

На правах рукописи



УШАКОВ Михаил Вячеславович

**МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ВЫСОКИМ СКОРОСТНЫМ
РАЗРЕШЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, МАГГЕМИТА И
НИКЕЛЕВОГО ФЕРРИТА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедрах «Экспериментальная физика» и «Физические методы и приборы контроля качества» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Кружалов Александр Васильевич

Научный консультант – доктор физико-математических наук,
Оштрах Михаил Иосифович

Официальные оппоненты: **Пресняков Игорь Александрович**,
доктор физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета;

Филиппов Валентин Петрович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», профессор кафедры прикладной ядерной физики.

Ведущая организация – ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «27» ноября 2015 года в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=242314>

Автореферат разослан «27» сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Наноматериалы обладают уникальными магнитными свойствами в сравнении с их массивными аналогами. Это связано с размерным эффектом и влиянием поверхности наночастиц. Наночастицы используются в биомедицинских исследованиях и для технических целей более 40 лет. Тем не менее, особенности структуры и свойств наночастиц, определяющие широкий спектр их применения, до сих пор являются предметом исследований физики конденсированного состояния. Поскольку многие наночастицы содержат железо, мессбаэуровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe является одним из широко распространенных методов их изучения. Во всех известных работах, посвященных исследованию образцов железосодержащих наночастиц, измерения мессбаэуровских спектров проводились на спектрометрах с низким скоростным разрешением (с дискретизацией скоростной шкалы на 128–512 шагов). Дальнейшее развитие мессбаэуровских спектрометров привело к созданию спектрометра нового поколения СМ-2201 с дискретизацией скоростной шкалы на 4096 шагов (высокое скоростное разрешение, см. Oshtrakh M.I., Semionkin V.A. // *Spectrochimica Acta, Part A.* – 2013. – V. 100. – P. 78–87). Применение этого спектрометра в исследованиях различных железосодержащих объектов (метеориты, биомолекулы, фармацевтические препараты и др.) продемонстрировало существенные преимущества в их изучении по сравнению с аналогичными исследованиями с помощью спектрометров с низким скоростным разрешением. Поэтому проведение исследований железосодержащих наночастиц методом мессбаэуровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением является весьма актуальным, поскольку позволит измерить мессбаэуровские спектры с более высоким качеством, которые можно будет аппроксимировать с использованием новых моделей для получения более детальной информации о структуре и физических свойствах наночастиц.

Наночастицы магнетита и маггемита, используемые для создания

магнитных жидкостей для биомедицинских задач, и наночастицы никелевых ферритов, используемые в технике, например, для создания эффективных источников питания, представляют большой интерес. Поэтому в настоящей работе продемонстрированы преимущества метода мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением на примере изучения наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита.

Цель работы

Изучение структуры и магнитных свойств наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением.

Задачи работы:

- аттестация исследуемых образцов и определение размеров наночастиц, их химического и фазового состава и магнитных свойств;
- измерение мессбауэровских спектров исследуемых наночастиц при температурах 295 и 90 К с высоким скоростным разрешением (4096 каналов);
- измерение мессбауэровских спектров наночастиц магнетита при температурах 295 и 21 К с низким скоростным разрешением (512 каналов);
- оценка распределения ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях образцов наночастиц никелевого феррита;
- аппроксимация мессбауэровских спектров исследуемых наночастиц и получение оценок мессбауэровских параметров;
- анализ и интерпретация мессбауэровских параметров исследуемых образцов во взаимосвязи с их структурой.

Научная новизна:

- впервые проведено изучение образцов наночастиц магнетита и маггемита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением,

позволяющее сделать вывод о том, что при анализе их структуры помимо тетраэдрических и октаэдрических позиций для ионов железа необходимо учитывать наличие поверхностного и внутренних слоев и/или нанодоменов, а также наличие областей с различным отклонением от стехиометрии;

– показано, что на магнитные свойства наночастиц магнетита в разрабатываемой магнитной жидкости оказывают влияние полярные молекулы жидкости-носителя (молекулы кауриновой кислоты в масле копаибы);

– впервые проведено изучение образцов наночастиц никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, свидетельствующее о том, что при анализе их структуры помимо тетраэдрических и октаэдрических позиций для ионов металлов необходимо учитывать вероятность присутствия различного числа ионов никеля в ближайшем окружении ионов железа;

– разработана новая физическая модель аппроксимации мессбауэровских спектров наночастиц никелевого феррита на основе учета распределения ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ядер ^{57}Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

Положения, выносимые на защиту

1. Полярные молекулы жидкости-носителя влияют на степень разупорядочения спинов электронов ионов железа на поверхности исследованных наночастиц магнетита, что приводит к изменению магнитных свойств наночастиц в магнитной жидкости (на примере наночастиц магнетита в масле копаибы).

2. В никелевом феррите имеется отличие в вероятности заселения ближайшего окружения ионов Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях разным числом ионов Ni^{2+} .

3. Мессбауэровские спектры исследованных наночастиц никелевого феррита, измеренные с высоким скоростным разрешением, могут быть аппроксимированы на основе новой физической модели, учитывающей распределение ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ядер ^{57}Fe в тетраэдрических и

октаэдрических позициях.

4. Для наночастиц никелевого феррита возможно сопоставление величины магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe и числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении тетраэдрических и октаэдрических позиций.

Научная и практическая значимость работы:

– показаны преимущества мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением в получении новой более детальной информации на примере исследования наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита;

– полученные данные о влиянии полярных молекул жидкости-носителя и молекул, используемых для создания оболочек наночастиц, на магнитные свойства наночастиц магнетита и маггемита могут позволить разрабатывать магнитные жидкости с заданными свойствами;

– разработанная новая физическая модель аппроксимации мессбауэровских спектров никелевого феррита на основе учета распределения ионов Ni^{2+} в локальном окружении ядер ^{57}Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях может быть использована в других исследованиях методом мессбауэровской спектроскопии никелевых и иных ферритов.

Результаты исследований наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита могут быть использованы в программах курсов «Материаловедение», «Методы анализа структуры и химического состава материалов», «Введение в нанотехнологии», «Физика твердого тела» для бакалавров и магистров.

Данная работа выполнена в рамках госбюджетных тем «Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением микро- и наноразмерных железосодержащих структур в объектах живой и неживой природы» (2009–2011 гг.), «Сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в микро- и наноразмерных железосодержащих структурных объектах живой и неживой природы по данным мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением» (2012–2013 гг.) и «Спектроскопия микро- и наноразмерных материалов и биообъектов» (2014–2015 гг.).

Достоверность полученных в работе результатов

Достоверность результатов обеспечивается использованием современного аттестованного оборудования и методов исследования, включая уникальный мессбауэровский спектрометрический комплекс, созданный на основе спектрометра СМ-2201 с высоким скоростным разрешением и малой инструментальной ошибкой по шкале скоростей, приходящейся на одну точку спектра.

