

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА Общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**«МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТОВЫХ
НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНЫХ ИОННО-ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ»**

Выполнил студент
405 группы
Фадеев Максим Сергеевич

подпись студента

Научный руководитель
проф. Русаков Вячеслав Серафимович

подпись научного руководителя

Допущена к защите «___» _____ 2016 г.
Зав. кафедрой общей физики
проф. Салецкий Александр Михайлович

подпись зав. кафедрой

Москва
2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 5 |
| 1.1. Результаты мессбауэровских исследований железосодержащих нанотрубок и нанопроволок | 5 |
| 1.2. Фазовая диаграмма бинарной системы Fe-Co | 6 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА | 9 |
| 2.1. Этапы получения Fe-Co нанотрубок | 9 |
| 2.1.1. Получение шаблонных матриц | 9 |
| 2.1.2. Электрохимическое осаждение | 10 |
| 2.1.3. Аттестация шаблонных матриц и нанотрубок | 14 |
| 2.2. Рентгеновская дифрактометрия | 15 |
| 2.3. Мессбауэровский спектрометр | 16 |
| 2.4. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров | 17 |
| 2.4.1. Модельная расшифровка | 18 |
| 2.4.2. Восстановление распределений сверхтонких параметров ... | 18 |
| ГЛАВА 3. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Fe-Co НАНОТРУБОК | 20 |
| 3.1. Результаты восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля | 20 |
| 3.2. Результаты модельной расшифровки | 27 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ | 41 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 43 |

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире развитие науки и техники дошло до такого уровня, когда появляется необходимость в новых материалах, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, которые обусловлены не только структурой и размерами материалов, но и проявляющимися при этом квантово-механическими эффектами и волновой природой различных процессов [1, 2]. Решением этой проблемы стали бурно развивающиеся в последние годы нанотехнологии.

Своим разнообразием возможных применений искусственно созданные металлические массивы упорядоченных магнитных наноструктур вызывают особый интерес [3]. Наноразмерные магнитные массивы являются привлекательными для хранения информации со сверхвысокой плотностью записи [4-6]. Датчики на основе наноструктур имеют лучшее разрешение и чувствительность, высокую эффективность улавливания сигнала и быстрое время отклика из-за их большой поверхности для адсорбции и малого времени диффузии.

На сегодняшний день существует большое количество методик, позволяющих синтезировать наноструктуры с различной морфологией (кубики, наностержни, нанодиски, нанопроволоки и др.). Однако в силу специфической структуры и уникальных свойств более привлекательными для практического применения видятся полые нанообъекты, которые за счет меньшей плотности и большей площади поверхности весьма перспективны для использования в качестве элементов нанoeлектронных устройств, катализаторов, носителей при адресной доставке лекарственных средств, биомедицинских агентов и химических реакторов [7-13].

Существует огромное разнообразие методов получения полых наноструктур. Наиболее продуктивным является метод шаблонного синтеза, в котором применяются пористые материалы в качестве матрицы. Данный метод позволяет синтезировать наноразмерные объекты различной геометрии, в которых можно очень точно контролировать форму и размеры объекта. В

качестве шаблонных матриц используются трековые мембраны, которые нашли широкое применение в различных отраслях науки и промышленности. Геометрию каналов в трековых мембранах можно контролировать на этапе их получения: облучение тяжелыми ионами позволяет контролировать плотность пор, а химическое вытравливание латентных треков регулирует диаметры пор [14].

На данный момент металлические нанотрубки в шаблонных матрицах исследованы недостаточно подробно. В связи с этим нами было проведено дополнительное исследование.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА) и рентгеновской дифрактометрии (РД) исследованы железные и железо-кобальтовые наноструктуры, полученные методом темплатного синтеза с использованием трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Результаты мессбауэровских исследований железосодержащих нанотрубок и нанопроволок

В большинстве ранних исследованиях с помощью методов мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe изучались железосодержащие нанотрубки и нанопроволки в углеродных [15, 16] и алюминиевых (Al_2O_3) матрицах [17–20]. Почти все мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре, представляли собой зеемановские секстеты и квадрупольный дублет, а в работе [20] были обнаружены два квадрупольных дублета.

В работе [15] по исследованию железосодержащих нанотрубок сплава FeCo в углеродных матрицах определялись фазы железа и магнитная текстура. Средний диаметр нанотрубок составлял 20–70 нм, а длина – менее 40 мкм. Мессбауэровские спектры снимались в диапазоне температур от 18 К до 295 К и были обработаны двумя зеемановскими секстетами, соответствующими фазам $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3C , а также синглетом, соответствующим фазе $\gamma\text{-Fe}$. При изменении температуры было выявлено изменение относительных вкладов парциальных спектров данных фаз.

Также как и в нанотрубках в алюминиевых матрицах [17-20], для углеродных матриц при комнатной температуре магнитные моменты ориентированы в пространстве случайным образом [15].

В работе [20] исследовались нанопроволоки сплава FeCo в алюминиевой матрице. Средний диаметр нанотрубок составлял 200 нм, а высота более 10 мкм. Мессбауэровские спектры снимались при значениях температур 83 К, 133 К, 183 К и 288 К, и были обработаны зеемановским секстетом и парой парамагнитных квадрупольных дублетов. Интенсивность этих дублетов в спектре увеличивается с увеличением температуры, а значения сверхтонкого магнитного поля уменьшаются с увеличением температуры. В мессбауэровском спектре отношения интенсивностей второй и пятой к первой и шестой

резонансным линиям секстета зависят от угла между направлением пролета гамма кванта и магнитным моментом в образце – $\frac{I_{2,5}}{I_{1,6}} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{3(1 + \cos^2 \vartheta)}$. По экспериментальным данным работы это отношение равно нулю, что соответствует наличию магнитной текстуры в нанотрубке, при этом направление магнитного момента параллельно оси нанотрубки.

В работах [16–19], в которых также исследовались железосодержащие нанотрубки в алюминиевых матрицах, аналогичным методом было показано, что магнитные моменты нанотрубок сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ изотропно ориентированы в пространстве. Наличие квадрупольного дуплета в работе [19] объясняется особенностями формы трубки и тем, что трубка состоит из нанозерен, размеры которых меньше критического для суперпарамагнетизма размера.

Особый интерес представляет работа, посвященная изучению синтеза, фазового состава и магнитных свойств нанопроволок железа, полученных в порах полимерных трековых мембран [21]. В ней подробно описаны способы получения нанопроволок железа и зависимость их свойств от синтеза. Фазовый состав нанопроволок отвечает чистому металлическому железу $\alpha\text{-Fe}$, а их магнитные свойства характерны для объемного материала. В зависимости от условий синтеза были получены образцы с хаотическим расположением магнитных доменов или может формироваться выделенная ориентация намагниченности внутри нанопроволок железа.

1.2. Фазовая диаграмма бинарной системы Fe-Co

Приведенный на рис. 1 вариант диаграммы состояния бинарной системы Fe-Co основан на данных справочных изданий [22, 23] и обзорной статьи [24]. Можно видеть, что промежуточные фазы в системе Fe-Co отсутствуют. $\gamma\text{-Fe}$ и высокотемпературная модификация $\alpha\text{-Co}$ образуют непрерывный ряд твердых растворов ($\gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Co}$) с гранцентрированной кубической структурой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). При понижении температуры до 912–985°C происходит превращение ($\gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Co}$) \Rightarrow $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$. Кривые превращения имеют

максимум при содержании 45% Co и температуре 985°C. При этом растворимость Co в α -Fe весьма высока (см. рис. 1). При дальнейшем понижении температуры происходит упорядочение атомов Fe и Co по типу CsCl. Фаза упорядочения атомов Co в структуре α -Fe на рисунке обозначена FeCo. Предельная растворимость атомов Co в α -Fe достигает ~78 ат.% Co. В свою очередь атомы Fe также растворяются в структуре α -Co, хотя и в меньшей степени (например, при температуре 700°C до ~18 ат.% Fe). Между растворами α -Fe(Co) и α -Co(Fe) существует двухфазная область.

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

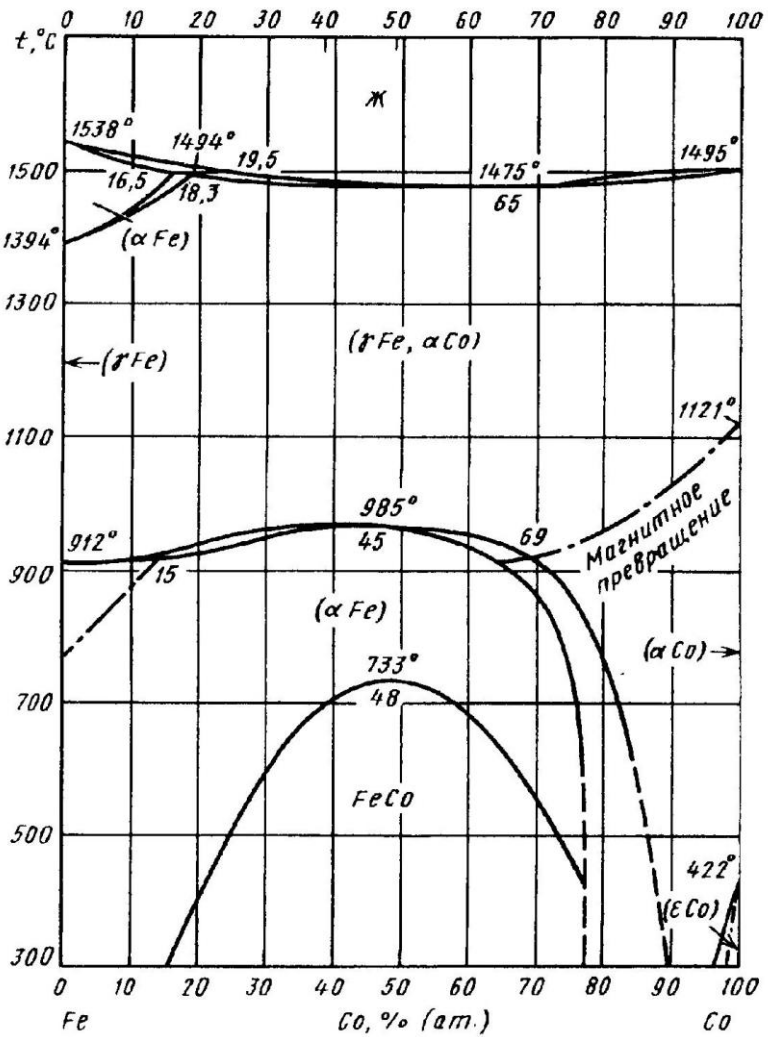


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма бинарной системы Fe-Co

1.3. Особенности кристаллической и магнитной структуры α -Fe

α -Fe – это кристаллическое состояние железа, в котором оно находится при температурах до 912°C . От других состояний (γ -Fe и δ -Fe) α -Fe отличается строением кристаллической решетки (имеет кристаллическую решетку в форме центрированного куба (рис. 2). При температуре выше 912°C α -Fe переходит в γ -Fe. Ниже температуры 769°C α -Fe является ферромагнетиком, а выше данной температуры переходит в парамагнитное состояние.

В объёмно-центрированной кубической кристаллической решётке α -Fe период решётки составляет 0.2861 нм при диаметре атомов Fe 0.2478 нм. α -Fe относится к пространственной группе $Im\bar{3}m$. Вид трансляционной симметрии: $(0,0,0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

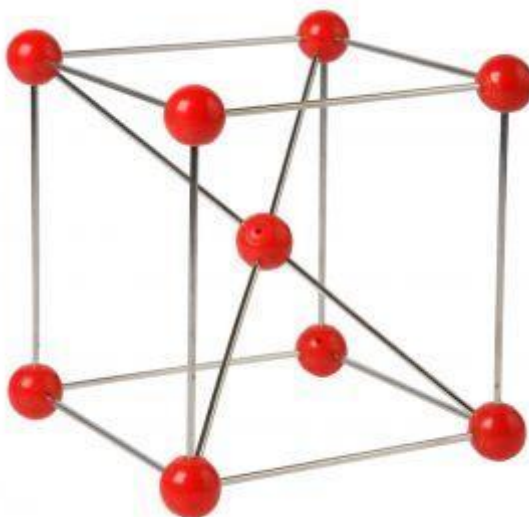


Рисунок 2 – Кристаллическая решетка α -Fe

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

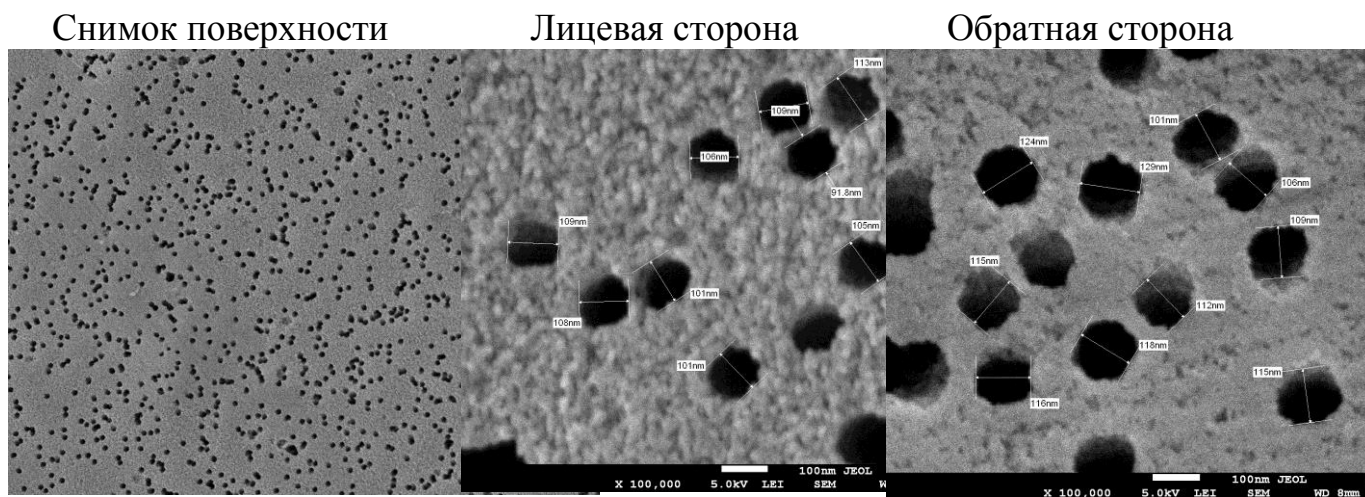
2.1. Этапы получения Fe и Fe/Co нанотрубок

Исследованные нами железосодержащие нанотрубки были получены в Евразийском национальном университете им. Л.Н. Гумилева Республики Казахстан. Процесс получения Fe и Fe/Co нанотрубок состоял из двух основных этапов. На первом этапе получались шаблонные матрицы путем облучения пленки тяжелыми ионами. На втором этапе на полученные шаблонные матрицы электрохимически осаждались элементы, из которых состоят нанотрубки. Оба процесса подробно описаны ниже.

