

На правах рукописи



Ярославцев Роман Николаевич

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА И ИХ
МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОТЖИГОМ, ЛЕГИРОВАНИЕМ И
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ**

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы
01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет», Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор
Исхаков Рауф Садыкович

доктор физико-математических наук, доцент
Столяр Сергей Викторович

Официальные оппоненты:

Шефтель Елена Наумовна – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, лаборатория конструкционных сталей и сплавов им. академика Н.Т.Гудцова, главный научный сотрудник

Гаврилюк Алексей Александрович – доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», кафедра общей и экспериментальной физики, профессор, и.о. заведующего кафедрой

Ведущая организация: Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения наук Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «21» сентября 2017 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660074, Красноярск, пр.Свободный, 82, стр.6. ауд.3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Сибирского федерального университета и на сайте <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Объектом повышенного интереса в настоящее время являются тонкодисперсные порошки (порошки с размерами частиц менее 10 нм) на основе оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа. Данное обстоятельство обусловлено практическим использованием порошков в таких областях, как катализ, биомедицина и т.д. [1]. В современной химической промышленности каталитические процессы играют ключевую роль. Оксидные железосодержащие катализаторы, в частности на основе порошков ферригидрита $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, легированных атомами, Cr, Cu с размерами частиц 2-3 нм характеризуются высокой удельной поверхностью $400 \text{ м}^2/\text{г}$ имеют большой потенциал применения в катализе - в реакциях синтеза углеводородов [2]. Легированные порошки ферригидрита представляют собой композиционный материал, поскольку легирующие атомы располагаются вблизи поверхности, формируя поверхностный слой с отличными физическими и химическими свойствами от сердцевины частицы [3].

Массивный ферригидрит является антиферромагнетиком. Однако, при уменьшении размеров до наномасштаба, магнитные свойства порошка кардинально меняются. Наночастицы ферригидрита приобретают постоянный магнитный момент и становятся композиционным материалом, поскольку антиферромагнитная сердцевина обменно-связана с дефектной поверхностью, характеризующейся нескомпенсированным магнитным моментом. В результате, каждая наночастица ферригидрита оказывается в магнитном отношении необычным «гибридом» антиферромагнетика и феррита. Такая частица отличается от антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом и величиной (существенно большей) магнитного момента и иным температурным поведением последнего. Другой важной практической особенностью порошков ферригидрита является его абсолютная биосовместимость, поскольку этот минерал составляет ядро белкового комплекса – ферритина – являющегося основным носителем железа во всех высших живых организмах. Поэтому порошки ферригидрита могут составить конкуренцию порошкам обычных ферро- и ферримагнетиков, применяемых в различных практических приложениях [3], в том числе, для целенаправленного переноса лекарственных препаратов в организме, а также для контрастирования в магниторезонансной томографии [4].

В работах Ладыгиной В.П. и Ищенко Л.А. [5] был разработан способ получения стабильных золь наночастиц ферригидрита биогенного происхождения (наночастицы ферригидрита образуются на поверхности клеток в процессе культивирования бактерий *Klebsiella oxytoca*). Устойчивость полученных золь обеспечивалась наличием естественной органической оболочкой. Как оказалось, модифицировать магнитные свойства биогенных наночастиц ферригидрита можно в результате термообработки, однако изготовить устойчивый золь на основе отожженных порошков не удается.

Порошки ферригидрита можно также получать химическим способом, модифицирование же магнитных свойств таких порошков возможно в результате легирования другими металлами. В качестве матрицы для изготовления устойчивых зольей на основе химически полученных порошков ферригидрита можно использовать такие органические препараты, как водорастворимые белки альбумин или природный полисахарид арабиногалактан. Процесс изготовления зольей на основе ферригидрита заключается в ультразвуковой обработке суспензий наночастиц в органическом водном растворе.

Целью настоящей работы являлось изготовление композиционных порошков ферригидрита и поиск способов изготовления зольей на их основе. Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние термообработки на магнитные свойства композиционных порошков биогенного ферригидрита, характеризующихся наличием органической оболочки.
2. Химическим методом синтезировать порошки ферригидрита, легированные кобальтом. Экспериментально исследовать морфологию, статические и динамические магнитные свойства полученных порошков.
3. Исследовать влияние ультразвуковой кавитации на структуру и свойства порошков ферригидрита.

Методы исследований

Для решения поставленных задач использовались современные сертифицированные методы исследований и оборудование, используемое в современном материаловедении. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 (ускоряющее напряжение 100 kV) Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН. Динамические магнитные свойства порошков были изучены на спектрометре Bruker ELEXSYS 560, работающем в X-диапазоне (характерная частота СВЧ излучения $\sim 9,4$ ГГц) в области температур 100÷300 К. Мёссбауэровские спектры были измерены на спектрометре MS-1104Em с источником $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ на порошковых образцах толщиной 5-10 мг/см² по естественному содержанию железа. Низкотемпературные измерения проведены с использованием криостата фирмы ООО «КРИОТРЕЙД».

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования магнитных свойств композиционных порошков ферригидрит/органическая оболочка подвергнутых низкотемпературному отжигу. В процессе отжига происходит увеличение суперпарамагнитной температуры блокировки, увеличение коэрцитивного поля (при 4.2 К), увеличение порогового поля раскрытия петли магнитного гистерезиса, обусловленное агломерацией частиц порошка.
2. Результаты исследований температурных зависимостей резонансного поля и ширины линии ферромагнитного резонанса порошков ферригидрита.

Легирование ферригидрита кобальтом приводит к появлению в частицах порошков поверхностной вращательной анизотропии.

3. Сонохимическое восстановление железа в порошках ферригидрита в жидкой среде в присутствии органической составляющей.

Достоверность научных результатов

Представленные в работе экспериментальные исследования были проведены с использованием современных и апробированных методик на высокоточных приборах и установках. Результаты, представленные в диссертации, не противоречат экспериментальным и теоретическим данным других исследователей, опубликованным в открытой печати.

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в следующем:

1. Легирование порошков ферригидрита, полученных методом химического осаждения, атомами кобальта (~ 6 ат. %), помимо увеличения размеров (на 1нм), кардинально меняет состояние поверхности порошка – приводит к формированию поверхностной вращательной анизотропии с $K_u=1,6 \cdot 10^{-3}$ эрг/см².

2. Показано, что воздействие ультразвуковой кавитации на порошки ферригидрита приводит к восстановлению Fe^{3+} до металлического состояния. Во всех выполненных нами экспериментах, при которых регистрировалось восстановление металла, в суспензиях присутствовала органическая составляющая.

Личный вклад автора

Автором методом химического осаждения получены порошки ферригидрита и изучены их динамические свойства методом ферромагнитного резонанса, проведен анализ всех полученных экспериментальных данных. Задачи экспериментальных исследований по диссертационной работе сформулированы научными руководителями. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научными руководителями и соавторами публикаций.

Научно-практическая значимость работы

На основе химически полученных порошков ферригидрита изготовлены золи, в которых в качестве поверхностно-активного вещества предлагается использовать природный полисахарид арабиногалактан.

Экспериментальные результаты, в которых регистрировалось восстановление металла, позволяют выдвинуть предположение о возможности создания экологически чистых и малозатратных технологий получения металлов из окисленных состояний с помощью кавитации.

