

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики

**МЁССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ (ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ПЕКТИН)**

Дипломная работа
студента 6 курса
Сираждинова Р.Р.

Научный руководитель:

доцент

/Н.И.Чистякова/

Допущен к защите « » декабря 2012 г.

Зав. кафедрой общей физики

профессор

/А.М. Салецкий/

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)	6
1.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА.....	6
1.2. МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА.....	11
1.3. ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА.....	15
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	19
2.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ.....	19
2.2. МЁССБАУРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.....	22
2.2.1. Подготовка образцов к исследованиям.....	22
2.2.2. Мёссбауэровский спектрометр.....	23
2.2.3. Мёссбауэровский спектр и его обработка.....	24
2.3. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МАГНИТНОГО МОМЕНТА (ZFC-FC).....	27
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	29
3.1. НАНОКОМПОЗИТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ.....	29
3.1.1. Исследование нанокompозитов, полученных методом химического соосаждения.....	29
3.1.2. Исследование нанокompозитов, полученных путём диспергирования в мельнице.....	40
3.1.3. Исследование нанокompозитов, полученных методом химического с последующим диспергированием.....	43
3.2. НАНОКОМПОЗИТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И ПЕКТИНОМ.....	44
3.2.1. Мёссбауэровские исследование влияния соотношения прекурсоров на процесс формирования нанокompозитов.....	44
3.2.2. Исследование влияния соотношения прекурсоров на магнитные характеристики нанокompозитов.....	46
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	49
ЛИТЕРАТУРА	50

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием нанотехнологий большие перспективы возлагаются на малые частицы в наноразмерном диапазоне. Применение таких наноразмерных объектов охватывает практически все сферы техники. Компьютеры, созданные на основе наноразмерных микросхем, обладают гораздо большими вычислительными мощностями. Нанороботы — основанные на наноматериалах роботы, имеющие размер, сопоставимый с молекулой, которые способны перемещаться, обрабатывать и передавать информацию, а также создавать свои копии. Интенсивно развивается направление в современной медицине, основанное на применении уникальных свойств наночастиц для отслеживания, конструирования и изменения биологических систем человека на наномолекулярном уровне.

Широкое применение наночастиц обусловлено появлением их новых свойств. Как только размер частицы приближается к величине десятков нанометров, и принимая во внимание то факт, что порядок величины диаметра атома составляет десятые доли нанометра, возрастает число атомов, находящихся в поверхностном слое. Атомы, находящиеся на поверхности, обладая меньшим числом связей, имеют свойства, отличные от атомов, располагающихся внутри частицы. Например, различаются температуры фазовых переходов для частиц различных размеров. Магнитные характеристики, такие как коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, константы магнитной анизотропии оказываются зависимыми от размера наночастицы. Поэтому технологическое осуществление контроля размеров синтезируемых наночастиц предоставит возможность создания частиц с требуемыми параметрами. Вследствие увеличения поверхностной энергии малые частицы чрезвычайно активны, поэтому, для стабилизации наночастицы необходимо помещать в инертную среду. В качестве инертной среды для частиц оксидов железа используется олеиновая кислота [1]. Однако в последнее время все больший интерес исследователи проявляют к изучению наночастиц оксидов железа, связанных с природными полимерными соединениями. Такие комплексы, получившие название наноконкомпозитов, обладают не только ферромагнитными свойствами, но и, благодаря природным органическим соединениям, являются биосовместимыми и нетоксичными, а значит пригодными для использования в биологии и медицине. Были проведены исследования наноконкомпозитов на основе оксидов железа и карбоксиметила целлюлозы, карбоксиметилдекстрана, арабиногалактана [2], декстрана [3,4].

Наноконпозиты, полученные в результате связывания оксидов железа и гуминовых кислот эффективны для решения экологических проблем. Гуминовые кислоты — это сложная смесь высокомолекулярных природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений. Гуминовые кислоты обладают рядом биосферных функций. Было показано, что гуминовые кислоты могут выполнять структурирование почвы [5, 6] регулирование геохимических потоков металлов в экосистемах воды и почвы [7, 8], накопление питательных веществ и микроэлементов в усваиваемой растениями форме [9]. Особенно привлекательны гуминовые кислоты из-за способности связываться с ионами тяжелых металлов и органических загрязнителей, образуя устойчивые комплексы. В результате связывания образуются нерастворимые в воде комплексы, которые становятся менее доступными для биосферы [10, 11], так как уменьшается их миграционная способность [12] и токсичность [13].

Наноконпозиты на основе оксидов железа и пектина перспективны для использования в магнитоуправляемом транспорте лекарственных и диагностических препаратов, лечения злокачественных опухолей. Такие наноконпозиты легко растворимы в воде. Применение пектина для таких целей предпочтительнее по сравнению с другими растительными полисахаридами благодаря своей доступности (можно выделить из любого растительного сырья) и присущим ему уникальным биологическим свойствам: иммуномодуляторной и радиопротекторной активностям [14].

Для исследования наноконпозитов на основе оксидов железа и органических полимерных соединений (гуминовых кислот и пектина) используются методы мёссбауэровской спектроскопии, обладающие рекордной разрешающей способностью по энергии — 10^{-10} эВ. Мёссбауэровской спектроскопии присуще разнообразие и богатство получаемой информации, которая не может быть получена другими экспериментальными техниками. Из мёссбауэровских спектров можно извлечь информацию как локального характера, так и данные о кооперативных явлениях. Дополнительные исследования некоторых магнитных характеристик в режиме ZFC/FC дадут представление о характере магнитного упорядочения и лучшее понимание механизмов влияния гуминовых кислот и пектина на свойства наноконпозита.

Целью настоящей работы является исследование с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии влияния соотношения прекурсоров (оксидов железа и гуминовых кислот) в наноконпозите, полученном методом химического соосаждения и путём

диспергирования в мельнице, а также изучение влияния соотношения прекурсоров (оксидов железа и пектина) в нанокompозите, полученном методом химического соосаждения на его свойства.

ГЛАВА I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Технологии получения нанокomпозитов можно разделить на две категории. В первом случае, сборка нанокomпозита идет снизу, с остановкой роста фазы с помощью поверхностно-активного вещества или другого метода. Во втором случае происходит измельчение образцов массивного вещества. В получении нанокomпозитов большое внимание уделяется получению частиц заданного размера и формы, дисперсия по размерам которых не должна превышать $5 \div 10$ %. Для исключения межчастичного взаимодействия и регулирования межчастичного расстояния, частицы помещают в стабилизирующую среду или матрицу.

Одним из самых первых методов получения отдельных, не искаженных влиянием внешней среды частиц является метод «молекулярных пучков» [15]. На частицах, полученных этим методом, впервые были проведены исследования магнитных характеристик.

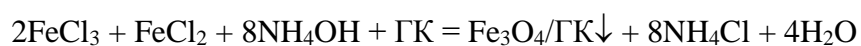
Наночастицы можно получать из пересыщенных паров металла. Такая методика основана на классической теории нуклеации, согласно которой образующаяся фаза имеет сферическую форму. В такой технологии возможны лазерное испарение [16, 15] и термическое испарение под воздействием дугового разряда. После испарения металла пары исследуют в газовой фазе, либо осаждают на подложку или в матрицу инертных газов для стабилизации частиц. Для такого метода характерно получение химически чистых, без примесей и неоднородностей наночастиц.

В работе [17] продемонстрирована возможность получения наночастиц оксидов железа путем разложения карбонила железа под действием ультразвука. В результате распада в среде поверхностно-активного вещества образовывались наночастицы маггемита с аморфной структурой, причем размер наночастиц зависел от типа поверхностно-активного вещества и концентрации [18].

Среди методов химического синтеза магнитных наночастиц большую популярность имеет метод термолиза металлосодержащих соединений. Этот метод подробно изу-

чен и широко применяется. В работе [19] описывается процесс одностадийного получения оксида железа. Разложение проводится в нейтрализующей среде с поверхностно-активным веществом, при этом средний линейный размер частиц составляет около 10 нм. В некоторых методиках процесс формирования наночастиц идет в две стадии. Сначала, как утверждают авторы, образуется железо-олеатный комплекс, затем при температуре 300 °С происходит распад на наночастицы [20].

Наиболее распространенным методом синтеза нанокompозита является химическое соосаждение. Основой этого метода является инициализация химической реакции и последующий контроль над процессом образования наночастиц. Например, получение нанокompозитов на основе оксидов железа и гуминовых кислот осуществляется путём соосаждения хлорида железа (III) и хлорида железа (II), растворенных в воде, с добавлением в раствор гуминовой кислоты согласно приведенной ниже реакции:



Образующийся в результате химической реакции осадок отфильтровывали и высушивали. В работе [21] было показано, что меняя концентрацию хлоридов в реакционной смеси от 0,125 М до 1 М при времени гидролиза от 2 до 10 мин можно получить частицы сферической формы со средним размером от 4 до 43 нм, при том разброс в размерах составлял 30 %. Однако, несмотря на простоту и доступность метода, ряд вопросов, относящихся к механизму протекания реакции и факторы, влияющие на размер наночастицы, остаются неразрешенными. Относительно недавно начались проводиться целенаправленные исследования параметров и условий, влияющих на протекание реакции и на свойства образующихся частиц. В работе [22] детально исследуются факторы, влияющие на размер частиц и коллоидная стабильность, в этой же работе составлена диаграмма окислительно-восстановительного равновесия в системе магнетит/гематит/Fe(II). Было установлено, что средний гидродинамический диаметр наночастиц Fe₃O₄ в растворе соляной кислоты (pH 1,7 ÷ 4,6) составляет 82 нм, а в растворе тетраметиламмония (pH 9,4 ÷ 12,2) — 58 нм, причем наиболее устойчивые дисперсии образуются при значениях pH 2 ÷ 4 и 10 ÷ 12. В работе [23] показана зависимость формы наночастицы от приложенного внешнего магнитного поля. В ходе соосаждения реактивная смесь помещалась в область с магнитным полем до 405 мТ. Было замечено, что для частиц с размером 7 ÷ 10 нм наличие магнитного поля никак не отразилось на их форме, однако для частиц с размером порядка 100 нм вместо сферических получались в виде вытянутых «палочек» длиной до 600 нм и толщиной около 100 нм.

Большое внимание уделяется процессам стабилизации наночастиц. При размере частиц $1 \div 20$ нм поверхность обладает большой избыточной энергией. В поверхностном слое возможно появление модифицированной фазы вследствие взаимодействия наночастиц с веществом инертной среды. В ходе химического синтеза магнитных наночастиц возможны два общих варианта — получение частиц, поверхность которых впоследствии покрыта поверхностно-активными веществами или лигандами (*ex situ*), или же методы, где одновременно с приготовлением наночастиц происходит их “жесткая” стабилизация в матрицах (*in situ*), то есть стабилизация наночастиц происходит в процессе их получения. На выходе формируется продукт, постоянный по своим свойствам. Преимущества первого метода заключаются в том, что сохраняется возможность оперирования с поверхностью наночастиц, например замена лигандов или дальнейшая поверхностная модификация, получение монослоев частиц и т.д., а во втором случае чаще всего имеют дело с наноматериалом, для которого особо важны коллективные свойства наночастиц. В этом аспекте особый интерес представляет класс композиционных материалов, образованных наночастицами и органическими полимерами, поскольку привлекательные технологически благодаря своей пластичности подобные материалы демонстрируют перспективные электрические, оптические, магнитные и механические свойства, обусловленные не только индивидуальными особенностями наночастиц и полимеров, но и взаимодействиями на границе раздела двух различных по своей природе материалов — неорганика/органика в супрамолекулярном масштабе. В нашем случае оксиды железа стабилизировались в матрицах природных полимеров — гуминовых кислот и пектина.

Другим, не менее распространенным методом получения наночастиц является механохимическое диспергирование. Механохимическое диспергирование — это один из методов сборки сверху, измельчение твердых тел посредством механического разрушения в специальных высокоскоростных мельницах. Этот метод вследствие относительной простоты технологии выглядит весьма привлекательным. Однако такая техника не позволяет получить частицы с узким распределением по размеру. В работе [24] было показано, что существует предел механического измельчения вследствие интенсивного взаимодействия образующихся частиц с атмосферой. При механодеструкции разрыв макромолекулы в поле механических сил сопровождается возникновением свободных радикалов, способных активизировать и инициировать в определённых условиях химические процессы. Механодеструкция сопровождается значительным изменением всего комплекса физико-химических свойств полимера — уменьшением молекулярной массы, появлением новых функциональных групп, изменением растворимости, возникновением

системы пространственных связей и т.д. Наряду с этим механическое воздействие на системы из нескольких полимеров или полимера и мономеров позволяет осуществить синтез новых полимеров, блоки привитых сополимеров в результате взаимодействия макро-радикалов различного строения друг с другом или с мономерами. Проведение механической активации в мельницах с целью получения максимальной поверхности полимеров при минимальной затрате энергии — наиболее распространенный метод в механохимии, что обусловлено относительной простотой проведения эксперимента и доступностью аппаратов — мельниц для осуществления механического воздействия на вещество.

Среди методов диспергирования помимо упомянутого выше механохимического диспергирования существует метод электроэрозии и электрохимического генерирования. Метод электроэрозии позволяет диспергировать металлы и некоторые сплавы. Инертной средой в этом случае является диэлектрическая жидкость. Недостатком такого метода является невозможность достичь узкого распределения по размерам наночастиц. В среднем разброс составляет 2,5 нм, однако попадаются частицы и с размером 100 нм [25]. Метод электрохимического генерирования основан на пропускании тока через раствор тетраалкиламмония галогенида в спирте. В процессе растворения кобальтового анода происходит образование наночастиц вблизи катода. При этом получают частицы с узким распределением по размерам. Вследствие того что средний размер частиц обратно пропорционален плотности тока, можно регулировать размер частиц [26].

Особое внимание уделяется методам эффективной стабилизации наночастиц. Так как одной из областей применения получаемых наноконпозитов является медицина и биология, то необходимым условием является их нетоксичность. В водной среде показали свою эффективность использование полиэлектролитов как *in situ*, так и *ex situ*. При этом сохраняется магнитная активность наноконпозитов. В другом случае, поверхностный слой наночастиц был покрыт слоем инертного неорганического материала, например диоксида кремния SiO_2 [27].

Стабилизация полиэлектролитами происходит за счет взаимодействия функциональных групп органических молекул с поверхностью наночастиц. В качестве полиэлектролитов обычно используются полиамиды [28], поликислоты, которой например являются гуминовые кислоты, полиспирты, белки или, что реже, блок-сополимеры [29], которые содержат обычно несколько функциональных групп. Таким образом, получаемые магнитоактивные частицы наноконпозитов защищены от агрегации, обусловленной межчастичным взаимодействием, стабилизирующей средой.

Эффективно в качестве стабилизирующего вещества использование олеиновой кислоты. В результате связывания с оксидами железа образуются гидрофобные магнитные жидкости [30]. Такой подход необходим для создания магнитных композиционных материалов на основе гидрофобных биополимеров, таких как поли (α -оксипропионовая) кислота и ее сополимеров с гликолиевой кислотой, находящих применение в качестве имплантантов и противораковых средствах. Механизм взаимодействия олеиновой кислоты с гидрофильными магнитными наночастицами и перенос их в неполярные растворители, а также влияние присутствия жирных кислот в процессе соосаждения наночастиц магнетита *in situ* на размер и монодисперсность наночастиц рассмотрены в [31]. Процессы, ведущие к ограничению роста частиц оксидов железа в растворах полимера, обусловлены характером взаимодействий полимерного лиганда с поверхностными атомами частицы и отражают его химическую активность по отношению к ионам металла. Гуминовые кислоты содержат карбоксильные и гидроксильные группы, способные связывать ионы металла [32, 32].

1.2. МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Наиболее известными основными оксидными формами железа являются вюстит (FeO), гематит (α -Fe₂O₃), маггемит (γ -Fe₂O₃) и магнетит (Fe₃O₄). Магнетит и маггемит имеют самую высокую магнитную восприимчивость. Поэтому, ввиду предполагаемого использования частиц в магнитоуправляемом транспорте, наибольший интерес представляют исследования малых частиц магнетита и маггемита.

Магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (γ -Fe₂O₃) имеют структуру обращенной шпинели. Прimitивная ячейка шпинели состоит из двух неэквивалентных подрешеток: А и В. В А-подрешетке атомы железа находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, а в В-подрешетке — в октаэдрическом окружении атомов кислорода (рис. 1.). В А-подрешетке магнетита находятся только ионы Fe³⁺, а в В-подрешетке — атомы Fe²⁺ и Fe³⁺. А-

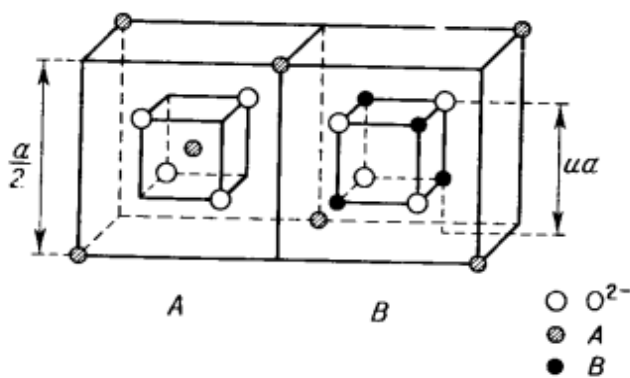


Рисунок 1. Прimitивная ячейка шпинели.

