

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



Ярославцев Роман Николаевич

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

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
профессор Исхаков Р.С.

доктор физико-математических наук,
доцент Столяр С.В.

Красноярск 2017

Содержание

Введение	3
Глава 1 Литературный обзор	10
1.1 Магнитные наночастицы	10
1.2 Размерные эффекты	11
1.3 Поверхностные эффекты	16
1.4 Методы синтеза магнитных наночастиц	20
1.4.1 Соосаждение	21
1.4.2 Химическое восстановление	22
1.4.3 Термическое разложение	24
1.4.4 Ультразвуковая кавитация	26
1.5 Применение магнитных наночастиц	32
Глава 2 Методы получения образцов и экспериментальные методы исследования	35
2.1 Методы получения образцов	35
2.2 Ферромагнитный резонанс	36
2.3 Просвечивающая электронная микроскопия	38
2.4 Вибрационная магнитометрия	40
2.5 Мёссбауэровская (гамма резонансная) спектроскопия	40
2.6 Ультразвуковая обработка наночастиц	44
2.7 Особенности биогенных наночастиц ферригидрита	45
Глава 3 Магнитные свойства наночастиц ферригидрита, подвергнутых низкотемпературной обработке	52
3.1 Результаты мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии	52
3.2 Температурные зависимости магнитного момента	55
3.3 Магнитный гистерезис	59
3.4 Магнитная восприимчивость в разблокированном состоянии	62
Выводы к главе 3	63
Глава 4 Структура и магнитные свойства синтетических наночастиц ферригидрита и ферригидрита легированного кобальтом	64
4.1 Структурные характеристики образцов	64

4.2 Результаты мёссбауэровской спектроскопии	65
4.3 Магнитометрические исследования	68
4.4 Исследование ферромагнитного резонанса	70
Выводы к главе 4	75
Глава 5 Исследование влияния ультразвуковой кавитации на свойства наночастиц ферригидрита	76
5.1 Кавитационная обработка биогенных наночастиц ферригидрита	77
5.2 Кавитационная обработка химически полученного ферригидрита	80
5.3 Кавитационная обработка наночастиц гематита	82
Выводы к главе 5	85
Заключение	86
Приложение 1. Получение золя наночастиц	88
Приложение 2. Акт о внедрении результатов диссертационной работы	90
Список литературы	91

Введение

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. 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 удастся. 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 золь на основе химически полученных порошков ферригидрита можно использовать такие органические препараты, как водорастворимые белки альбумин или природный полисахарид арабиногалактан. Процесс изготовления золь 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 золь 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 $100 \div 300$ К. Мёссбауэровские спектры были измерены на спектрометре MS-1104Em с источником $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ на порошковых образцах толщиной $5\text{-}10$ 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 Fe³⁺ 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.

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 и обработки наночастиц (бактериальный синтез, ультразвуковая кавитация), экспериментальные методы измерений структурных и магнитных параметров наночастиц (ферромагнитный резонанс, магнитометрия, мёссбауровская спектроскопия).

В третьей главе содержатся результаты характеристики порошков наночастиц ферригидрита и наночастиц ферригидрита легированных кобальтом методами магнитометрии, мёссбауровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и ферромагнитного резонанса.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния низкотемпературного отжига на магнитные свойства наночастиц биогенного ферригидрита.

В пятой главе рассмотрено влияние ультразвуковой обработки на свойства наночастиц ферригидрита.

Диссертацию завершает Заключение, в котором излагаются основные результаты, полученные в работе.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Магнитные наночастицы

Магнитные наночастицы представляют большой интерес как для фундаментальных исследований так и прикладных в различных направлениях, так как они используются: при получении магнитных жидкостей [5], в катализе [6], в биотехнологии/биомедицине [7], в магнитно-резонансной томографии [8,9], для хранения данных [10], а также для восстановления окружающей среды [11,12]. Разработано множество методов для синтеза магнитных наночастиц различных составов, показано, что успешное применение таких магнитных наночастиц в областях, перечисленных выше, в значительной мере зависит от стабильности частиц при различных условиях. В большинстве возможных приложений, частицы работают лучше всего, когда размер наночастиц находится ниже критического значения, величина которого зависит от природы материала, но обычно составляет около 10-20 нм. Ниже этого значения каждая наночастица становится однодоменной и демонстрирует суперпарамагнитные свойства при температуре выше так называемой температуры блокировки. Такая отдельная наночастица ведет себя как отдельный магнитный момент с быстрым откликом на приложенное магнитное поле, имеет незначительную остаточную намагниченность и коэрцитивность. Эти особенности делают суперпарамагнитные наночастицы очень привлекательными для широкого круга биомедицинских применений, так как риск образования агломератов частиц незначителен при комнатной температуре.