Диссертация соответствует специальностям 05.16.06 - порошковая металлургия и композиционные материалы (области исследований «Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон (в том числе и наноразмерных) из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных, органических и других соединений. Создание

технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика и кинетика фазовых превращений в частицах, волокнах и наноразмерных порошковых материалах»), 01.04.11 - физика магнитных явлений (области исследований «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий»).

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались на следующих конференциях:

International Baltic Conference on Magnetism, 30 August – 3 September 2015, Svetlogorsk; Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VII Ставеровские чтения), 22 октября – 23 октября 2015 г., Красноярск; Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2016), August 15–19, 2016, Krasnoyarsk; XIX Междисциплинарный, международный симпозиум «Упорядочение в Минералах и Сплавах» ОМА-19, 10-15 сентября 2016, Ростов-на-Дону – п. Южный; 7th Baikal International Conference “Magnetic materials. New technologies”, August 22–26, 2016, Listvyanka; XVIII Всероссийский симпозиум с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях», 8-14 августа 2016, Красноярск.

По материалам диссертации опубликовано 12 работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах, 1 заявка на патент, 6 работ в материалах конференций

В рамках диссертационной работы были выполнены следующие проекты: «Магнитные наночастицы, многослойные обменно-связанные пленочные структуры. Физические свойства, приложения», выполняемый в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на 2014-2016 годы; "Разработка методов проектирования и адаптивных технологий изготовления антенных рефлекторов из полимерных композиционных материалов для наземных систем связи С, Х, Ku и Ka диапазонов" в рамках соглашения с Минобрнауки. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы, включает 104 страницы текста, 34 рисунка, 16 таблиц. Библиографический список содержит 149 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении кратко обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели исследования и указаны задачи, решение которых необходимо для выполнения работы, показаны научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных, по исследованию магнитных наночастиц. Рассмотрены свойства наночастиц и методы их получения.

Во второй главе рассмотрены используемые в работе методы получения наночастиц. Описано приготовления золя на основе биогенных частиц ферригидрита. Описаны экспериментальные методы изучения структурных и магнитных параметров наночастиц (ферромагнитный резонанс, магнитометрия, мёссбауровская спектроскопия), ультразвуковая обработка суспензий наночастиц.

Для получения биогенных частиц использовались микроорганизмы *Klebsiella oxytoca*. Для выделения ферригидрита, бактериальные осадки подвергаются многократному центрифугированию и ультразвуковой обработки [5]. Синтетические наночастицы были получены химическим способом [6]. При комнатной температуре и постоянном перемешивании, добавляли 1 М раствор щелочи NaOH, к 0,2 М раствору нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ до нейтрального значения pH. Выпавший осадок собирали на фильтре. Полученный осадок промывался и высушивался при комнатной температуре.

В третьей главе представлены результаты исследования модификации магнитных свойств наночастиц биогенного ферригидрита посредством низкотемпературного отжига. Показано, что термоотжиг увеличивает остаточную намагниченность, а, следовательно, магнитную восприимчивость в малых магнитных полях, что открывает перспективы, практического использования в медицине (Магнитная сила, действующая на частицу в магнитном поле пропорциональна магнитной восприимчивости). Однако изготовить золь на основе отожженных частиц не удалось, что связано с “выгоранием” органической оболочки.

На рисунке 1 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии исходного образца и образца, прошедшего 24-часовой отжиг при 200 °С. Видно, что размер частиц в отожженном образце несколько больше, чем в исходном. Средний размер частиц (по данным нескольких снимков) составил ~ 2.7 нм для исходного образца, что находится в согласии с полученными ранее данными, и ~ 4 нм для образца, прошедшего отжиг.

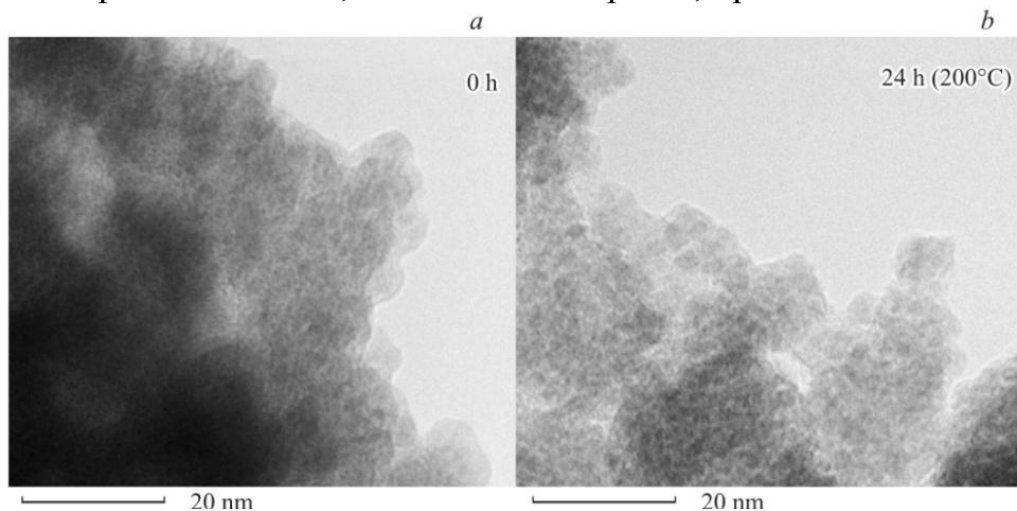


Рисунок 1 – Микрофотографии, полученные просвечивающей электронной микроскопией образцов 0 h (a) и 24 h (200 °C) (b)

На рисунке 2 проиллюстрировано влияние времени отжига при различных температурах ((a) – 150 °C, (b) – 200 °C) на температурные зависимости магнитного момента $M(T)$ ферригидрита. Эти зависимости характеризуются наличием двух характерных температур: температуры необратимого поведения магнитного момента для режимов FC и ZFC – T_{irr} , и температуры, при которой наблюдается максимум зависимости $M(T)$, – T_{max} . Пример определения T_{irr} и T_{max} показан на рисунке 2b. Видно, что при увеличении времени отжига значения этих характерных температур увеличиваются и при большей температуре отжига этот эффект проявляется в большей степени. Обычно для ансамбля SP-частиц значение T_{irr} несколько больше значения T_{max} , поскольку T_{irr} соответствует температуре блокировки наибольших частиц, а соотношение T_{max} и T_{irr} зависит от вида распределения частиц по размерам [7]. Однако, как видно из данных рисунка 2, для отожженных образцов в большинстве случаев $T_{irr} < T_{max}$. Подобное поведение зависимостей $M(T)$ наблюдалось также и другими авторами на образцах наночастиц синтетического ферригидрита [8,9].