2.1.1. Получение шаблонных матриц

В качестве шаблонной матрицы для получения нанотрубок использовалась полиэтилентерефталатная пленка (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Пленки облучали в филиале Института ядерной физики Республики Казахстан (г. Астана) на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60, ионами криптона Kr^+ с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом $1 \cdot 10^9$ ион/см² [25].

Вытравливание латентных треков в трековых мембранах проводилось в 2,2 М растворе NaOH при температуре $85 \pm 0,1^\circ C$, в качестве нейтрализаторов использовались 1,0% раствор уксусной кислоты и деионизированная вода. Данные условия химической обработки материала позволили получить трековые мембраны с цилиндрическими порами, не образующими конгломераты скрещенных или слитых пор, что подтверждается снимками поверхности шаблонных матриц, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (см. рис. 3).



Плотность пор $1.0E+09$ пор/см², диаметры пор составляли ~ 110 нм

Рисунок 3 – Изображения поверхности шаблонных матриц, полученные с помощью растрового электронного микроскопа

2.1.2. Электрохимическое осаждение

Важной особенностью метода электрохимического осаждения является возможность управления структурой получаемых наноструктур, благодаря использованию шаблонных матриц с заданной геометрией пор. Основными преимуществами данного метода являются возможность эффективного управления физическими и химическими свойствами синтезируемых наноструктур и высокая степень контроля процесса роста методом хроноамперометрии.

На втором этапе получения нанотрубок для электрохимического осаждения при приготовлении растворов электролитов для получения железных и железо-кобальтовых наноструктур использовались 7-водные сульфаты железа и кобальта – $FeSO_4 \times 7H_2O$, $CoSO_4 \times 7H_2O$ в необходимом молярном соотношении, а также 6-водный хлорид железа $FeCl_2 \times 6H_2O$, борная H_3BO_3 и аскорбиновая $C_6H_8O_6$ кислоты. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а (содержание основного компонента выше 98 %) или х.ч (содержание основного компонента более 99 %).

Все растворенные компоненты переливались в одну колбу, и к ним добавлялась аскорбиновая кислота. Поскольку электропроводность раствора

при электроосаждении зависит от его кислотности рН, после добавления аскорбиновой кислоты замерялся уровень рН раствора, который должен соответствовать $pH = 3$.

На рис. 4. представлена схема ячейки для электрохимического осаждения. В качестве катода и анода в ячейке использовались медные пластины равной площади. Перед процессом осаждения на одну сторону шаблонной матрицы наносился проводящий слой золота толщиной 10 – 15 нм путем магнетронного напыления. Процесс электрохимического осаждения проводился при напряжении 1.5 В в потенциостатическом режиме.

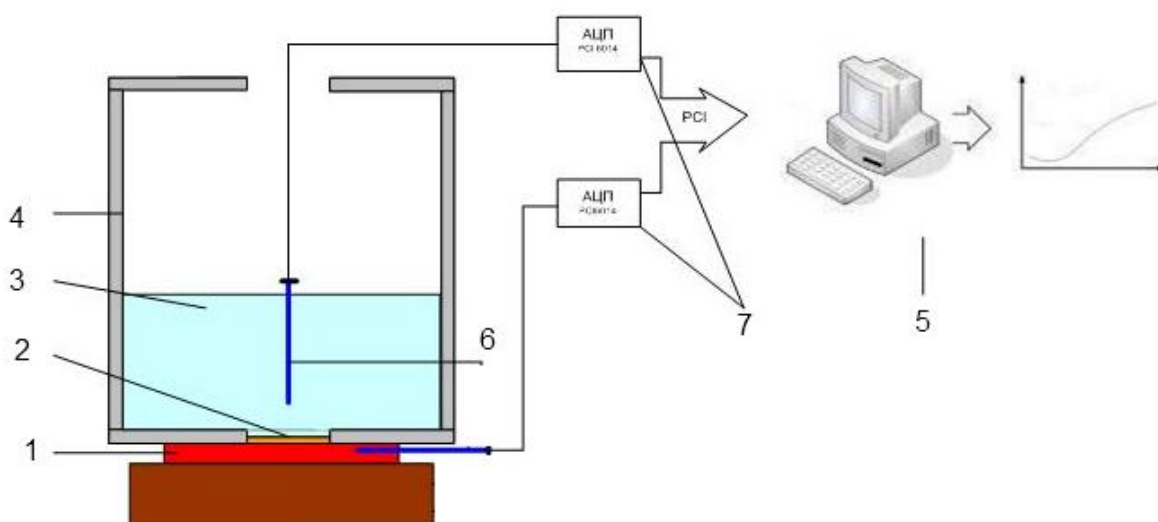


Рисунок 4 – Схема ячейки для электрохимического осаждения.

- 1 – катод,
- 2 – шаблонная матрица (трековая мембрана),
- 3 – раствор электролита,
- 4 – корпус,
- 5 – персональный компьютер,
- 6 – анод,
- 7 – источник тока и аналого-цифровой преобразователь

В процессе электрохимического осаждения растворенные соли железа и кобальта распадаются. В процессе электролиза по трекам шаблонной матрицы к катоду устремляются ионы железа Fe и кобальта Co, которые и формируют металлические нанотрубки. Было выявлено три основные стадии электролиза.

Первая стадия соответствует началу заполнения шаблона и непосредственно росту нанотрубок внутри треков. Вторая стадия отражает окончание заполнения мембраны. Процесс осаждения останавливался в начале третьей стадии, когда металл выходил на поверхность мембраны и происходило образование массивного монокристаллического слоя.

Учитывая, что Fe-Co наноструктуры локализованы несколько ниже уровня поверхности шаблона, для их вскрытия проводилось частичное или полное растворение пленок ПЭТФ в растворе гидроксида натрия при температуре 50°C в течение 1 часа и промывки в деионизированной воде. Полученные наноструктуры исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Микрофотографии с РЭМ массива наноструктур приведены ниже на рис. 5.

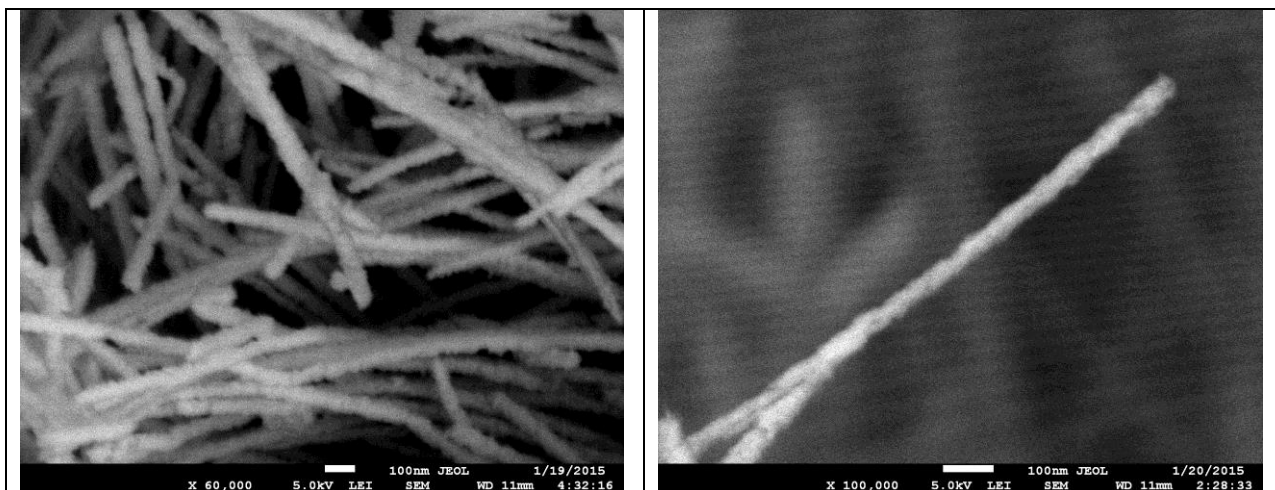


Рисунок 5 – РЭМ-изображения Fe/Co нанотрубок

Внешний диаметр нанотрубок измерялся при помощи РЭМ и составлял ~110 нм. Диаметр пор ПЭТФ шаблона и внутренний диаметр нанотрубок (d) оценивался манометрическим методом определения газопроницаемости в соответствии с кинетическим уравнением (законом Фика) [26]:

$$Q = \frac{nd^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p,$$

где Q – объем пройденного сквозь трубки газа, R – универсальная газовая постоянная, M – молекулярная масса воздуха, L – толщина мембраны (высота

нанотрубок), Δp – разность давлений на концах нанотрубок, n – поверхностная плотность пор (флюенс облучения ПЭТФ пленок при получении шаблона), T – температура. В эксперименте по определению среднего значения внутреннего диаметра нанотрубок использовалась разность давлений Δp , которая менялась в интервале значений от 0.008 до 0.020 МПа (с шагом 0.004 МПа).

Полученное в результате расчетов среднее значение диаметра пор ПЭТФ шаблона составило 110 ± 5 нм, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными в результате РЭМ исследований шаблонных матриц.

Среднее значение внутреннего диаметра $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок, определенное тем же методом, составило от 72 до 80 нм для всех исследованных образцов. Знание внутреннего диаметра нанотрубок позволило оценить толщины их стенок – 15–19 нм.

Атомное соотношение металлов в нанотрубках, полученных из растворов электролитов с разным соотношением солей, исследовалось с привлечением энергодисперсионного анализа (ЭДА). Анализ спектров позволил установить, что полученные из электролита $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$ нанотрубки состоят из атомов железа без примесей (см. рис. 6). Остальные соотношения атомов кобальта и железа в нанотрубках приведены в таблице 2. Погрешность определения атомного соотношения не превышает 1,3%.

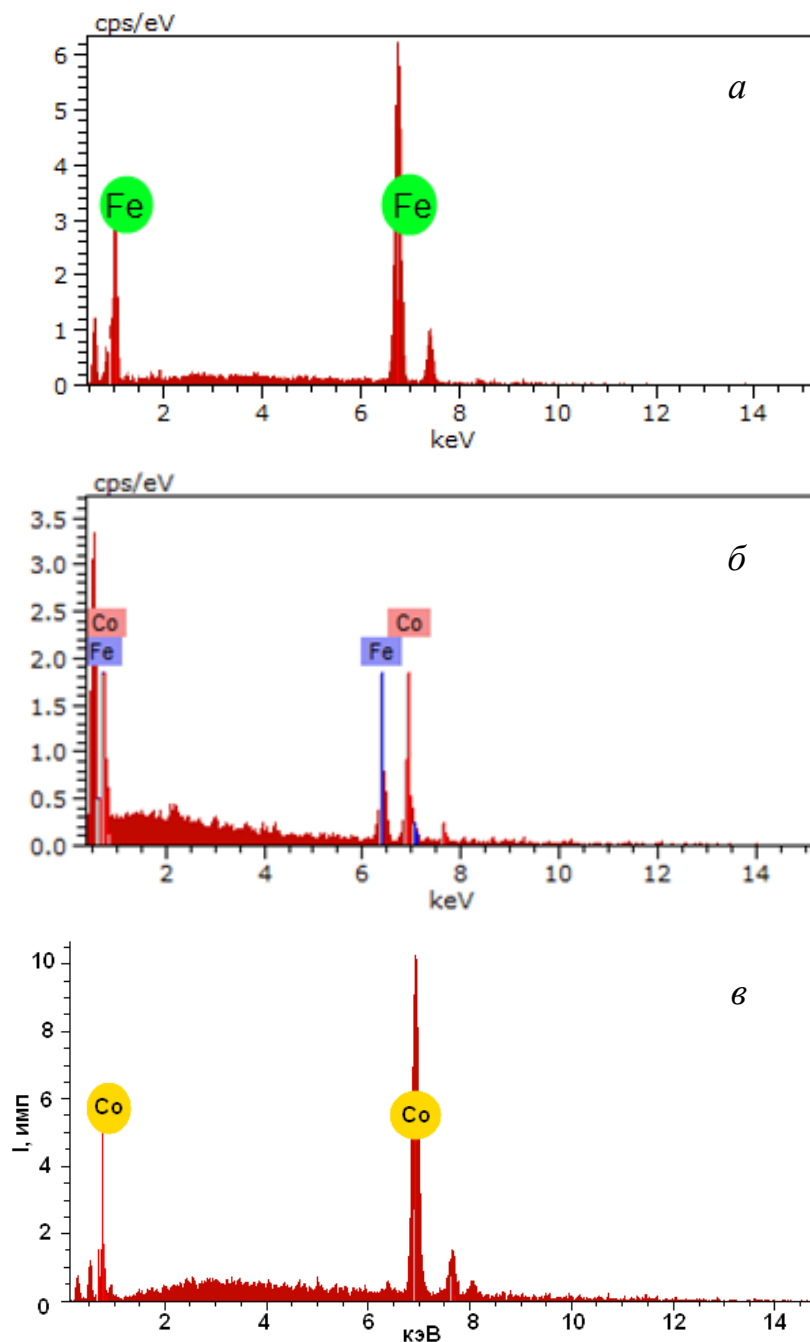


Рисунок – 6 ЭДА-спектры для образцов $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$ (*a*), $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ (*б*) и $\text{Fe}_0\text{Co}_{100}$ (*в*)

2.1.3. Аттестация шаблонных матриц и нанотрубок

В результате описанного выше (см. п. 2.1) синтеза были получены нанотрубки с различными характеристиками. Подробное описание полученных нанотрубок приведено в табл. 2, в которой наряду с номером образца приводится обозначение, соответствующее относительному содержанию атомов Fe и Co в использованных солях в процессе электрохимического

осаждения. Внешний диаметр нанотрубок определялся с помощью растровой электронной микроскопии, а внутренний – оценивался методом газопроницаемости (см. п. 2.1.2). Высота нанотрубок ограничивалась толщиной пленки, поэтому все образцы имеют одинаковую высоту.

