivery // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. Vol. 127. №127. P. 9875–9880.
280. Cioran A.M., Teixidor F., Krpetić Ž., Brust M., Viñas C. Preparation and characterization of Au nanoparticles capped with mercaptocarboranyl clusters // *Dalton Transactions*. 2014. Vol. 43 P. 5054–5061.
281. Menil F. Systematic Trends of the ^{57}Fe Mossbauer Isomer Shifts in (FeO_n) and (FeF_n) Polyhedra. Evidence of a New Correlation Between the Isomer Shift and the Inductive Effect of the Competing Bond T-X ($\rightarrow\text{Fe}$) (where X is O or F and T any Element with a Formal Positive Charge) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1985. Vol. 46. №7. P. 763–789.
282. 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 Fe_3O_4 posites for targeted delivery. // *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 24. P. 101247.
283. 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.

284. Chen J., Xu L., Gou X. α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications // *Advanced Materials*. 2005. Vol. 17. №5. P. 582–586.
285. Zhu X., Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ruoff R.S. Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries // *ACS nano*. 2011. Vol. 5. №4. P. 3333–3338.
286. Zhou G., Wang J., Gao P., Yang., He Y., Liao X., Yang J., Ma Z. Facile spray drying route for the three-dimensional graphene-encapsulated Fe₂O₃ nanoparticles for lithium ion battery anodes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 52. №3. P. 1197–1204.
287. Zhang L., Wu H.B., Lou X.W. Iron-oxide-based advanced anode materials for lithium-ion batteries // *Advanced Energy Materials*. 2014. Vol. 4. №4. P. 1300958.
288. 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.
289. Wang Z., Zhou L., Lou X.W. Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries // *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24 №14. P. 1903–1911.
290. Srivastava M., Singh J., Kuila T., Layek R.K., Kim N.H., Lee J.H. Recent advances in graphene and its metal-oxide hybrid nanostructures for lithium-ion batteries // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. №11. P. 4820–4868.
291. Graf C. Cathode Materials for Lithium-Ion batteries. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications* // Springer. 2018. P. 29–41.
292. Wu Z., Yu K., Zhang Z., Xie Y. Hematite hollow spheres with a mesoporous shell: controlled synthesis and applications in gas sensor and lithium ion batteries // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112. №30. P. 11307–11313.
293. Zhao C., Zhang C., Bhojate S., Kahol P.K., Kostoglou N., Mitterer C., Hinder S., Baker M., Constantinides G., Polychronopoulou K., Rebholz C., Gupta R.K. Nanostructured Fe-Ni Sulfide: A Multifunctional Material for Energy Generation and Storage // *Catalysts*. 2019. 9. P. 597.
294. Bai L., Wen X., Guan J. Amorphous Fe-Co-Ni oxide for oxygen evolution reaction // *Materials Today Energy*. 2019. 12. P. 311–317.

295. Xu X.T., Pan L., Zhang X., Zou J.J. Rational Design and Construction of Cocatalysts for Semiconductor-Based Photo-Electrochemical Oxygen Evolution: A Comprehensive Review // *Advanced Science*. 2019. Vol. 6. №2. P. 1801505.
296. Yumin H., Hamann T., Wang D. Thin film photoelectrodes for solar water splitting // *Chemical Society Reviews*. 2019. 48. 7. P. 2182–2215.
297. Lan H., Xia Y., Feng K., Wei A., Kang Z., Zhong J. Co-doped carbon layer to lower the onset potential of hematite for solar water oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. 258. P. 117962.
298. Xu J., Wang C., Yang B., Yu H., Xia F., Xiao J. Superior sensitive NiFe₂O₄ electrode for mixed-potential NO₂ sensor // *Ceramics International*. 2019. 45. 3. P. 2962–2967.
299. 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.
300. Šepelák V., Baabeb D., Mienertb D., Schultzec D., Krumeich F., Litterst F.J., Becker K.D. Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. Vol. 257. P. 377–386.
301. Šepelák V., Bergmann I., Feldhoff A., Heitjan P., Krumeich F., Menzel D., Litterst F.J., Campbell S.J., Becker K.D. Nanocrystalline nickel ferrite, NiFe₂O₄: mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 13. P. 5026–5033.
302. Ramalho M.A.F., Gama L., Antonio S.G., Paiva-Santos C.O., Miola E.J., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. X-Ray diffraction and Mössbauer spectra of nickel ferrite prepared by combustion reaction // *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42. P. 3603–3606.
303. Umare S.S., Ningthoujam R.S., Sharma S.J., Shrivastava S., Kurian S., Gajbhiye N.S. Mössbauer and magnetic studies on nanocrystalline NiFe₂O₄ particles prepared by ethylene glycol route // *Hyperfine Interactions*. 2008. Vol. 184. №1–3. P. 649–657. .

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
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 железкобальтовых 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Статьи в сборниках трудов

B1. 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.

B2. 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.

Тезисы докладов на конференциях

B1. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K., Kozlovskiy A.L., Kiseleva T.Yu., Zdorovets M.V., Fadeev M.S., Luk'yanova E.N. Study of Fe and Fe-Co nanotubes in polymer ion-track membranes // XIV International Conference «Mossbauer Spectroscopy and its Applications», Kazan, Russia, 28 September – 1 October 2016. Book of Abstracts and Program, O II-9, p. 82.

B2. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Козловский А.Л., Здоровец М.В., Фадеев М.С. Мессбауэровские исследования Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок в полимерных ионно-трековых мембранах. // International Scientific Forum «Nuclear

science and technologies», September 12-15, 2017. Almaty, Republic of Kazakhstan. Abstracts, C. 243.

B3. Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Fadeev M.C., Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S. Fe₂₀Ni₈₀ nanotubes: synthesis, study of properties, potential application // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect – ICAME 2017. Conference Programme and Book of Abstracts. – Aising St. Petersburg, 2017. – P. 167–167.

B4. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K., Fadeev M.S., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Kiseleva T.Yu., Gubaidulina T.V. Study of hyperfine interaction of ⁵⁷Fe in Fe-Ni nanotubes. // XV International Conference «Mössbauer Spectroscopy and its Applications». Book of Abstract. 10-16 September 2018. Sochi, Russia. P. 76.

B5. Rusakov V.S., Fadeev M.S., Kozlovskiy A.L. Mössbauer studies of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@Au nanoparticles subjected to thermal annealing // XVI International Conference Mössbauer Spectroscopy and its Applications. Book of Abstract. 5-9 September 2022. Ekaterinburg, Russia. P. 46.

B6. Fadeev M.S., Kozlovskiy A.L., Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K. Study of the electron irradiation effect on α-Fe₂O₃ nanoparticles // XVI International Conference Mössbauer Spectroscopy and its Applications. Book of Abstract. 5-9 September 2022. Ekaterinburg, Russia. P. 60.

B7. 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.

Благодарности

Выражаю огромную благодарность своему научному руководителю Русакову Вячеславу Серафимовичу за переданный опыт, терпение, за помощь и поддержку при выполнении диссертационной работы на всех ее этапах и за неоценимый вклад в мое научное становление как научного сотрудника.

Отдельно хочется поблагодарить сотрудников Института ядерной физики Республики Казахстан (г. Астана), в особенности Козловского Артема Леонидовича, за предоставленные образцы и дополнительные экспериментальные данные.

Также хочу выразить благодарность Киселевой Т.Ю. за проведение рентгеновских измерений железосодержащих нанотрубок.

Признателен всем сотрудникам лаборатории «Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем» за создание доброжелательной и продуктивной атмосферы.

Спасибо всем членам моей семьи за поддержку и заботу.