подрешетка маггемита также содержит ионы Fe³⁺, однако В-подрешетка, в отличие от магнетита, содержит только ионы Fe²⁺.

В мёссбаэровском спектре образца массивного, хорошо раскристаллизованного магнетита без примесей, измеренном при комнатной температуре, наблюдается

только два зеемановских секстета [1]. Один секстет соответствует иону Fe³⁺ в тетраэдрическом окружении, в другой иону Fe^{2,5+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода. При комнатной температуре в В-подрешетке происходит перескок электрона с иона Fe³⁺ на ион Fe²⁺. Такой механизм, названный перескоками Вервея, приводит к тому, что у железа степень окисления становится равной 2,5. В спектре образца массивного и хорошо раскристаллизованного маггемита, измеренном при комнатной температуре, также наблюдается два секстета. Сверхтонкие параметры мёссбаэровского спектра ядер ⁵⁷Fe в структуре маггемита близки к параметрам спектра ядер ⁵⁷Fe в структуре магнетита. По этой причине различить магнетит и маггемит при комнатной температуре практически невозможно. Для однозначного разрешения магнетита и маггемита, необходимо проводить мёссбаэровские исследования при низких температурах.

При понижении температуры ниже температуры Вервея происходит замораживание перескоков электрона между ионами $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ и понижение симметрии от кубической до моноклинной. В моноклинной решетке появляется несколько неэквивалентных позиций для иона Fe^{2+} и поэтому для модельной расшифровки спектров, измеренных ниже температуры Вервея, оправданно использование 5 компонент для массивного образца и 6 компонент для малых частиц, например, как это сделано в работе [1]. В стехиометрическом магнетите отношение интенсивностей парциальных спектров, соответствующих трехвалентным атомам железа, к интенсивностям спектра, соответствующих двухвалентным атомам железа, должно равняться 0,5. Анализ интенсивностей парциальных спектров показывает, что при температуре вблизи 120 К происходит резкий скачок отношения интенсивностей. При этой температуре происходит фазовый переход, при котором сингония кристаллической решетки понижается от кубической до моноклинной. Важно отметить, что для образца массивного магнетита соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} меняется достаточно резко, а значит, фазовый переход происходит в узком интервале температур. В случае наночастиц фазовый переход имеет место в широком интервале температур. Кроме того, температура Вервея для наночастиц выше, чем для образца массивного магнетита.

Мёссбауэровские спектры малых частиц, размер которых, как правило, не превышает 20 нм, при комнатной температуре имеют релаксационный характер. Это обусловлено суперпарамагнитным поведением частиц, что проявляется в мёссбауэровских спектрах в виде уширения спектральных линий, уменьшения магнитного сверхтонкого поля в области расположения ядра, в результате чего линии сверхтонкой структуры смещаются к центру и в центре появляется дублет, соответствующий немагнитной фазе [33]. При понижении температуры до температуры блокировки T_b происходит блокирование суперпарамагнитной релаксации магнитного момента. Время суперпарамагнитной релаксации определяется формулой [34]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right),$$

где τ_0 — порядка 10^{-9} с;

K — эффективная константа магнитной анизотропии;

V — объем наночастиц;

k — постоянная Больцмана;

T — температура.

При понижении температуры и при уменьшении размера наночастицы происходит “замораживание” магнитных моментов. Температура блокировки зависит от характерного времени измерения. При мёссбауэровских исследованиях характерное время составляет 10^{-8} с, а в случае исследования магнитных характеристик характерное время составляет 10^2 с [35].

В работе [36] были проведены измерения мёссбауэровских спектров при комнатной температуре для частиц магнетита и маггемита размером 17 нм и 5 нм. Форма спектров для частиц с различным размером сильно отличается. Спектр частиц магнетита размером 17 нм представляет собой суперпозицию двух секстетов, при этом парамагнитная фаза не наблюдается. В то же время спектр частиц размером 5 нм представляет собой парамагнитный дублет. Обработка спектра в [36] проводилась двумя методами: модельной расшифровкой двумя зеемановскими секстетами, как и в [37], и путём одновременных модельной расшифровки зеемановским секстетом и восстановлением распределения сверхтонкого поля в области расположения ядра. Для частицы магнетита 17 нм были получены значения мёссбауэровских параметров: $\delta_1 = 0,32$ мм/с, $2\varepsilon_1 = -0,02$ мм/с, $H_1 = 469$ Э и $\delta_2 = 0,50$ мм/с, $2\varepsilon_2 = -0,02$ мм/с, $H_2 = 430$ Э. Секстет с большим значением сверхтонкого поля и меньшим значением изомерного сдвига соответствует Fe^{3+} в А позиции, а другой секстет — В позиции. Спектры, измеренные при температуре ниже 121 К расшифровывались в модели, состоящей из 5 зеемановских секстетов. Спектр частиц маггемита размером 17 нм, измеренный при комнатной температуре, обрабатывался в модели, состоящей из двух зеемановских секстетов с параметрами $\delta_1 = 0,32$ мм/с, $2\varepsilon_1 = 0,01$ мм/с, $H_1 = 496$ Э, и относительная интенсивность 61 % и $\delta_2 = 0,33$ мм/с, $2\varepsilon_2 = -0,05$ мм/с, $H_2 = 474$ Э, и относительная интенсивность 39 %. Мёссбауэровский спектр частиц магнетита размером 5 нм при комнатной температуре представляет собой синглет. В интервале температур от 162 К до 40 К проявляется релаксационный характер спектров. Было установлено, что температура блокирования лежит между 82 К и 122 К.

Окружение атомов железа на поверхности наночастицы отличается от окружения внутри частицы. Поэтому, в зависимости от метода получения и стабилизирующего вещества для удовлетворительной обработки иногда требуется дополнительный парциальный спектр, соответствующий позициям атомов железа на поверхности [38]. Для позиций атомов железа на поверхности частицы наблюдаются более низкие значения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра по сравнению с позициями атомов железа внутри. Так, в работе [39] были получены значения $H_{n1} = 407$ кЭ, $H_{n2} = 431$ кЭ, $H_{n3} = 456$ кЭ и $H_{n4} = 482$ кЭ. H_{n1} и H_{n2} соответствуют двух- и трехвалентным атомам

железа на поверхности, H_{n3} и H_{n4} соответствуют двух- и трехвалентным атомам железа, расположенных внутри частицы. Уменьшение эффективных магнитных полей на ядрах атомов железа, располагающихся на поверхности, по сравнению с внутренними атомами, составляет примерно 50 кЭ, что связано с уменьшением числа косвенных обменных связей между атомами железа и ближайшими соседними атомами. В статье [40] были произведены оценки вклада в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядра за счет косвенной обменной связи: для А-подрешетки вклад от каждой связи составляет 8 кЭ и для В — 12 кЭ. Атом железа в А-подрешетке имеет 12 связей, а в В- — 6 связей. Однако поверхностном слое у атомов железа только половина косвенных обменных связей, что и приводит к уменьшению эффективного магнитного поля на несколько десятков кЭ.

1.3. ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Для исследования магнитных характеристик проводится изучение температурной зависимости намагниченности в режиме ZFC/FC и измерение петель гистерезиса при различных температурах. В режиме ZFC исследуемый образец предварительно охлаждается в нулевом поле до температуры кипения жидкого азота, либо температуры кипения жидкого гелия. Затем проводится нагревание до комнатной температуры, при этом регистрируется значение намагниченности. В FC режиме образец аналогичным образом охлаждается, но уже при включенном внешнем поле. После чего проводится регистрация значений намагниченности в процессе нагревания.

Коэрцитивная сила хорошо раскристаллизованного и стехиометрического образца массивного магнетита при комнатной температуре по данным работы [41] незначительна, и составляет 1,7 Э. С уменьшением температуры она уменьшается, и при достижении 130 К становится равной нулю. Ниже температуры Вервея происходит перестройки структуры магнетита, при этом коэрцитивная сила возрастает на порядок и составляет 20 Э. При дальнейшем понижении температуры коэрцитивная сила уменьшается на 7,6 %.

Намагниченность насыщения при комнатной температуре составляет $93 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$. При понижении температуры до температуры блокировки она возрастает до $98 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$, однако, претерпев фазовый переход при температуре Вервея, снижается на 6,7 %. Такое поведение намагниченности показывает, что магнитокристаллическая анизотропия моноклинного магнетита выше, чем кубического [41].

Малые частицы при определенных условиях ведут себя как суперпарамагнитные. При таком механизме магнитного упорядочения не должна наблюдаться петля гистерезиса. Но межчастичное взаимодействие, которые может быть обусловлено магнитным дипольным взаимодействием, ван-дер-ваальсовским взаимодействием, электростатическим и др., приводит к ослаблению явления суперпарамагнетизма [30], то есть появляются локальные корреляции магнитных моментов.

Механизм влияния размера нанокomпозитов на магнитные характеристики до конца не выяснен. В работе [33] наблюдается уменьшение намагниченности насыщения с уменьшением размера наночастицы. Так, для частиц магнетита, покрытых тетрамети-

лом гидроксид аммония, со средним линейным размером 40 нм намагниченность насыщения составляет $84 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$, для 35 нм — $82 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$, для 22 нм — $76 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$ и для 24 нм — $76 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$. Значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности также уменьшаются с уменьшением размера наночастицы, и исследуемая в этой работе наночастица размером 10 нм демонстрирует уже суперпарамагнитный характер. Для более мелких частиц состояние насыщения наступает при более высоких магнитных полях.

В работе [36] проведены исследования магнитных характеристик наночастиц магнетита и маггемита со средними линейными размерами 5 нм и 17 нм. Намагниченность насыщения оказалась выше у частиц большего размера. Если сравнивать намагниченность насыщения магнетита и маггемита, то у магнетита немного выше. Анализ петель гистерезиса, измеренных при комнатной температуре, показал, что для частиц магнетита со средним линейным размером 17 нм $M_s = 85 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$ и для 5 нм $M_s = 78 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$ (теоретическое значение для образца массивного магнетита $M_s = 92 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$). Коэрцитивная сила имеет такую же тенденцию: для частиц магнетита со средним линейным размером 17 нм $H_c = 400$ Э и для 5 нм $H_c = 250$ Э. Намагниченность насыщения для частиц маггемита со средним линейным размером 17 нм $M_s = 77 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$ и для 5 нм $M_s = 76 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$, а коэрцитивная сила для 17 нм $H_c = 370$ Э, и для 5 нм $H_c = 200$ Э.

В то же время в работе [42] наблюдалось увеличение коэрцитивной силы с уменьшением диаметра частицы. При этом уменьшались намагниченность насыщения и температура блокировки. Авторы данной работы объясняли такое поведение намагниченности насыщения исходя из модели, в которой частицы имеют ферромагнитное ядро и антиферромагнитную оболочку. Экспериментальные точки хорошо ложились на расчетную кривую $M_s = 92(1-2d/D)^3$, где $92 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$ — намагниченность насыщения образца массивного магнетита, D — диаметр наночастицы, $d = 0,68$ нм толщина поверхностного антиферромагнитного слоя, который не дает вклада в M_s . На эту кривую при таком d хорошо ложатся экспериментальные точки для частиц со средним линейным размером, большим 4 нм. Для частиц со средним линейным размером 4 нм и менее значение d получилось равным 0,86 нм. Таким образом, уменьшение M_s связано с уменьшением объема ферромагнитного ядра.

Параметры петель гистерезиса для нанокompозитов с различными стабилизирующими веществами отличаются. Олеиновая кислота приводит к ослаблению межчастич-

ного дипольного взаимодействия. Для непокрытых частиц магнетита со средним линейным размером 5 нм $H_c = 500$ Э, в то же время для частиц магнетита со средним линейным размером 5 нм, покрытых олеиновой кислотой, коэрцитивная сила составляет $H_c = 250$ Э [36]. Стабилизирующие вещества, которыми покрыты частицы нанокompозитов, приводят к уменьшению поверхностной анизотропии. Например, если образец наноразмерного магнетита, стабилизированного олеиновой кислотой, нагреть до температуры, при которой происходит распад олеиновой кислоты, то можно наблюдать увеличение коэрцитивной силы в несколько раз [36]. Разные магнитные характеристики наблюдаются у частиц, приготовленных различными методами. Например, в работе [43] исследовались наночастицы магнетита, полученные химическим соосаждением, покрытые кремнием (MSi) и непокрытые ни чем (M), и термолизом железосодержащих соединений (MO). Средний линейный размер частиц образцов M и MSi составляет 5 нм. Для этих наночастиц были получены следующие магнитные характеристики, полученные при комнатной температуре: для частиц образца M: $M_s = 46 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$, $H_c = 500$ Э, для частиц образца MSi: $M_s = 44 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$, $H_c = 500$ Э. Образец MO представляет частицы магнетита со средним линейным размером 6,4 нм, покрытые олеиновой кислотой. Параметры петель гистерезиса, измеренных при комнатной температуре, для такого образца получились следующие: $M_s = 84 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$, $H_c = 400$ Э. Кривые ZFC/FC для образцов M и MSi похожи, имеют более широкий максимум по сравнению с кривыми намагниченности для образцов MO. Наличие оболочки из Si практически не сказывается на величине межчастичного дипольного взаимодействия. В образце MO при низких температурах тоже присутствует значительное дипольное взаимодействие, однако распределение по размерам для частиц MO оказывается более однородным, чем в M и MSi. Частицы магнетита, полученные методом термического разложения в органической среде, обладают более низкой константой анизотропии, чем частицы, полученные путем соосаждения: для образцов M, MSi и MO значение K_{eff} составляет 8,3, 8 и $7,2 \times 10^5 \frac{\text{Эрг}}{\text{см}^3}$, соответственно.

На кривых ZFC/FC отражаются фазовые переходы в виде пиков или изломов. В работе [44] исследуется серия образцов нанокompозитов гематит/магнетит с различным соотношением прекурсоров. Для частиц нанокompозитов, содержащих примерно равные части гематита и магнетита, на графики ZFC/FC наблюдается две аномалии: при 265 К и 125 К. Первая характеризует фазовый переход Морина, который присущ гематиту, а второй — фазовый переход при температуре Вервея. С увеличением процентного содержания магнетита аномалия при 265 К становится все меньше, и в конечном счете исчезает.

Температура Вервея оказалась чувствительной к содержанию фаз магнетита и маггемита, и варьировалась от 123 К до 136 К при содержании магнетита в нанокompозите от 30 % до 100 %.

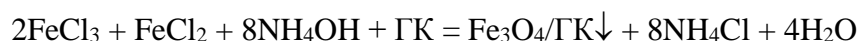
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ

Предоставленные образцы синтезированы ведущим научным сотрудником ОАО “Биохиммаш”, доктором химических наук Кыдралиевой Камилёй Асылбековной.

Химическое соосаждение

При синтезе магнитоактивных нанокomпозитов на основе оксидов железа методом химического соосаждения гидратированный хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенные в воде, смешивали с $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенным в воде, при интенсивном перемешивании добавляли 25%-ный раствор NH_4OH и гуминовые кислоты (ГК) при 40 °С. Для того чтобы в результате получился магнетит необходимого состава (31 % FeO — вюститита и 69 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — маггемита), реакция проводилась при соотношении растворов солей $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ [45].



Образующийся в результате реакции хлорид аммония NH_4Cl удалялся многократной промывкой дистиллированной водой. Потом осадок $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}\downarrow$ фильтровали и сушили в роторном испарителе при 45 °С.

В процессе синтеза варьировалось количество гуминовых кислот, добавляемых в реакционную смесь, в результате были получены образцы нанокomпозитов с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %.

В процессе роста частиц магнетита происходит их стабилизация гуминовыми кислотами. Ограничение роста частиц оксида железа обусловлено характером взаимодействия с гуминовыми кислотами. Как известно, атом железа способен образовывать координационные соединения, присоединяя лиганды посредством донорно-акцепторной связи. Макромолекула гуминовых кислот обладает множеством функциональных групп, которые потенциально могут быть лигандами. Донорные атомы, кислород и азот, входят в несколько функциональных групп. Кислород присутствует в хинонных, спиртовых $-\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$, фенольных $-\text{Ar}-\text{OH}$, карбоксильных $-\text{R}-\text{COOH}$, кетонных $-\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ группах. Азот содержится в амидных $-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$, аминных $-\text{NH}_2$, имидазольных и пептидных $-\text{NH}-\text{CO}-$ функциональных группах. В связи с таким разнообразием функциональных групп, решить однозначно вопрос, по какой схеме происходит связывание атомов железа и гуминовых кислот затруднительно. Однако преимущественно будут связываться донорные атомы в группировках, имеющие повышенную основность. Таковыми являются

кислород в карбоксильные группы и азот в имидазольной группе гистидина боковых цепей в макромолекулах ГК. Таким образом можно считать, что связывание ионов атома железа и гуминовых кислот происходит посредством образования карбоксилатной и пептидной связи [46]. Возможные схемы связи приведены на рис. 2.