Личный вклад автора:

Формулирование задачи исследования и выбор изучаемых образцов и методов исследования проведены совместно с научным руководителем профессором, д.ф.-м.н. А.В. Кружаловым и научным консультантом д.ф.-м.н. М.И. Оштрахом. Автором проведено планирование проведения экспериментов и приготовлены образцы для мессбауэровской спектроскопии. Автор при содействии М.И. Оштраха, В.А. Семенкина, Е.Г. Новикова и М.В. Горюнова проводил долговременные непрерывные измерения мессбауэровских спектров. Автором при участии М.И. Оштраха проведены аппроксимация мессбауэровских спектров, анализ и интерпретация результатов, разработана модель аппроксимации мессбауэровских спектров наночастиц никелевого феррита. Автором проведен расчет вероятностей числа ионов Ni^{2+} в локальном окружении ядер ^{57}Fe . Совместно с М.И. Оштрахом автор участвовал в подготовке материалов для научных публикаций. Обобщение результатов, формулирование выводов и защищаемых положений выполнены автором. Аттестация образцов проведена автором при содействии С.В. Беликова, А.С. Юровских, А.В. Чукина, Д.Г. Келлерман, А.В. Семеновой, Р.Ф. Саммигулиной, Г.А. Яковлева, Р.С. Morais, R. Kalai Selvan, V. Šepelák и I. Felner.

Апробация работы:

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: International Conference «Mössbauer

Spectroscopy in Materials Science» (Slovakia, Liptovsky Jan, 2010; Czech Republic, Olomouc, 2012; Czech Republic, Hlohovec u Břeclavi, 2014), Fourth Seeheim Conference on Magnetism (Germany, Frankfurt on the Main, 2010), XXXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale (Brazil, Buzios, 2011), XI International Conference on Molecular Spectroscopy (Poland, Wroclaw – Kudowa Zdroj, 2011), 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (Romania, Cluj-Napoka, 2012), 8th International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect (China, Dalian, 2012), VI Международная конференция Функциональные материалы и высокочистые вещества (Российская Федерация, Суздаль, 2012), XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Российская Федерация, Суздаль, 2012), International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (Croatia, Opatija, 2013).

Публикации.

Основные результаты опубликованы в 19 работах, в том числе 7 статей в рецензируемых международных журналах из перечня ВАК, 11 тезисов докладов на международных конференциях и 1 статья в межвузовском сборнике.

Объем и структура диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 145 наименований. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста и содержит 16 таблиц, 71 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения и апробация работы.

В первой главе описаны некоторые применения наночастиц оксидов

железа в биомедицинских исследованиях и технике. Приведено краткое описание кристаллической структуры магнетита, маггемита и никелевого феррита (инверсная шпинель), рассмотрены результаты исследования наночастиц этих оксидов железа методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и магнитометрии. Рассмотрены результаты исследования методом мессбауэровской спектроскопии с низким скоростным разрешением массивных, микрокристаллических и наноразмерных образцов магнетита, маггемита и никелевого феррита. Проанализированы опубликованные результаты аппроксимации мессбауэровских спектров оксидов железа с использованием известных физических моделей, учитывающих отличие тетраэдрических и октаэдрических позиций для ионов железа, влияние размеров наночастиц и их распределения по размерам, межчастичного взаимодействия, влияние поверхности наночастиц, перехода Вервея для магнетита и других факторов на параметры мессбауэровских спектров. На основе проведенного литературного обзора определены задачи нового исследования с использованием мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением.

Во второй главе описаны методы приготовления образцов исходных наночастиц магнетита (Fe_3O_4), исходных наночастиц маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также наночастиц никелевого феррита (NiFe_2O_4), синтезированных пиролизом с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты (NA) и мочевины (NB). Также описаны методы получения таких модельных магнитных жидкостей, как суспензия наночастиц магнетита в масле копайбы ($\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$), ионная магнитная жидкость на основе наночастиц частично окисленного магнетита в водном растворе (MGN-MGT-IMF), магнитная жидкость на основе наночастиц частично окисленного магнетита в оболочке из олеиновой кислоты в толуоле (MGN-MGT-OAT), а также метод получения наночастиц маггемита в оболочке из димеркаптосукциновой кислоты ($\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

В этой главе также описаны методы исследования наночастиц (рентгеновская дифрактометрия, сканирующая и трансмиссионная электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, термогравиметрия,

магнитометрия и мессбауэровская спектроскопия), кратко приведены основные характеристики этих установок. Более детально изложена методика измерения мессбауэровских спектров с высоким скоростным разрешением и приведены характеристики автоматизированного прецизионного мессбауэровского спектрометрического комплекса с высоким скоростным разрешением (4096 каналов), созданного на базе спектрометра СМ-2201 и криостата с движущимся поглотителем. Там же указано, что мессбауэровские спектры обрабатывались методом наименьших квадратов по программе UNIVEM-MS (НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону) с использованием линии лоренцевой формы. Оценивались следующие параметры: изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление (квадрупольный сдвиг для магнитно расщепленных спектров) ΔE_Q , эффективное магнитное сверхтонкое поле H_{eff} , ширина линии Γ , относительная площадь компонент спектра S и статистический критерий χ^2 . Аппроксимация магнитных секстетов проводилась с использованием соотношения площадей линий $S_{1,6}:S_{2,5}:S_{3,4}=3:2:1$. Критериями аппроксимации спектров служили физический смысл параметров, разностный спектр и величина χ^2 . Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe при температуре 295 К.

В третьей главе сначала представлены результаты аттестации образцов наночастиц магнетита и маггемита. В образцах наночастиц Fe_3O_4 , $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MGH-MGT-IMF и MGH-MGT-OAT согласно результатам исследования рентгеновской дифракцией присутствуют кристаллические фазы, характерные только для магнетита и маггемита (дифракционные рефлексы с индексами 220, 311 и 440). Постоянная решетки a для образца наночастиц Fe_3O_4 составила 0,83778 нм, для образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 0,83400 нм. На сканирующем электронном микроскопе были получены микрофотографии наночастиц Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MGH-MGT-IMF и MGH-MGT-OAT . Были также измерены энергодисперсионные спектры характеристического рентгеновского излучения, по которым был грубо оценен химический состав исследуемых образцов. Методом трансмиссионной электронной микроскопии были получены изображения наночастиц Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MGH-MGT-IMF и MGH-MGT-OAT (см.

Рисунки 1 и 2). Анализ микрофотографий показал, что форма наночастиц близка к сферической с узким распределением по размерам. Средний размер для наночастиц Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 8 нм, для наночастиц MGH-MGT-IMF и MGH-MGT-OAT – 6,5 нм.

Для образцов наночастиц Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ были измерены зависимости удельного магнитного момента от индукции магнитного поля (Рисунок 3) и зависимости удельного магнитного момента от температуры в магнитном поле FC и в нулевом поле ZFC (Рисунок 4). Для корректной оценки величины магнитного момента образцов наночастиц Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ предварительно были проведены термогравиметрические измерения для определения массы минеральной составляющей. По термограммам определено, что образец $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ теряет ~30,2 % массы в диапазоне температур 300–650 К. Величина насыщения магнитного момента при 295 и 8 К для наночастиц магнетита в масле копаибы (73,1 и 69,4 А/(м×г), соответственно) оказалась больше, чем для исходных наночастиц магнетита (63,2 и 62,3 А/(м×г), соответственно). Этот факт свидетельствует об изменении магнитных свойств наночастиц магнетита в масле копаибы.