Тем не менее, неизбежной проблемой, связанной с частицами в этом диапазоне размеров, является присущая им нестабильность в течение более длительных периодов времени. Такие мелкие частицы имеют тенденцию к образованию агломератов, чтобы уменьшить энергию, связанную с высоким отношением площади поверхности к объему частиц. Кроме того, металлические наночастицы являются химически высокоактивными, и легко окисляются на воздухе, в результате чего теряются магнитные свойства и дисперсность. Таким образом, для многих применений крайне важно разработать методы защиты магнитных наночастиц от внешнего воздействия во время или после синтеза.

Магнитные свойства наночастиц определяются объемными и поверхностными свойствами, отношение которых обуславливают появление различных размерных особенностей. Размерные эффекты могут приводить к таким квантовым эффектам как ограничение движения носителей заряда и квантования уровней их энергии в теле (quantum confinement), в то время как поверхностные эффекты обусловлены нарушениями симметрии кристаллической структуры на границе частиц.

1.2 Размерные эффекты

Два наиболее изученных магнитных эффекта, обусловленных конечностью размера в наночастицах, это однодоменность и суперпарамагнетизм. Хорошо известно, что большие магнитные частицы многодоменны, и однородно намагниченные области в них разделены доменными стенками. Формирование доменов определяется магнитостатической энергией ΔE_{MS} , которая увеличивается пропорционально объему материала и энергией доменной стенки E_{dw} , которая увеличивается пропорционально площади поверхности между доменами. При уменьшении размеров образца, найдется такой критический объем, ниже которого энергии на создание доменной стенки требуется больше, чем на поддержание однодоменного состояния. Этот критический размер, как правило, лежит в пределах нескольких десятков нанометров и зависит от природы материала.

Критический диаметр сферической частицы D_C , ниже которого она существует в однодоменном состоянии достигается, когда $\Delta E_{MS} = E_{dw}$, что предполагает $D_C \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M^2}$, где A – обменная константа, K_{eff} – константа анизотропии, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, и M – намагниченность насыщения. Типичные значения D_C для некоторых важных магнитных материалов приведены в таблице 1 [13].

Однодоменная частица намагничивается однородно, так как все спины в ней ориентированы в одном направлении. Перемагничивание такой частицы осуществляется за счет вращения спина, так как доменные стенки отсутствуют. Это является причиной высокой коэрцитивности, наблюдаемой в небольших

наночастицах [14]. Другой источник высокой коэрцитивности в системе малых частиц это анизотропия формы.

Таблица 1. Оценочный размер однодоменности для различных сферических частиц

Материал	D _c , нм
ГПУ-Co	15
ГЦК-Co	7
Fe	15
Ni	55
SmCo ₅	750
Fe ₃ O ₄	128

Для однодоменных частиц, отклонение от сферичности оказывает существенное влияние на коэрцитивность, как показано, например, в таблице 2 для наночастиц Fe [15]. Оценка критического диаметра имеет место только для сферических и невзаимодействующих частиц. Увеличение анизотропии формы частицы ведет к увеличению критического диаметра.

Таблица 2. Влияние формы частиц Fe на коэрцитивность

Аспектное соотношение (c/a)	H _c , Э
1,1	820
1,5	3300
2,0	5200
5,0	9000
10	10100

Второй важный феномен, который имеет место в наноразмерных магнитных частицах – суперпарамагнетизм.

Данное явление реализуется в ансамбле ферромагнитных однодоменных частиц, где вследствие тепловых флуктуаций происходит хаотическое вращение векторов магнитного момента. В результате система ведет себя подобно парамагнетику с тем только отличием, что у ферромагнитных частиц магнитный момент значительно (до 10⁵ раз) больше.

Возникновение суперпарамагнетизма реализуется в наноматериалах следующим образом. В крупных частицах вектор магнитного момента частицы M ориентируется вдоль направления легчайшего намагничивания, определяемого суммарной магнитной анизотропией. Чтобы повернуть вектор магнитного момента из этого направления, необходимо преодолеть энергетический барьер, пропорциональный энергии анизотропии $K_{eff}V$, где K_{eff} – константа суммарной анизотропии, V – объем частицы.

Энергетический барьер $K_{eff}V$ разделяет две энергетически эквивалентные оси легкого намагничивания. С уменьшением размера частиц, тепловая энергия, $k_B T$, превышает энергетический барьер $K_{eff}V$ и намагниченность легко меняет направление. При $k_B T > K_{eff}V$ система ведет себя как парамагнетик, где вместо отдельных атомных магнитных моментов, каждая частица представляет собой гигантский магнитный момент. Такая система была названа суперпарамагнитной. В такой системе отсутствует температурный и полевой гистерезис намагниченности.