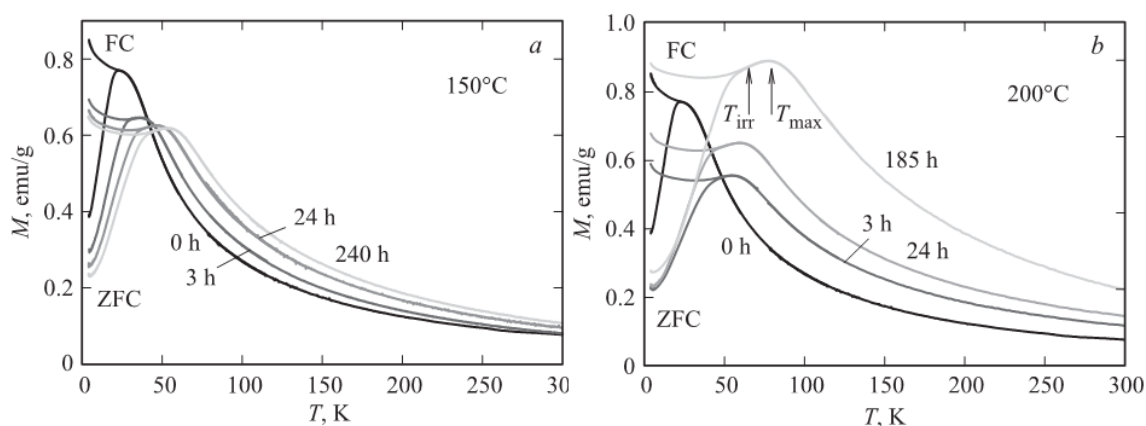


Рисунок 2 – Температурные зависимости магнитного момента $M(T)$ в условиях ZFC и FC ($H = 1$ kOe) для исходного образца и образцов, прошедших отжиг при 150 (a) и 200°C (b). На b показаны примеры определения значений T_{max} и T_{irr} .

Приближенный вид функции распределения частиц по температурам блокировки может быть установлен из поведения зависимости $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$ [7,10]. Максимум этой зависимости принято считать средней температурой блокировки $\langle T_B \rangle$ частиц [7,10]. Зависимости $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$ выборочных образцов, полученные из данных рисунка 2, приведены на рисунке 3. Как видно, проводимый отжиг существенно изменяет функцию распределения: с увеличением времени отжига возрастает значение $\langle T_B \rangle$, расширяется диапазон распределения по температурам блокировки (увеличивается значение T_{irr}) и наблюдаемое изменение сильнее в случае большей температуры отжига.

Температура блокировки для невзаимодействующих SP частиц однозначно связана с объемом частицы V на основании соотношения Нееля – Брауна

$$kT_B = KV/\ln(\tau/\tau_0). \quad (1)$$

В этом выражении K – константа магнитной анизотропии, k – константа Больцмана, τ – характерное время наблюдения (измерения), а τ_0 – время SP релаксации частицы. Время измерения τ зависит от методики исследования, например, для статических магнитных измерений $\tau \sim 10^1-10^2$ с, а для мёссбауэровской спектроскопии $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ с [11]. На основании соотношения (1), увеличение значений $\langle T_B \rangle$, T_{irr} и T_{max} после проведенного отжига, можно связать с увеличением размеров частиц. Это подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 1). Изменение значений характерных температур $\langle T_B \rangle$ и T_{irr} со временем и температурой отжига дают более точную информацию об увеличении линейных размеров частиц d , чем микроскопические исследования, поскольку $T_B \sim V$ и $d \sim V^{1/3} \sim T_B^{1/3}$. Относительное увеличение среднего размера частиц в образцах, прошедших отжиг, отражено в таблице 1 (столбец 5).

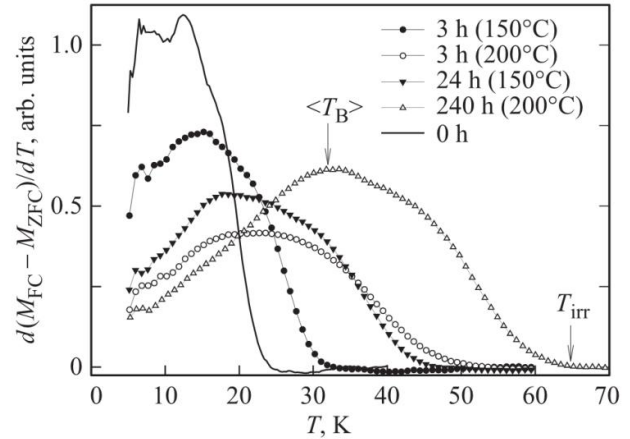


Рисунок 3 – Температурные зависимости $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$ выборочных образцов, полученные из данных рисунка 2. Показаны примеры определения значений $\langle T_B \rangle$ и T_{irr}

Таблица 1. Значения характерных температур T_{max} , T_{irr} , $\langle T_B \rangle$, коэрцитивной силы H_C при $T = 4.2$ К и $H_{max} = 60$ кОе, а также величины $(\langle T_B \rangle / 12.5 \text{ К})^{1/3}$, характеризующей относительное увеличение среднего размера частиц в исследованных образцах

Образец	T_{max} , К	T_{irr} , К	$\langle T_B \rangle$, К	$(\langle T_B \rangle / 12.5 \text{ К})^{1/3}$	H_C , кОе
0 h	23.3	22.8	12.5	1	2.2
3 h (150 °C)	35.5	32	14.7	1.06	3.2
8 h (150 °C)	47	39	16.0	1.07	3.9
24 h (150 °C)	47.5	38.5	17.0	1.09	3.8
74 h (150 °C)	51	42.5	17.2	1.11	4.05
240 h (150 °C)	53.5	44	18.0	1.13	4.2
3 h (200 °C)	55	50	22.5	1.21	4.4
8 h (200 °C)	59	47	23.6	1.24	4.4
24 h (200 °C)	60	48	24.4	1.25	4.45
72 h (200 °C)	69	61	29.5	1.33	4.6
185 h (200 °C)	77.5	65	32.5	1.38	4.7

Увеличение размеров частиц при низкотемпературном отжиге происходит из-за их агломерации. Отжиг при больших температурах, приводит уже к изменению фазового состава частиц [12].

В четвертой главе содержатся результаты исследования порошков синтетических наночастиц ферригидрита и наночастиц ферригидрита легированных кобальтом методами магнитометрии, мёссбауэровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, ферромагнитного резонанса, с целью определения намагниченности и магнитной анизотропии порошков ферригидрита. На основе химически полученных порошков ферригидрита изготовлены золи, в которых в качестве поверхностно-активного вещества предлагается использовать природный полисахарид арабиногалактан.

На рисунке 4 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии полученных наночастиц. На рисунке 4(а) приведена картина микродифракции наночастиц, которая является характерной для наночастиц ферригидрита [13,14]. Наблюдаются два диффузных отражения с межплоскостными расстояниями $d_1=1,6 \text{ \AA}$, $d_2=2,7 \text{ \AA}$. Средний размер частиц составил $\sim 2,5 \text{ нм}$ (рисунок 4(б)). Легирование кобальтом приводит к увеличению средних размеров до $3,5 \text{ нм}$ (рисунок 4(в)). В таблице 2 приведены результаты рентгенофлюоресцентного анализа наночастиц, легированных кобальтом. Согласно полученным результатам соотношение атомных концентраций Fe/Co составляет 5/1. Картины микродифракции наночастиц, легированных кобальтом, оказались идентичными представленной на рис 4(а).