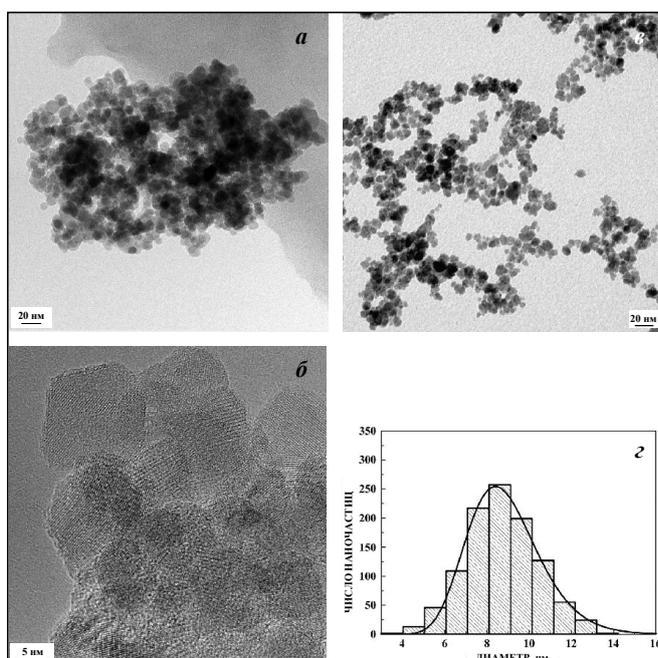


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов наночастиц Fe_3O_4 (а, б), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в) и оценка распределения наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2) по размерам

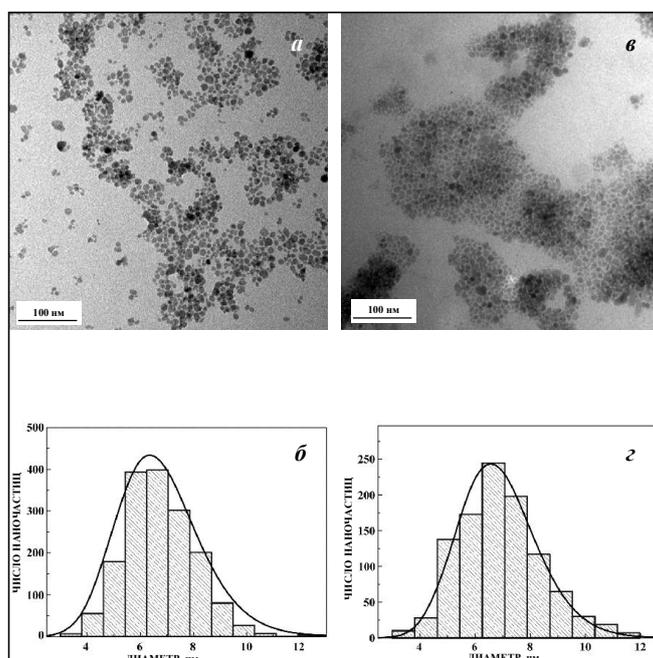


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов наночастиц MGH-MGT-IMF (а) и MGH-MGT-OAT (б) и оценка распределения наночастиц MGH-MGT-IMF (б) и MGH-MGT-OAT (2) по размерам

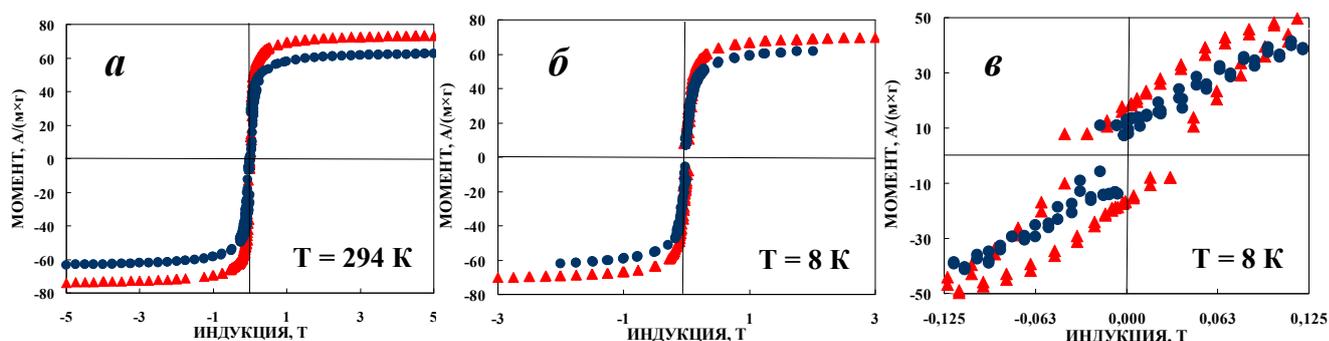


Рисунок 3 – Зависимости удельного магнитного момента от индукции магнитного поля исходных наночастиц магнетита (●) и наночастиц магнетита в масле копайбы (▲), измеренные при 294 К (а) и 8 К (б), и отличие петли гистерезиса для этих образцов при 8 К в увеличенном масштабе (в)

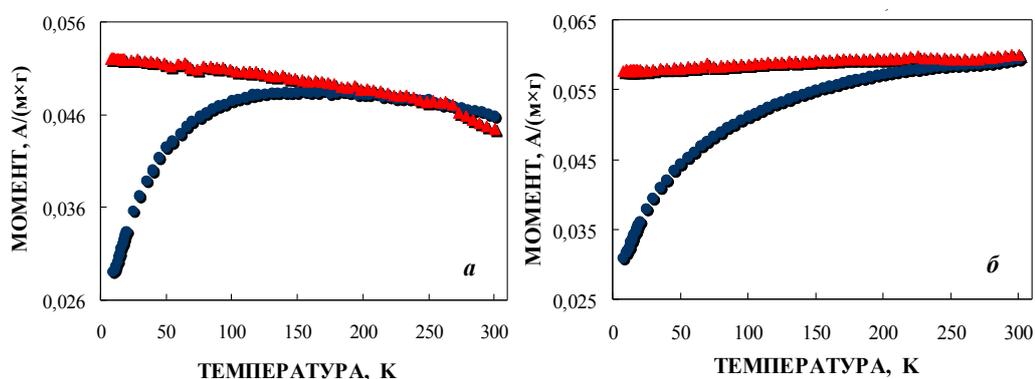


Рисунок 4 – Отличия зависимостей ZFC(●) и FC(▲) для исходных наночастиц магнетита (а) и наночастиц магнетита в масле копайбы (б). $H = 400$ А/м

Далее в главе 3 приведены результаты аттестации наночастиц никелевого феррита NA и NB. Согласно результатам рентгеновской дифракции в образцах отсутствуют примесные фазы. На сканирующем электронном микроскопе были получены микрофотографии наночастиц NA и NB. Методом энергодисперсионного анализа определен средний химический состав образцов NA и NB. На рисунке 5 приведены микрофотографии наночастиц NA и NB, полученные на трансмиссионном электронном микроскопе. Анализ микрофотографий показал, что форма наночастиц NA и NB – сферическая, размеры наночастиц NA варьируются в пределах от 10 до 30 нм, средний размер 20 нм, размеры наночастиц NB варьируются в пределах от 20 до 40 нм, средний размер 30 нм.