Наноккомпозиты на основе оксида железа и пектина были получены путем химиче-

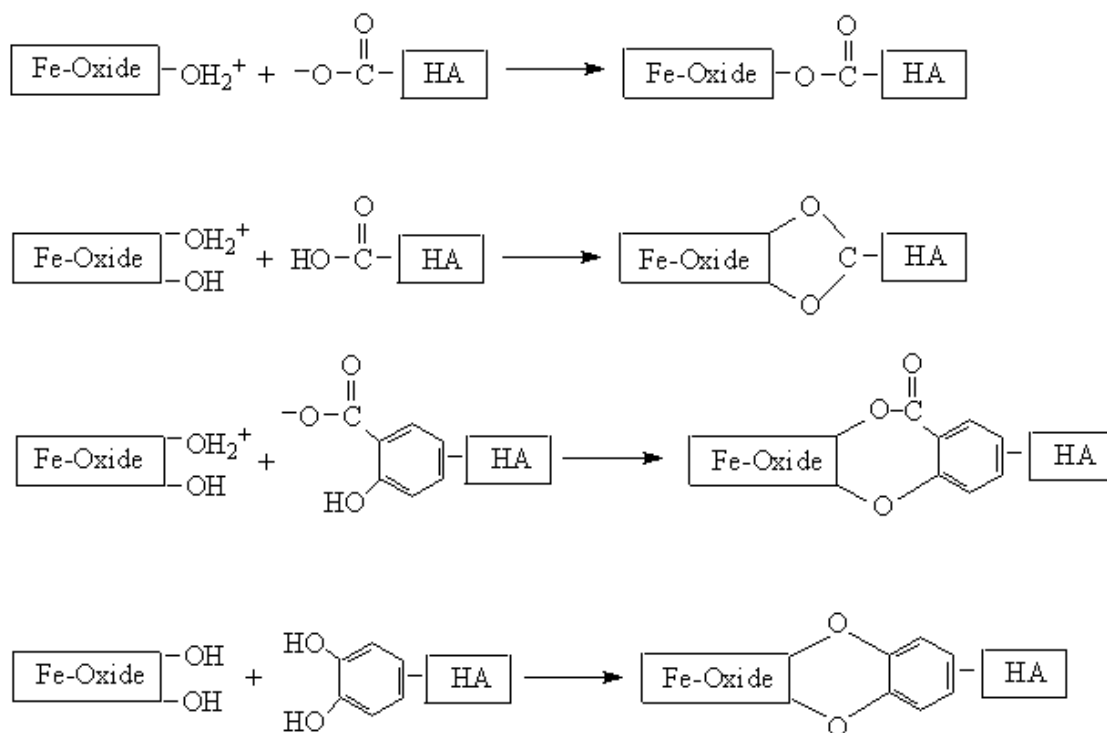
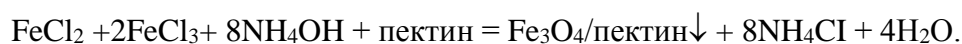


Рисунок 2. Возможные схемы связывания Fe_3O_4 и гуминовых кислот.

ского соосаждения [47] аналогичным образом [45]. Пектин представляет остатки D-галактуроновой кислоты, соединенных через α -1,4-гликозидную связь в полимерную цепочку [14].

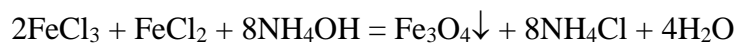


В процессе синтеза варьировалось количество пектина, добавляемого в раствор, в результате были получены образцы наноккомпозитов с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 %, 90 % : 10 %.

Диспергирование в мельнице

При получении наноккомпозитов с помощью диспергирования, Fe_3O_4 и гуминовые кислоты перемалывались в высокоскоростной шаровой мельнице SPEX SamplePrep 8000M-230. Время диспергирования составляло 10 минут. Скорость — 1425 об/мин, ма-

териал шаров для измельчения и ступки — карбид вольфрама, соотношение массы шаров к массе навески 21/5. Оксид железа Fe_3O_4 был получен методом химического соосаждения описанным выше способом.



Осадок $\text{Fe}_3\text{O}_4\downarrow$ фильтровали и сушили в роторном испарителе при 45 °С.

В процессе диспергирования варьировалось соотношение Fe_3O_4 и гуминовых кислот, перемалываемых в мельнице. В результате были получены образцы нанокомпозитов с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 % [48].

2.2. МЁССБАУРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

2.2.1. Подготовка образцов к исследованиям

Для проведения мёссбауэровских исследований образцы нанокompозитов растирались в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. После того, как спирт испарялся, образцы представляли однородный порошок. Затем образец в виде порошка высыпали в плексигласовые бюксы, и затем эти бюксы устанавливались в мёссбауэровский спектрометр. Следует заметить, что перед началом эксперимента необходимо подобрать оптимальную толщину образца. Если порошка слишком много в бюксе и, следовательно, большая толщина, то уменьшается величина видимого эффекта. В противном случае, если толщина слишком маленькая, то наступает эффект насыщения. [49, 50, 51].

2.2.2. Мёссбауэровский спектрометр

Измерения мёссбауэровских спектров образцов нанокompозитов проводились на спектрометре MS-1101Э. Спектрометр работал в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений, в диапазоне температур от температуры кипения жидкого гелия 4,8 К до комнатной температуры. Модулятор, приводящий в движение плексигласовую бюксу, работал режиме, при котором зависимость доплеровской скорости от времени имеет «треугольную» форму. Анализатор спектрометра проводил регистрацию актов поглощения γ -квантов, которые формировали спектр. Накопление статистики спектра проводилось как при восходящей, так и при нисходящей части «треугольника» во временной зависимости доплеровской скорости. В качестве мёссбауэровского источником γ -квантов использовалась источник ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка проводилась эталонным образцом металлического $\alpha\text{-Fe}$.

Для проведения мёссбауэровских измерений в области низких температурах использовался азотный криостат, позволяющий проводить мёссбауэровские исследования в температурном диапазоне 78 ÷ 360 К, производство ВНИИФТРИ, и гелиевый криостат — SHI-850-5, с помощью которого можно проводить измерения мёссбауэровских спектров в температурном диапазоне 4,5 ÷ 500 К, производство Janis Research.

2.2.3. Мёссбауэровский спектр и его обработка

Свойства атомов в конденсированном состоянии определяются его окружением. Для характеристики атомного окружения вводится понятие локальной неоднородности — изменение от позиции к позиции свойств и состояния атомов одного сорта. Классифицируя локальную неоднородность по причине возникновения, можно выделить несколько основных типов: композиционная — обусловленная числом и расположением атомов разного сорта по позициям; топологическая — обусловленная пространственным расположением окружающих позицию атомов и неоднородность, обусловленная физическими характеристиками окружения — спином, электронной конфигурацией, орбитальными и магнитными моментами.

Из мёссбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в структуре исследуемых образцов можно извлечь значения сверхтонких параметров, характеризующих локальную неоднородность сверхтонких взаимодействий, основными из которых являются: изомерный сдвиг (δ), квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры (ϵ) и сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядра (H_n). Сдвиг мёссбауэровской линии δ обусловлен электростатическим взаимодействием ядра, имеющим конечные размеры, с его окружением. Извлечение значений изомерных сдвигов позволяют получить информацию об электронной плотности в области расположения ядра и, следовательно, об электронной конфигурации атома. Изомерный сдвиг δ чувствителен в основном к ближайшему атомному окружению и характеризует топологическую и композиционную неоднородности.

Квадрупольное смещение компонент мёссбауэровского спектра (ϵ) обусловлено электрическим квадрупольным взаимодействием ядра с внешним полем. Квадрупольное смещение возникает в том случае, если в области расположения ядра имеется градиент электрического поля. Сверхтонкое квадрупольное взаимодействие приводит к снятию вырождения ядерного уровня по модулю проекции полного момента, в результате чего в спектре появляется дублет. В общем случае возникновение градиента электрического поля на ядре в твердых телах связано с локализацией зарядов ионных остовов окружающих атомов, валентными электронами мёссбауэровского атома и электронами проводимости. Сверхтонкий параметр ϵ чувствителен к симметрии ближайшего окружения ядер с энергией мёссбауэровского перехода, валентности и электронной конфигурации, к числу неэквивалентных позиций атомов и характеризует топологическую и композиционные локальные неоднородности.

Магнитное дипольное взаимодействие ядра с эффективным магнитным полем в области расположения ядра (H_n) определяется как свойствами самого атома, так и характеристикой его окружения. Значения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра (H_n), полученные из мёссбауэровских спектров, позволяют получить ценную информацию об особенностях электрической и магнитной структурах исследуемых образцов [51].

Обработки мёссбауэровских спектров проводилась в программе SpectrRelax, входящей в состав программного комплекса MsTools. Программа SpectrRelax позволяет проводить обработку спектров как с помощью модельной расшифровки, так и путем восстановления распределения сверхтонких параметров парциальных спектров [51, 52].

Модельная расшифровка спектра

Задача модельной расшифровки мёссбауэровского спектра заключается в поиске значений физических параметров (площадь спектра, сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядра, площади и ширины компонента спектра, сдвиг мёссбауэровской линии, квадрупольное смещение компонент спектра, скорости релаксации), однозначно определяющих огибающую спектра, то есть зависимость ожидаемой интенсивности счета γ -квантов от доплеровской скорости движения источника. Решение этой задачи реализуется путём нахождения минимума функционала:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(\frac{F_j - f(x_j, b)}{s_j} \right)^2 = \sum_{j=1}^n w_j (F_j - f(x_j, b))^2,$$

где:

$\{F_j\}$ ($j = 1, \dots, n$; n — число экспериментальных точек) — набор экспериментальных значений физической величины F ;

$f(x_j, b)$ — теоретическое значение величины F , соответствующее значению аргумента x_j ;

$b \equiv \{b_k\}$ ($k = 1, \dots, m$; m — полное число параметров) — аргумент для теоретической величины;

s_j — стандартное отклонение;

$w_j \equiv \frac{1}{s_j^2}$ — «вес» экспериментальной величины $\{F_j\}$.

Поиск оптимальных значений параметров модели выполняется в соответствии с критерием максимального правдоподобия (критерий χ^2) по методу Левенберга-Марквардта [53].

Восстановление распределений параметров спектра

В случае, если достаточно малое количество парциальных спектров не способны дать удовлетворительное описание экспериментального спектра, возникает задача восстановления распределений параметров спектра. С помощью программы SpectrRelax можно одновременно восстанавливать несколько независимых распределений сверхтонких параметров. Алгоритм работы программы основан на методе обобщенной регуляризации — минимизация функционала χ^2 вида:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(\frac{N_j - (N_\infty - \text{const} \sum_{s=1}^S \sum_{k=1}^{r_s} D_{jk}^s p_k^s)}{\Delta N_j} \right)^2 + \sum_{s=1}^S u^s \sum_{k=1}^{r_s} \left(\frac{\sum_{l=1}^{r_s} T_{kl}^s p_l^s}{\sigma_k^s} \right)^2 + \sum_{s=1}^S u^s \sum_{k=1}^{r_s} \left(\frac{P_k^s - p_k^s}{\sigma_k^s} \right)^2,$$

где:

$\{N_j\}$ — экспериментальный спектр ($j = 1, \dots, n$; n — число экспериментальных точек);

$\{\Delta N_j\}$ — стандартные отклонения статистических ошибок;

$\{p_k^s\}$ — искомая функция распределения параметров для s -го ядра ($k = 1, \dots, r_s$; r_s — размерность s -ой функции распределения; $s = 1, \dots, S$, S — число реставрируемых распределений);

$\{D_{jk}^s\}$ — матрица, описывающая для s -ого ядра парциальный спектр, соответствующий набору параметров δ , ε , H_n и $\delta\Gamma$;

$\{T_{kl}^s\}$ — матрица конечных разностей, определяемая степенью производной, по которой осуществляется процесс регуляризации;

$\{P_k^s\}$ — предполагаемое в соответствии с априорно имеющейся информацией распределение параметров, в области которого осуществляется поиск функции распределения;

u^s, w^s — параметры регуляризации для s -ой функции распределения;

$\{\sigma_k^s\}$ — "жесткость" регуляризации в точках представления функции распределения, имеющая смысл стандартного отклонения.

Реализация программы предоставляет возможность поиска возможных линейных корреляций между параметрами спектра в рамках каждого из распределений, что упрощает обработку мёссбауэровских спектров сложных соединений [54].

2.3. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МАГНИТНОГО МОМЕНТА (ZFC-FC)

Исследование магнитных характеристик проводилось на вибрационном магнитометре Lake Shore. В основу работы магнитометра положен закон электромагнитной индукции Фарадея. Образец с магнитным моментом M , совершающий периодические движения по гармоническому закону с частотой ω и амплитудой A , излучает электромагнитные волны. Используя катушку с числом витков N и геометрическим фактором $G(r)$ в качестве приемной системы, можно регистрировать ЭДС индукции, пропорциональную магнитному моменту образца. Геометрический фактор $G(r)$ зависит от числа витков в катушке, расположения и вектора скорости образца.

$$U \approx MG(r)NA\omega \cos(\omega t)$$

Экспериментальная установка обеспечивается высокую стабилизацию температуры и магнитного поля. Управление магнитометром осуществляется с помощью цифрового интерфейса и компьютера. Измерение происходит в автоматическом режиме.

Исследуемые образцы крепятся на штوك при помощи клея БФ-6. Клей БФ-6 является ферромагнитным, что исключает нежелательные магнитные наводки. В процессе измерения шток вместе с прикрепленным к нему образцом совершает периодические колебания под действием вибратора с частотой 60 Гц. Движение образца приводит к изменению магнитного потока, пронизывающего измерительные катушки. Вследствие изменения магнитного потока внутри катушек появляется ЭДС индукции в катушках. Сигнал ЭДС с катушек усиливается, преобразовывается в цифровой при помощи АЦП и поступает в ЭВМ. Прикладываемое внешнее поле контролируется датчиком Холла, который расположен в непосредственной близости от штока с образцом. Измерительная установка обладает двумя температурными вставками, соответствующие низким температурам и высоким температурам. В низкотемпературной вставке хладагент (пары гелия или азота) продувается через объем, в котором находится исследуемый образец. Исследуемый образец располагается в шахте, которая изолирована от внешнего теплообмена вакуумной полостью. Давление вакуума порядка 10^{-7} Па поддерживается при помощи электронасоса Edwards E2M1-5. Встроенный нагревательный элемент позволяет измерять температуру от температуры хладагента до 400 К.

Основные параметры установки

- Максимальное магнитное поле — 20000 Э;
- дискретность изменения поля — 10 Э;
- погрешность измерения магнитного поля — 0,5 Э;

- стабильность температуры выбирается с помощью программы — $0,001 \div 1$ К (погрешность определяется из соотношения: необходимая точность/длительность измерений);
- погрешность измерения величины магнитного момента — 10^{-5} Гс · см³.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

3.1. НАНОКОМПОЗИТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

3.1.1. Исследование наноконпозитов, полученных методом химического соосаждения

3.1.1.1. МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

Мёссбауэровские спектры наноконпозитов на основе оксида железа (Fe_3O_4) и гуминовых кислот (ГК), полученных методом химического соосаждения, измерены при комнатной температуре (рис. 3). Форма спектров характерна для суперпарамагнитных

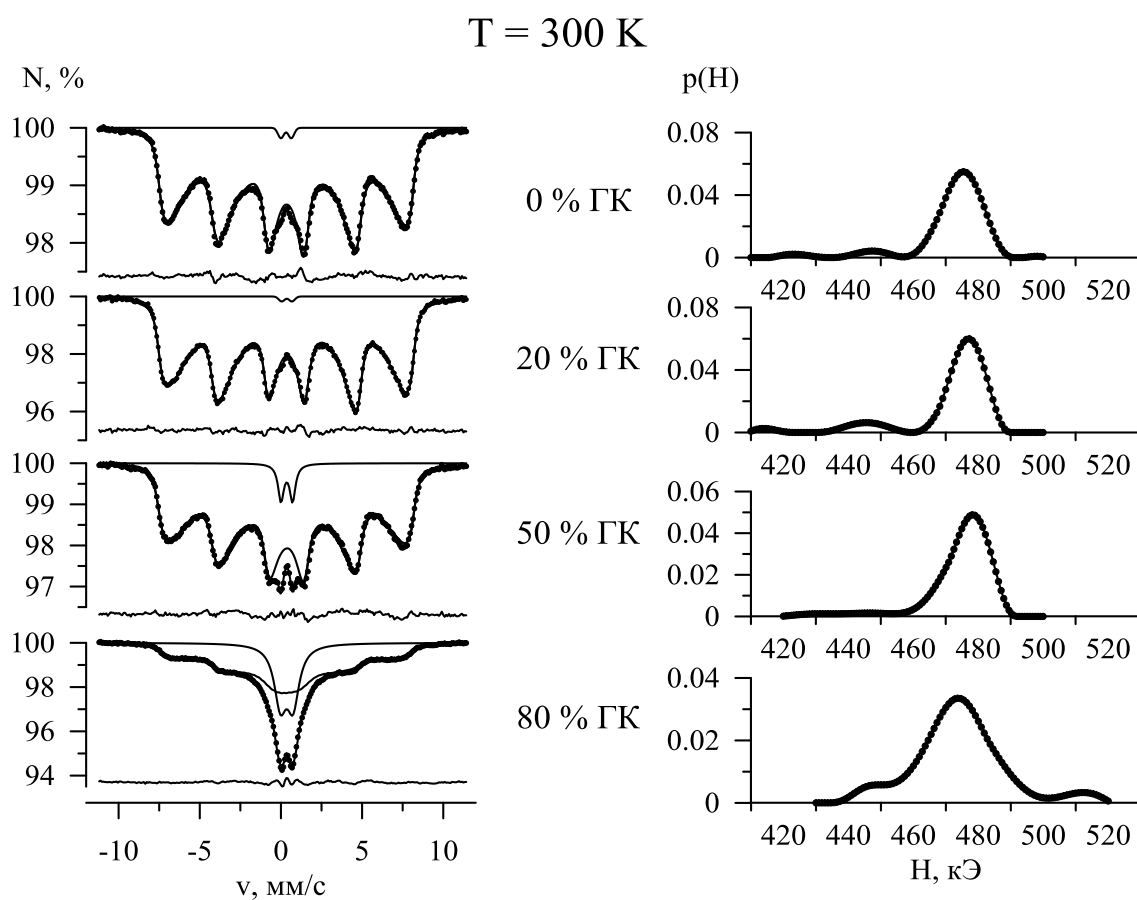


Рисунок 3. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре наноконпозита, приготовленного с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %, измеренные при комнатной температуре.