Таблица 2 – Паспорт образцов.

| Процентное соотношение $Fe_{100-x}Co_x$ | Атомный вес Co, % | Погрешность, % | Внешний диаметр | Внутренний диаметр | Толщина стенок |
|---|-------------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------|
| Fe_{100} | 0 | 0 | 110 ± 5 | 80 ± 5 | $15 \pm 2,5$ |
| $Fe_{90}Co_{10}$ | 10,41 | 1,3 | 110 ± 5 | 78 ± 5 | $16 \pm 2,5$ |
| $Fe_{80}Co_{20}$ | 17,54 | 1,2 | 110 ± 5 | 79 ± 5 | $15,5 \pm 2,5$ |
| $Fe_{70}Co_{30}$ | 27,42 | 1,3 | 110 ± 5 | 76 ± 5 | $17 \pm 2,5$ |
| $Fe_{60}Co_{40}$ | 40,54 | 0,6 | 110 ± 5 | 78 ± 5 | $16 \pm 2,5$ |
| $Fe_{50}Co_{50}$ | 49,16 | 0,8 | 110 ± 5 | 76 ± 5 | $17 \pm 2,5$ |
| $Fe_{40}Co_{60}$ | 59,71 | 0,7 | 110 ± 5 | 75 ± 5 | $17,5 \pm 2,5$ |
| $Fe_{30}Co_{70}$ | 72,30 | 0,9 | 110 ± 5 | 78 ± 5 | $16 \pm 2,5$ |
| $Fe_{20}Co_{80}$ | 81,10 | 1,0 | 110 ± 5 | 74 ± 5 | $18 \pm 2,5$ |
| $Fe_{10}Co_{90}$ | 89,27 | 1,1 | 110 ± 5 | 72 ± 5 | $19 \pm 2,5$ |

2.2. Рентгеновская дифрактометрия

Определение фазового состава образцов проводилось на дифрактометре Empyrean Panalytical (Нидерланды) ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) в геометрии Брега-Брентано (рис. 7), при напряжении $U = 40 \text{ кВ}$ и силе тока $I = 40 \text{ мА}$.

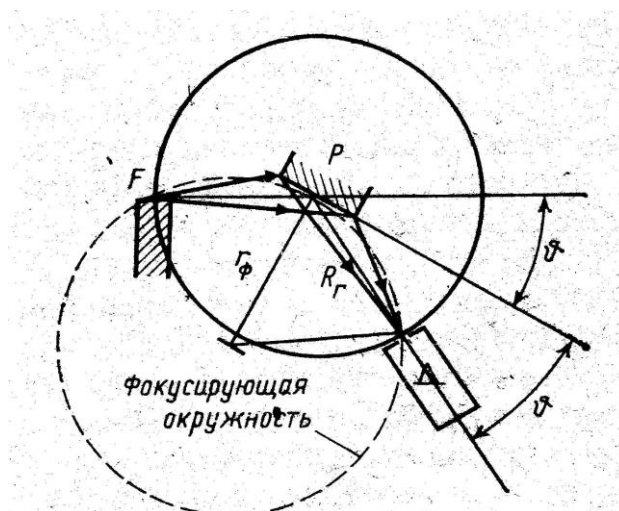


Рисунок 7 – Схема регистрации по Бреггу–Брентано

Схема регистрации по Брэггу-Брентано (рис. 7) основана на равенстве вписанных углов, опирающихся на одну и ту же дугу. Съемка осуществлялась с использованием двухкоординатного детектора Pixel3D без монохроматора, с Ni фильтром на дифрагированном пучке. Обработка дифрактограмм проводилась с использованием программы HighScore Plus и базы данных ICDD PDF4.

Рентгеновские дифракционные измерения были проведены на кафедре физики твердого тела кандидатом физ.-мат. наук доц. Киселевой Т.Ю.

Согласно данным рентгенофазового анализа исследованных нанотрубок в диапазоне концентраций $0 < x < 72,3$ наблюдалась практически однофазная объемно-центрированная кубическая структура α -Fe (пространственная группа $Im\bar{3}m$; см. п. 1.3) – фиксировались слабоинтенсивные дифракционные линии с индексами Миллера (110), (211) и (200). Оценка параметров элементарной ячейки показала, что в этом диапазоне концентраций для образцов железных и железокобальтовых нанотрубок $Fe_{100-x}Co_x$ с увеличением концентрации кобальта наблюдается практически линейное уменьшение параметра элементарной ячейки (в диапазоне $0 < x < 72,3$). Очевидно, что такое уменьшение параметра элементарной ячейки связано с различием радиусов r атомов Fe и Co, которые равны: $r(Fe) = 1.227 \text{ \AA}$, $r(Co) = 1.191 \text{ \AA}$ (см., например, [27]).

Для образцов железокобальтовых нанотрубок $Fe_{100-x}Co_x$ в диапазоне концентраций $72,3 < x < 100$ наблюдается появление дополнительных дифракционных рефлексов и значительное отклонение от линейной зависимости параметра элементарной ячейки с трудом определяющейся фазы α -Fe(Co). Согласно фазовой диаграмме бинарной системы Fe-Co (см. п. 1.2) можно сделать предположение о том, что для данных образцов наблюдается двухфазная структура на основе фаз α -Fe(Co) и α -Co(Fe).

2.3. Мессбауэровский спектрометр

Мессбауэровские измерения при комнатной температуре проводились на спектрометре MS1101Em (рис. 8), работающем в режиме постоянных

ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя, в качестве которого выступали системы железосодержащих нанотрубок.

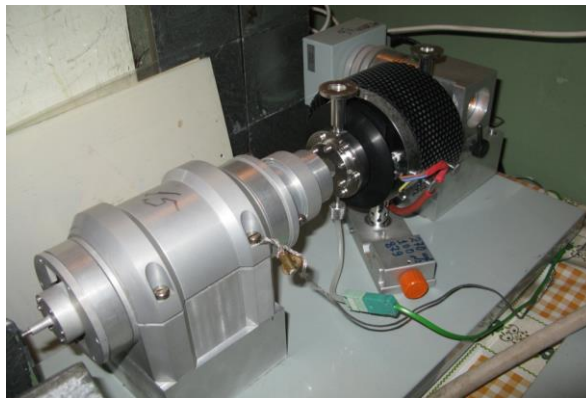


Рисунок 8 – Мессбауэровский спектрометр MS-1104Em

В качестве источника γ -излучения использовался Co-57 в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя α -Fe. Полученные экспериментальные спектры подвергались последующей обработке методами восстановления распределений сверхтонких параметров и модельной расшифровки спектра.

2.4. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров

Для обработки и анализа экспериментальных мессбауэровских спектров использовалась программа SpectrRelax [28], которая позволяет восстанавливать распределения сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров, а также проводить модельную расшифровку мессбауэровских спектров.

Основными отличительными особенностями программы является следующее:

- реализация основных методов обработки и анализа мессбауэровских спектров и возможность поэтапного комплексного их применения;

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

2.4.1 Модельная расшифровка

Задача модельной расшифровки экспериментального спектра связана с поиском значений физических параметров, которые однозначно определяют огибающую спектра. Если эксперимент по эффекту Мессбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно тонкий, то огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент, описываемых функциями Лоренца, Гаусса и псевдо-Фойгта. При анализе спектров исследованных нанотрубок использовались модели парциальных спектров в виде совокупности квадрупольных дублетов и зеемановских секстетов.

При модельной обработке мессбауэровского спектра нами были использованы возможности фиксации и ограничения значений параметров моделей, наложения пропорциональных связей между параметрами, создания пользовательских аналитических выражений, введения варьируемых параметров для создания новых моделей и сложных связей между параметрами различных моделей, а также наложения ограничений на области их взаимного изменения.

2.4.2. Восстановление распределений сверхтонких параметров спектра

В случаях, когда описание мессбауэровского спектра достаточно малым дискретным набором парциальных спектров не представляется возможным, то возникает задача восстановления распределения параметров спектра. В основу

метода восстановления распределений в программе SpectrRelax положен так называемый обобщенный метод регуляризации в его итеративном варианте [29, 30]. В процессе восстановления распределений может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров:

$$N_0, c, \nu_0; \{ \delta L^s, \delta R^s, \varepsilon L^s, \varepsilon R^s, H_n L^s, H_n R^s, \Gamma^s, \alpha^s \}$$

Первые три параметра описывают базовую линию в спектре $N_\infty(\nu)$ – интенсивность счета гамма-квантов в отсутствие резонанса. Следующая совокупность параметров для каждого из распределений является: началами и концами интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии $(\delta L^s, \delta R^s)$, квадрупольного смещения $(\varepsilon L^s, \varepsilon R^s)$, сверхтонкого магнитного поля $(H_n L^s, H_n R^s)$, а также шириной резонансной мессбауэровской линии (Γ^s) и коэффициентом (α^s) , задающим форму линии псевдо-Фойгта.

Функция псевдо-Фойгта $W_{pV}(z, \Gamma)$, которой в общем случае описывается в программе SpectrRelax форма резонансной линии, представляется в виде линейной комбинацией функции Лоренца $W_L(z, \Gamma)$ и Гаусса $W_G(z, \Gamma)$ одинаковой ширины Γ и параметром α :

$$W_{pV}(z, \Gamma) = (1 - \alpha)W_L(z, \Gamma) + \alpha W_G(z, \Gamma).$$

ГЛАВА 3. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Fe и Fe/Co НАНОТРУБОК

3.1. Результаты мессбауэровских исследований

Мессбауэровские спектры всех исследованных образцов железосодержащих нанотрубок были сняты нами при комнатной температуре. В общем случае спектры представляли собой зеемановский секстет с уширенными резонансными линиями и два квадрупольных дублета (см. рис. 9–11). Все спектры были обработаны методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля и методом модельной расшифровки.

3.1. Результаты восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля

Мессбауэровский спектр (слева) для железных нанотрубок и восстановленное распределение $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n (справа) приведены на рис. 9. Видно, что максимум восстановленного распределения сверхтонкого магнитного поля достигается при $H_n \cong 330$ кЭ. Средние значения сдвига $\bar{\delta}$ мессбауэровской линии и квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}$ для зеемановского секстета близки к нулю ($\bar{\delta} = 0.0037 \pm 0.003$ мм/с, $\bar{\varepsilon} = 0.0008 \pm 0.0027$ мм/с, а $\bar{H}_n = 329.73 \pm 0.40$ кЭ). Следовательно, в соответствии с хорошо известными литературными данными для эталонных поглотителей зеемановский секстет соответствует α -Fe.

Значения сдвигов квадрупольных дублетов позволяют идентифицировать их как парциальные спектры катионов Fe^{3+} , находящихся в парамагнитном высокоспиновом состоянии. В связи с этим можно сделать предположение, что катионы Fe^{3+} принадлежат парамагнитным солям железа, использованным или получившимся при синтезе образцов.

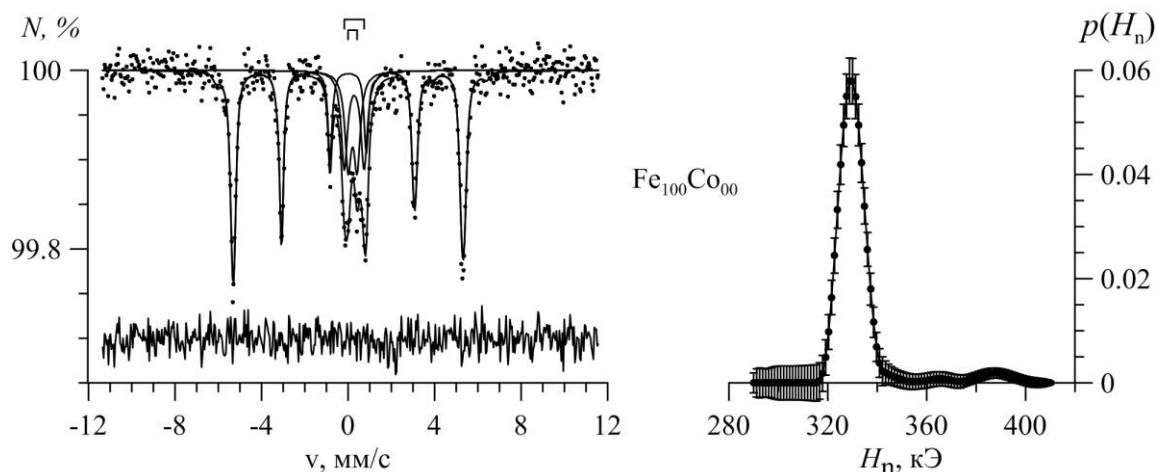


Рисунок 9. Результат восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в образце нанотрубок состава $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$

В мессбауэровском спектре отношение интенсивностей резонансных линий секстета зависит от угла ϑ между направлением пролета гамма кванта и магнитным полем в образце и может быть описано как

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

Для железных нанотрубок это отношение составляет $I_2/I_1 = 0.663 \pm 0.021$, что соответствует отсутствию магнитной текстуры.