Для наночастиц никелевого феррита NA и NB при температурах 295 и 5 К были измерены зависимости удельного магнитного момента от напряженности магнитного поля (Рисунок 6). Величина насыщения магнитного момента для

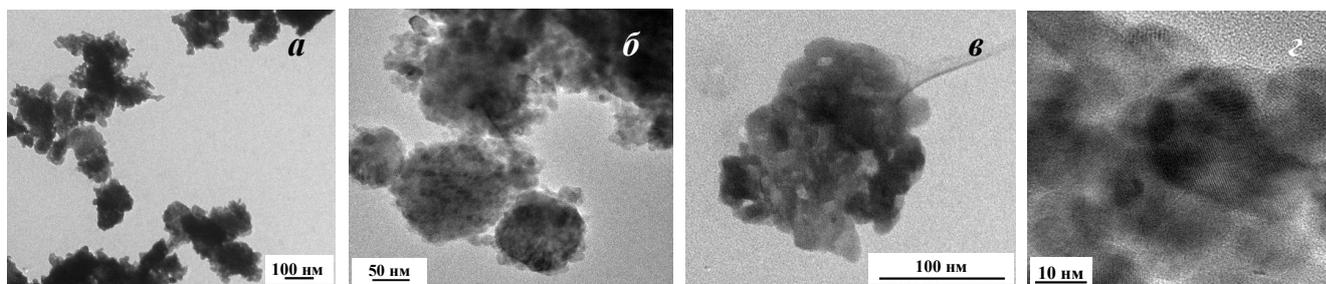


Рисунок 5 – Микрофотографии наночастиц никелевого феррита NA (а, б) и NB (в, г), полученные методами трансмиссионной электронной микроскопии (а, б, в) и трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (г)

наночастиц NA и NB при 5 К оказалась выше чем при 295 К. Величины насыщения магнитного момента, остаточного магнитного момента и коэрцитивной силы наночастиц NA и NB приведены в таблице 1. На рисунке 7 для образцов NA и NB приведены зависимости магнитного момента от температуры в магнитном поле (FC) напряженностью 100 А/м. Отличия магнитных характеристик образцов NA и NB могут быть связаны с различиями в способах их приготовления, размерах и в химическом составе.

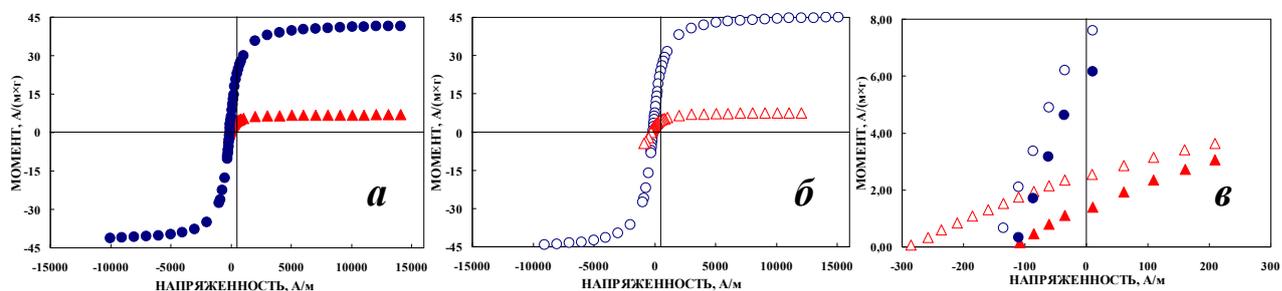


Рисунок 6 – Зависимости удельного магнитного момента от напряженности магнитного поля наночастиц никелевого феррита NA (▲, △) и NB (●, ○) при 295 К (а) и 5 К (б), и отличие петли гистерезиса для этих образцов при 295 и 5 К в увеличенном масштабе (в)

Таблица 1 – Магнитные характеристики образцов наночастиц никелевого феррита NA и NB.

Образец	T, К	$M_S, A/(m \times r)$	$M_R, A/(m \times r)$	$H_C, A/m$
NA	5	6,9	2,5	285
NB	5	45,0	7,6	135
NA	295	7,5	1,4	102
NB	295	41,6	6,2	102

В четвертой главе приведены результаты исследования образцов наночастиц Fe_3O_4 , $CO-Fe_3O_4$, $\gamma-Fe_2O_3$, $DMSA-\gamma-Fe_2O_3$, $MGN-MGT-IMF$ и $MGN-MGT-OAT$ методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным

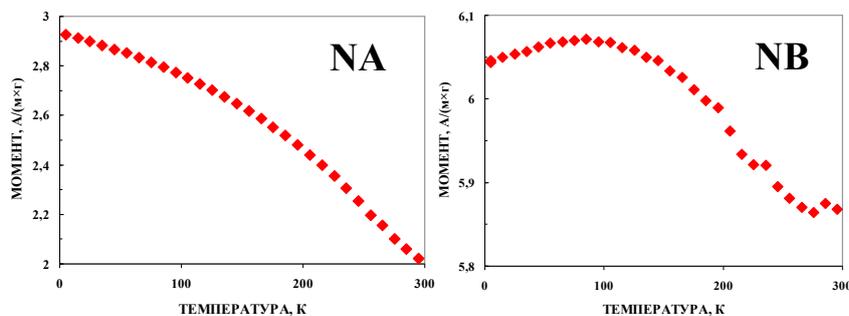


Рисунок 7 – Зависимости удельного магнитного момента от температуры образцов наночастиц NA и NB в поле с напряженностью $H = 100$ А/м

разрешением. На рисунке 8 приведены мессбауэровские спектры наночастиц Fe_3O_4 и $CO-Fe_3O_4$, измеренные при 295 и 90 К. Из опубликованных работ известно, что их авторы аппроксимируют мессбауэровские спектры наночастиц магнетита по физическим моделям суперпозицией от двух до пяти индивидуальных магнитных секстетов. На примере мессбауэровского спектра наночастиц Fe_3O_4 , измеренного при 90 К, показано, что качество аппроксимации по вышеупомянутым моделям оказывается неудовлетворительным (Рисунок 9). Поэтому в условиях отсутствия точной физической модели для аппроксимации мессбауэровских спектров образцов наночастиц Fe_3O_4 и $CO-Fe_3O_4$ была проведена наилучшая аппроксимация измеренных мессбауэровских спектров с