ГК, %		0	20	50	10
1	RI, % ($\pm 0,8$)	99,3	99,6	96,4	72,6
	$\langle\delta\rangle$, мм/с ($\pm 0,01$)	0,37	0,38	0,37	0,36
	$\langle\varepsilon\rangle$, мм/с ($\pm 0,01$)	-0,02	-0,01	-0,02	-0,02
	$\langle H\rangle$, кЭ (± 3)	472	472	475	474
	α ($\pm 0,1$)	2,5	2,8	2,0	0,2
2	RI, % ($\pm 0,5$)	0,7	0,4	3,6	27,4
	δ , мм/с ($\pm 0,02$)	0,32	0,36	0,36	0,36
	ε , мм/с ($\pm 0,03$)	0,32	0,31	0,36	0,39

Таблица 1. Сверхтонкие параметры парциальных спектров для ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозита, приготовленного с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %, измеренных при температуре 300 К.

дублета, по всей видимости, связано с формированием новой фазы на поверхности частиц нанокompозита, однако нельзя исключать и вклада за счет суперпарамагнитной релаксации. Дублет со средними параметрами $\langle\delta\rangle = 0,35$ мм/с и $\langle\varepsilon\rangle = 0,36$ мм/с соответствует позициям атомов трехвалентного железа в тетраэдрическом окружении атомов кислорода (табл. 1). Анализ спектров показывает, что с увеличением содержания гуминовых кислот в прекурсорах нанокompозита возрастает относительная интенсивность дублета и уменьшается относительная интенсивность секстета. Параметр α , равный отношению энергии магнито-кристаллической анизотропии к энергии тепловых колебаний $\frac{K_{eff}V}{k_B T}$, уменьшается с уменьшением концентрации гуминовых кислот в прекурсорах

частиц. Обработка спектра проводилась с помощью одновременных модельной расшифровки квадрупольным дублетом и путем восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения мёссбауэровского ядра в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [55]. Появление квадрупольного

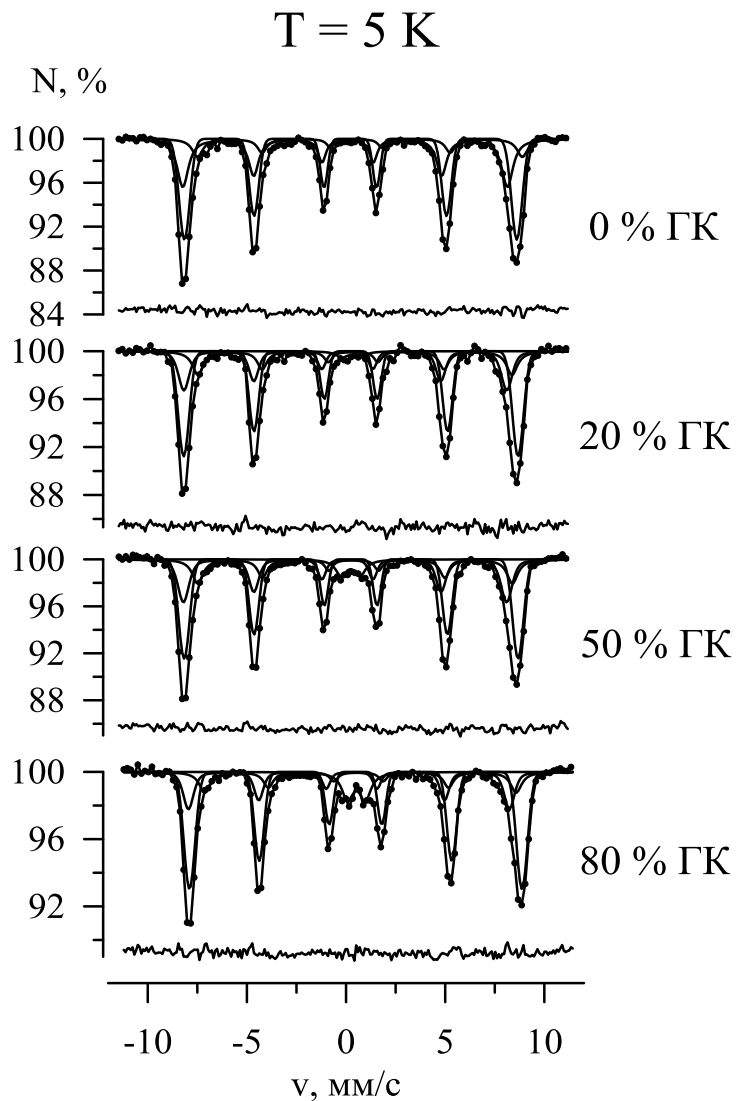


Рисунок 4. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозит, приготовленного с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %, измеренные при температуре 5 К.

ГК, %		0	20	50	100
1	RI, %	50,2 ± 4,8	54,4 ± 7,2	49,3 ± 4,8	55,5 ± 4,9
	δ, мм/с	0,47 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,49 ± 0,01	0,48 ± 0,01
	ε, мм/с	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	H, кЭ	520 ± 1	523 ± 2	522 ± 1	520 ± 1
2	RI, %	36,0 ± 4,3	25,2 ± 8,8	27,3 ± 5,7	20,6 ± 5,4
	δ, мм/с	0,26 ± 0,02	0,26 ± 0,05	0,26 ± 0,04	0,21 ± 0,03
	ε, мм/с	-0,06 ± 0,01	-0,05 ± 0,02	-0,06 ± 0,01	-0,07 ± 0,02
	H, кЭ	508 ± 2	505 ± 4	506 ± 3	502 ± 3
3	RI, %	13,7 ± 2,2	18,1 ± 3,2	17,7 ± 2,2	14,5 ± 2,3
	δ, мм/с	0,85 ± 0,03	0,65 ± 0,05	0,67 ± 0,03	0,68 ± 0,05
	ε, мм/с	0,10 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,04 ± 0,02	0,05 ± 0,03
	H, кЭ	507 ± 2	491 ± 4	492 ± 3	487 ± 4
4	RI, %	—	2,3 ± 0,7	5,7 ± 0,5	9,4 ± 0,6
	δ, мм/с	—	0,50 ± 0,01	0,48 ± 0,03	0,52 ± 0,02
	ε, мм/с	—	0,47 ± 0,08	0,48 ± 0,02	0,45 ± 0,02

Таблица 2. Сверхтонкие параметры парциальных спектров для ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозита, приготовленного с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %, измеренных при температуре 5 К.

нанокompозита, что характеризует уменьшение размера частиц нанокompозита.

Для более точной идентификации фаз атомов железа были проведены измерения мёссбауэровских спектров при температуре 5 К (рис. 4). Спектр представляет собой хорошо разрешенный секстет. В мёссбауэровских спектрах наночастиц оксидов железа, охлажденных до температуры 5 К, наблюдается пять неэквивалентных позиций атомов железа: две позиции соответствуют трехвалентным атомам железа в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях, три другие позиции — двухвалентным атомам железа в октаэдрическом окружении атомов кислорода [1]. В нашем случае были предприняты попытки провести обработку мёссбауэровских спектров с помощью модели, состоящей из пяти зеемановских секстетов, однако сверхтонкие параметры приходилось фиксировать. Поэтому обработка спектров осуществлялась в модели, состоящей из трех зеемановских секстетов и квадрупольного дублета. Для спектра нанокompозита, приготовленного без добавления гуминовых кислот (нулевая проба), квадрупольный дублет не наблюдался. Добавление гуминовых кислот в раствор приводит к стабилизации и ограничению роста наночастиц, и в результате взаимодействия поверхности наночастиц оксида железа с макромолекулой гуминовых кислот происходит формирование новой фазы. Так, уже при концентрации 20 % ГК наблюдается квадрупольный дублет с уширенными линиями. Увеличение соотношений прекурсоров в нанокompозите в пользу ГК приводит к увеличению относительной интенсивности дублета (табл. 2). Зеемановский секстет со средним значением сдвига мёссбауэровской линии $\langle\delta\rangle = 0,48$ соответствует позициям атома трехвалентного железа в октаэдрическом окружении кислорода, $\langle\delta\rangle = 0,25$ — атомам

трехвалентного железа в тетраэдрическом окружении и $\langle \delta \rangle = 0,65$ — атомам двухвалентного железа в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

Для нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 80 % : 20 % и 50 % : 50 % были проведены мёссбауэровские измерения в широком диапазоне температур. В случае образца нанокompозита с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 80 % : 20 % измерения были проведены при температурах 130 К, 180 К, 256 К и 300 К (рис. 5). Спектры представляют собой зеемановские секстеты с уширенными линиями, характерные для суперпарамагнитных частиц. Обработка спектров осуществлялась в ранее представленной модели: путем одновременных модельной расшифровки с использованием квадрупольного дублета и восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра. С увеличением температуры измерения спектра наблюдается уширение линий магнитной сверхтонкой структуры, что объясняется увеличением частоты суперпарамагнитной релаксации вследствие увеличения энергии тепловых колебаний магнитного момента. Анализ спектров показал, что происходит уменьшение эффективного магнитного поля на ядре, что характеризуется

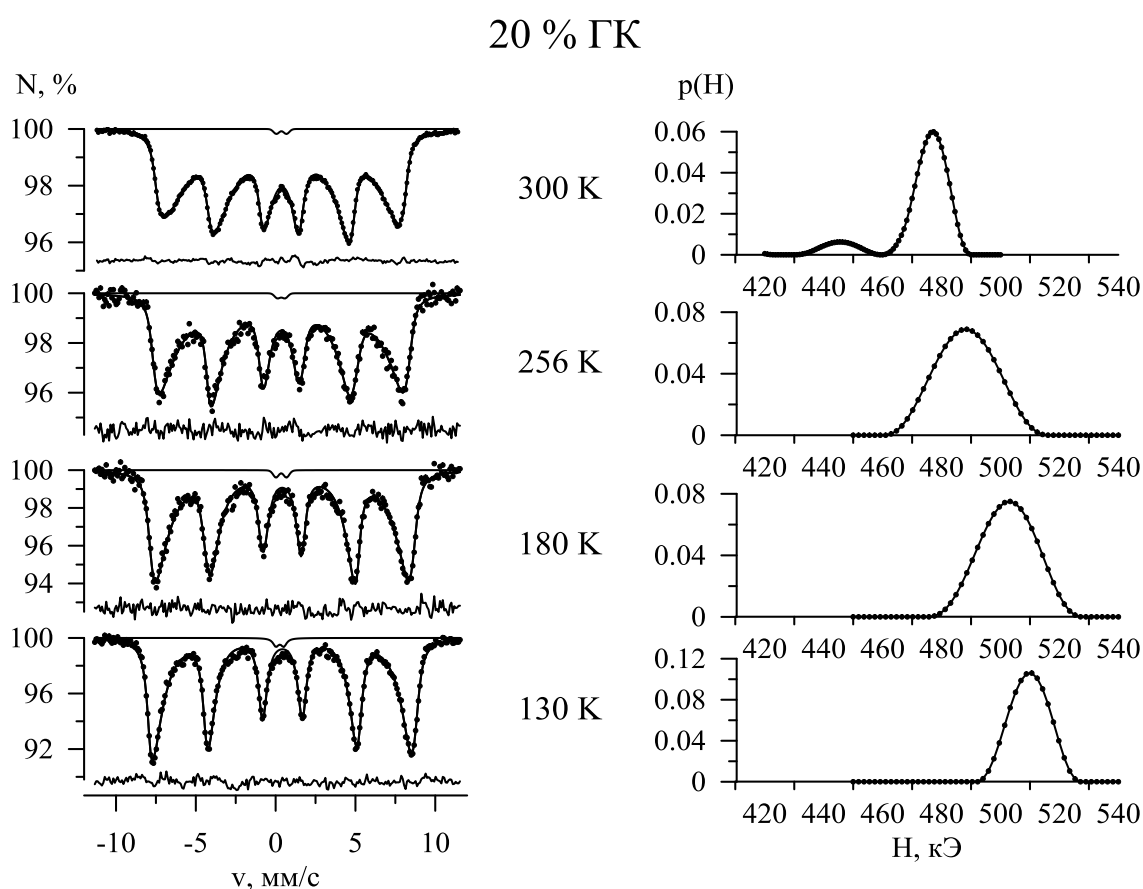


Рисунок 5. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозита, приготовленного с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 80 % : 20 %, измеренные при температурах 130 К, 180 К, 256 К и 300 К.

смещением компонент сверхтонкой структуры к центру спектра. Наблюдается характерное смещение положения максимума распределение сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра.

Для нанокompозитов с отношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 50 % : 50 % так же была проведена серия низкотемпературных измерения при температурах 150 К, 210 К, 255 К и 300 К (рис. 6). Обработка спектров проводилась в аналогичной модели, включающей в себя модельную расшифровку квадрупольного дублета и восстановление распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра, используя модель многоуровневый суперпарамагнитной релаксации. Спектры представляет собой зеемановские секстеты с уширенными линиями. Частота суперпарамагнитной релаксации увеличивается с ростом температуры измерения, как и для образца с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 80 % : 20 %. Наблюдается характерное смещение положений максимумов распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения

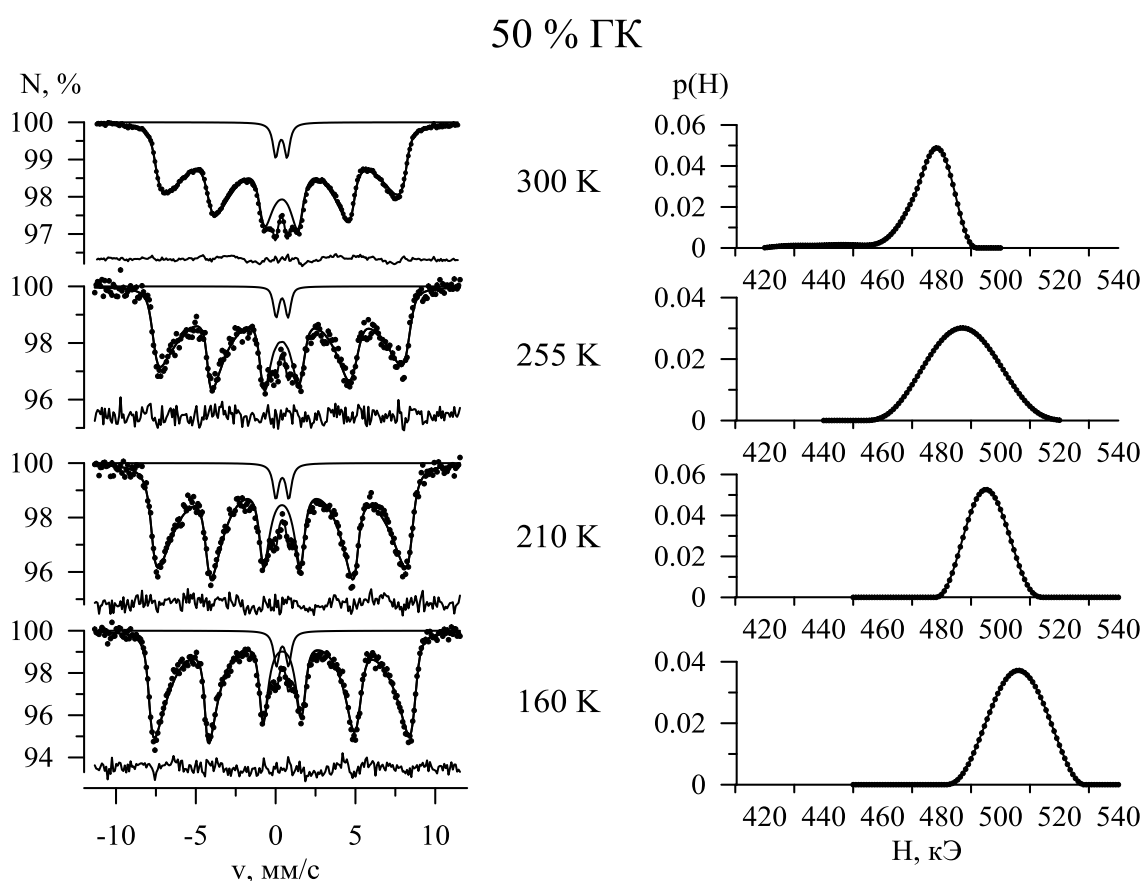


Рисунок 6. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозита, приготовленного с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 50 % : 50 %, измеренные при температурах 160 К, 210 К, 255 К и 300 К.

ядра. Анализ серий низкотемпературных исследования образцов нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров 80 % : 20 % и 50 % : 50 % показывает, что с увеличением концентрации гуминовых кислот возрастает уширение линий сверхтонкой структуры спектра что характеризует уменьшение частиц нанокompозитов.