Для железокобальтовых нанотрубок мессбауэровские спектры и восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля приведены на рисунках 10-12. Видно, что сверхтонкие параметры отличаются от значений для образцов железных нанотрубок. Аналогичная пара парциальных спектров парамагнитного типа, соответствующих катионам Fe^{3+} , наблюдается для всех образцов железокобальтовых нанотрубок сплава $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$

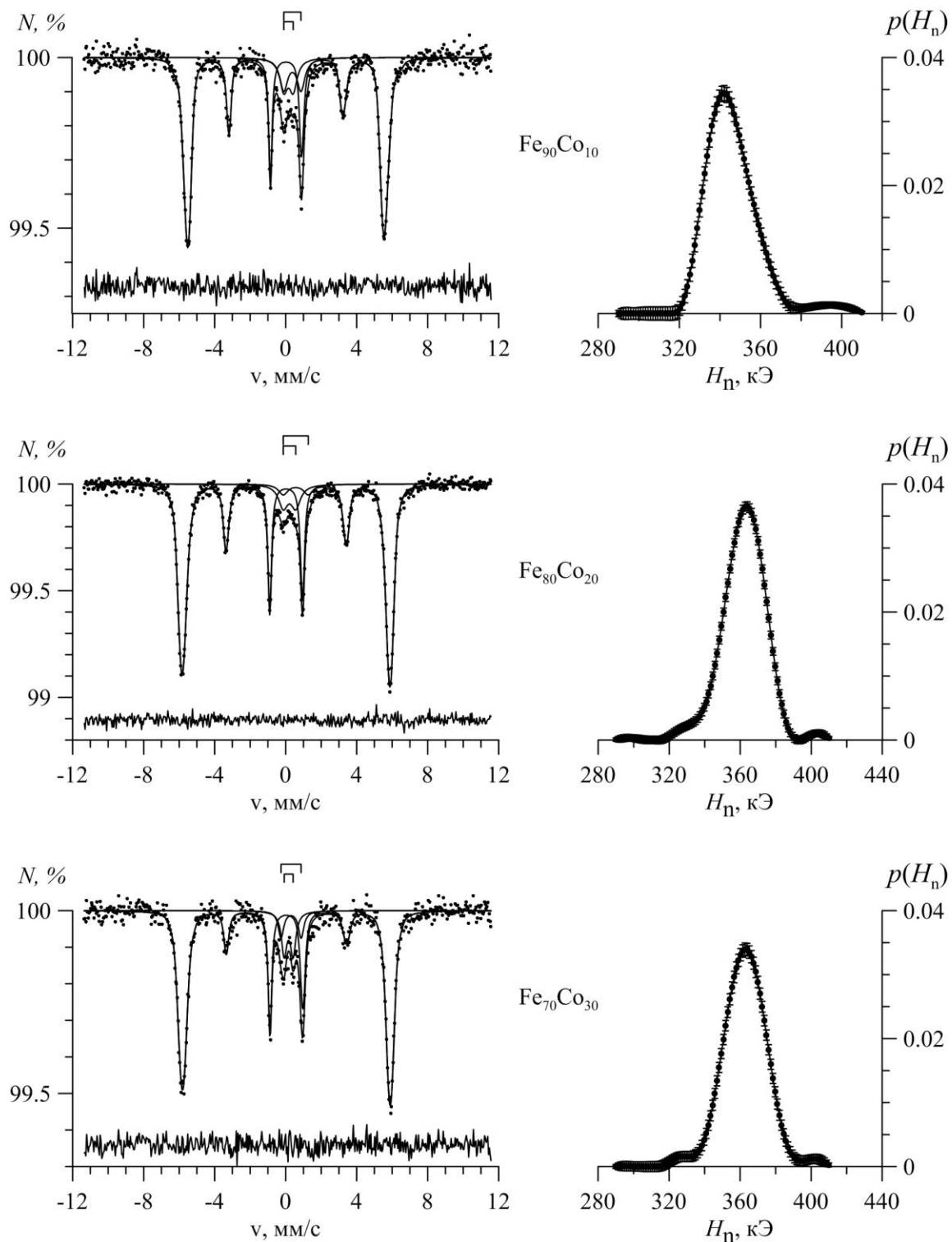


Рисунок 10. Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 10, 20, 30$

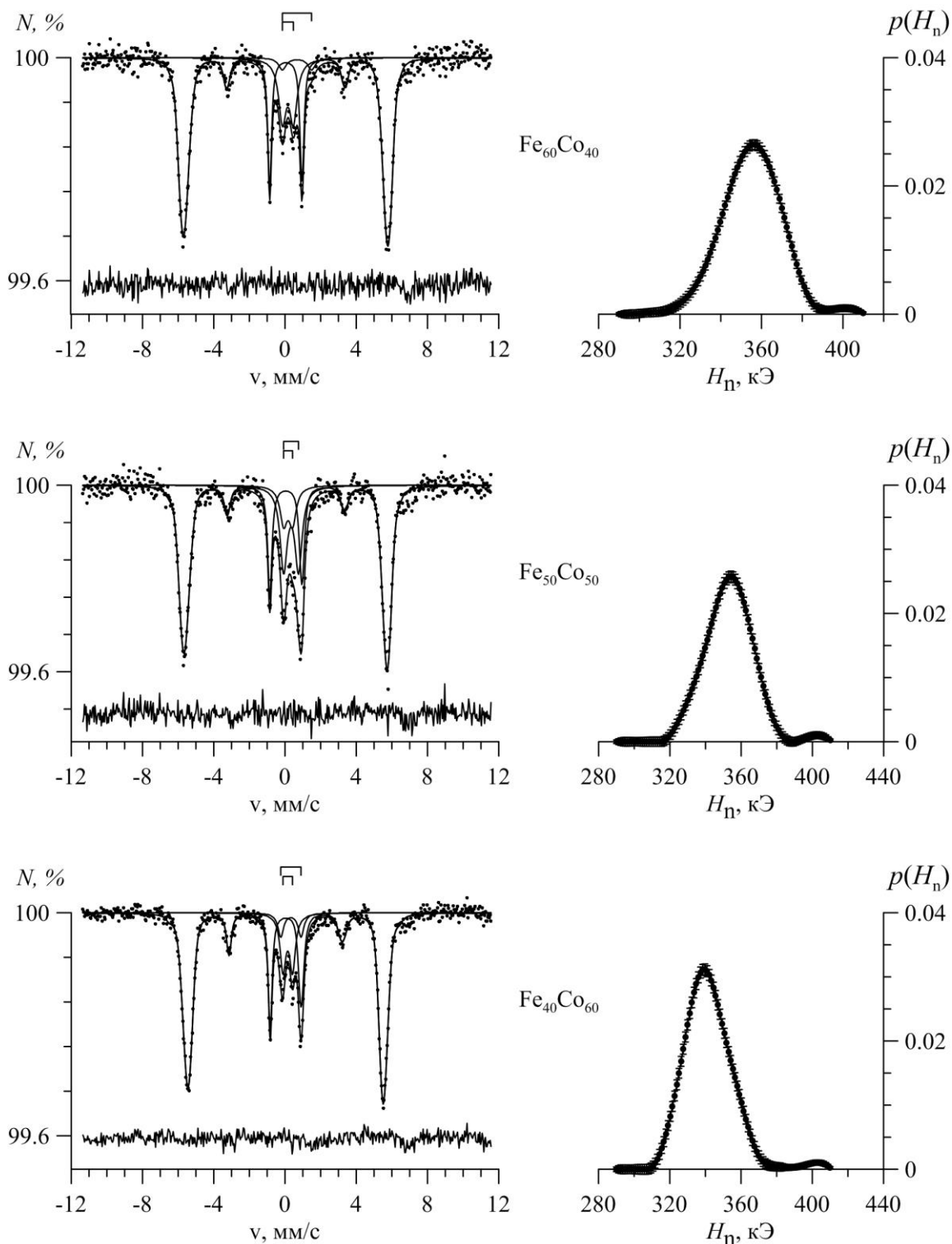


Рисунок 11. Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 40, 50, 60$

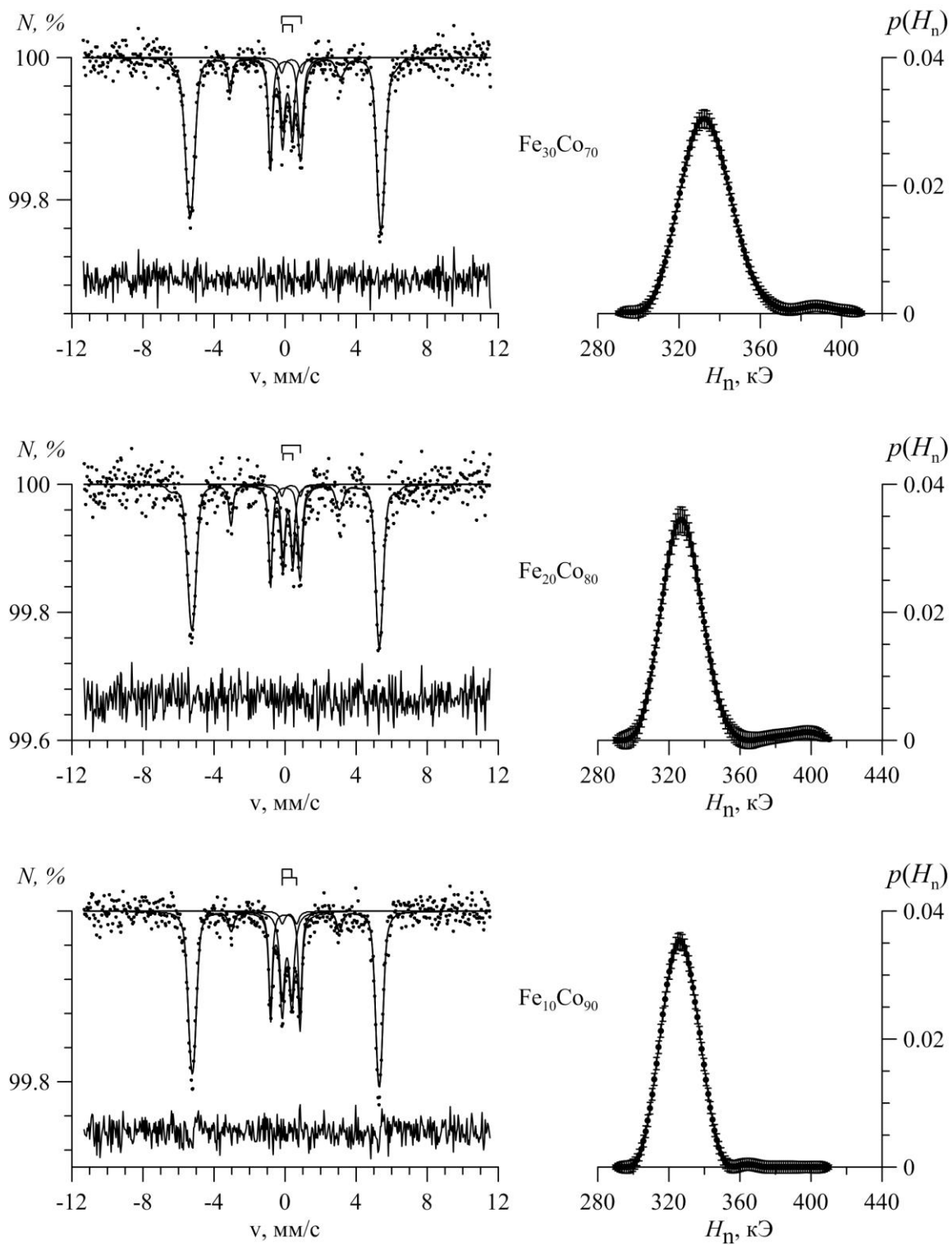


Рисунок 12. Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 70, 80, 90$

Для всех исследованных нами образцов была построена зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля от концентрации атомов кобальта (рис. 13). Видно, что средние значения сверхтонкого магнитного вначале возрастают до ~ 364 кЭ при концентрации $x = \sim 25\%$, а затем плавно убывают до ~ 325 кЭ. На рисунке также приведены литературные данные для массивных образцов: [Vince, 1972] (■), [de Mayo, 1970] (□). Видно, что полученные данные хорошо согласуются с литературными данными.

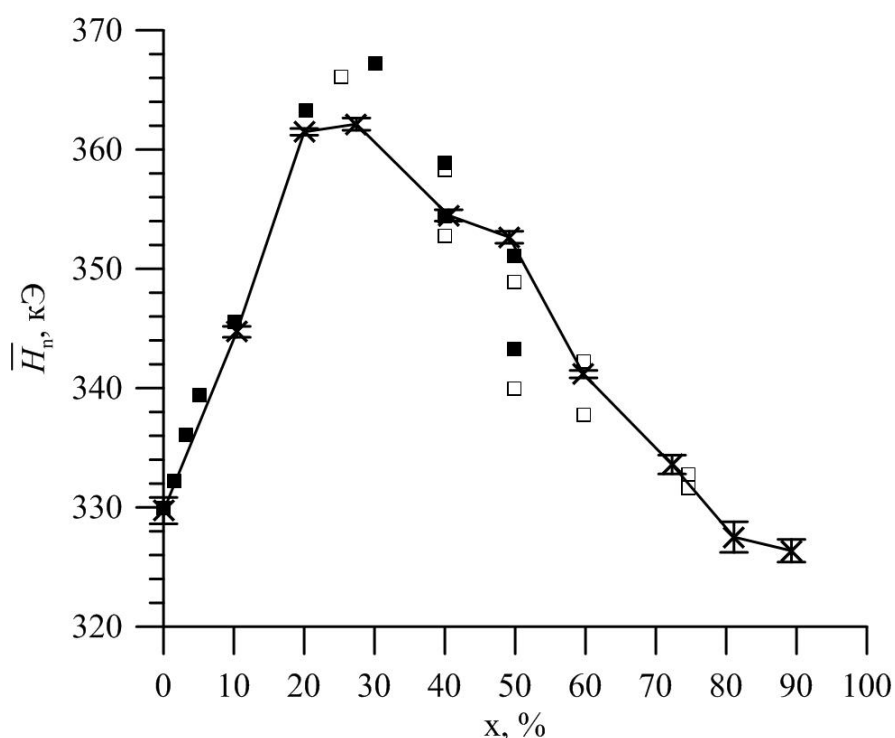


Рисунок 13. Зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n от концентрации C_o , полученная в результате восстановления распределения сверхтонких параметров спектров нанотрубок (×). На рисунке приведены литературные данные для массивных: [31] (■), [32] (□).

Также были получены зависимости средних значений сдвига мессбауэровской линии (рис. 14) и квадрупольного смещения от концентрации кобальта (рис. 15). Видно, что вначале (до 30% C_o) наблюдается рост среднего значения сдвига мессбауэровской линии, затем, в интервале концентраций 30% – 50%, его значение не изменяется, а потом, при концентрациях 50% – 80% – убывает. Значения квадрупольного смещения для всех образцов имеют небольшие различия, но все близки к нулю.