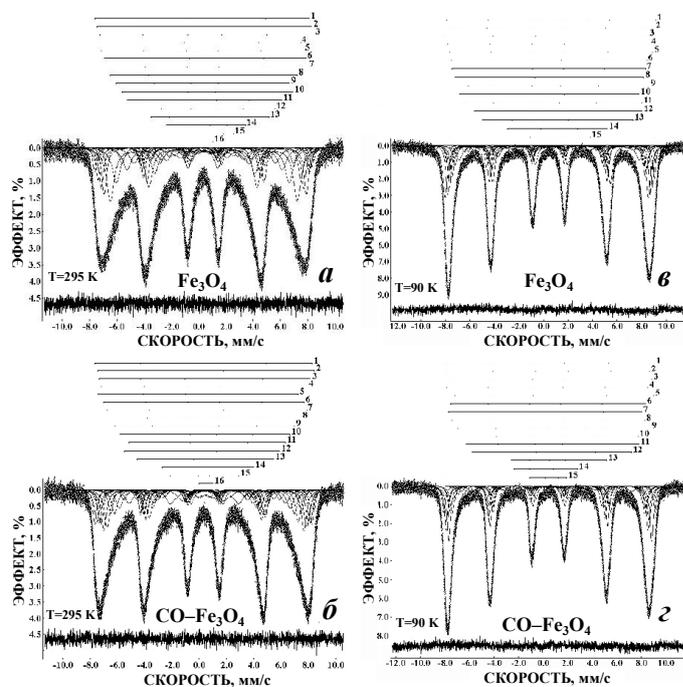


Рисунок 8 – Мессбауэровские спектры исходных наночастиц магнетита (а, в) и наночастиц магнетита в масле копайбы (б, г), измеренные с высоким скоростным разрешением при 295 и 90 К

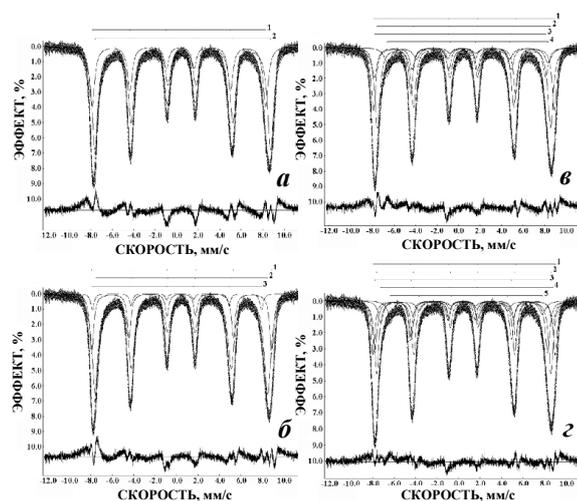


Рисунок 9 – Аппроксимация мессбауэровского спектра исходных наночастиц магнетита, измеренного при 90 К с высоким скоростным разрешением, по известным физическим моделям суперпозицией двух (а), трех (б), четырех (в) и пяти (г) магнитных секстетов

использованием суперпозиции гораздо большего числа магнитных секстетов с контролем за физическим смыслом их параметров. Затем по результатам наилучшей аппроксимации проведено сравнение мессбауэровских параметров спектров наночастиц Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$. На рисунке 8 показаны результаты наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ с использованием суперпозиции 15 магнитных секстетов для спектров, измеренных при 90 К, и суперпозиции 15 магнитных секстетов и 1 парамагнитного дублета для спектров, измеренных при 295 К. На рисунке 10 приведены гистограммы относительных площадей магнитных секстетов, полученных в результате наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$, показанных на рисунке 8. Отличия параметров мессбауэровских спектров Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ различаются для 295 и 90 К, что согласуется с отличиями в магнитных свойствах наночастиц Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ при 294 и 8 К, приведенными в главе 3. Эти отличия связываются с влиянием полярных молекул масла копаибы на магнитные свойства наночастиц магнетита.

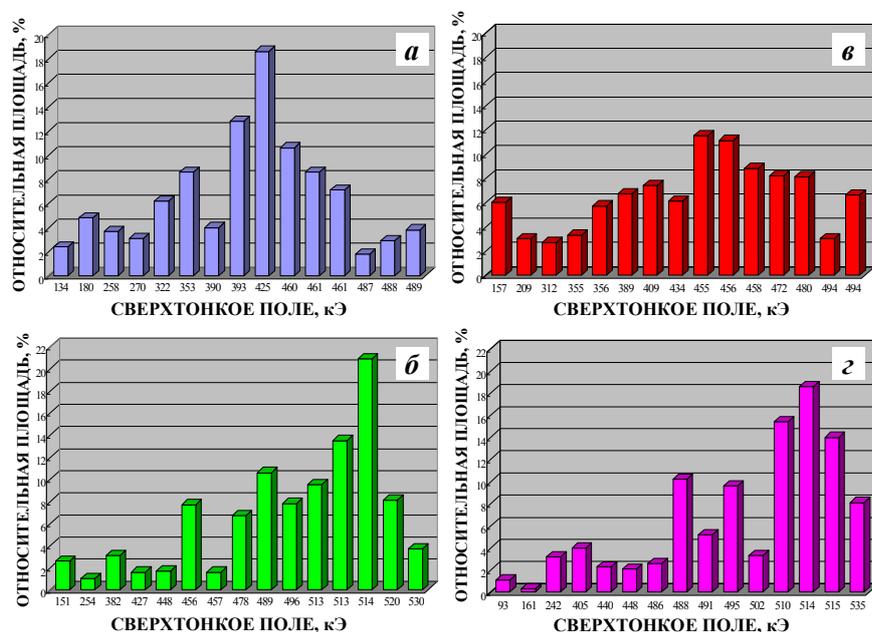


Рисунок 10 – Гистограммы относительных площадей компонент мессбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 (а, б) и наночастиц $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ (в, з), измеренных при 295 К (а, в) и 90 (б, з) К

Аналогичным образом показано, что мессбауэровские спектры образцов наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не могут быть удовлетворительно описаны с использованием известных физических моделей суперпозицией 2–5 магнитных секстетов. Лучшая аппроксимация мессбауэровских спектров образцов

наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ достигнута при использовании суперпозиции 12 магнитных секстетов и 1 парамагнитного дублета для спектров, измеренных при 295 К, и суперпозиции 11 магнитных секстетов и 1 парамагнитного дублета для спектров, измеренных при 90 К. Отличия в величинах параметров сверхтонкой структуры были связаны с влиянием оболочки из DMSA на магнитные свойства наночастиц маггемита.

В пятой главе приведены результаты исследования образцов наночастиц никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением. Также как и для наночастиц магнетита и маггемита, в настоящей работе показано, что мессбауэровские спектры наночастиц никелевого феррита не могут быть удовлетворительно аппроксимированы по известной физической модели суперпозиции двух магнитных секстетов, связанных с ядрами ^{57}Fe в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позициях. Поэтому была разработана новая физическая модель на основе оценки распределения ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ядер ^{57}Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Поскольку никелевый феррит является инверсной шпинелью, ионы Ni^{2+} занимают только октаэдрические позиции. На основе данных рентгеноструктурного анализа смоделирована элементарная ячейка NiFe_2O_4 , а на ее основе построен монокристалл никелевого феррита путем трансляции элементарной ячейки (для простоты и удобства работы размер кристалла был выбран в виде куба с ребром из трех элементарных ячеек). Для оценки структуры ближайшего окружения в геометрическом центре смоделированного кристалла были выбраны два иона Fe^{3+} , находящиеся в тетраэдрической и октаэдрической позициях: $\text{Fe}_\text{А}^{3+}$ и $\text{Fe}_\text{В}^{3+}$, соответственно. Для оценки распределения числа ионов Ni^{2+} и Fe^{3+} в ближайшем окружении ионов $\text{Fe}_\text{А}^{3+}$ и $\text{Fe}_\text{В}^{3+}$ были рассмотрены сферы ближайшего окружения радиусом 2,9, 3,1, 3,3, 3,5, 3,7, 3,9 и 4,1 Å вокруг выбранных ионов Fe^{3+} . Показано, что оптимальной является сфера ближайшего окружения радиусом 3,5 Å.