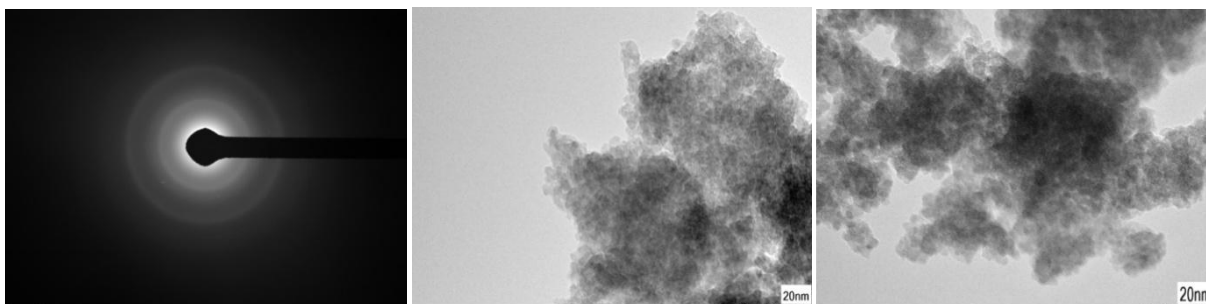


Рисунок 4 – Микродифракция наночастиц ферригидрита (а), изображения просвечивающего электронного микроскопа нелегированных (б) и легированных кобальтом наночастиц ферригидрита (в).

Таблица 2. Элементный состав наночастиц ферригидрита

Элемент	Ферригидрит, хим. получен.		Ферригидрит, легирован. Со	
	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	[at.%]
Fe	66,97	36,73	55,12	30,32
O	33,03	63,26	33,09	63,53
Co	-	-	11,79	6,15

Температурные зависимости $M(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC, приведённые на вставках рисунок 5а,б, демонстрируют характерное

суперпарамагнитное (SP) поведение. При $T < T_B$ зависимости $M(H)$ демонстрируют гистерезис (рисунок 5а,б).

При анализе зависимостей $M(H)$ при температурах $T > T_B$ использовался общепринятый подход для систем невзаимодействующих АФ наночастиц, в котором магнитный момент образца определяется SP поведением отдельных частиц с учётом их распределения по магнитным моментам, а также составляющей $\chi_{AF} \cdot H$, определяющей антиферромагнитный вклад в намагниченность. В этом случае зависимости $M(H)$ описываются следующим выражением [15,16]:

$$M(H) = N_P \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} L(\mu_P, H) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P + \chi_{AF} \cdot H. \quad (2)$$

В этом выражении $L(\mu_P, H) = \coth(\mu_P \cdot H/kT) - 1/(\mu_P \cdot H/kT)$ – функция Ланжевена, $f(\mu_P)$ – функция распределения магнитного момента частиц μ_P , N_P – количество частиц в единице массы образца. Было использовано логнормальное распределение

$$f(\mu_P) = (\mu_P s \sqrt{2\pi})^{-1} \exp \left\{ -\frac{(\ln(\mu_P/n))^2}{2s^2} \right\} \quad (3)$$

где среднее значение магнитного момента частицы $\langle \mu_P \rangle = n \cdot \exp(s^2)$, s^2 – дисперсия величины $\ln(\mu_P)$. В ходе обработки данных по выражению (2) добивались наилучшего согласия экспериментальных и подгоночных кривых при каждой температуре. Из температурной зависимости $\langle \mu_P \rangle(T)$ путём экстраполяции к $T = 0$ К определялись значения $\langle \mu_P \rangle(T = 0)$, которые составили $173 \mu_B$ и $145 \mu_B$ для образцов синтетического и легированного ферригидрита соответственно.

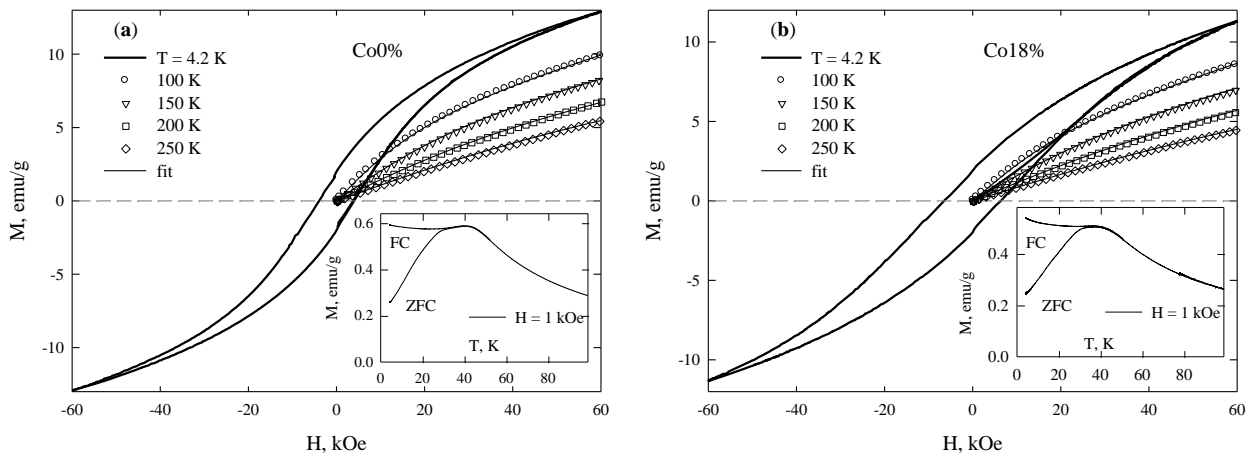


Рисунок 5 – Кривые намагничивания при различных температурах (а) - наночастиц ферригидрита и (б) - наночастиц ферригидрита легированного кобальтом. Сплошные линии (fit) – результаты подгонки по выражению (1). На вставках – температурные зависимости магнитного момента $M(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC

В таблице 3 приведены величины размера D частиц, температуры блокировки T_B , коэрцитивного поля H_C , намагниченности насыщения M_S и антиферромагнитной восприимчивости χ_{AF} . Для сравнения в таблице также приведены характеристики наночастиц ферригидрита, полученных в результате культивирования бактерий [17].

Таблица 3. Характеристики полученных образцов

образец	D , нм	T_B , К	H_C , кЭ	M_S , Гс	χ_{AF} , 10^{-4} emu/(g·Oe)
Биогенный	2	23,3	3,6	26	0,6
Химический	2,5	40	3,8	25	1,1
Химический+Со	3,5	36	5,3	7	1

На рисунке 6 приведены спектры ферромагнитного резонанса исследуемых наночастиц ферригидрита. Как можно видеть, для случая нелегированных наночастиц, спектры поглощения (dP/dH) представляют собой симметричные кривые лоренцевой формы, а максимум поглощения расположен вблизи величины ω/γ , которая для данной частоты составляет 3350 Э. Легирование атомами кобальта существенно модифицирует спектры поглощения. Они становятся асимметричными и заметно уширенными. Такая ситуация возможна в порошках случайно ориентированных частиц если величина магнитной анизотропии достаточно велика [18,19]. Как для наночастиц ферригидрита, так