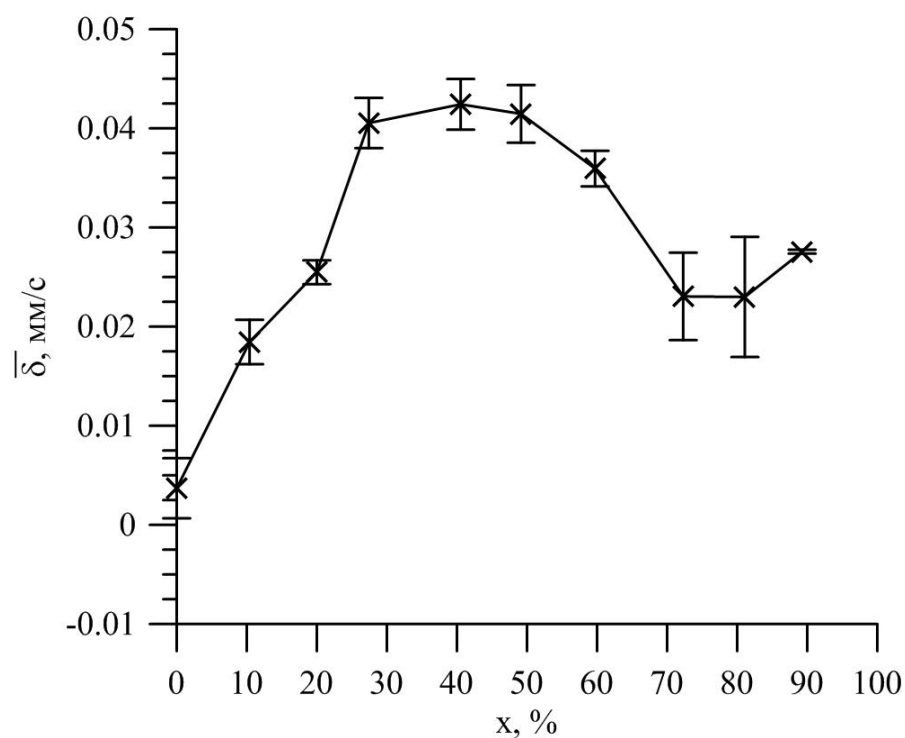


Рисунок 14. Зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ от концентрации Co , полученная в результате восстановления распределения сверхтонких параметров спектра

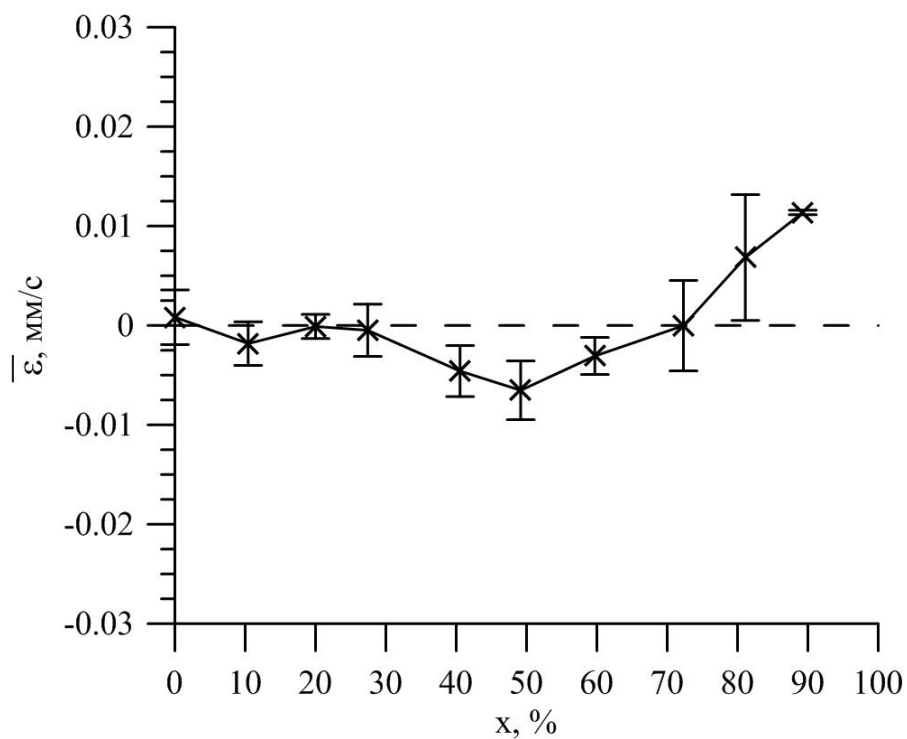


Рисунок 15. Зависимость квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ от концентрации Co , полученная в результате восстановления распределения сверхтонких параметров спектра

Из концентрационной зависимости среднего значения угла между магнитным моментом и осью нанотрубок, приведенной на рис. 16 следует, что для Fe нанотрубок наблюдается случайное распределение направлений магнитных моментов атомов Fe $\bar{\vartheta} = 54,6^\circ$, а для Fe-Co нанотрубок – наблюдается магнитная текстура вдоль оси нанотрубок, при увеличении концентрации атомов Co среднее значение угла между направлением магнитного момента атомов железа и осью нанотрубок уменьшается от $\bar{\vartheta} = 35^\circ$ до $\bar{\vartheta} = 24,5^\circ$.

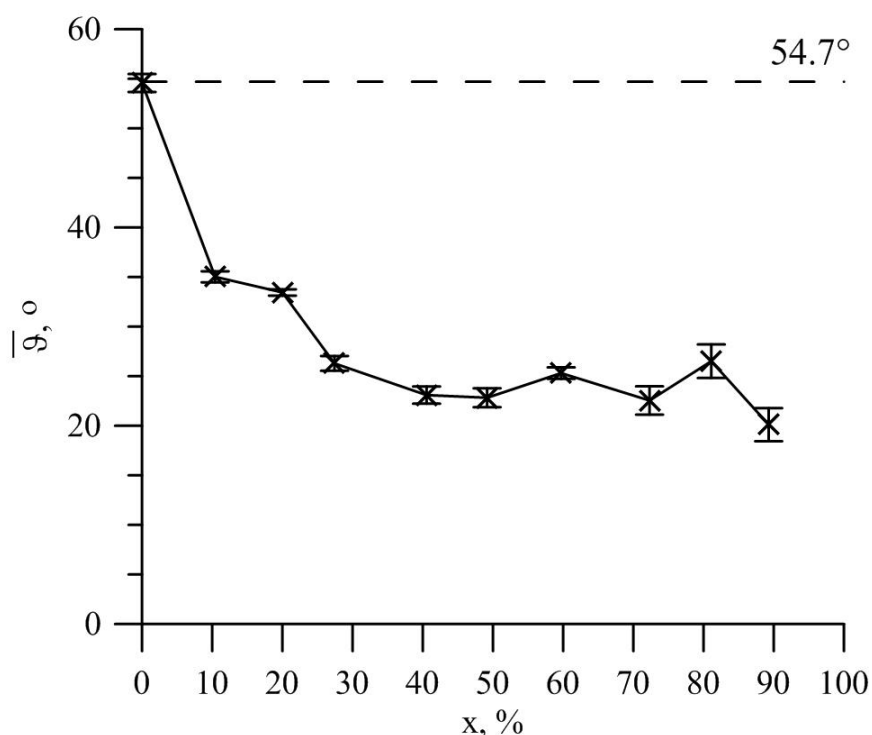


Рисунок 16. Концентрационная зависимость среднего значения угла $\bar{\vartheta}$ между магнитным моментом атома железа и осью нанотрубок в результате восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (x)

3.2. Результаты модельной расшифровки

На рис. 17 представлен результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра железных нанотрубок. В соответствии с результатами восстановления сверхтонкого магнитного поля (см. выше) данные спектры расшифровывались в модели суперпозиции зеемановского секстета, соответствующего основной фазе α -Fe, и двух квадрупольных дублетов,

соответствующим примесным фазам, содержащим катионы Fe^{3+} , находящимся в парамагнитном состоянии.

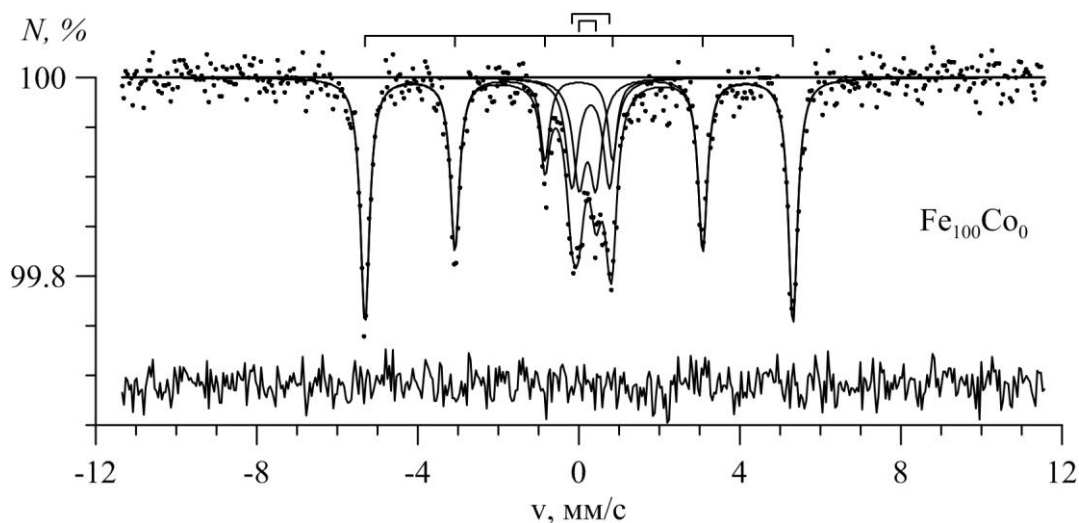


Рисунок 17. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в образце нанотрубок состава $\text{Fe}_{100}\text{Co}_0$

В результате модельной расшифровки мессбауэровских спектров железных нанотрубок были получены значения квадрупольного смещения $\varepsilon = 0.0016 \pm 0.0027$ мм/с, а также сдвига мессбауэровской линии $\delta = 0.0001 \pm 0.0027$ мм/с. Как видим, значения квадрупольного смещения ε и изомерного сдвига δ примерно равны нулю, при этом среднее значение сверхтонкого магнитного поля $H_n = 329.64 \pm 0.19$ кЭ. Приведенные значения сверхтонких параметров соответствуют значениям для ядер ^{57}Fe в эталонных массивных образцах $\alpha\text{-Fe}$.

Для железокобальтовых нанотрубок образцов наблюдается зеемановский секстет с уширенными линиями и пара квадрупольных дублетов. Расшифровка этих спектров проводилась с учетом появления в решетке неэквивалентных позиций атомов Fe, которые отличаются ближайшим атомным окружением (см. рис. 18–20).

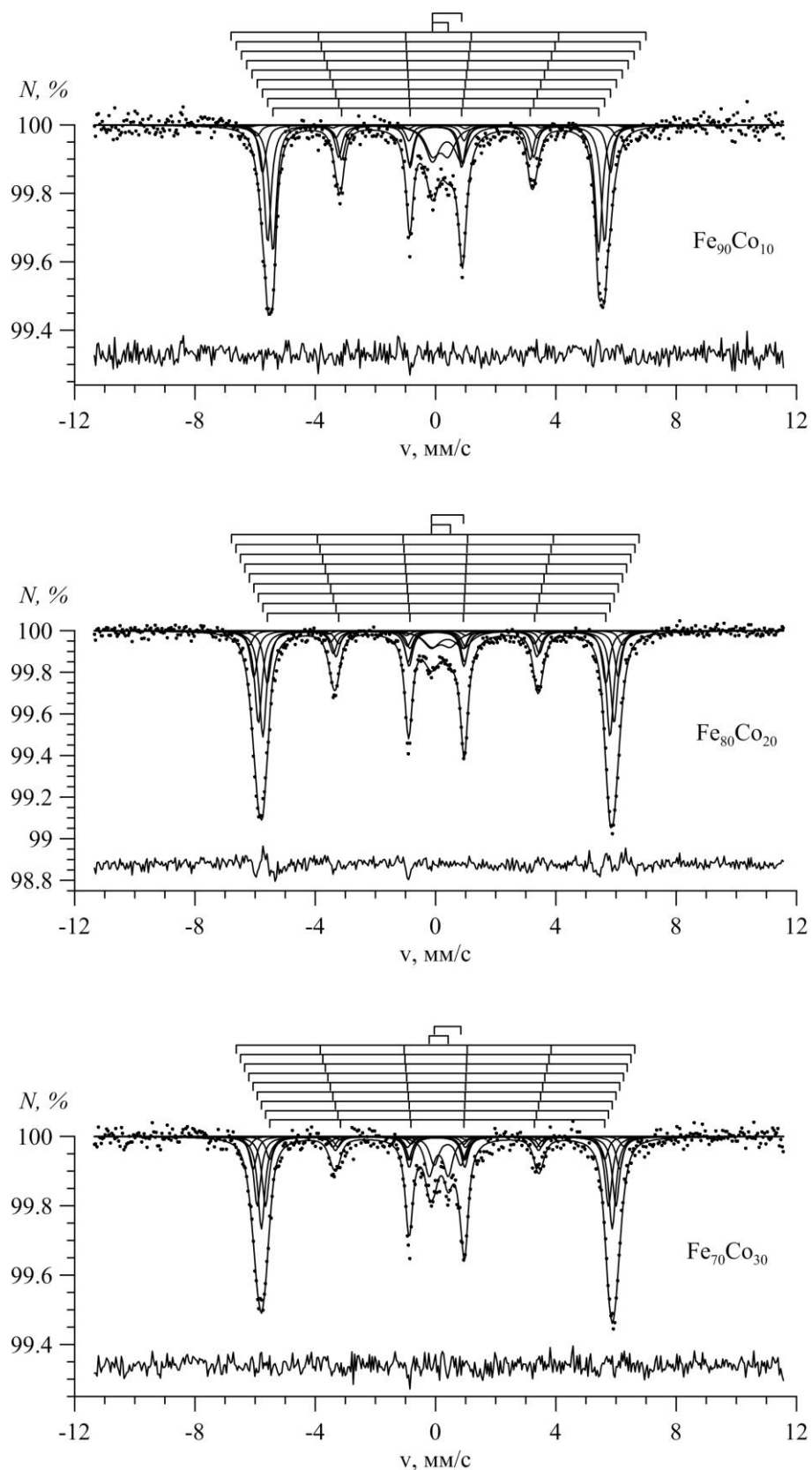


Рисунок 18. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x = 10, 20, 30$ в предположении о биномиальном распределении атомов Co в ближайшем окружении атома Fe