Из низкотемпературных исследований были получены значения сверхтонкого параметра α , равного отношению энергии магнитокристаллической анизотропии к

энергии тепловых колебаний магнитного момента $\frac{K_{eff}V}{k_B T}$. На основании этих значений была проведена оценка размеров частиц нанокompозитов. Для этого точки со значениями

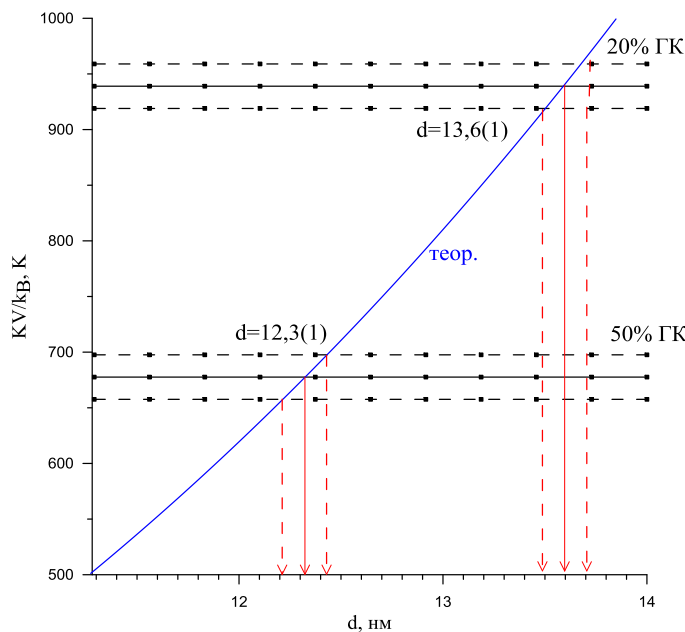


Рисунок 8. Экспериментальные значения параметров $K_{eff}V/k_B$, теоретическая зависимость от диаметра частицы $\frac{K_{eff}V}{k_B} = \frac{\pi d^3}{6k_B} \left(K_v + \frac{6}{d} K_s \right)$ и оценка размеров частиц нанокompозитов.

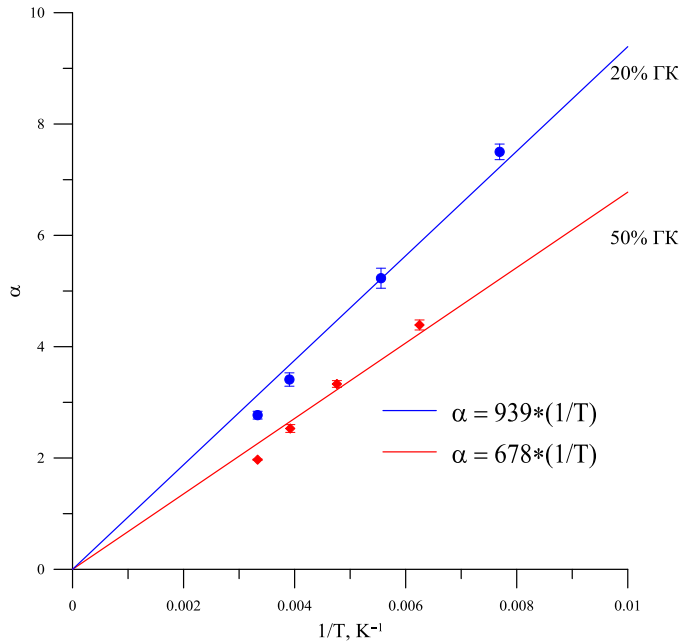


Рисунок 7. Значения параметров α , полученных при различных температурах, для нанокompозитов 20 % ГК и 50 % ГК и их аппроксимация прямой пропорциональностью.

параметра α были нанесены на график, в котором по оси абсцисс — $\frac{1}{T}$, а по оси ординат — экспериментальные значения $\alpha = \frac{K_{eff}V}{k_B T}$ (рис. 7). Затем была проведена аппроксимация пропорциональной функцией, и в результате получились уравнения прямых: $\alpha = \frac{939}{T}$ для образца нанокompозита 20 % ГК и $\alpha = \frac{678}{T}$ для образца нанокompозита 50 % ГК. В рамках модели сферических частиц с диаметром d и, используя модель для эффективной константы анизотропии:

$K_{eff} = K_V + \frac{6K_S}{d}$ [56], была получена теоретическая зависимость $\frac{K_{eff}V}{k_B} = \frac{\pi d^3}{6k_B} \left(K_V + \frac{6}{d} K_S \right)$, где использовались значения $K_V = 1,3 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3}$, $K_S = -0,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$, полученные в работе [57]. Аппроксимированные значения $\frac{K_{eff}V}{k_B}$ и теоретическая зависимость представлены на рисунке 8. Определяя точки пересечения, были получены следующие оценки размеров частиц нанокompозита d (20% ГК) = $13,5 \pm 0,1$ нм, d (50% ГК) = $12,3 \pm 0,1$ нм.

3.1.1.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ

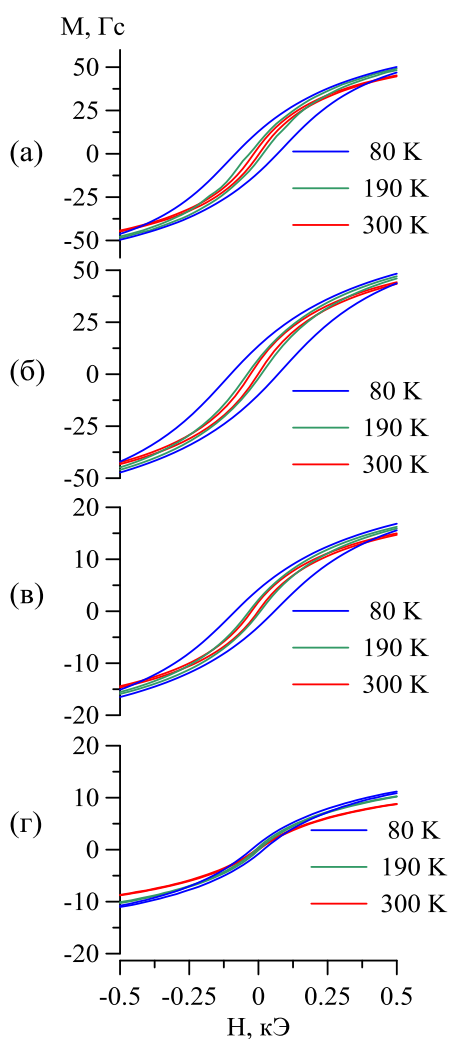


Рисунок 9. Петли магнитного гистерезиса для нанокomпозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — (а) 100 % : 0 %, (б) 80 % : 20 %, (в) 50 % : 50 % и (г) 20 % : 80 %, измеренные при температуре 80 К, 190 К и 300 К.

Для понимания механизмов влияния соотношения прекурсоров нанокomпозита — Fe_3O_4 и ГК — на природу магнетизма и характер магнитного упорядочения дополнительно были проведены исследования магнитных характеристики. Исследование кривых перемagnичивания проводилось на вибрационном магнитометре. Измерение намагниченности осуществлялось при включении внешнего магнитного поля в диапазоне от -10 кЭ до 10 кЭ. Результаты исследований кривых перемagnичивания (петель гистерезиса) при разных температурах (80 К, 190 К и 300 К) образцов нанокomпозитов, полученных путем химического соосаждения с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 % и 20 % : 80 % представлены на рисунке 9. Форма кривых перемagnичивания исследуемых образцов нанокomпозитов характерна для ферромагнетиков. Наблюдается изменение параметров петель гистерезиса с изменением концентрации гуминовых кислот в прекурсорах нанокomпозита. При концентрациях гуминовых кислот в прекурсорах нанокomпозитов 0 %, 20 % (рис. 9 а, б) параметры петли гистерезиса изменяются незначительно, однако при концентрации гуминовых кислот 80 % (рис. 9 в) петля приобретает более узкую форму. Также наблюдается сужение петли гистерезиса при повышении температуры измерения кривых перемagnичивания. Такое поведение обусловлено увеличением энергии тепловых колебаний магнитного момента частиц нанокomпозита. На рисунке 10 представлены петли гистерезиса, измеренные при температуре 80 К, для нанокomпозитов с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК —

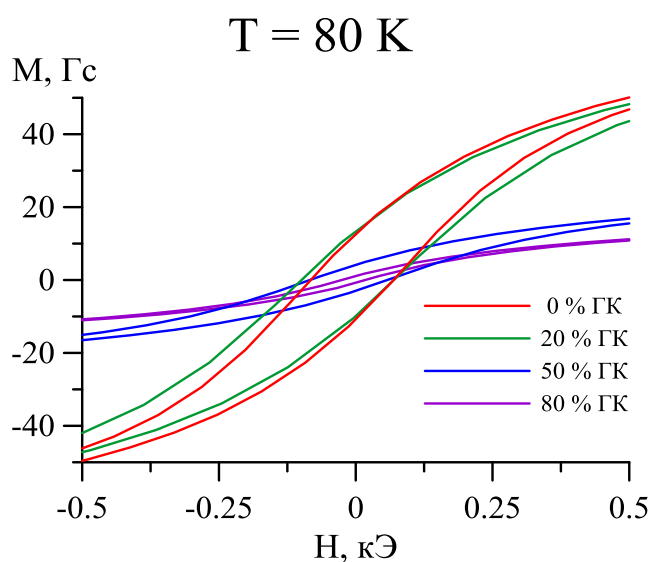


Рисунок 10. Петли магнитного гистерезиса для нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 % и 20 % : 80 %, измеренные при температуре 80 К.

100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 % и 20 % : 80 % . Видно, что характер кривых перемагничивания при добавлении 20 % гуминовых кислот в прекурсорах нанокompозита по сравнению с исходным образцом меняется не существенно. Однако при концентрации 50 % и 80 % происходит резкое изменение параметров петель гистерезиса.

Для получения параметров петель гистерезиса исследуемых образцов была проведена аппроксимация экспериментальных точек в программе OriginPro. В качестве модели

гистерезиса использовалась модифицированная функция Ланжевена:

$$M = \chi H + M_S (\coth((H - H_c)\chi_{\text{нач}}) - 1/((H - H_c)\chi_{\text{нач}})),$$

где χ — магнитная проницаемость исследуемого образца,

M_S — намагниченность насыщения,

$\chi_{\text{нач}}$ — начальная магнитная проницаемость,

H_c — коэрцитивная сила.

Определенные таким способом коэрцитивная сила (H_c) и намагниченность насыщения (M_S) образцов нанокompозитов были пересчитаны на единицу объема, при этом считалось, что средняя плотность нанокompозитов составляет $\rho = 2 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

ГК, %		0	20	50	80
H_c, Э	80 К	65±2	74±2	61±2	20±2
	190 К	20±2	21±2	17±2	6±3
	300 К	9±2	15±2	13±2	3±2
M_s, Гс	80 К	75±1	76±1	26±1	17±1
	190 К	71±1	71±1	24±1	16±1
	300 К	65±1	65±1	22±1	14±1
K_{eff}, Эрг/см³	80 К	2407±69	2811±64	804±20	170±17
	190 К	707±77	747±71	208±22	51±23
	300 К	288±79	497±74	145±22	21±18

Таблица 3. Магнитные характеристики нанокompозитов, приготовленных методом химического соосаждения с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 % и 20 % : 80 %, полученные в результате исследования при температуре 80 К, 190 К и 300 К.

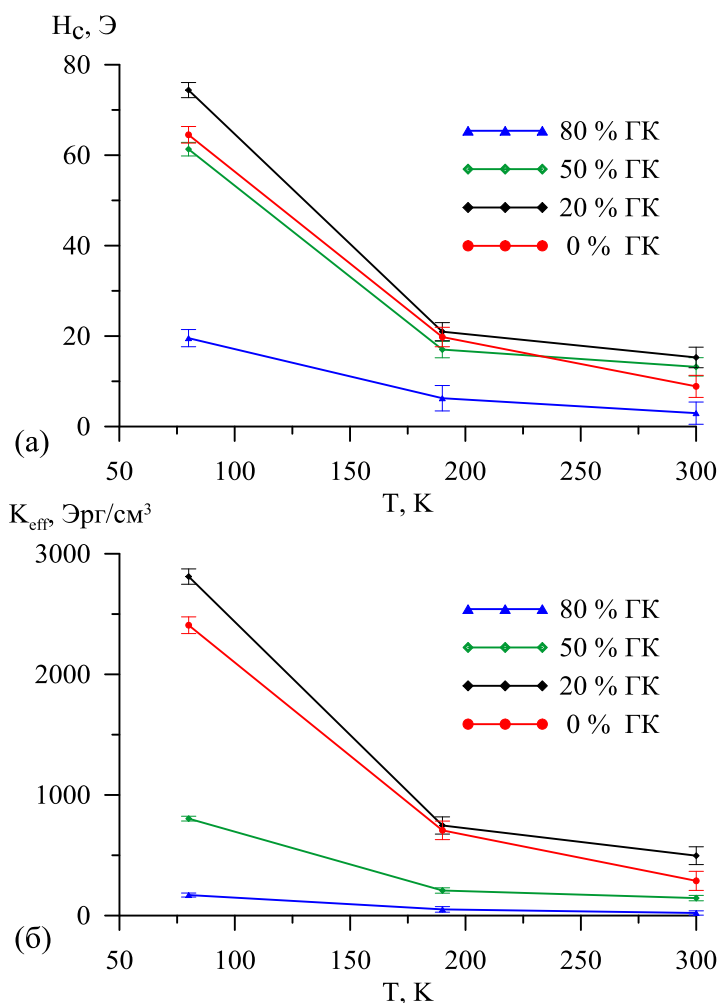


Рисунок 11. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) — (а) и эффективной константы анизотропии (K_{eff}) — (б) от температуры (T) для нанокомпозитов, приготовленных методом химического соосаждения с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 % и 20 % : 80 %.

Полученные результаты представлены в таблице 3. Была проведена оценка значения эффективной константы анизотропии по формуле $K_{eff} = \frac{H_c M_s}{2}$.

Значения коэрцитивной силы при комнатной температуре значительно меньше значений, полученных в работе [38] для наночастиц магнетита (250 Э) и наночастиц маггемита (350 Э). Анализ значений параметров петель показывает, что коэрцитивная сила уменьшается с ростом температуры (рис. 11). Такое поведение коэрцитивной силы наблюдалось ранее в работе [38]. Видно, что с увеличением концентрации гуминовых кислот в прекурсорах нанокомпозита от 20 % до 50 % практически не изменяют

коэрцитивную силу. Однако при концентрации 80 % наблюдается уменьшение коэрцитивной силы в несколько раз. Значения намагниченности насыщения при комнатной температуре меньше теоретических значений для магнетита (184 Гс) [38].

С увеличением концентрации гуминовых кислот в прекурсорах нанокомпозита наблюдается уменьшение величины эффективной константы магнитной анизотропии. В соответствии с формулой для K_{eff} , приведенной в разделе 3.1.1.1., уменьшение K_{eff} обусловлено увеличением по модулю вклада $\frac{6K_S}{d}$ в K_{eff} , а значит уменьшением размера частиц нанокомпозитов d . Данный результат коррелирует с данными, полученными методами мёссбауэровской спектроскопии.

Были проведены исследования зависимости намагниченности от температуры во внешнем магнитном поле 10 кЭ в режимах ZFC/FC в диапазоне температур 80 ÷ 300 К.

Как видно на рисунке 12, с понижением температуры наблюдается увеличение намагниченности нанокompозита. Как правило, при понижении температуры происходит “замораживание” магнитных моментов и при температуре ниже температуры T_b образуется конфигурация кластерных магнитных моментов с некоторым преимущественным направлением. Ниже определённой температуры наблюдается необратимость намагниченности [44], и кривые ZFC и FC расходятся. В нашем случае разветвление кривых ZFC и FC практически не наблюдается (рис.12 а, б). Это связано с тем, что температура блокировки находится ниже диапазона температур, в котором проводились наши исследования.