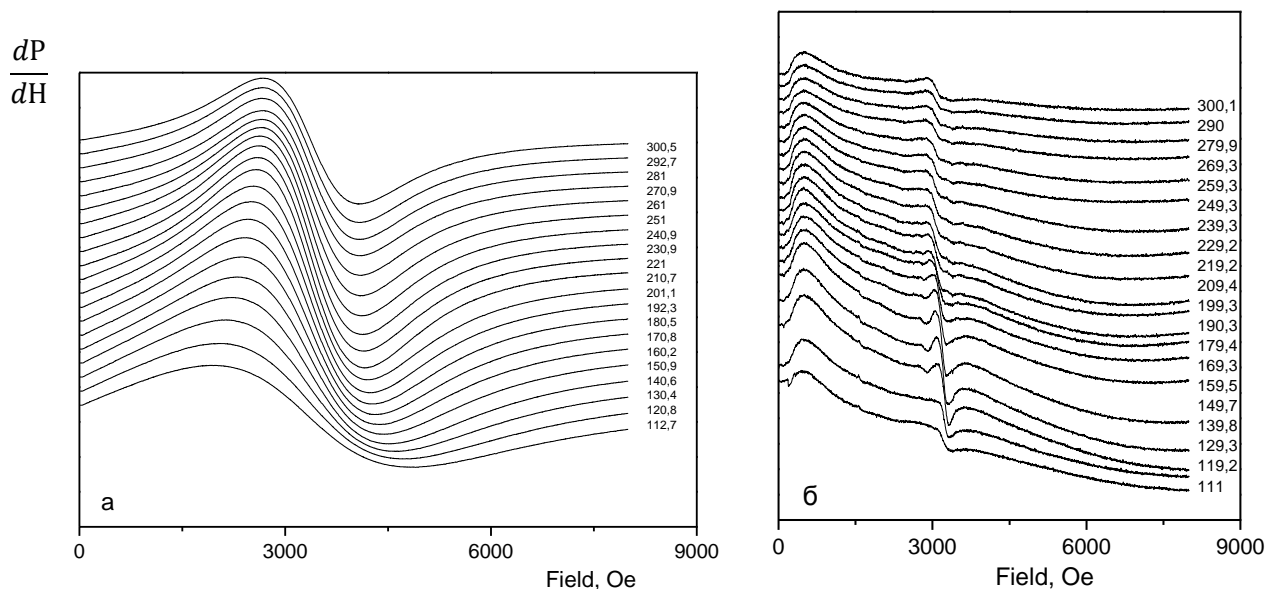


Рисунок 6 – Спектры ферромагнитного резонанса, записанные в диапазоне температур 100-300 К, наночастиц ферригидрита (а) и наночастиц легированных кобальтом (б).

и для легированных Со наночастиц, в исследуемом диапазоне температур интенсивность сигнала ФМР практически линейно уменьшалась во всем

измеряемом диапазоне температур, свидетельствуя о том, что наночастицы находятся в разблокированном, SP состоянии.

Согласно теории Райхера-Степанова [18,19], в порошках хаотически ориентированных частиц ферромагнетиков и ферритов ширина линии поглощения оказывается немонотонной функцией температуры:

$$\Delta H(T) = \Delta H_S(T) + \Delta H_U(T), \quad (4)$$

где $\Delta H_S(T)$ – вклад в уширение, обусловленный суперпарамагнетизмом наночастиц, $\Delta H_U(T)$ – вклад в уширение, обусловленный разбросом направлений полей анизотропии частиц (неоднородное уширение), который является определяющим при низких температурах. $\Delta H_S(T)$ и $\Delta H_U(T)$ являются функциями ланжевеновского параметра

$$x = \frac{\omega MV}{\gamma kT}, \quad (5)$$

где M – намагниченность, V – объем частицы, k – постоянная Больцмана, T – температура, ω – частота, γ – гиромагнитное отношение.

$$\Delta H_S(T) = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma} \frac{\alpha(x-L_1)}{xL_1} \quad \text{и} \quad \Delta H_U(T) = 3 \frac{\omega}{\gamma} \frac{\varepsilon L_2}{L_1}, \quad (6)$$

где $\alpha = 0.01$ – параметр затухания, $\varepsilon = K\gamma/M\omega$, K – константа анизотропии, $L_{1,2}$ – функции Ланжевена.

$$L_1 = \coth x - \frac{1}{x}, \quad L_2 = 1 - \frac{3L_1}{x}. \quad (7)$$

На рисунке 7 приведены значения ширины линии ФМР для легированных и нелегированных наночастиц в зависимости от температуры и результат подгонки экспериментальных данных с помощью теории Райхера-Степанова.

Теоретические кривые, проведенные на рисунке 7, характеризуются двумя подгоночными параметрами: KV и MV . Для случая исходных наночастиц ферригидрита $KV = 2 \cdot 10^{-14}$ erg и $MV = 2.4 \cdot 10^{-18}$ emu. Для наночастиц, легированных кобальтом, $KV = 5.3 \cdot 10^{-14}$ erg и $MV = 2.46 \cdot 10^{-19}$ emu. В таблице 4 представлены полученные значения, а также приведены KV и MV наночастиц ферригидрита биогенного происхождения. В таблице также приведены соответствующие параметры ферритиновых комплексов, рассчитанные из температурных кривых ФМР [20].

Таблица 4. Подгоночные параметры кривых $\Delta H(T)$

Образец	KV , erg	MV , emu
Биогенный	$1.25 \cdot 10^{-14}$	$2.37 \cdot 10^{-18}$
Химический	$2 \cdot 10^{-14}$	$2.4 \cdot 10^{-18}$
Химический+Со	$5.3 \cdot 10^{-14}$	$2.46 \cdot 10^{-19}$
Ферритин [20]	$2.5 \cdot 10^{-14}$	$1.9 \cdot 10^{-17}$

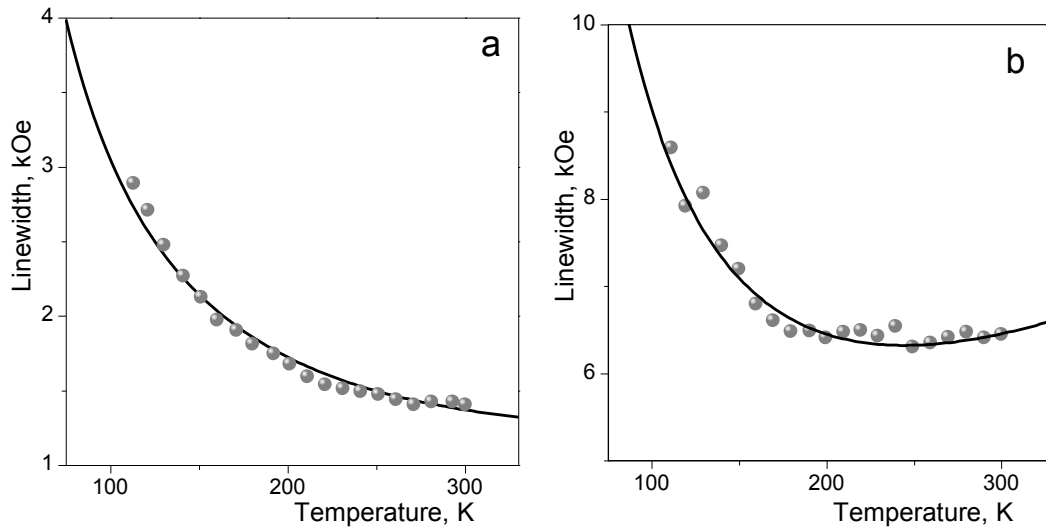


Рисунок 7 – Температурные зависимости ширины линии ферромагнитного резонанса для наночастиц ферригидрита (а) и ферригидрита легированного кобальтом (б). Сплошные линии – результат подгонки

На рисунке 8 приведены температурные зависимости резонансных полей изучаемых наночастиц ферригидрита. В случае исходных наночастиц ферригидрита, резонансное поле в рассматриваемом диапазоне температур остается неизменным $H_r = \omega/\gamma = 3350$ Oe. Для наночастиц, легированных кобальтом, наблюдается немонотонный рост $H_r(T)$ ($H_r = 1000$ Oe при $T = 100$ K, $H_r = 1600$ Oe при $T = 300$ K), причем выполняется соотношение $H_r < \omega/\gamma$. Другими словами, наблюдается изотропный сдвиг H_r зависящий от температуры, свидетельствующий о наличии в наночастицах ферригидрита, легированных кобальтом, поверхностной анизотропии вращательного типа [21]. Как известно, поверхностная магнитная анизотропия обусловлена отличием симметрии окружения поверхностных атомных магнитных моментов от объемных.