На основе результатов химического анализа рассчитана вероятность события P_{Ni} , что случайным образом выбранный ион металла в октаэдрической подрешетке (В) окажется ионом Ni^{2+} . Для образца NA величина P_{Ni} составила

0,48, а для образца NB – 0,49. На основе данных о числе позиций В в ближайшем окружении ионов Fe_A^{3+} и Fe_B^{3+} и величин вероятностей P_{Ni} был выполнен расчет распределения числа ионов Ni^{2+} для образцов NA и NB. Вероятности присутствия n ионов Ni^{2+} из m позиций В в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} были рассчитаны по формуле Бернулли:

$$P_n(m) = C_n^m \times P_{Ni}^m \times (1 - P_{Ni})^{n-m}, \quad (1)$$

где C_n^m – число сочетаний по m элементов из набора n , $C_n^m = n! / (m! \times (n-m)!)$; P_{Ni} – вероятность того, что случайным образом выбранный ион металла в позиции В окажется ионом Ni^{2+} . Гистограммы распределения числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ионов Fe_A^{3+} и Fe_B^{3+} для образцов NA и NB приведены на рисунке 11. Для распределения ионов Ni^{2+} было принято условие значимых вероятностей: $P \geq \sim 0,05$. В этом случае внутри выбранной сферы в ближайшем окружении Fe_A^{3+} может находиться от 2 до 6 ионов Ni^{2+} , а для Fe_B^{3+} – от 1 до 5 ионов Ni^{2+} для обоих образцов.

С учетом полученных распределений ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении Fe_A^{3+} и Fe_B^{3+} внутри сферы радиусом 3,5 Å мессбауэровские спектры образцов наночастиц NA и NB были аппроксимированы суперпозицией 10 магнитных секстетов. Эти спектры приведены на рисунке 12. Известно, что величина изомерного сдвига для магнитных секстетов, соответствующих ядрам ^{57}Fe в тетраэдрических позициях меньше, чем для секстетов, соответствующих ядрам ^{57}Fe в октаэдрических позициях, также величины магнитного сверхтонкого поля для ядер ^{57}Fe в тетраэдрических позициях меньше, чем в октаэдрических.

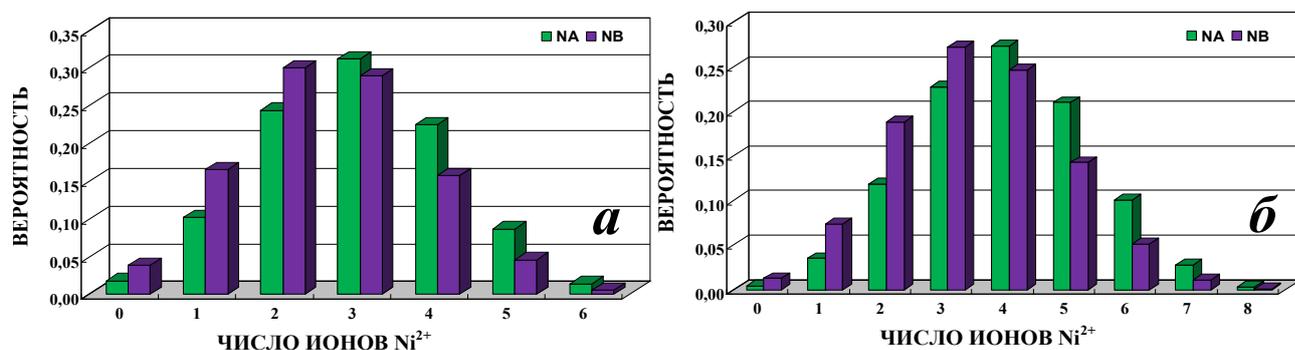


Рисунок 11 – Гистограммы распределения числа ионов Ni^{2+} в сфере ближайшего окружения радиусом 3,5 Å ионов Fe_A^{3+} (а) и Fe_B^{3+} (б)

Поэтому секстеты 1–5 с величинами изомерного сдвига 0,300–0,360 мм/с и величинами сверхтонкого магнитного поля ~523–495 кЭ были связаны с ядрами ^{57}Fe в позициях В ($\text{Fe}_\text{В}^{3+}$), а секстеты 6–9 с величинами изомерного сдвига 0,158–0,280 мм/с и сверхтонкого магнитного поля ~492–469 кЭ – с ядрами ^{57}Fe в позициях А ($\text{Fe}_\text{А}^{3+}$). Секстет 10 для спектров образцов NA и NB по величине изомерного сдвига (0,371 мм/с для NA и 0,356 для NB) мог бы быть отнесен к ядрам ^{57}Fe в позиции В. Однако по величине сверхтонкого магнитного поля (~434 кЭ для NA и ~435 кЭ для NB), оказавшегося наименьшим для всех компонент спектра, секстет 10 был связан с ядрами ^{57}Fe в позициях А.

На рисунке 13 для выбранной модели аппроксимации приведены гистограммы относительных площадей компонент спектров, связанных с ядрами ^{57}Fe в позициях А и В в зависимости от величины сверхтонкого магнитного поля. Интересно отметить, что эти гистограммы качественно похожи на гистограммы значимых вероятностей различного числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении $\text{Fe}_\text{А}^{3+}$ и $\text{Fe}_\text{В}^{3+}$ внутри сферы радиусом 3,5 Å. Если предположить, что добавление иона Ni^{2+} в ближайшем окружении иона Fe^{3+} приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля на ядре ^{57}Fe , то можно получить зависимости сверхтонкого магнитного поля на ядре ^{57}Fe от числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ионов $\text{Fe}_\text{А}^{3+}$ и $\text{Fe}_\text{В}^{3+}$ (Рисунок 14).

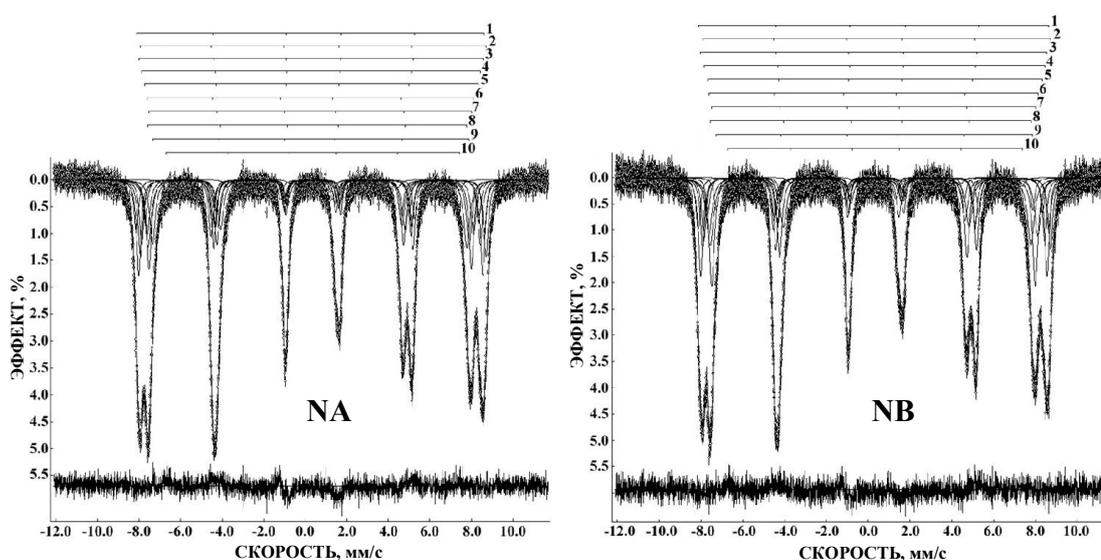


Рисунок 12 – Мессбауэровские спектры образцов наночастиц никелевого феррита NA и NB, аппроксимированные суперпозицией 10 магнитных секстетов