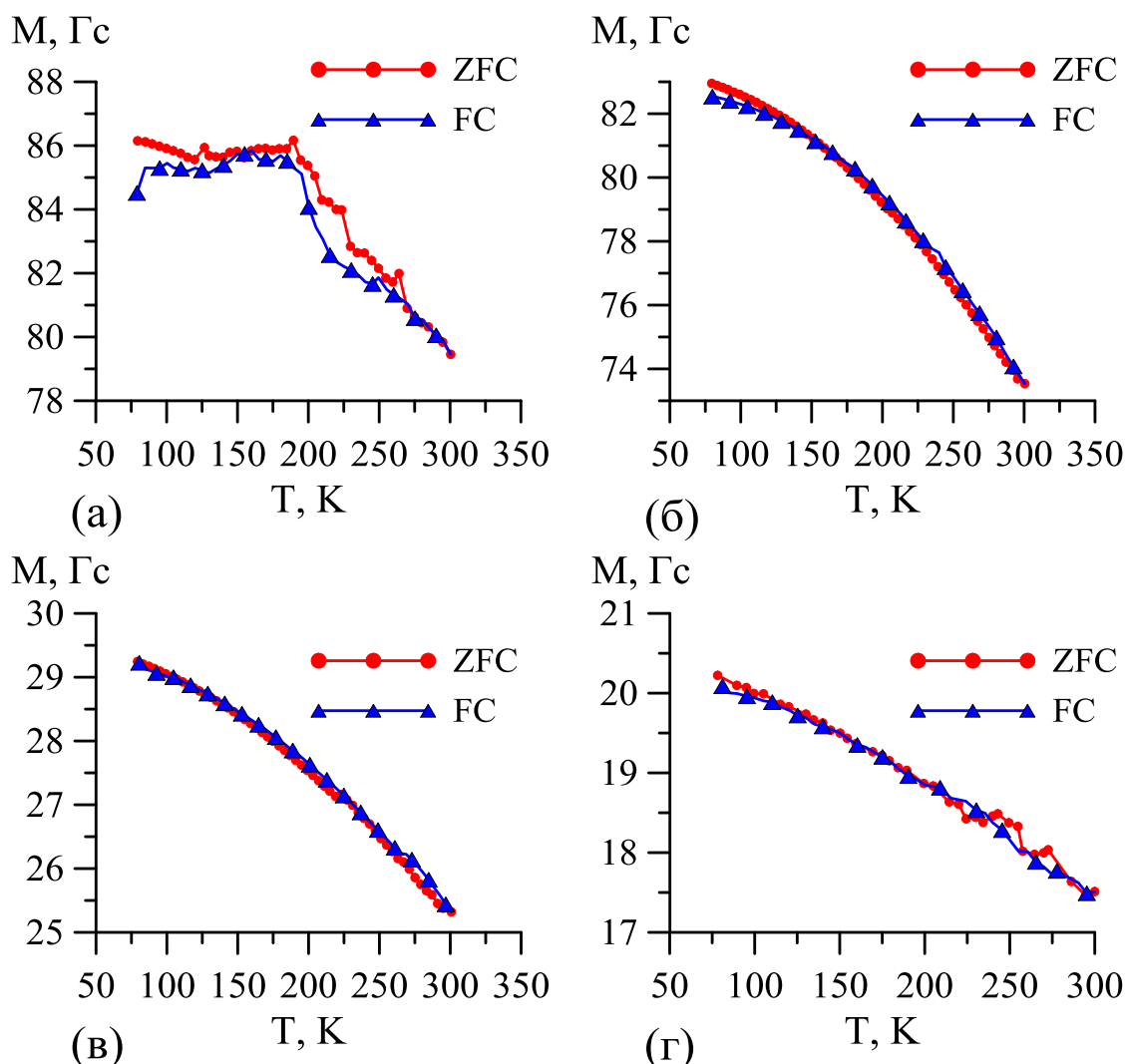


Рисунок 12. Зависимости ZFC и FC (10 кЭ) для нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — (а) 100 % : 0 %, (б) 80 % : 20 %, (в) 50 % : 50 % и (г) 20 % : 80 %.

3.1.2. Исследование нанокompозитов, полученных путем диспергирования в мельнице

3.1.2.1. Мёссбауэровские исследование влияния соотношения прекурсоров на процесс формирования нанокompозитов

Были проведены мёссбауэровские исследования при комнатной температуре образцов нанокompозитов, приготовленных путем диспергирования в высокоскоростной мельнице в течение 10 минут прекурсоров — оксида железа и гуминовых кислот, взятых в соотношении 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 % Спектр представляет собой ассиметричные зеемановские секстеты с уширенными линиями, что характерно для суперпарамагнитных частиц (рис. 13). Расшифровка спектров проводилась в модели, состоящей из квадрупольного дублета и восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля на ядре с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [55]. Дублет обусловлен как формированием новой фазы на поверхности ча-

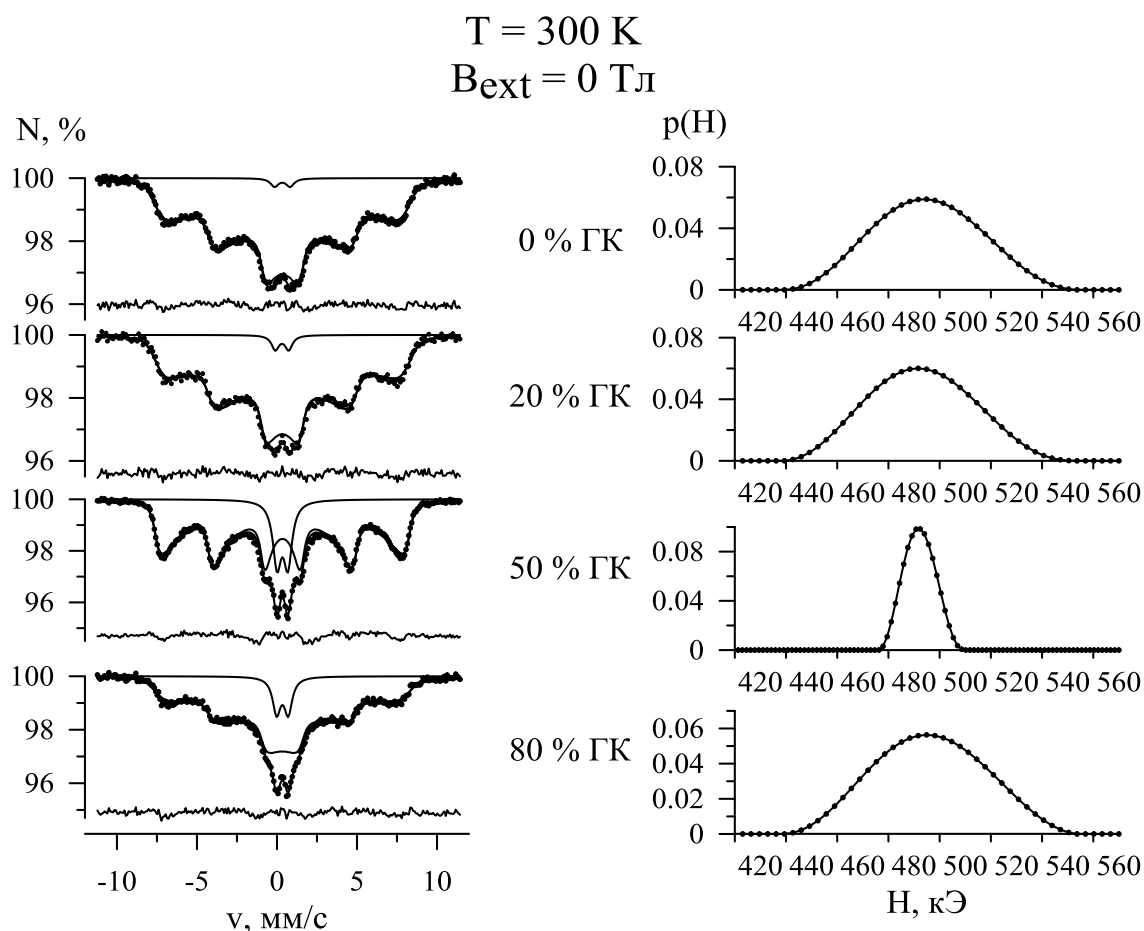


Рисунок 13. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозитов, полученных диспергированием Fe_3O_4 и ГК в высокоскоростной мельнице в течение 10 мин в соотношении — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %, измеренные при комнатной температуре.

стиц нанокompозита вследствие связывания с гуминовыми кислотами, так и вкладом за

счет суперпарамагнитной релаксации магнитного момента. Последний вклад возникает из-за того, что модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации не учитывает малые проекции магнитного момента. По этой причине изомерный сдвиг зеемановских секстетов в нашей модели завязан с изомерным сдвигом квадрупольного дублета.

Для того, чтобы исключить суперпарамагнитную релаксацию магнитного момента, были проведены мёссбауэровские исследования во внешнем магнитном поле с индукцией 1,03 Тл, перпендикулярном пролету γ -квантов. Обработка проводилась в аналогичной модели: одновременная модельная расшифровка квадрупольного дублета и восстановление эффективного магнитного поля в области расположения ядра. Как и следовало ожидать, в образце 0 % ГК не наблюдается квадрупольный дублет. Мёссбауэровские спектры и результаты обработки с помощью программы SpectrRelax представлены на рисунке 14 и в таблице 1. Как известно, отношение интенсивностей второй и пятой компонент к первой и шестой компонентам в зеемановских секстеттах чувствительно к

$$T = 300 \text{ К}$$

$$B_{\text{ext}} = 1,03 \text{ Тл}$$

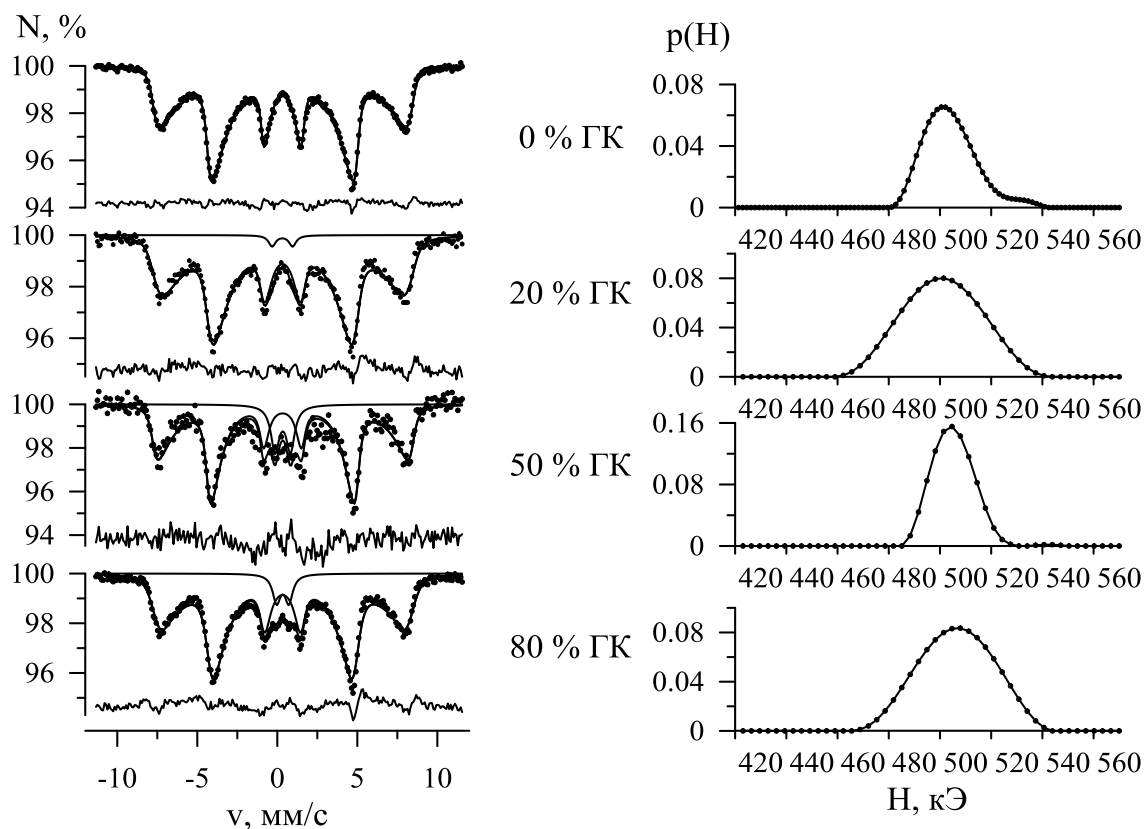


Рисунок 14. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозитов, полученных диспергированием Fe_3O_4 и ГК в высокоскоростной мельнице в течение 10 мин в соотношении — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %, измеренные при комнатной температуре и во внешнем магнитном поле 1,03 Тл.

углу между эффективным магнитным полем в области расположения ядра и направлением пролета γ -квантов.

ГК, %		0		20		50		80	
		B _{ext} , Тл		B _{ext} , Тл		B _{ext} , Тл		B _{ext} , Тл	
		0	1,03	0	1,03	0	1,03	0	1,03
1	RI, %	1,5±0,5		2,3±0,6		14,0±0,3		8,6±0,8	
		0		1,9±0,6		12,5±1,8		5,8±0,5	
	δ, мм/с	0,33±0,01		0,32±0,02		0,34±0,01		0,34±0,01	
		–		0,31		0,34		0,34	
	ε, мм/с	0,49±0,04		0,42±0,02		0,34±0,01		0,36±0,01	
–		0,64±0,04		0,48±0,02		0,38±0,01			
Γ, мм/с	0,60±0,03		0,56±0,08		0,63±0,01		0,59±0,03		
	–		0,525		0,627		0,587		
2	RI, %	98,5±0,5		97,7±0,6		85,9±0,3		91,4±0,8	
		100		98,1±0,6		87,5±1,8		94,2±0,5	
	δ, мм/с	0,33±0,01		0,34±0,01		0,34±0,01		0,34±0,01	
		0,33		0,34		0,34		0,34	
	ε, мм/с	-0,01±0,01		0,01±0,01		-0,01±0,01		0,01±0,01	
		0,01±0,01		0,02±0,01		0,01±0,01		0,01±0,01	
	<H>, кЭ	485±6		482±6		482±5		486±8	
		494±4		490±10		495±26		496±8	
	Γ, мм/с	0,60±0,02		0,60±0,03		0,51±0,01		0,58±0,05	
		0,38±0,01		0,60		0,45±0,06		0,58	
	$\alpha = \frac{K_{eff}V}{k_B T}$	0,89±0,04		0,88±0,04		2,39±0,04		0,46±0,06	
0,750		0,87		2,39		0,45			
$h = \frac{HM_S}{2K_{eff}V}$	0		0		0		0		
	1,93±0,02		1,89±0,06		0,68±0,14		4,56±0,11		

Таблица 4. Сверхтонкие параметры парциальных спектров для ядер ^{57}Fe в структуре нанокомпозита, приготовленного диспергированием в мельнице в течение 10 мин оксида железа и гуминовых кислот в соотношении — 100 % : 0 %, 80 % : 20 %, 50 % : 50 %, 20 % : 80 %, измеренных при температуре 300 К без внешнего магнитного поля и в поле $B_{\text{ext}} = 1,03$ Тл.

В случае, когда угол составляет 90° , это отношение равно $\frac{I_2}{I_1} = \frac{4}{3}$. Анализ спектров показал, что в нашем случае отношение $\frac{I_2}{I_1}$ для образцов 0 % ГК, 20 % ГК, 50 % ГК и 80 % ГК составляет 1,12, 1,13, 1,24 и 1,20 с погрешностью 0,03, соответственно. Видно, что экспериментальные значения близки к теоретическим, а значит, магнитные моменты практически полностью выстраиваются вдоль направления приложенного внешнего магнитного поля. Квадрупольный дублет со средними параметрами $\langle \delta \rangle = 0,36 \pm 0,01$ мм/с и $\langle \varepsilon \rangle = 0,50 \pm 0,04$ мм/с (табл. 4) соответствует позициям трёхвалентных атомов железа в тетраэдрическом окружении атомов кислорода в структуре новой фазы на поверхности нанокомпозита. Анализ параметров α и h показал, что фазовое соотношение, а также размер частиц образца с концентрацией гуминовых кислот 0 % и 20 % практически не отличаются. Образец с концентрацией гуминовых кислот 50 % преимущественно является маггемитом, а в случае с концентрацией гуминовых кислот 80 % размер частиц в 1,3 раза меньше.

3.1.3. Исследование нанокompозитов, полученных методом химического с последующим диспергированием

3.1.3.1. Изучение влияния времени диспергирования нанокompозитов

Для того чтобы изучить влияние времени диспергирования в мельнице, были получены нанокompозиты методом химического соосаждения с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 10,7 % : 89,3 %, с последующим диспергированием в высокоскоростной мельнице SPEX в течение 4 мин и 10 мин. Мёссбауэровские измерения проведены при комнатной температуре. Спектры представляют собой квадрупольные дублеты с уширенными линиями, характерные для суперпарамагнитных частиц (рис. 15). Обработка спектра проводилась путём одновременных модельной расшифровки квадрупольного дублета и восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в области

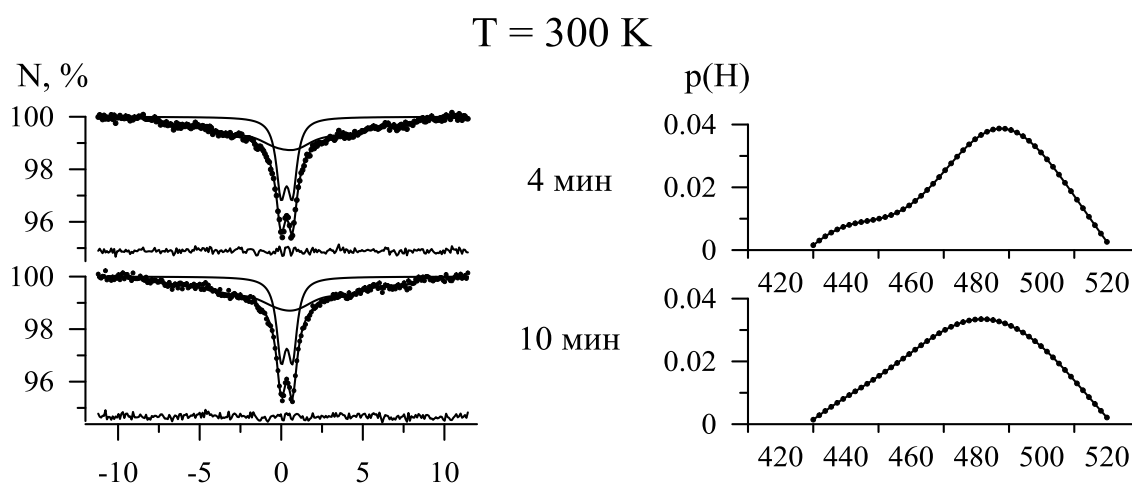


Рисунок 15. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозитов, полученных методом химического соосаждения в соотношении прекурсоров — Fe_3O_4 и ГК — 10,7 % : 89,3 % с последующим диспергированием в мельнице в течение 4 мин и 10 мин, измеренные при комнатной температуре.