Одной из разновидностей поверхностной анизотропии является однонаправленная обменная анизотропии, возникающая на границе раздела ферро(ферри)магнетик-антиферромагнетик [22,23]. Явление однонаправленной анизотропии, заключающееся в существовании единственного энергетически выгодного направления для вектора намагниченности M , внешне проявляется в смещении петли гистерезиса $M(H)$ относительно нулевого значения приложенного магнитного поля H . Однако, если

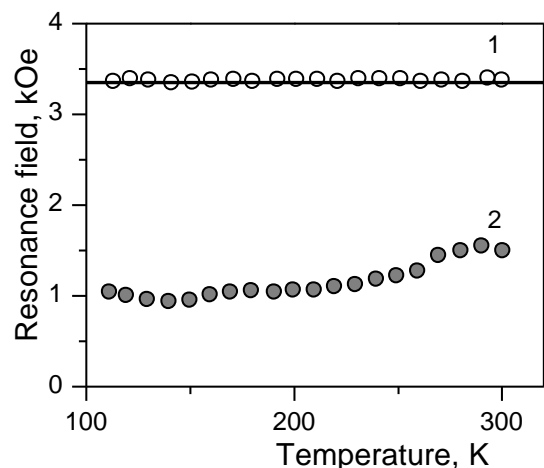


Рисунок 8 – Зависимость резонансного поля от температуры для наночастиц ферригидрита (1) и наночастиц легированных кобальтом (2), сплошная линия – величина ω/γ

кристаллографическая анизотропия антиферромагнетика невелика, то смещение петли гистерезиса не наблюдается (увеличивается коэрцитивное поле), а магнитная структура антиферромагнитного слоя будет поворачиваться вслед за приложенным внешним полем. В данном случае поверхностная анизотропия будет являться вращательной анизотропией. Обнаружение однонаправленной анизотропии в антиферромагнитных наночастицах, например NiO [24–26], а также в изучаемых нами антиферромагнитных наночастицах ферригидрита может быть связано с “ферромагнитной” поверхностью, обусловленной дефектностью или же со спин-стекольным поведением поверхности, также обусловленной дефектами. Согласно результатам работы [27,28]

$$3K_u/MR = \omega/\gamma - H_r, \quad (8)$$

где K_u – константа поверхностной анизотропии, M – намагниченность, R – радиус частицы. Подставляя в данное выражение величины M и R , найденные при фитировании зависимостей $\Delta H(T)$, получаем константу вращательной анизотропии $K_u = 1.6 \cdot 10^{-3}$ эрг/см².

В пятой главе рассмотрено влияние ультразвуковой обработки на суспензии наночастиц ферригидрита. В процессе изготовления золя на основе биогенных наночастиц ферригидрита суспензии подвергались многократным обработкам ультразвуком в режиме кавитации. После приготовления золя всегда формировался осадок, мессбауэровские параметры которого свидетельствовали о нахождении в нем частиц α -Fe. Дальнейшая целенаправленная ультразвуковая обработка суспензий наночастиц ферригидрита, как биогенного, так и химического происхождения в водных растворах альбумина и арабиногалактана приводила к формированию осадка фазы α -Fe.

Ультразвуковая обработка осуществлялась на аппарате серии “Волна” УЗТА-0,4/22-ОМ, производство ООО «Центр ультразвуковых технологий», г. Бийск. Интенсивность ультразвукового воздействия 10 Вт/см², частота 22 кГц. Время обработки составляло 4 - 24 минут. Ультразвуковая обработка проводилась в водной среде и в растворе белка альбумина.

На рисунке 9 представлены мессбауэровские спектры исходных синтетических (1a) и биогенных (1b) наночастиц, характеризующихся парамагнитным дублетом. В таблице 5 приведены результаты расшифровки. Регистрируются три основные неэквивалентные позиции ионов Fe³⁺, имеющих октаэдрическую координацию: позиции Fe1 и Fe2 с относительно малой степенью искажения локальной симметрии и позиции Fe3 с большой степенью искажения.

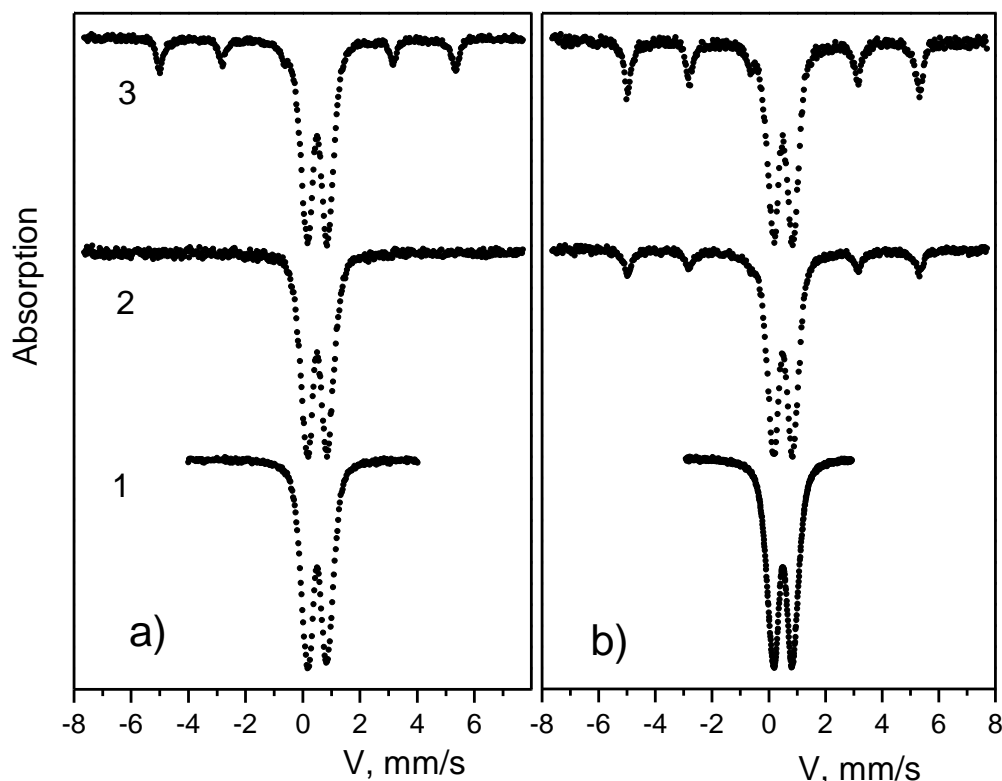


Рисунок 9 – Мессбауэровские спектры ферригидрита химического – а) и биогенного – б) происхождения. Исходные наночастицы - 1. После ультразвуковой обработки в воде - 2 и в растворе альбумина -3.