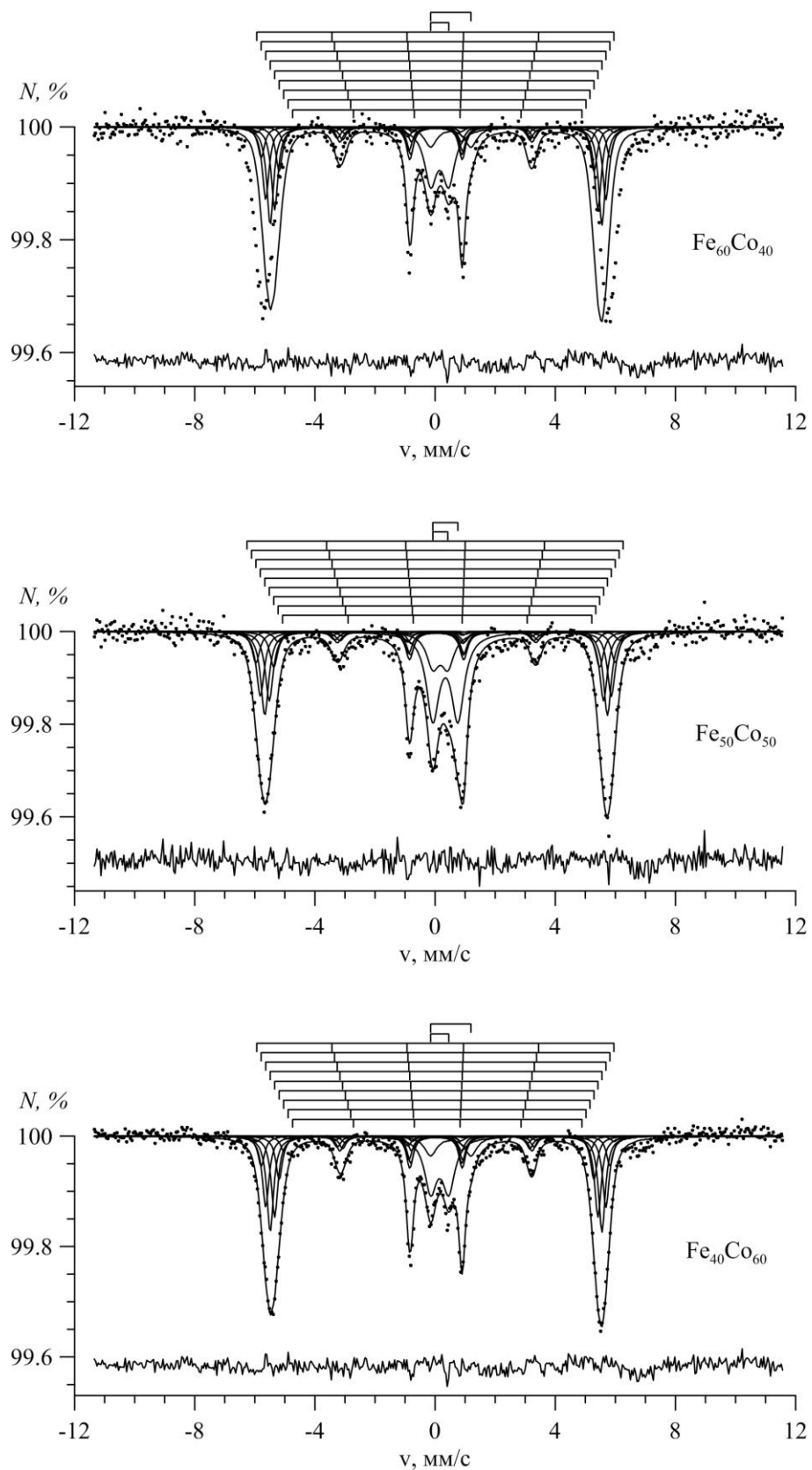


Рисунок 19. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с $x=40, 50, 60$.

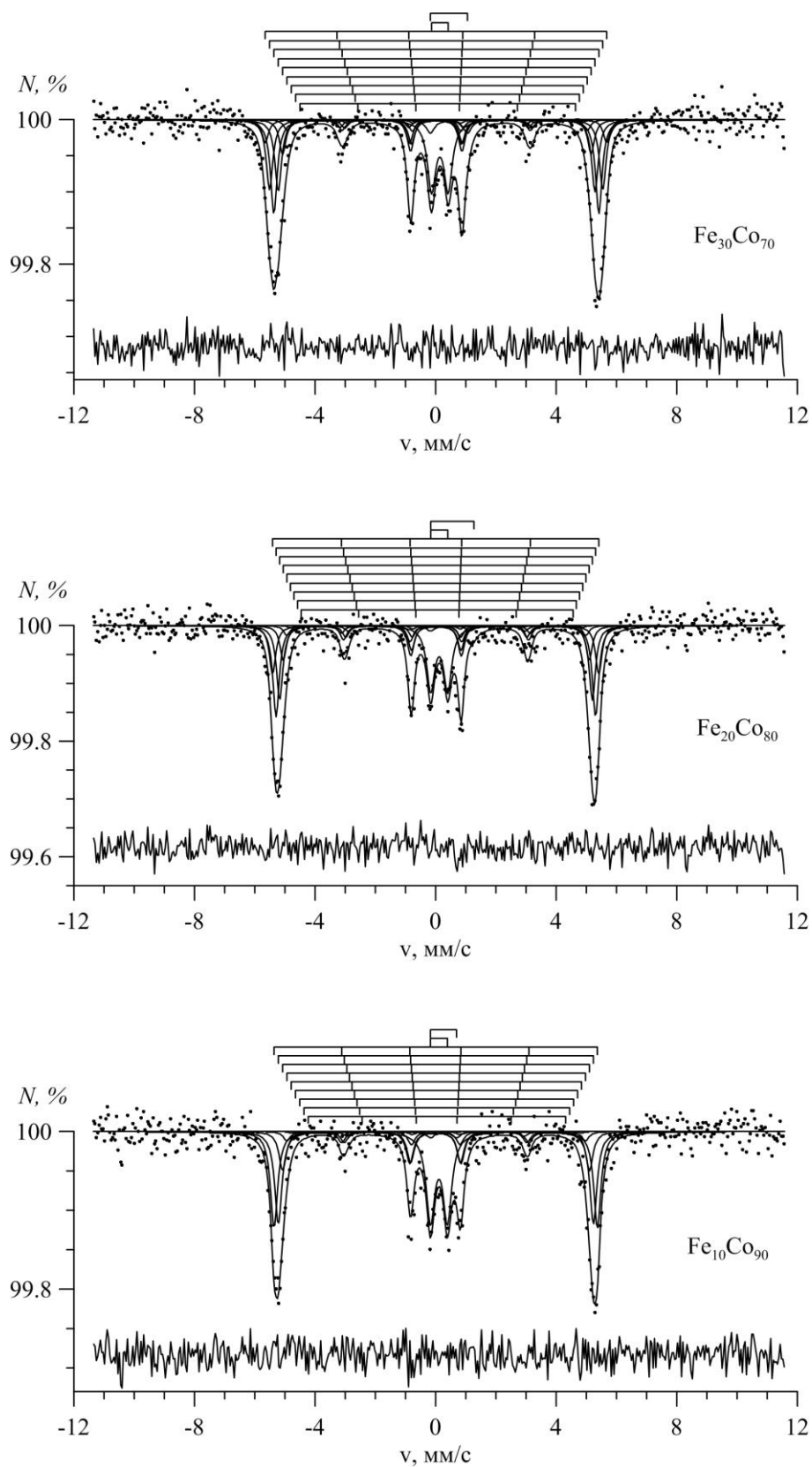


Рисунок 20. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe нанотрубок $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ в образцах с $x=70; 80; 90$.

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

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

где n – число атомов в ближайшем окружении атома Fe, $C = \bar{m} = x\% / 100$ – концентрация атомов кобальта.

Так как структура нанотрубок сплава $Fe_{100-x}Co_x$ является объемно-центрированной кубической (см. п. 1.3), то в ближайшем окружении любого из атомов, в том числе атома Fe, расположены в общем случае $n = 8$ различных атомов (Fe или Co). Таким образом, формула биномиального распределения в данном случае принимает вид:

$$P_8(m) = \frac{8!}{m!(8-m)!} C^m (1-C)^{8-m}.$$

С учетом биномиального распределения атомов кобальта в ближайшем окружении атомов Fe в Fe/Co нанотрубках мессбауэровские спектры обрабатывались с помощью модели, представляющей собой 9 зеемановских секстетов и 2 квадрупольных дублета. В рамках этой модели отношения интенсивностей $I_1: I_2: I_3: I_4: I_5: I_6: I_7: I_8: I_9$ зеемановских секстетов соответствовали биномиальным распределениям для различных концентраций атомов Co. Обработка проводилась в предположении о линейной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_n(m)$ и изомерного сдвига $\delta(m)$ от числа m атомов Co в ближайшем окружении атома Fe:

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

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

Здесь $H_n(0)$ и $\delta_n(0)$ – значения сверхтонкого магнитного поля H_n и сдвига δ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых находятся 8 атомов Fe и $m = 0$ атомов Co, ΔH_n и $\Delta\delta_n$ – изменение поля H_n и сдвига δ при замещении одного

атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атомов Fe. Заметим, что средние значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_n(m)$ и изомерного сдвига $\bar{\delta}(m)$ будут равны:

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

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

Квадрупольные смещения ε и ширины Γ резонансных линий для всех зеемановских секстетов в рамках выбранной модели принимались одинаковыми. Значения $H_n(0)$, ΔH_n , $\delta(0)$, $\Delta\delta$, ε и Γ варьировались в процессе расшифровки спектров.

Результат расшифровки мессбауэровских спектров Fe-Co нанотрубок в рамках выбранной модели представлен на рисунках 18-20. Видно, что данная модель при найденных значениях варьированных параметров достаточно хорошо описывает экспериментальные спектры (значения функционала χ^2 лежат в диапазоне 1.024 – 1.681).

На концентрационной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля, полученной в результате модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (рис. 21) видно, что вначале наблюдается рост до ~364 кЭ (при $x \sim 25\%$), затем плавное убывание до ~325 кЭ (при $x \sim 80\%$).

По данным, полученным в результате обработки спектров всех образцов двумя методами, также были получены зависимости среднего сдвига мессбауэровской линии (рис. 22) и квадрупольного смещения (рис. 23) от концентрации кобальта. Видно, что результаты модельного описания, как и в случае со сверхтонким магнитным полем, практически полностью совпадают с результатами, полученными путем восстановления сверхтонких параметров спектра.

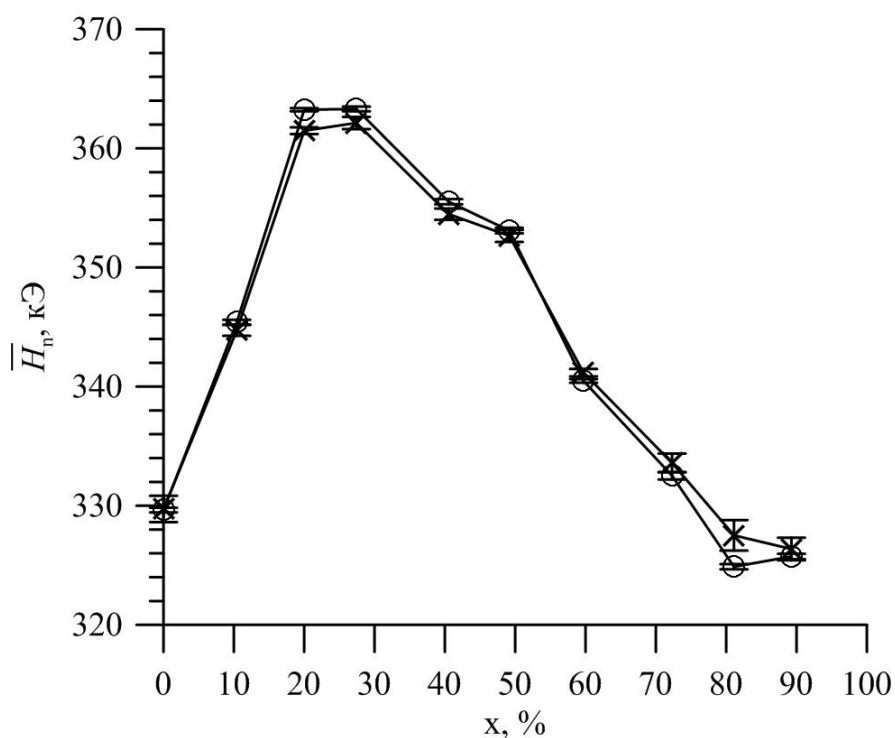


Рисунок 21. Зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n от концентрации Co , полученная в результате модельной расшифровки (\circ) и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (\times)

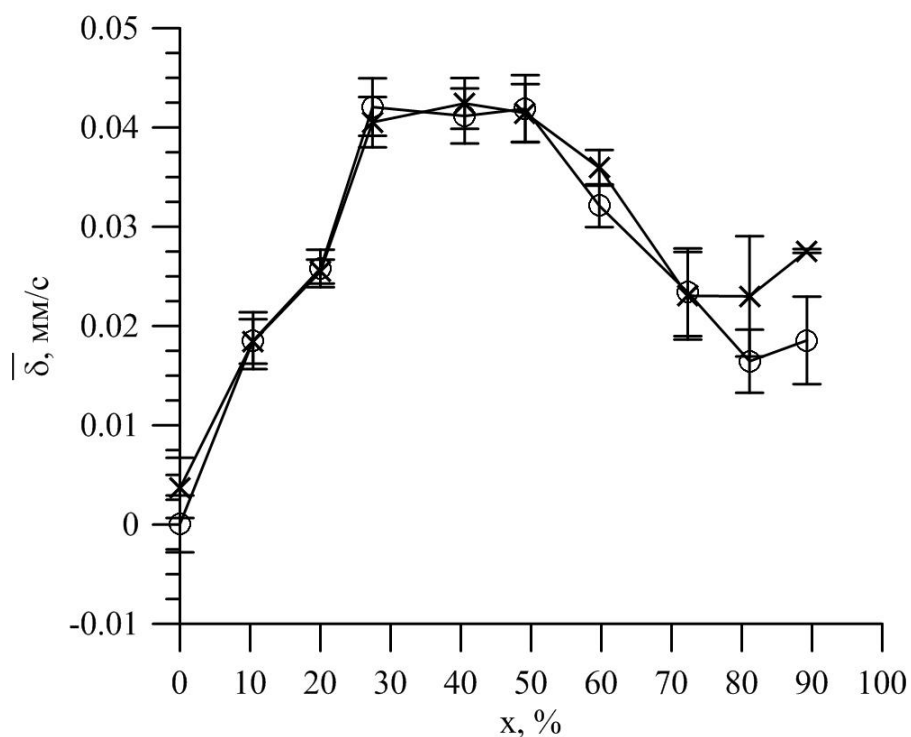


Рисунок 22. Зависимость сдвига мессбауэровской линии δ от концентрации Co , полученная в результате модельной расшифровки (\circ) и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (\times)

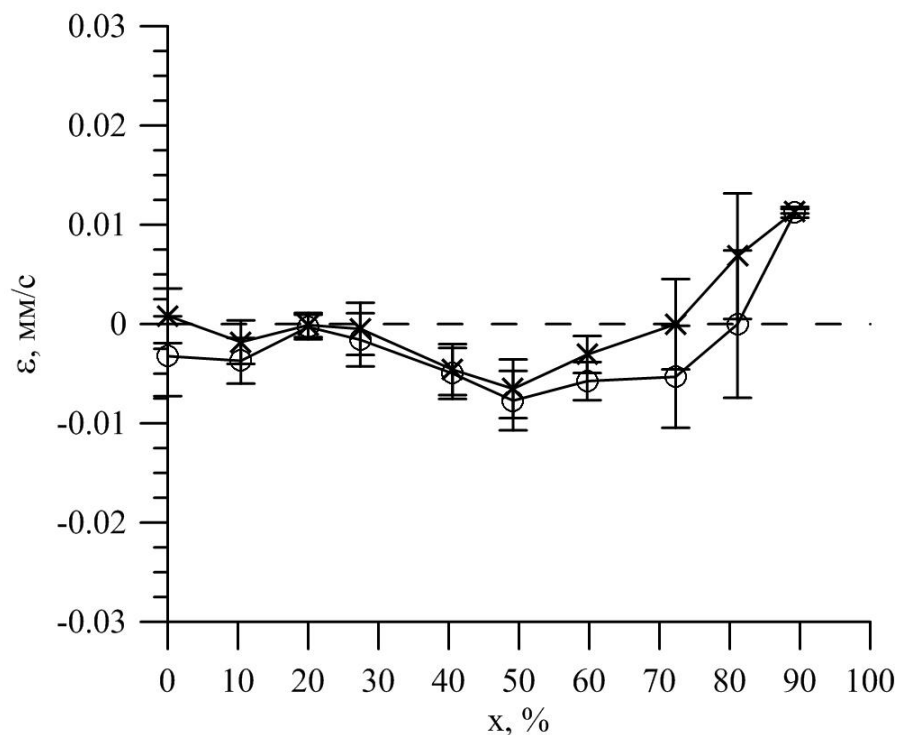


Рисунок 23. Концентрационные зависимости квадрупольного смещения ϵ , полученные в результате модельной расшифровки (○) и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (×)

Концентрационная зависимость среднего значения угла $\bar{\vartheta}$ между магнитным моментом атома железа и осью нанотрубок (рис. 24) в случае модельной расшифровки также совпадает с результатом, полученным восстановлением сверхтонких параметров спектра. Среднее значение угла между магнитным моментом и осью нанотрубок уменьшается с увеличением концентрации атомов Со (вплоть до 24.5°).