расположения ядра в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации. Спектры для образцов с данными временами диспергирования практически идентичные при комнатной температуре. Это связано с существованием предела измельчения частиц в мельнице, который реализуется при времени диспергирования в мельнице 4 мин, обусловленного характером взаимодействия гуминовых кислот и оксидов железа [48].

3.2. НАНОКОМПОЗИТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И ПЕКТИНОМ

3.2.1. Мёссбауэровские исследование влияния соотношения прекурсоров на процесс формирования наноконпозитов

Были проведены мёссбауэровские исследования наноконпозитов на основе оксидов железа, в которых в качестве стабилизирующего вещества использовался природный полимер — пектин. Мёссбауэровские спектры наноконпозитов с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 % и 90 % : 10 %, измеренные при комнатной температуре, представлены на рисунке 16. Форма спектров имеет

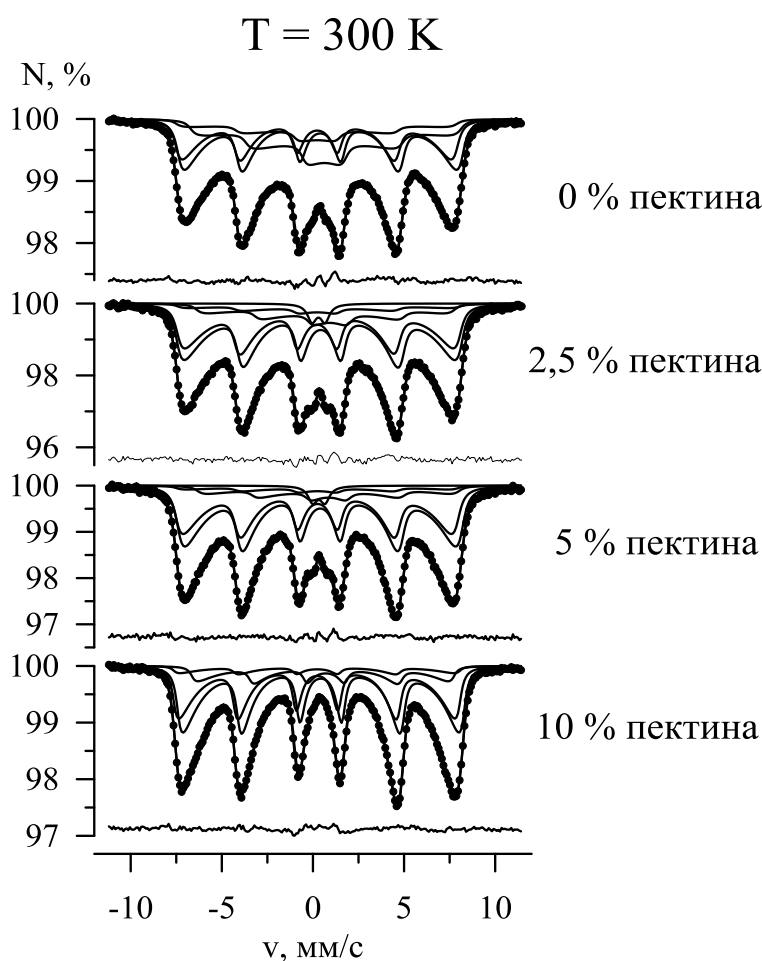


Рисунок 16. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре наноконпозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 % и 90 % : 10 %, измеренные при комнатной температуре.

релаксационный характер. Для обработки спектров была предложена модель, состоящая из модельной расшифровки квадрупольного дублета и четырех зеемановских секстетов в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [55]. В таблице 5 представлены сверхтонкие параметры парциальных спектров. Измерения при температуре 5 К показали, что ядро частицы наноконпозита представляет собой смесь нестехиометрического магнетита и маггемита (раздел 3.1.1.1.). Второй и четвертый зеемановские секстеты соответствуют позициям иона Fe^{3+} в А-подрешетке и иона Fe^{3+} в В-под-

решетке в структуре маггемита, а третий и пятый зеемановские секстеты соответствуют позициям иона Fe^{3+} в А-подрешетке и иона $\text{Fe}^{2.5+}$ в В-подрешетке в структуре магнетита. В данной модели использовалось приближение полной стехиометрии с соотношением интенсивностей парциальных спектров, соответствующих позиция атомов железа в В-

подрешетке и А-подрешетке, равное 2 : 1 для магнетита, и 1,3 : 1 для маггемита. Предполагается, что появление квадрупольного дублета связано с формированием новой фазы, образующейся в результате взаимодействия поверхности частицы с пектином. Однако нельзя исключать и вклада в дублет за счет суперпарамагнитной релаксации.

пектин, %		0	2,5	5	10
2	RI, %	26,0 ± 0,1	34,4 ± 0,1	36,4 ± 0,2	35,4 ± 0,1
	δ, мм/с	0,22 ± 0,02	0,28 ± 0,03	0,24 ± 0,02	0,22 ± 0,01
	ε, мм/с	-0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,03	-0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01
	H, кЭ	473 ± 1	476 ± 2	474 ± 1	482 ± 1
	α	4,0 ± 0,2	3,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1
3	RI, %	13,7 ± 0,1	6,6 ± 0,1	5,1 ± 0,1	6,6 ± 0,0
	δ, мм/с	0,22 ± 0,02	0,28 ± 0,03	0,24 ± 0,02	0,22 ± 0,01
	ε, мм/с	-0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,03	-0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01
	H, кЭ	473 ± 1	476 ± 2	474 ± 1	482 ± 1
	α	0,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	3,0 ± 0,2
4	RI, %	32,9 ± 2,2	43,6 ± 1,2	46,0 ± 1,2	44,8 ± 1,1
	δ, мм/с	0,41 ± 0,02	0,39 ± 0,03	0,40 ± 0,02	0,43 ± 0,01
	ε, мм/с	0,01 ± 0,01	-0,03 ± 0,03	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01
	H, кЭ	479 ± 1	479 ± 1	479 ± 1	482 ± 1
	α	4,0 ± 0,2	3,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1
5	RI, %	27,4 ± 2,3	13,2 ± 1,4	10,3 ± 1,3	13,3 ± 1,3
	δ, мм/с	0,67 ± 0,01	0,81 ± 0,05	0,85 ± 0,06	0,63 ± 0,02
	ε, мм/с	0,04 ± 0,02	-0,12 ± 0,04	0,00 ± 0,01	-0,08 ± 0,02
	H, кЭ	455 ± 6	434 ± 5	440 ± 6	441 ± 2
	α	0,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	3,0 ± 0,2

Таблица 5. Сверхтонкие параметры парциальных спектров для ядер ^{57}Fe в структуре нанокompозита, приготовленного с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 %, 90 % : 10 %, измеренных при комнатной температуре.

На рисунке 17 представлены относительное содержание магнетита и маггемита в структуре исследуемого нанокompозита. Наблюдается увеличение относительного содержания маггемита и уменьшение относительного содержания магнетита. Анализ параметров спектров показал, что наблюдается возрастание

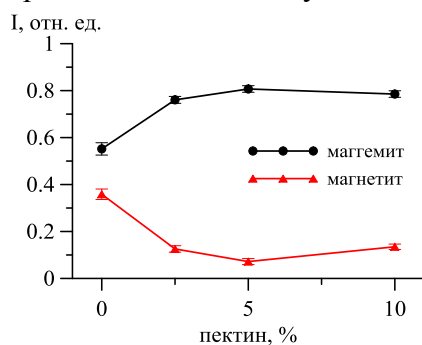


Рисунок 17. Зависимость относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих маггемиту и магнетиту в структуре нанокompозита от концентрации пектина в прекурсорах нанокompозита.

параметра $\alpha = \frac{K_{eff}V}{k_B T}$ с увеличением концентрации пектина в прекурсорах нанокompозита (рис. 18). Возрастание α характеризует увеличение размера частиц нанокompозитов. Исследование влияния пектина на свойства нанокompозита в настоящее время не закончено, и будет продолжаться.

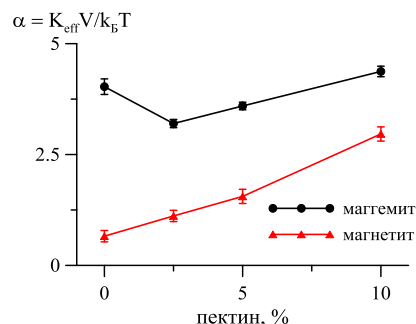


Рисунок 18. Зависимость параметра $\alpha = \frac{K_{eff}V}{k_B T}$ от концентрации пектина в прекурсорах нанокompозита.

3.2.2. Исследование влияния соотношения прекурсоров на магнитные характеристики нанокompозитов

Для понимания механизмов влияния соотношения прекурсоров на природу магнетизма нанокompозита и характер магнитного упорядочения дополнительно исследовались магнитные характеристики. Были проведены исследование кривых перемангничивания нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 % и 90 % : 10 %. Исследование осуществлялось на вибрационном магнитометре. Измерение намагниченности проводилось при включении внешнего магнитного поля в диапазоне от -10 кЭ до 10 кЭ. Результаты исследований кривых перемангничивания (петель гистерезиса) при разных температурах: 80 К, 190 К и 300 К образцов нанокompозитов представлены на рисунке 19. Форма кривых перемангничивания исследуемых образцов нанокompозитов характерна для ферромагнетиков. На рисунке 20 представлены петли гистерезиса, измеренные при температуре 80 К, для образцов нанокompозитов с концентрацией пектина в прекурсорах 0 %, 2,5 %, 5 %

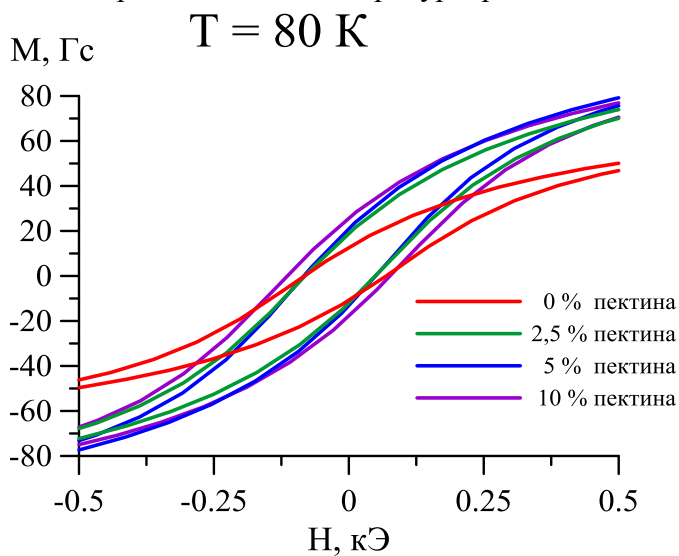


Рисунок 20. Петли магнитного гистерезиса для нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 % и 90 % : 10 %, измеренные при температуре 80 К.

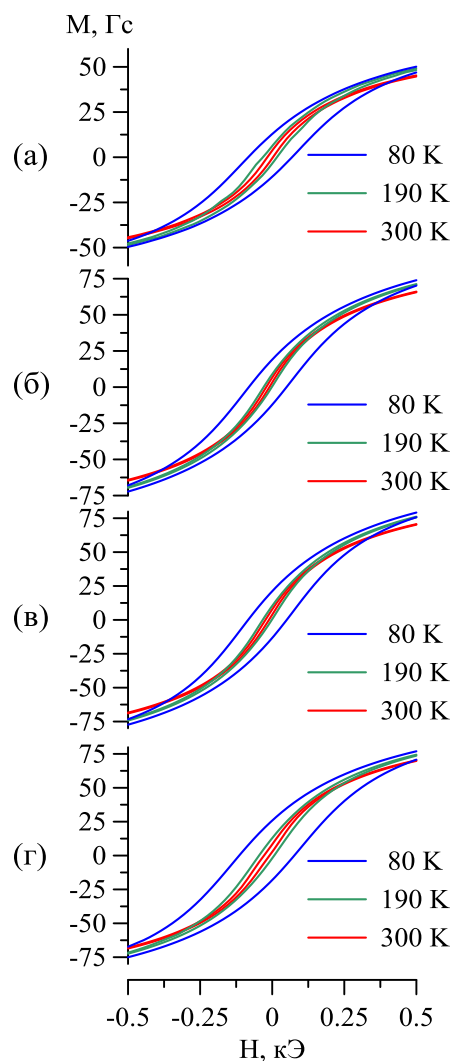


Рисунок 19. Петли магнитного гистерезиса для нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — (а) 100 % : 0 %, (б) 97,5 % : 2,5 %, (в) 95 % : 5 % и (г) 90 % : 10 %, измеренные при температуре 80 К, 190 К и 300 К.

и 10 %. Видно, что параметры кривых перемангничивания отличаются. При изменении концентрации пектина в прекурсорах нанокompозита от 0 % до 2,5 % форма петли гистерезиса изменяется существенным

образом. Однако при концентрациях пектина в прекурсорах 2,5 %, 5 % и 10 % изменение формы петли незначительно. Были получены параметры петель гистерезиса с помощью аппроксимации экспериментальных точек модифицированной функцией Ланжевена, описанной в разделе 3.1.1.2. Анализ параметров петель гистерезиса показывает, что значения эффективной константы анизотропии при концентрации пектина в прекурсорах 2,5 % и 5 % практически совпадают, однако при 10 % значение эффективной константы анизотропии возрастает почти в 2 раза, что может быть обусловлено увеличением размера частиц нанокompозита. Такой результат коррелирует с данными, полученными методами мёссбауэровской спектроскопии.

Были проведены исследования зависимости намагниченности от температуры во внешнем магнитном поле 10 кЭ в режимах ZFC/FC в диапазоне температур 80 ÷ 300 К.

пектин, %		0	2,5	5	10
H_c , Э	80 К	65 ± 2	55 ± 2	55 ± 2	83 ± 2
	190 К	20 ± 2	16 ± 2	18 ± 2	20 ± 2
	300 К	9 ± 2	16 ± 2	18 ± 2	19 ± 2
M_s , Гс	80 К	75 ± 1	110 ± 1	116 ± 1	112 ± 1
	190 К	71 ± 1	104 ± 1	110 ± 1	107 ± 1
	300 К	65 ± 1	95 ± 1	101 ± 1	99 ± 1
K_{eff} , Эрг/см ³	80 К	2407 ± 69	3018 ± 91	3183 ± 93	4646 ± 93
	190 К	707 ± 77	822 ± 100	966 ± 100	1049 ± 96
	300 К	288 ± 79	733 ± 102	894 ± 102	954 ± 97

Таблица 6. Магнитные характеристики нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 % и 90 % : 10 %, полученные в результате исследования при температуре 80 К, 190 К и 300 К.

Как известно, при низких температурах существуют такие магнитные материалы, называемые миктоманетиками. Характерная черта миктомагнетизма — зависимость

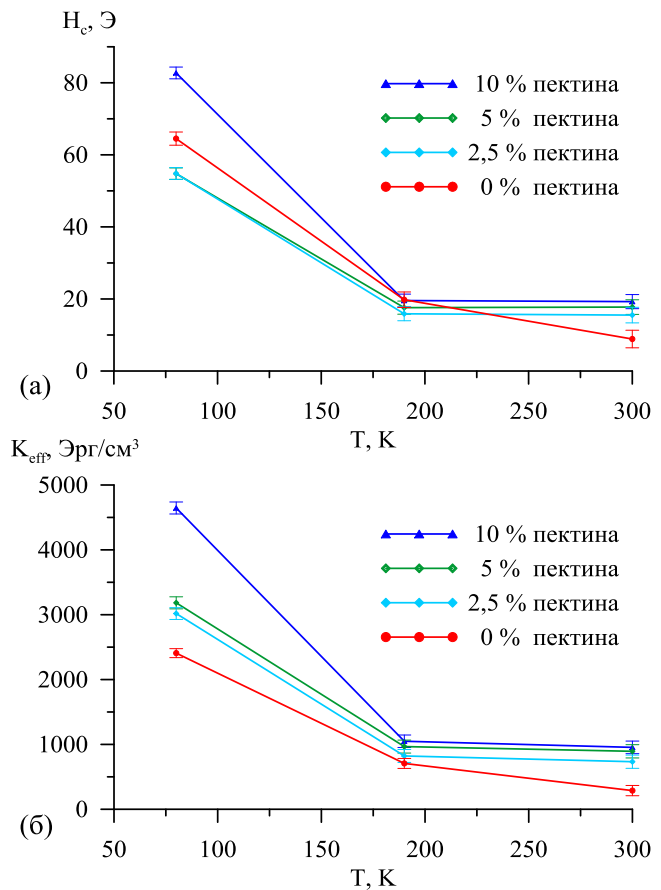


Рисунок 21. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) — (а) и эффективной константы анизотропии (K_{eff}) — (б) от температуры (T) для нанокompозитов, приготовленных методом химического соосаждения с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — 100 % : 0 %, 97,5 % : 2,5 %, 95 % : 5 % и 90 % : 10 %.