После ультразвуковой обработки наночастиц химического происхождения в водной среде (спектр 2а) существенных изменений мессбауэровских параметров, кроме некоторого перераспределения в октаэдрических позициях Fe, не наблюдалось. В случае же биогенного ферригидрита (2б), спектр обработанных частиц характеризуется наличием дополнительного секстета. Параметры секстета совпадают с мессбауэровскими параметрами ОЦК фазы железа. Таким образом, ультразвуковая обработка приводит к восстановлению Fe^{3+} до металлического состояния (18%). Сравнивая заселенности регистрируемых октаэдрических позиций Fe1, Fe2, Fe3 как в исходном состоянии так и после обработки ультразвуком, можно утверждать, что в данных наночастицах “процессу восстановления” в равной степени подвергаются все три регистрируемые позиции.

На рисунке 9 также приведены мессбауэровские спектры синтетических и биогенных наночастиц после ультразвуковой обработки в растворе альбумина (3а и 3б). В данном случае оба спектра содержат дополнительные секстеты. Судя по данным представленным в таблице 5, восстановление Fe^{3+} до металлического состояния происходит как в суспензии биогенных наночастиц (~32% ионов Fe), так и в суспензии синтетических наночастиц (~19% ионов Fe).

Таблица 5. Мессбауэровские параметры ферригидритов. IS - изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения, H – сверхтонкое поле на ядре железа, A – долевая заселенность позиции.

		IS, мм/с ± 0.005	H, кЭ ± 3	QS, мм/с ± 0.02	W, мм/с ± 0.02	A ± 0.03	Позиция
Исходный	Хим	0.351		0.51	0.35	0.53	Fe1
		0.355		0.86	0.31	0.37	Fe2
		0.359		1.21	0.26	0.10	Fe3
	Био	0.349		0.49	0.34	0.43	Fe1
		0.349		0.77	0.32	0.36	Fe2
		0.343		1.10	0.37	0.21	Fe3
Ультразвук в воде	Хим	0.349		0.49	0.33	0.42	Fe1
		0.352		0.79	0.30	0.38	Fe2
		0.355		1.16	0.33	0.20	Fe3
	Био	0.024	318	0	0.32	0.18	α-Fe
		0.349		0.51	0.35	0.37	Fe1
		0.352		0.80	0.36	0.39	Fe2
	0.348		1.17	0.22	0.06	Fe3	
Ультразвук в растворе альбумина	Хим	0.006	332	0	0.25	0.19	α-Fe
		0.350		0.53	0.35	0.35	Fe1
		0.351		0.84	0.36	0.37	Fe2
		0.357		1.22	0.30	0.10	Fe3
	Био	0.019	318	0	0.28	0.32	α-Fe
		0.350		0.52	0.34	0.32	Fe1
		0.348		0.84	0.38	0.35	Fe2
	0.306		1.26	0.12	0.01	Fe3	

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе анализа температурных и полевых кривых намагниченности, а также с помощью электронной микроскопии установлено, что низкотемпературная обработка композиционных порошков ферригидрита (биогенного происхождения), покрытых органической оболочкой приводит к увеличению численных значений величин температуры блокировки, остаточной намагниченности, коэрцитивного поля, что обусловлено укрупнением частиц от средних размеров 2.5 нм до 4 нм.

2. Методом химического осаждения изготовлены суперпарамагнитные порошки ферригидрита со средними размерами наночастиц 2,5 нм и порошки ферригидрита легированных кобальтом ($C(Fe)/C(Co) = 5$) со средними размерами наночастиц 3,5 нм. Легирование порошков ферригидрита, помимо увеличения размеров частиц, кардинально меняет состояние поверхности частиц порошка – приводит к формированию поверхностной вращательной анизотропии с $K_u = 1,6 \cdot 10^{-3}$ эрг/см².

3. В результате ультразвуковой обработки в режиме кавитации суспензий порошков ферригидрита, как биогенного происхождения, так и полученных методом химического осаждения, происходит восстановление ионов Fe^{3+} до металлического состояния. Обнаружено, что процесс восстановления идет только в присутствии органической составляющей.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Stolyar S.V., Bayukov O.A., Balaev D.A., Iskhakov R.S., Ishchenko L.A., Ladygina V.P., Yaroslavtsev R.N. Production and magnetic properties of biogenic ferrihydrite nanoparticles // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2015. № 7-8 (17). С. 968–972.

2. Balaev D.A., Krasikov A.A., Dubrovskiy A.A., Popkov S.I., Stolyar S.V., Bayukov O.A., Iskhakov R.S., Ladygina V.P., Yaroslavtsev R.N. Magnetic properties of heat treated bacterial ferrihydrite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. (410). С. 171–180.

3. Балаев Д.А., Красиков А.А., Столяр С.В., Исхаков Р.С., Ладыгина В.П., Ярославцев Р.Н., Баюков О.А., Воротынов А.М., Волочаев М.Н., Дубровский А.А. Изменение магнитных свойств наноферригидрита в ходе низкотемпературного отжига, обусловленное ростом объема наночастиц // Физика твердого тела. 2016. № 9 (58). С. 1724.

4. Столяр С.В., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С., Баюков О.А., Балаев Д.А., Дубровский А.А., Красиков А.А., Ладыгина В.П., Воротынов А.М. Магнитные и резонансные свойства наночастиц ферригидрита, легированных кобальтом // Физика твердого тела. 2017. №3. С. 538.

5. Столяр С.В., Баюков О.А., Ладыгина В.П., Исхаков Р.С., Ярославцев Р.Н. Влияние ультразвуковой обработки на магнитные наночастицы ферригидрита в суспензионном состоянии // Известий РАН. Серия физическая. 2017. №5. С. 652-655.

Патент:

1. Заявка на патент № 2016135365. Способ приготовления металлических наночастиц железа // Столяр С. В., Ладыгина В. П., Баюков О. А., Ярославцев Р. Н., Исхаков Р. С., Добрецов К. Г.

Материалы конференций:

1. Yaroslavtsev R.N., Stolyar S.V., Balaev D.A., Ladygina V.P., Bayukov O.A., Iskhakov R.S. Ferrihydrite nanoparticles produced by chemical and biological methods // International Baltic Conference on Magnetism. 2015. Svetlogorsk. P.96.

2. Ярославцев Р.Н., Столяр С.В., Ладыгина В.П., Баюков О.А., Исхаков Р.С. Трансформация свойств наночастиц ферригидрита // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VII Ставеровские чтения: труды научно-технической конференции с международным участием. 2015. Красноярск. С.44.

3. Roman Yaroslavtsev, Sergey Stolyar, Dmitriy Balaev, Alexander Vorotynov, Rauf Iskhakov. Magnetic properties of cobalt-doped ferrihydrite nanoparticles // Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2016): Abstracts, August 15–19, 2016, Krasnoyarsk, P.400.

4. Столяр С.В., Баюков О.А., Ладыгина В.П., Исхаков Р.С., Ярославцев Р.Н. Влияние ультразвуковой обработки на магнитные наночастицы ферригидрита в суспензионном состоянии // XIX Международный симпозиум «Упорядочение в Минералах и Сплавах» ОМА-19 – труды симпозиума, 10-15 сентября 2016, Ростов-на-Дону – п. Южный, С.269.