Из концентрационной зависимости изменения сверхтонкого магнитного поля, вызванное замещением атома Fe на атом Со в ближайшем окружении атома железа (см. рис. 25) видно, что замещение атома Fe на атом Со в ближайшем окружении атома Fe приводит к заметному увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe (в зависимости от концентрации Со от 8 кЭ до 12 кЭ).

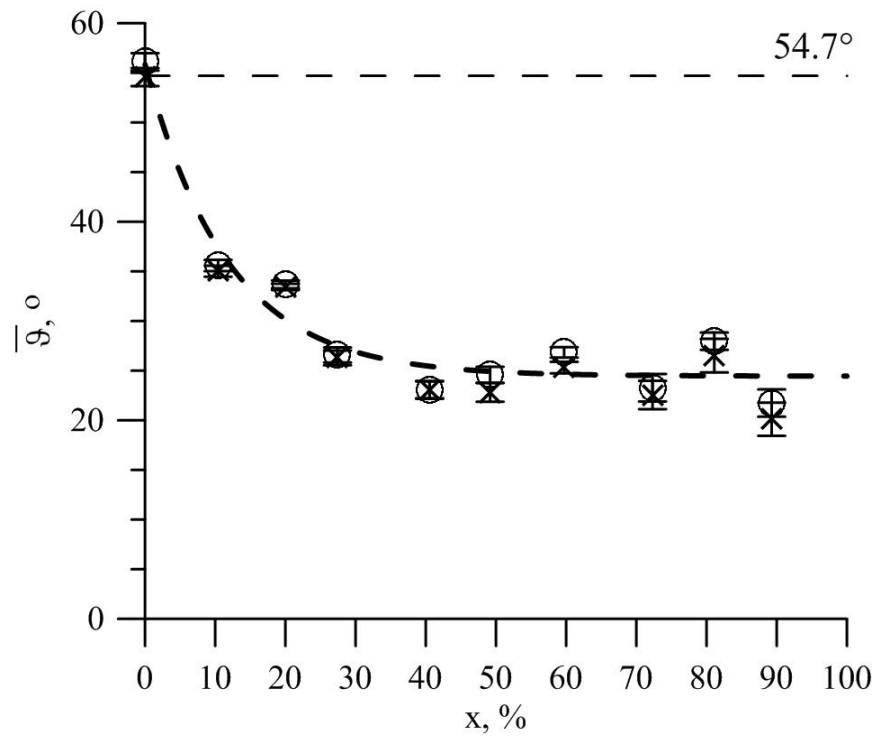


Рисунок 24. Концентрационная зависимость среднего значения угла $\bar{\vartheta}$ между магнитным моментом атома железа и осью нанотрубок в результате модельной расшифровки (\circ) и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (\times)

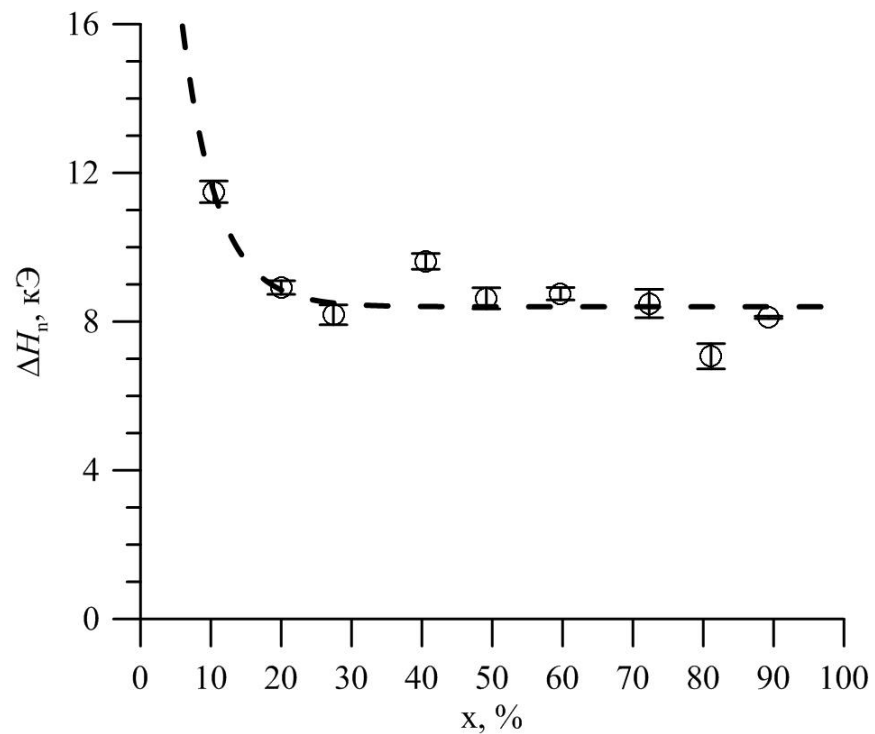


Рисунок 25. Концентрационная зависимость изменения сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , вызванное замещением атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома железа

Замещением атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома железа приводит к небольшому изменению сдвига мессбауэровской линии δ (в зависимости от концентрации Co от +0.01 мм/с до -0.01 мм/с) (рис. 26).

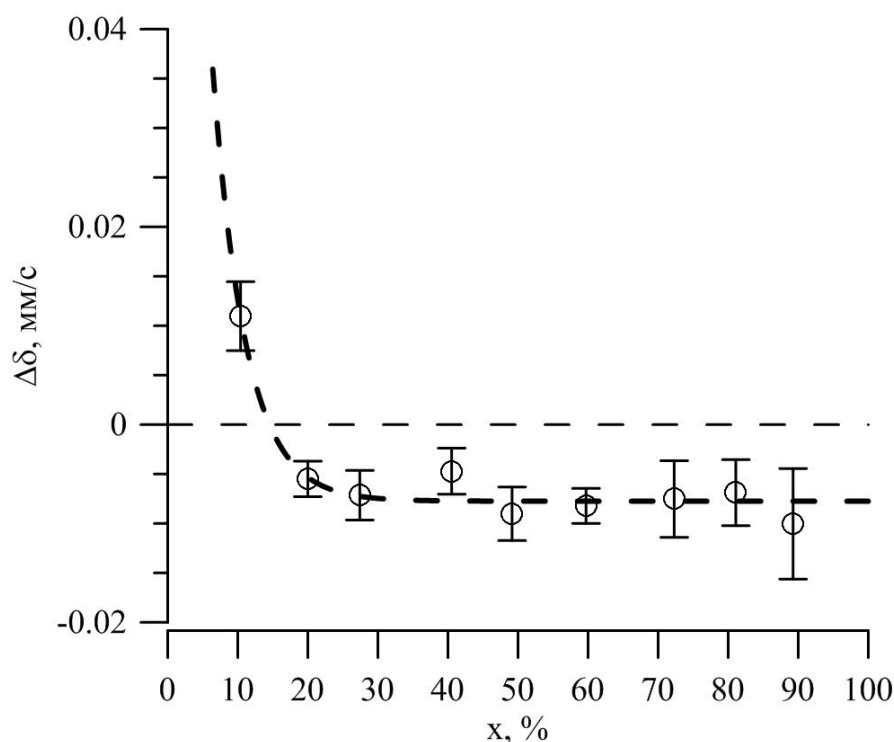


Рисунок 26. Концентрационная зависимость изменения сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta$, вызванное замещением атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома железа

На рис. 27 приведена концентрационная зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co (\bullet), и среднего значения поля \bar{H}_n , полученные в результате модельной расшифровки (\circ), а также поля \bar{H}_n (\times), полученного в результате восстановления сверхтонких параметров.

Изменение сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ с изменением концентрации атомов Co вызвано в первую очередь изменением расстояний между атомами железа в сплаве α -Fe(Co), а изменение среднего значения поля \bar{H}_n — как изменением расстояний между атомами железа и атомами его ближайшего окружения, так и замещением атомов Fe на атомы Co в ближайшем окружении атомов железа.

Разность значений среднего сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n и сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co, в зависимости от концентрации атомов Co приведена на рис. 28. В первом приближении эта разность определяется только замещением атомов в ближайшем окружении атома Fe. На рис. 27 видно, что данная зависимость является практически линейной.

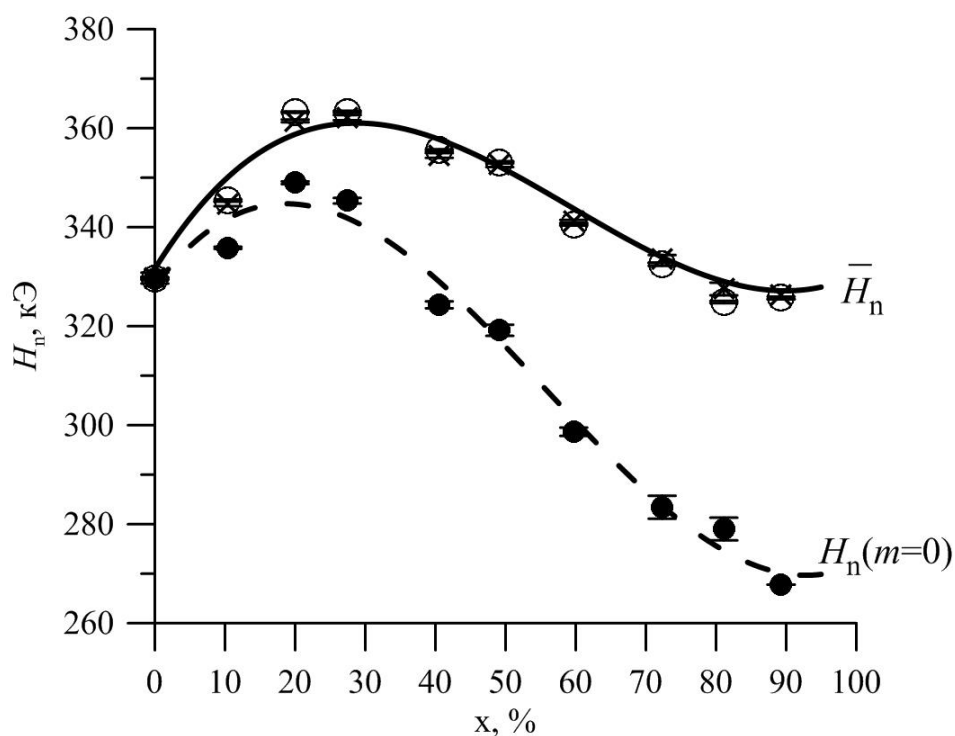


Рисунок 27. Концентрационная зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_n(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co (\bullet), и среднего значения поля \bar{H}_n , полученные в результате модельной расшифровки (\circ), а также поля \bar{H}_n (\times), полученного в результате восстановления сверхтонких параметров

Таким образом, установлено, что существует два механизма изменения среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n с изменением концентрации атомов Co, обусловленные замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe и изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения. При этом удалось разделить вклады в изменение магнитного поля от этих двух механизмов.

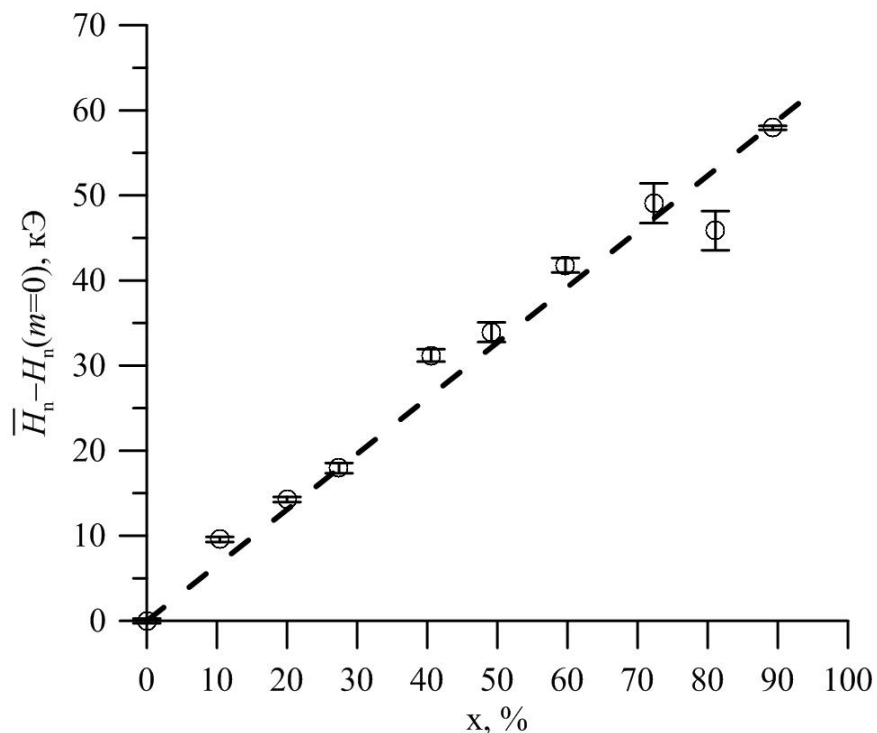


Рисунок 28. Концентрационная зависимость вклада в сверхтонкое магнитное поле, вызванного замещением атомов Fe на атомы Co при неизменных расстояниях между атомами

Аналогично проведенный анализ концентрационных зависимостей сдвига мессбауэровской линии $\delta(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co, и среднего значения сдвига $\bar{\delta}$, полученные в результате модельной расшифровки и восстановления сверхтонких параметров спектра (см. рис. 29,30), также позволил установить, существование двух механизма изменения среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ с изменением концентрации атомов Co, обусловленные замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe, и изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения. При этом удалось разделить вклады в изменение сдвига $\bar{\delta}$ от этих двух механизмов.