Наилучшим подтверждением адекватности выбранной модели является, тот факт, что сумма относительных площадей секстетов, отнесенных к ядрам ^{57}Fe в позициях А, равна $\sim 47\%$ для NA и $\sim 53\%$ для NB, а сумма относительных площадей секстетов, отнесенных к ядрам ^{57}Fe в позициях В, равна $\sim 53\%$ для NA и $\sim 47\%$ для NB соответственно (относительная ошибка для S не превышает 10%). Приблизительное равенство площадей свидетельствует о качественном соответствии стехиометрической формуле наночастиц никелевого феррита (NiFe_2O_4): согласно этой формуле в тетраэдрических и октаэдрических позициях находится по 50% ионов Fe^{3+} .

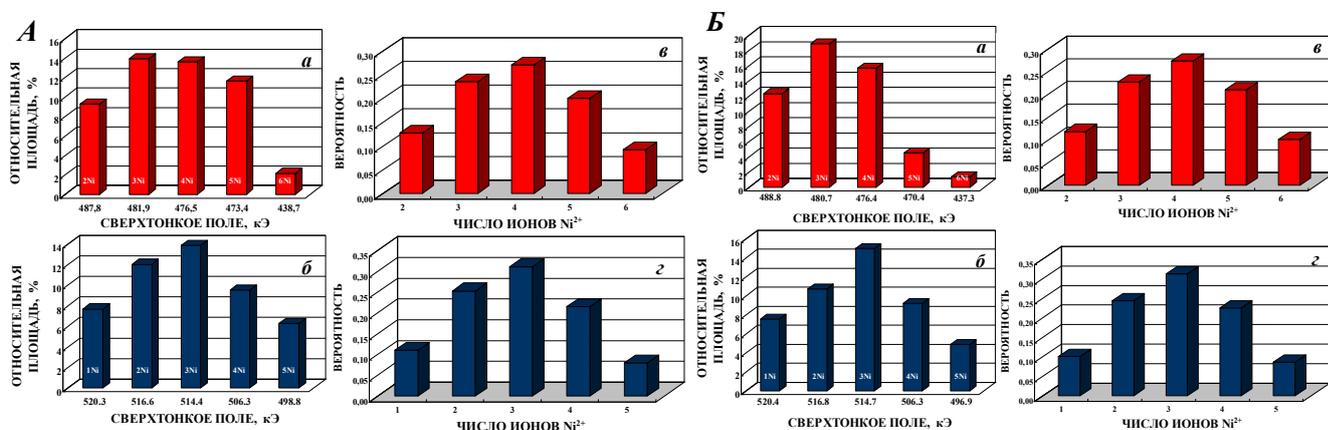


Рисунок 13 – Гистограммы относительных площадей компонент мессбауэровских спектров образцов наночастиц NA (А) и NB (Б), аппроксимированных с учетом распределения ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении Fe_A^{3+} (а) и Fe_B^{3+} (б), и значимая часть распределения вероятностей числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении Fe_A^{3+} (в) и Fe_B^{3+} (г)

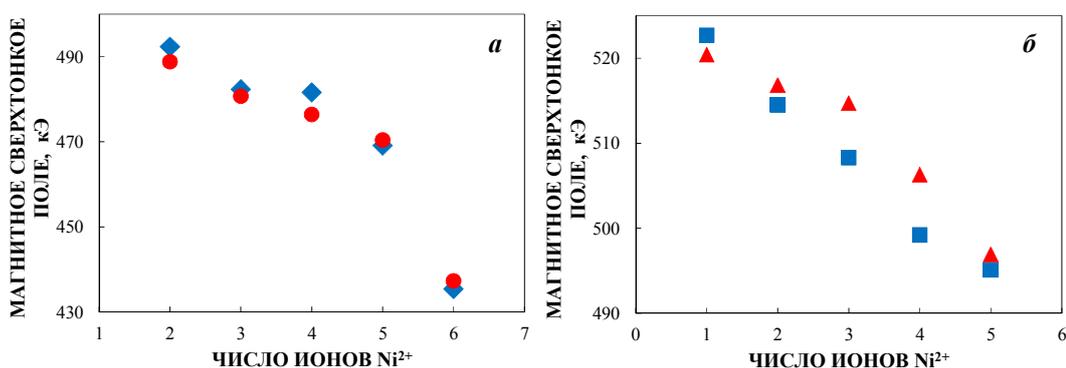


Рисунок 14 – Зависимости величины сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe от числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении Fe_A^{3+} (а) и Fe_B^{3+} (б) в образцах наночастиц никелевого феррита NA (\blacktriangle, \bullet) и NB ($\blacksquare, \blacklozenge$)

В заключении сформулированы основные выводы диссертации:

1. Мессбауэровские спектры образцов наночастиц оксидов железа,

измеренные с высоким скоростным разрешением не могут быть корректно аппроксимированы с использованием известных физических моделей, применяемых для аппроксимации мессбауэровских спектров аналогичных объектов, измеренных с низким скоростным разрешением.

2. Сравнение результатов наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров исходных наночастиц магнетита и наночастиц магнетита в масле копаибы, измеренных с высоким скоростным разрешением, и данных магнитометрии этих образцов указывают на изменение магнитных свойств наночастиц в жидкости-носителе в результате взаимодействия полярных молекул масла копаибы с ионами железа в поверхностном слое наночастиц.

3. Наличие существенно большего числа магнитных компонент, полученных в результате наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров исследованных образцов наночастиц магнетита и маггемита, чем в ранее использованных моделях аппроксимации мессбауэровских спектров аналогичных объектов, измеренных с низким скоростным разрешением, связывается со сложной архитектурой наночастиц, в частности, наличием тетраэдрических и октаэдрических позиций для ионов железа, внешнего и внутренних слоев, нанодоменов, областей с различным отклонением от стехиометрии, влияния межчастичного взаимодействия и других факторов.