намагниченности от магнитной предыстории образца. Охлаждение образца ниже T_b в сравнительно слабых полях создает в конфигурации “замороженных” кластерных магнитных моментов некоторое преимущественное направление. “Замораживание” моментов в микромагнетике обусловлено термической блокировкой суперпарамагнитных магнитных частиц нанокompозита. С экспериментальной точки зрения наблюдаются две особенности: кривая FC лежит выше кривой ZFC и на кривой ZFC наблюдается максимум, характеризующий температуру “замораживания” [59]. Однако в наших измерениях наблюдается только точки расхождения кривых. По всей видимости, в данном диапазоне температур не достигалось состояние “замораживания” магнитных моментов всех частиц.

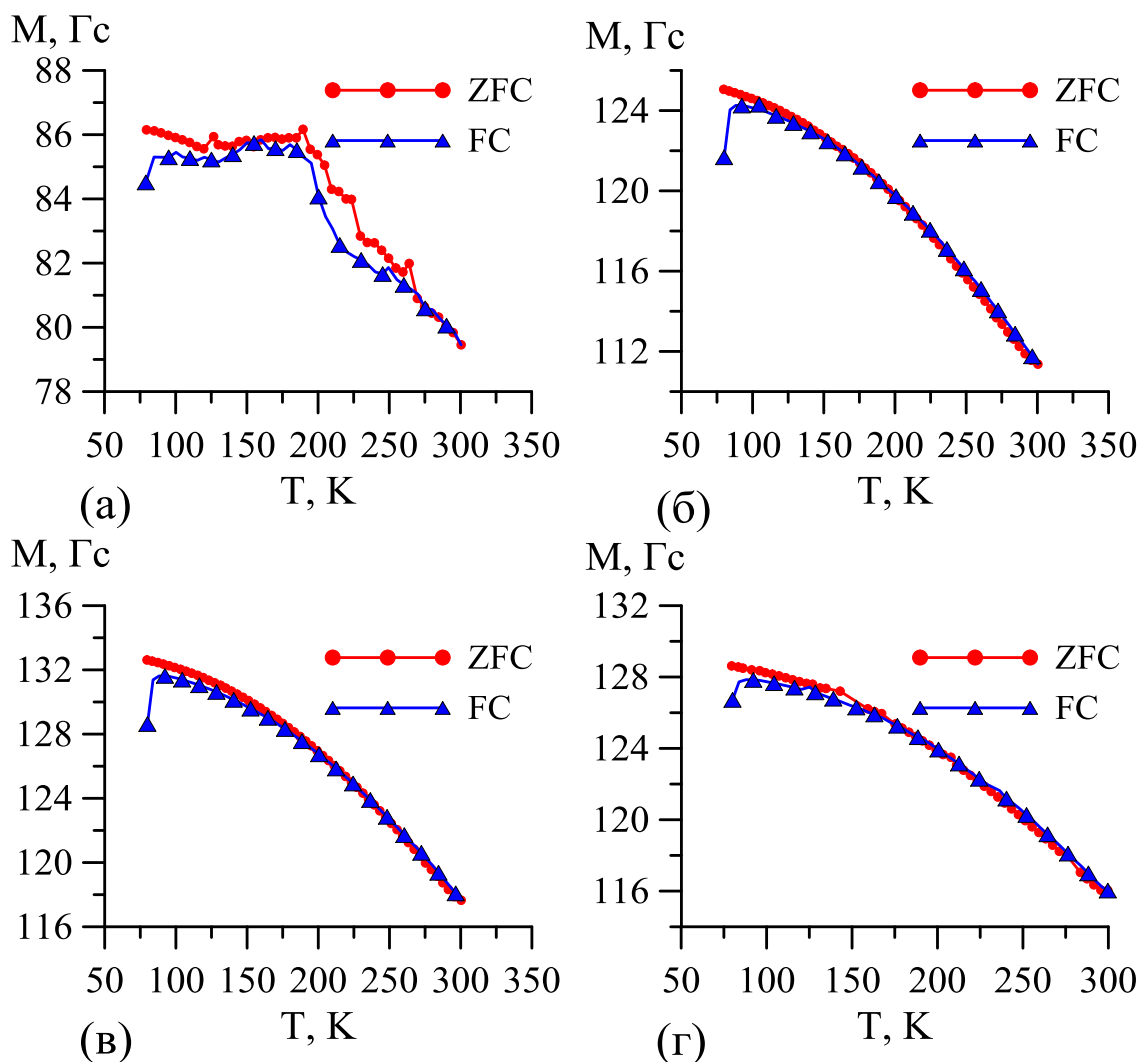


Рисунок 22. Зависимости ZFC/FC (10 кЭ) для нанокompозитов, приготовленных с соотношением прекурсоров — Fe_3O_4 и пектин — (а) 100 % : 0 %, (б) 97,5 % : 2,5 %, (в) 95 % : 5 % и (г) 90 % : 10 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены мёссбауэровские и магнитные исследования нанокompозитов, полученных методами химического соосаждения и диспергирования в мельнице с различным соотношением прекурсоров – Fe_3O_4 и гуминовых кислот (ГК), и полученных методами химического соосаждения с различным соотношением прекурсоров – Fe_3O_4 и пектина. В результате проведенных исследований установлено следующее:

1) Частицы исследуемых нанокompозитов демонстрируют суперпарамагнитное поведение.

2) Ядром нанокompозита является смесь нестехиометрического магнетита и маггемита.

3) С увеличением содержания ГК в прекурсорах нанокompозита возрастает относительное содержание новой фазы, формирующейся на поверхности частиц в результате взаимодействия оксидов железа и ГК. Параметры парциального спектра ядер ^{57}Fe в структуре новой фазы соответствуют атомам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

4) С увеличением концентрации ГК размер частиц уменьшается: d (20% ГК) = $13,5 \pm 0,1$ нм, d (50% ГК) = $12,3 \pm 0,1$ нм.

5) В случае получения частиц нанокompозита путём диспергирования соотношение магнетит/маггемит в магнитоупорядоченной фазе, а также размер частиц нанокompозитов с концентрацией ГК 20 % и 50 % практически не отличаются, при концентрации ГК 80 % размер частиц в 1,3 раза меньше.

6) В случае использования пектина в качестве прекурсора наблюдается увеличение относительного содержания маггемита и уменьшение относительного содержания магнетита при увеличении концентрации пектина.

7) С увеличением содержания пектина в прекурсорах нанокompозита возрастает размер частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Dezsi I., Fetzler Cs., Gombkoto A., Szucs I., Gubicza J., Ungar T. Phase transition in nanomagnetite. *Journal of applied physics*, v. 103, (2008)
- 2) Грищенко Л.А. Металлосодержащие нанокompозиты на основе арабиногалактана. Дисс. На соискание степени канд. хим. наук., (2007)
- 3) Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н., Сергеев А.В., Шумаков Л.И. Ферримагнитные жидкости, ферро- и ферримагнитные суспензии для радиочастотной индукционной гипертермии опухолей. *ХФЖ*, т. 34, № 4, с. 38-43, (2000)
- 4) Брусенцов Н.А., Гогосов В.В., Новакова А.А., Гендлер Т.С, Юрченко Н.Я., Семенова Г.М., Машалова Н.А., Игнатъева Е.В., Шумаков Л.И. Реологические свойства и противоопухолевый эффект ферримагнитных жидкостей. *ХФЖ*, т. 33, № 4, с. 9-12, (1999)
- 5) Martin J.P., Waksman S.A. Influence of microorganisms on soil aggregation and erosion II. *Soil science*, v. 52, Issue 1, pp. 381-394, (1941)
- 6) Chaney K., Swift R.S. The influence of organic-matter on aggregate stability in some British soils. *Journal of soil science*, v. 35, Issue. 2, pp. 223-230, (1984)
- 7) Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных. *Гидрохим. материалы*, (1973)
- 8) Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. *Гидрометеиздат*, (1986)
- 9) Tate R.L., Microbial oxidation of organic matter of Histosols. *Advances in microbial ecology*, v. 4, pp. 194-201, (1980)
- 10) Landrum P.F.; Nihart S.R.; Eadie B.J., Reduction in bioavailability of organic contaminants to the amphipod *pontoporeia-hoyi* by dissolved organic-matter of sediment interstitial waters. *Environmental toxicology and chemistry*, v. 6, Issue 1, pp. 11-20, (1987)
- 11) Black M.C., Mccarthy J.F., Dissolved organic macromolecules reduce the uptake of hydrophobic organic contaminants by the gills of rainbow-trout (*salmo-gairdneri*), *environmental toxicology and chemistry*. v. 7, Issue 7, pp. 593-600, (1988)
- 12) Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 325 с., (1990)

- 13) Bollag J.M., Myers C. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *Science of the total environment*, v. 118, pp. 357-366, (1992)
- 14) Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах. *Биоорганическая химия*, 35, 3, 293-310, (2009)
- 15) Billas I.M.L., Chatelain A., Heer W.A. *Surface review and letters*, 3, 429, (1996)
- 16) Cox D.M., Tevor D.J., Whetten R.L., Rohlfing E.A., Kaldor A. *Phys. rev. B*, 32, 7290, (1985)
- 17) Suslik K.S., Fang M., Hyeon T. *J. am. chem. soc.*, 118, 11960, (1996)
- 18) Prozorov T., Kataby G., Prozorov R., Gedanken A. *Thin solid films*, 340, 189 (1999)
- 19) Mathur S., Veith M., Sivakov V., Shen H., Huch V., Hartmann U., Gao H.B. *Chem. vap. D*, 6, (2002)
- 20) Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H.B. *J. am. chem. soc.*, 123, 12798, (2001)
- 21) Martinez-Mera I., Espinoza-Pesqueira M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature, *Materials letters*, 61, 4447-4451, (2007)
- 22) Pang S.C., Chin S.F., Anderson M.A. Redox Equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of the pH and redox potential. *J. colloid and interface sci.*, 311, pp. 94-101, (2007)
- 23) Vereda F., Vicente J., Hilgado-Alvarez R. Influence of a magnetic field on the formation of magnetite particles via two precipitation method. *Langmuir*, 23, 7, 3581-3589, (2007)
- 24) Kydralievа et al., *Macromol. symposia*, (2012)
- 25) Berkowitz A.E., Walter J.L. *J. magn. mater.*, 39, 75, (1983)
- 26) Pascal C., Pascal J.L., Favier F., Elidrissi M.L., Payen C. *J. Chem. mater.*, 11, 141, (1999)
- 27) Shanker S.H., Ranjana R.; Aruna S., Per-Ove S., Jose L.V. Silicon dioxide nanoparticles (SiO₂, 40-50 nm) exacerbate pathophysiology of traumatic spinal cord injury and deteriorate functional outcome in the rat. an experimental study using pharmacological and morphological approaches. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 9, N. 8, pp. 4970-4980 (11), (2009)

- 28) Roy S., Ghose J. Moessbauer study of nanocrystalline cubic CuFe_2O_4 synthesized by precipitation in polymer matrix. *JMMM*, 307, 32-37, (2006)
- 29) Ditsch A., Laibinis P.E., Wang D. I. C., Hatton T.A. Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Langmuir*, 21, 6006-6018, (2006)
- 30) Liu X., Kaminski M.D., Guan Y., Chen H., Liu H., Rosengart A.J. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel. *JMMM*, 306, 248-253, (2006)
- 31) Chen K., Bakuzis A.F., Luo W. Improving surfactant grafting in magnetic colloids. *Appl. Surf. Sci.*, 252, 6379–6382, (2006)
- 32) Жоробекова Ш.Ж., Королева Р.П., Алыбакова Н.К. О физиологической активности гуминовых кислот, *Известия НАН КР*, №2, с. 18-21, (2005)
- 33) Salazar J.S., Perez L., Abril O., Phuoc L.T., Ihiawakrim D., Vazquez M., Greneche J., Begin-Colin S., Pourroy G. Magnetic iron oxide nanoparticles in 10 – 40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties. *Chemistry of materials*, 23, pp. 1379-1386, (2011)
- 34) Neel L. Influence of thermal fluctuations on the magnetization of ferromagnetic small particles. *Ann. Geophys.*, v. 5, pp. 99-136, (1949)
- 35) Petravic O. Superparamagnetic nanoparticle ensembles. *Superlattices and microstructures*, 47, pp. 569-578, (2010)
- 36) Roca A.G., Marco J.F., Morales M.P., Serna C.J. Effect of nature and particle size on properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles. *J. phys. chem., C*, 111, pp. 18577 – 18584, (2007)
- 37) Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Yu.V., Dmitrieva T.V., Chiang R.K. Mossbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites. *Journal of applied physics*, 106, 034311, (2009)
- 38) Kalska-Szostko B., Zubowska M., Satula D. Studies of the magnetite nanoparticles by means of Mossbauer spectroscopy. *Acta physica polonica A*, №. 3, v. 109, (2006)
- 39) Николаев В.И., Шипилин А.М., Захарова И.Н. Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мёссбауэра. *Физика твердого тела*, том 43, вып. 8, (2001)
- 40) Sawatzky G.A., Woude F.V., Morrish A.H. Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels. *Phys. rev.* 187, 747–757, (1969)
- 41) Ozdemir O. Coercive force of single crystals of magnetite at low temperatures *Geophys. J. int.*, 141, pp. 351–356, (2000)

- 42) Dutta P., Pal S., Seehra M. S., Shah N., and Huffman G. P., Size dependency of magnetic parameters and surface disorder in magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 105, 07B501, (2009)
- 43) Roca G., Niznansky D., Poltiero-Vejpravova J., Bittova B., González-Fernández M. A., Serna C. J., and Morales M. P. Magnetite nanoparticles with no surface spin canting. *Journal of applied physics* 105, 114309, (2009)
- 44) Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Yu.V., Dmitrieva T.V., Chiang R.K. Mossbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites. *Journal of applied physics*, 106, 034311, (2009)
- 45) Фетисов Г.П., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Голубева Н.Д., Кыдралиева К.А., Помогайло А.Д. Магнитоактивные наноструктурированные материалы. *Технология металлов*, № 8, с. 21-24, (2010)
- 46) Юрищева А.А., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И. Голубева Н.Д., Помогайло А.Д., Кыдралиева К.А. Направленный синтез и свойства железосодержащих магнитных наноматериалов.
- 47) Захарова Н.Г., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Горбунова Н.В., Голубева Н.Д., Помогайло А.Д., Кыдралиева К.А. Синтез и свойства биосовместимых магнитных наночастиц, стабилизированных в полимерных матрицах.
- 48) Юрищева А.А., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Горбунова Н.В., Голубева Н.Д., Помогайло А.Д., Кыдралиева К.А. Механохимический синтез и свойства железосодержащих магнитных наноматериалов.
- 49) Русаков В.С. Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Институт ядерной физики республики Казахстан. (2001)
- 50) Николаев В.И., Русаков В.С. Мёссбауэровские исследования ферритов. Московский университет, (1985)
- 51) Русаков В.С. Основы мёссбауэровской спектроскопии. Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 292 с. (2011)
- 52) Rusakov V.S., Chistyakova N.I. mossbauer program complex MStools — Latakame'92, Buenos Aires, Argentina, № 7-3, (1992)
- 53) Мацнев М.Е., Русаков В.С. Программа модельной расшифровки мёссбауэровских спектров — SpectrRelax. *Mössbauer spectroscopy and its applications*. Тезисы докладов, с. 181, (2009)
- 54) Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting. *AIP conf. proc.*, 1489, pp. 178 – 185, (2012)

- 55) Jones D. H. and Srivastava K. K. P., Many-state relaxation model for the Mossbauer spectra of superparamagnets, Physical review B, volume 34, number 11, (1986)
- 56) Bodker F., Morup S., Linderoth S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. Phys. review letters, v. 72, N. 2, pp. 282-285, (1994)
- 57) Goya G. F., Berquo T. S., Fonseca F. C.; Morales M. P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. Journal of applied physics, 94, pp. 3520-3528, (2003)
- 58) Martínez B., Roig A., Obradors X., Molins E.. J. appl. phys., 79, 2580, (1996)
- 59) Хёрд К.М, Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах. Успехи физических наук, том 142, вып. 2, (1984)

В заключение хочу выразить глубокую благодарность тем людям, без которых невозможно было бы выполнение дипломной работы. В первую благодарю за поддержку и чуткое руководство, а также за теплое отношение в течение всего периода обучения в лаборатории научного руководителя, кандидата физ.-мат. наук, доцента Наталию Игоревну Чистякову.

Выражаю глубокую благодарность и признательность за консультацию в процессе выполнения дипломной работы заведующему лабораторией мёссбауэровской спектроскопии, доктору физ.-мат. наук, профессору Вячеславу Серафимовичу Русакову.

Хочу поблагодарить ведущего научного сотрудника ОАО “Биохиммаш”, доктора химических наук Кыдралиеву Камилю Асылбековну за предоставленные образцы нанокompозитов.

Выражаю благодарность инженеру кафедры магнетизма, к.ф.-м.н. Казакову Александру Петровичу за предоставление возможности проведения исследований магнитных характеристик.

Благодарю аспиранта кафедры общей физики, Шапкина Алексея Андреевича за консультации в процессе выполнения курсовых и дипломной работ.

А также поблагодарить Губайдулину Татьяну Валиевну и Гапочку Алексея Михайловича за их дружескую поддержку в течение все периода моего обучения в лаборатории.