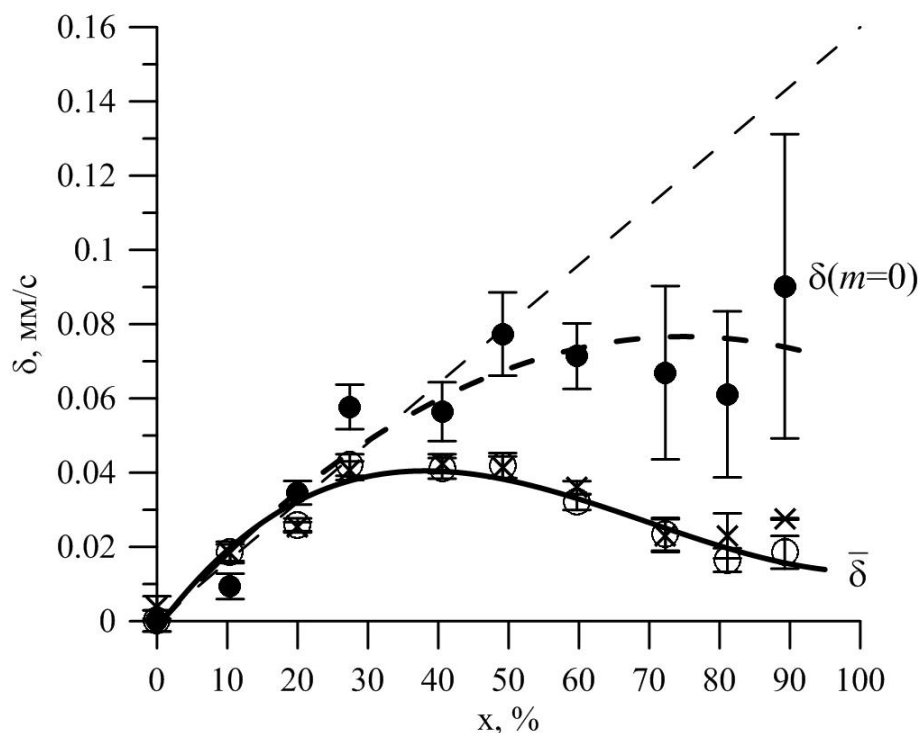


Рисунок 29. Концентрационная зависимость сдвига мессбауэровской линии $\delta(m=0)$ для атомов Fe, в ближайшем окружении которых нет атомов Co (●), и среднего значения сдвига $\bar{\delta}$, полученные в результате модельной расшифровки (○), а также сдвига $\bar{\delta}$ (×), полученного в результате восстановления сверхтонких параметров

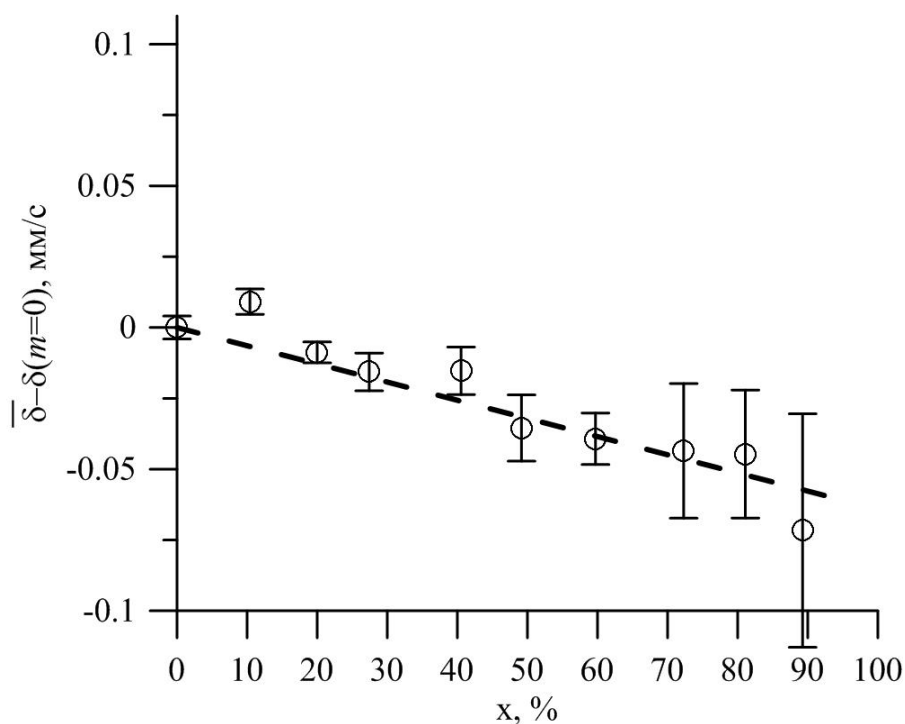


Рисунок 30. Концентрационная зависимость вклада в сдвиг мессбауэровской линии, вызванного замещением атомов Fe на атомы Co при неизменных расстояниях между атомами

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы

Методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и рентгеновской дифрактометрии исследованы железные и железо-кобальтовые наноструктуры, синтезированные в полимерных ионно-трековых мембранах. В результате проведенных исследований получено следующее.

1. Основную часть синтезированных наноструктур составляют Fe-Co нанотрубки с объемно-центрированной кубической кристаллической структурой (пространственная группа $Im\bar{3}m$) длиной 12 мкм, диаметром 110 ± 5 нм и толщиной стенки 17 ± 2 нм.

2. В системе нанотрубок обнаружены катионы Fe^{3+} , принадлежащие солям железа, использованным или образованным при электрохимическом осаждении.

3. Для Fe нанотрубок наблюдается случайное распределение направлений магнитных моментов атомов Fe, а для Fe-Co нанотрубок – магнитная текстура вдоль оси нанотрубок. Среднее значение угла между магнитным моментом и осью нанотрубок уменьшается с увеличением концентрации атомов Co (вплоть до 24.5°).

4. Концентрационные зависимости сверхтонких параметров мессбауэровского спектра согласуются с данными для массивных поликристаллических образцов.

5. Замещение атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома Fe приводит к заметному увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe (в зависимости от концентрации Co от 8 кЭ до 12 кЭ) и небольшому изменению сдвига мессбауэровской линии δ (в зависимости от концентрации Co от +0.01 мм/с до –0.01 мм/с).

6. Установлены два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n и сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ с изменением концентрации атомов Co, обусловленные замещением атомов Fe

атомами Co в ближайшем окружении атома Fe и изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения.

7. Проведено разделение вкладов от двух выявленных механизмов изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_n и сдвига $\bar{\delta}$ с изменением концентрации Co; показано, что вклады, обусловленные замещением атомов Fe на атомы Co, практически линейно для поля \bar{H}_n возрастают, а для сдвига $\bar{\delta}$ убывают, в то же время вклады, обусловленные изменением расстояний между атомами, для поля \bar{H}_n убывают, начиная с концентрации Co ~ 40%, а для сдвига $\bar{\delta}$ монотонно возрастают.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hulteen J.C., Martin C.R. // Nanotubule-Based Molecular-Filtration Membranes. *J. Mater. Chem.* 1997. **7**. P. 1075.
2. Chakarvarti S.K., Vetter J. // Template synthesis a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review. *Radiation Measurements*, 1998. **29**. P. 149.
3. Piraux L., Dubous S., Demoustier-Champagne S. // Template synthesis of nanoscale materials using the membrane porosity. *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B.* 1997. **131**. P. 357.
4. Fink D., Petrov D.A., Rao V. et al. // Production parameters for the formation of metallic nanotubes in etched tracks. *Rad. Meas.* 2003. **36**. P. 751.
5. Veena Gopalan E., Malini K.A., Santhoshkumar G. et. al. // Template-assisted synthesis and characterization of passivated nickel nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.* 2010. **5**. P. 889
6. Amandeep Kaur R.P., Chauhan J. // Ion beam-induced variation in electrical conductivity of Ag nanowires. *Mater Sci: Mater Electron.* 2013. **24**. P. 4302.
7. Yin Y., Rioux R.M., Erdonmez C.K., Hughes S., Somorjai G.A., Alivisatos A.P. // Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. *Science.* 2004. V. 304. № 5671. P. 711.
8. Caruso F., Caruso R.A., Möhwald H. // Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science.* 1998. V. 282. № 5391. P. 1111.
9. Jiang S., Sreethawong T., Lee S.S.C., Low M.B.J., Win K.Y., Brzozowska A.M., Teo S. L.M., Vancso G.J., Jańczewski D., Han M.Y. // Fabrication of Copper Nanowire Films and their Incorporation into Polymer Matrices for Antibacterial and Marine Antifouling Applications. *Adv. Mater. Interfaces.* 2015. V. 2. № 3. P. 1400483–1.
10. Bhanushali S., Ghosh P., Ganesh A., Cheng W. // 1D Copper Nanostructures: Progress, Challenges and Opportunities. *Small.* 2015. V. 11. № 11. P. 1232.
11. Yin Z., Song S.K., You D.J., Ko Y., Cho S., Yoo J., Park S.Y., Piao Y., Chang S.T., Kim Y.S. // Novel Synthesis, Coating, and Networking of Curved Copper

- Nanowires for Flexible Transparent Conductive Electrodes. *Small*. 2015. V. 11. № 35. P. 4576.
12. He G., Hu W., Li C. M. // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2015. V. 135. P. 613.
 13. Zhou X., Zhao G., Niu H., Liu Y., Chen C. // Hierarchical three-dimensional ZnCo₂O₄ nanowire arrays/carbon cloth anodes for a novel class of high-performance flexible lithium-ion batteries. *Micro Nano Lett.* 2011. V. 6. № 4. P. 269.
 14. Haehnel V., Fähler S., Schaaf P., Migliorini M. // Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes. *Acta Mater.* 2010. **58**. P. 2330.
 15. C. Prados, P. Crespo, J. M. González, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo, N. Grobert, M. Terrones, R. M. Walton, and H. W. Kroto. // Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to g-Fe // *Physical Review B*, volume 65, 113405, Received 27 November 2001; published 15 February 2002
 16. T. Ruskov, S. Asenov, I. Spirov, and C. Garcia. // Mössbauer transmission and back scattered conversion electron study of Fe nanowires encapsulated in multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics*, volume 96, number 12, accepted 8 September 2004
 17. Ziyu Chen, Qingfeng Zhan, Desheng Xue, Fashen Li, Xuezhi Zhou, Henry Kunkel and Gwyn Williams. // Mossbauer study of Fe–Co nanowires. *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 613–620. Received 29 October 2001, in final form 12 December 2001. Published 8 January 2002
 18. Jian Qin, Josep Nogues, Maria Mikhaylova, Anna Roig, Juan S. Munoz, and Mamoun Muhammed. // Differences in the Magnetic Properties of Co, Fe, and Ni 250-300 nm Wide Nanowires Electrodeposited in Amorphous Anodized Alumina Templates, *Chem. Mater.* 2005, 17, 1829-1834
 19. F. S. Li, D. Zhou, T. Wang, Y. Wang, L. J. Song, and C. T. Xu. // Fabrication and magnetic properties of FeCo alloy nanotube array, *Journal of Applied Physics* 101, 014309 (2007)

20. Zhou Dong, LI Zhi-Wei, YANG Xu, WEN Fu-Sheng, LI Fa-Shen. // Fabrication and Mossbauer Study of FeCo Alloy Nanotube Array, chin.phys.lett, Vol. 25, No. 5 (2008) 1865
21. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С., Коротков В.В., Бедин С.А., Сульянов С.Н., Артемов В.В., Мчедлишвили Б.В. // Письма в ЖЭТФ. **99**. С. 656.
22. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер.с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Metallurgiya, 1985. 184 с.
23. О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П.Алисова и др // Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.:Металлургия, 1986. 440 с.
24. Nishizawa T., Ishida K. Bull. // Alloy Phase Diagrams. 1984 V. 5. N 3. P. 250 – 259.
25. Zdorovets M.V., Ivanov I.A., Aleksandrenko V.V., Kozin S.G. // Her. L.N. Gumilyov Eurasian Natl. Univ. 2013. **97**. P. 189.
26. Shao P., Ji G., Chen P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation. // J. Memb. Sci. 2005. **255**. P. 1
27. В.С. Урусов, Н.Н.Еремин Кристаллохимия. Краткий курс: Учебник. М.: Издательство Московского Университета, 2010. – 256 с.: ил.
28. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // AIP Conf. Proc., **1489**, 178-185 (2012).
29. Русаков В.С. Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем. // Известия РАН. Серия физическая. 1999. Т.63. №7. С.1389-1396.
30. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, ИЯФ НЯЦ РК, 2000. – 431с.
31. I.Vincze and G. Gruner // Temperature Dependence of the Hyperfine Field at Iron Atoms near 3d Impurities. PHYSICAL REVIEW LETTERS, volume 3 (1972)
32. B. DeMayo, D.W. Forester and S. Spooner // Effects of Atomic Configurational Changes on Hyperfine Interactions in Concentrated Iron-Cobalt Alloys. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, volume 41 (1970).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю огромную благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору кафедры общей физики, Русакову Вячеславу Серафимовичу за помощь и ценные советы в течение всего периода моей работы в возглавляемой им научной группе.

Выражаю признательность доктору физико-математических наук, профессору Силонову Валентину Михайловичу за внимательное рассмотрение данной работы и конструктивную критику.

Хочу поблагодарить Козловского Артема Леонидовича, докторанта 3-го года обучения международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий Евразийского Национального университета им. Л.Н. Гумилева, за предоставленные образцы и информацию по их синтезу.

Благодарю Киселеву Татьяну Юрьевну – кандидата физико-математических наук, доцента кафедры физики твердого тела, за проведение рентгеновских исследований и Ярославцева Сергея Андреевича, аспиранта кафедры общей физики, за помощь при разъяснении затруднительных для меня вопросов.