4. Разработана и предложена новая модель для аппроксимации мессбауэровских спектров наночастиц никелевого феррита на основе оценки вероятности присутствия различного числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ядер ^{57}Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

5. Мессбауэровские спектры исследованных образцов наночастиц никелевого феррита удовлетворительно аппроксимированы на основе новой модели суперпозицией десяти магнитных секстетов, полученные магнитные компоненты спектров связаны с ядрами ^{57}Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

6. Оценено количество ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ядер ^{57}Fe в октаэдрических и тетраэдрических позициях исследованных наночастиц

никелевого феррита, соответствующее значениям магнитного сверхтонкого поля компонент спектров.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК России:

1. Ushakov M.V. Magnetic Fluid: Comparative Study of Nanosized Fe_3O_4 and Fe_3O_4 Suspended in Copaiba Oil Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. / Oshtrakh M.I., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Santos J.G., Milder O.B., Silveira L.B., Marmolejo E.M., Ushakov M.V., de Souza-Parise M., Morais P.C. // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 217. – P. 012018-1–012018-5.

2. Ushakov M.V. Iron Environment Non-Equivalence in both Octahedral and Tetrahedral Sites in NiFe_2O_4 Nanoparticles: Study Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Senthilkumar B., Kalai Selvan R., Sanjeeviraja C., Semionkin V.A., Eds. J. Tuček, L. Machala // In: Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2012”, AIP Conference Proceedings. – Melville: New York, 2012. – № 1489. – P. 115–122.

3. Ushakov M.V. Comparative Study of Iron Oxide Nanoparticles as Prepared and Dispersed in Copaiba Oil Using Mössbauer Spectroscopy with Low and High Velocity Resolution. / Oshtrakh M.I., Šepelák V., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Ushakov M.V., Santos J.G., Silveira L.B., Marmolejo E.M., De Souza Parise M., Morais P.C. // Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V. 100. – P. 94–100.

4. Ushakov M.V. Magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in Copaiba oil: study using magnetic measurements and Mossbauer spectroscopy. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Semenova A.S., Kellerman D.G., Sepelak V., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Morais P.C. // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 219. – P. 19–24.

5. Ushakov M.V. Study of NiFe_2O_4 nanoparticles using Mossbauer spectroscopy with a high velocity resolution. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Senthilkumar B., Selvan R.K., Sanjeeviraja, C., Felner, I., Semionkin, V.A. // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 219. – P. 7–12.

6. Ushakov M.V. Study of maghemite nanoparticles as prepared and coated with DMSA using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Semionkin V.A., Lima E.C.D., Morais P.C. // *Hyperfine Interactions*. – 2014. – V. 226. – P. 123–130.

7. Ushakov M.V. Study of iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / Ushakov M.V., Oshtrakh M.I., Šepelák V., Semionkin V.A., Morais P.C. // *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2015. – in press <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.017>.

Другие публикации:

8. Ushakov M.V. Mössbauer Spectroscopy of Magnetite Nanoparticles for Magnetic Fluids: A Problem of Spectra Fitting and Interpretation. / Oshtrakh M.I., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Ushakov M.V., Santos J.G., Silveira L.B., Marmolejo E.M., de Souza-Parise M., Morais P.C. // *Book of Abstracts of Int. Conf. “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science”*. – Liptovsky, 2010. – P. 46.

9. Ushakov M.V. Effect of Surface Coating on Magnetic Hyperfine Fields in Nanosized Iron Oxides for Magnetic Fluid Preparation: Study Using Mössbauer Spectroscopy. / Oshtrakh M.I., Rodriguez A.F.R., Ushakov M.V., Santos J.G., Semionkin V.A., Silveira L.B., Marmolejo E.M., Nunes E.S., Lima E.C.D., de Souza-Parise M., Morais P.C. // *Book of Abstracts of Fourth Seeheim Conference on Magnetism*. – Karlsruhe Institute of Technology, 2010. – P. 180–181.

10. Ushakov M.V. Comparative Study of Iron Oxide Nanoparticles As-Prepared and Dispersed in Copaiba Oil Using Mössbauer Spectroscopy with Low and High Velocity Resolution. / Oshtrakh M.I., Šepelák V., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Ushakov M.V., Santos J.G., Silveira L.B., Marmolejo E.M., de Souza-Parise M., Morais P.C. // *Proceedings of Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII*. – Buzios, 2011. – P. 249.

11. Oshtrakh M.I. Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution in the Study of Iron Oxide Nanoparticles Developed for Biomedical Applications. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Šepelák V., Semionkin V.A., Rodriguez A.F.R., Santos J.G., Silveira L.B., Marmolejo E.M., Nunes E.S., Lima E.C.D., de Souza-Parise M., Morais P.C. // *Abstracts of XI International Conference on Molecular Spectroscopy*. – Wroclaw – Kudowa Zdroj, 2011. – P. 43.

12. Ushakov M.V. Magnetite Nanoparticles As-Prepared and Dispersed in Copaiba Oil: Study Using Magnetic Measurements and Mössbauer Spectroscopy. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Semenova A.S., Kellerman D.G., Šepelák V., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Morais P.C. // Book of Abstracts of 31st European Congress on Molecular Spectroscopy. – Cluj-Napoka, 2012. – P. 62.

13. Ushakov M.V. Iron Environment Non-Equivalence in both Octahedral and Tetrahedral Sites in NiFe₂O₄ Nanoparticles: Study Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Senthilkumar B., Kalai Selvan R., Sanjeeviraja C., Semionkin V.A. // Book of Abstracts of Int. Conf. “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science”. – Olomouc, 2012. P. 46.

14. Ushakov M.V. Study of NiFe₂O₄ Nanoparticles Using Magnetic Measurements and Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Senthilkumar B., Kalai Selvan R., Sanjeeviraja C., Felner I., Semionkin V.A. // Programme and Abstracts of 8th International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect. – Dalian, 2012. – P. 38.

15. Ushakov M.V. Structural Peculiarities of NiFe₂O₄ Nanoparticles Prepared with EDTA and Urea Studied Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution and Magnetic Measurement. / Ushakov M.V., Oshtrakh M.I., Senthilkumar B., Kalai Selvan R., Sanjeeviraja C., Felner I., Semionkin V.A. // Сборник материалов IV Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 89–91.

16. Ushakov M.V. Comparative Study of Magnetite Nanoparticles As-Prepared and Dispersed in Copaiba Oil Using Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Measurements. / Ushakov M.V., Oshtrakh M.I., Semenova A.S., Kellerman D.G., Šepelák V., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Morais P.C. // Сборник материалов XII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». – М: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 69.

17. Ushakov M.V. Study of maghemite nanoparticles as prepared and coated with DMSA using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Semionkin V.A., Lima E.C.D., Morais P.C. // Book of Abstracts of 34th International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. – Opatija, 2013. P. 100.

18. Ushakov M.V. / Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Šepelák V., Semionkin V.A.,

Morais P.C. Study of Iron Oxide Nanoparticles Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. // Book of Abstracts and Program of Mössbauer Spectroscopy in Materials Science. – Hlochovec u Břeclavi, 2014. – P. 72.

19. Ushakov M.V. Approximation of Mössbauer Spectra of Magnetite Nanoparticles for Magnetic Fluids. / Ushakov M.V., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Santos J.G., Silveira L.B., Marmolejo E.M., de Souza-Parise M., Oshtrakh M.I., Morais P.C. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузовский сборник научных трудов. – 2010. – Вып. 26. – С. 180–185.

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

27 сентября 2015

Офсетная печать

Тираж 100 экз.

Заказ №

Отпечатано в ризографии НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира 19