5. Столяр С.В., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С., Баюков О.А., Балаев Д.А., Ладыгина В.П., Воротынов А.М., Красиков А.А. Магнитные свойства наночастиц ферригидрита $5(\text{Fe}_{82}\text{Co}_{18})_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ // Тезисы докладов VII Байкальской Международной конференции, 22–26 августа 2016, Листвянка, С.123.

6. Столяр С.В., Баюков О.А., Ладыгина В.П., Исхаков Р.С., Ярославцев Р.Н. Сонохимическая обработка магнитных наночастиц ферригидрита в суспензионном состоянии // Тезисы докладов XVIII Всероссийского симпозиума с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях», 8-14 августа 2016, Красноярск, С.79.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tartaj P., Morales M. a del P., Veintemillas-Verdaguer S., Gonz lez-Carre o T., Serna C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // J. Phys. D. Appl. Phys. 2003. Vol. 36, № 13. P. R182–R197.
2. Минюкова Т.П. Физико-химические основы регулирования

- каталитических свойств катализаторов на основе Cu- и Fe-содержащих оксидных соединений для синтеза и дегидрирования метанола и паровой конверсии CO // дис. ... д. хим. наук 02.00.04. 2014. P. 278.
3. Dobretsov K., Stolyar S., Lopatin A. Magnetic nanoparticles: a new tool for antibiotic delivery to sinonasal tissues. Results of preliminary studies. // *Acta Otorhinolaryngol. Ital. organo Uff. della Soc. Ital. di Otorinolaringol. e Chir. Cerv.-facc.* 2015. Vol. 35, № 2. P. 97–102.
 4. Inzhevatkin E. V., Morozov E. V., Khilazheva E.D., Ladygina V.P., Stolyar S. V., Falaleev O. V. Elimination of Iron-Containing Magnetic Nanoparticles from the Site of Injection in Mice: a Magnetic-Resonance Imaging Study // *Bull. Exp. Biol. Med.* 2015. Vol. 158, № 6. P. 807–811.
 5. Пат. 2457074 Российская Федерация, МПК В22F9/24, В82В3/00, А61Р43/00. Способ получения наночастиц ферригидрита/ В. П. Ладыгина, К. В. Пуртов, С. В. Столяр, Р. С. Исхаков, О. А. Баяков, Ю. Л. Гуревич, К. Г. Добрецов, Л. А. Ищенко; заявитель и патенто-обладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет". № 2011111266/02; заявл. 24.03.11; опубл. 27.02.12.
 6. Michel F.M., Ehm L., Antao S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R., Schoonen M.A.A., Phillips B.L., Parise J.B. The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material // *Science* (80-.). 2007. Vol. 316, № 5832. P. 1726–1729.
 7. Tobia D., Winkler E., Zysler R.D., Granada M., Troiani H.E., Fiorani D. Exchange bias of Co nanoparticles embedded in Cr[₂]O[₃] and Al[₂]O[₃] matrices // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106, № 10. P. 103920.
 8. Seehra M.S., Babu V.S., Manivannan A., Lynn J.W. Neutron scattering and magnetic studies of ferrihydrite nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, № 5. P. 3513–3518.
 9. Punnoose A., Phanthavady T., Seehra M.S., Shah N., Huffman G.P. Magnetic properties of ferrihydrite nanoparticles doped with Ni, Mo, and Ir // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69, № 5. P. 054425.
 10. Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M., Panissod P., Pakhomov A.B., Liu H., Zhang X.X. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Cox(SiO₂)_{1-x} granular films // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65, № 6. P. 064422.
 11. Mørup S., Madsen D.E., Frandsen C., Bahl C.R.H., Hansen M.F. Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. Vol. 19, № 21. P. 213202.
 12. Stolyar S. V., Bayukov O.A., Ladygina V.P., Iskhakov R.S., Ishchenko L.A., Yakovchuk V.Y., Dobretsov K.G., Pozdnyakov A.I., Piksina O.E. Mössbauer investigation of temperature transformations in bacterial ferrihydrite // *Phys. Solid State.* 2011. Vol. 53, № 1. P. 100–104.
 13. Kukkadapu R.K., Zachara J.M., Fredrickson J.K., Smith S.C., Dohnalkova A.C., Russell C.K. Transformation of 2-line ferrihydrite to 6-line ferrihydrite

- under oxic and anoxic conditions // *Am. Mineral.* 2003. Vol. 88. P. 1903–1914.
14. Guyodo Y., Banerjee S.K., Lee Penn R., Burleson D., Berquo T.S., Seda T., Solheid P. Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2006. Vol. 154, № 3-4. P. 222–233.
 15. Silva N.J.O., Amaral V.S., Carlos L.D. Relevance of magnetic moment distribution and scaling law methods to study the magnetic behavior of antiferromagnetic nanoparticles: Application to ferritin // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71, № 18. P. 184408.
 16. Gilles C., Bonville P., Rakoto H., Broto J.M., Wong K.K.W., Mann S. Magnetic hysteresis and superantiferromagnetism in ferritin nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 241, № 2-3. P. 430–440.
 17. Stolyar S. V., Bayukov O.A., Gurevich Y.L., Ladygina V.P., Iskhakov R.S., Pustoshilov P.P. Mössbauer study of bacterial ferrihydrite // *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43, № 6. P. 638–641.
 18. Poperechny I.S., Raikher Y.L. Ferromagnetic resonance in uniaxial superparamagnetic particles // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 93, № 1. P. 014441.
 19. Raikher Y.L., Stepanov V.I. Thermal fluctuation effect on the ferromagnetic-resonance line-shape in disperse ferromagnets // *JETP.* 1992. Vol. 102, № 4. P. 1409–1423.
 20. Wajnberg E., El-Jaick L.J., Linhares M.P., Esquivel D.M.S. Ferromagnetic Resonance of Horse Spleen Ferritin: Core Blocking and Surface Ordering Temperatures // *J. Magn. Reson.* 2001. Vol. 153, № 1. P. 69–74.
 21. Prosen R.J., Holmen J.O., Gran B.E. Rotatable Anisotropy in Thin Permalloy Films // *J. Appl. Phys.* 1961. Vol. 32, № 3. P. S91.
 22. Nogués J., Schuller I.K. Exchange bias // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 192, № 2. P. 203–232.
 23. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New Magnetic Anisotropy // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 102, № 5. P. 1413–1414.
 24. Makhlof S.A., Al-Attar H., Kodama R.H. Particle size and temperature dependence of exchange bias in NiO nanoparticles // *Solid State Commun.* 2008. Vol. 145, № 1-2. P. 1–4.
 25. Makhlof S.A., Parker F.T., Spada F.E., Berkowitz A.E. Magnetic anomalies in NiO nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 81, № 8. P. 5561.
 26. Bi H., Li S., Zhang Y., Du Y. Ferromagnetic-like behavior of ultrafine NiO nanocrystallites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. Vol. 277, № 3. P. 363–367.
 27. Gazeau F., Bacri J., Gendron F., Perzynski R., Raikher Y., Stepanov V., Dubois E. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. Vol. 186, № 1-2. P. 175–187.
 28. Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C., Dubois E., Gendron F., Perzynski R., Raikher Y.L., Stepanov V.I. Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofluctuational effects // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 202, № 2-3. P. 535–546.