Время релаксации момента частицы τ , определяется уравнением Нееля-Брауна [15]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $\tau_0 \approx 10^{-9}$.

Если магнитный момент частицы меняет направление быстрее экспериментального времени измерения, система находится в суперпарамагнитном состоянии, если нет, то в заблокированном состоянии. Температура, которая разделяет эти два состояния, так называемая температура блокировки T_B , может быть рассчитана с учетом характерного времени измерения. Например, характерное время измерения с помощью магнитометра (примерно 100 с) дает: $T_B = K_{eff}V/25k_B$.

Температура блокировки зависит от константы эффективной анизотропии, размера частиц, приложенного магнитного поля и характерного времени измерения.

Например, если температура блокировки определяется с помощью метода с меньшим характерным временем, например, метод ферромагнитного резонанса, который имеет $\tau \approx 10^{-9}$ с, тогда значение T_B получается больше чем значение, полученное из измерений намагниченности на постоянном токе. Кроме того, изменение диаметра частиц в два раза, в области критических размеров, может изменить время релаксации от 100 лет до 100 наносекунд. В первом случае магнетизм частиц является стабильным, в последнем случае ансамбль частиц не имеет остаточной намагниченности и является суперпарамагнитным.

Влияние размеров наночастицы на магнитные свойства можно проиллюстрировать на примере коэрцитивной силы. Коэрцитивная сила как одна из основных прикладных характеристик магнитных материалов является фактически комплексным показателем, который зависит от большого количества факторов (магнитной, кристаллографической и других видов анизотропии, дефектности, внешних условий, способа получения и обработки материала и так далее). Влияние размера частицы на этот показатель иллюстрирует рисунок 1.

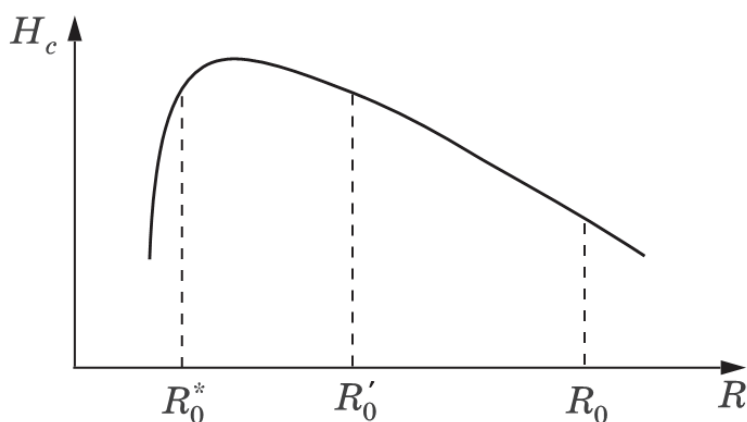


Рисунок 1 – Качественная зависимость коэрцитивной силы от радиуса частицы: R_0 – критический радиус однодоменности; R_0' – радиус абсолютной однодоменности; R_0^* – критический радиус суперпарамагнетизма

Для измерения магнитных свойств магнитных наночастиц имеются различные методы. Методы SQUID магнитометрии [16] и вибрационной магнитометрии (VSM) [17] являются мощными инструментами для измерения суммарной намагниченности образцов. Ферромагнитный резонанс (ФМР)

исследует магнитные свойства в основном состоянии и предоставляет информацию о магнитной анизотропии, магнитном моменте, релаксационном механизме намагниченности, и g -факторе [18]. Магнитооптический эффект Керра также используется в качестве инструмента измерения намагниченности [19]. Основным принципом, лежащим в основе этого метода, является то, что поляризованный свет, взаимодействуя с магнитным материалом, может менять поляризацию. Этот метод полезен для качественной магнитной характеристики, для выявления доменных структур, а также для измерения магнитного гистерезиса. Качественную информацию о намагниченности, константах обмена и анизотропии можно получить из спектров магнонов с помощью метода Бриллюэновского рассеяния света. Этот метод способен обнаруживать и определять частоту магнитных возбуждений (поверхностных спиновых волн), которые могут взаимодействовать с видимыми фотонами в магнитных системах.

Простым и быстрым способом определения температуры блокировки является метод ZFC/FC. В данном методе, образец охлаждают от комнатной температуры в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле (FC). Затем прикладывается небольшое магнитное поле (около 100 Э) и записывается намагниченность при нагревании. При повышении температуры, тепловая энергия нарушает установившуюся магнитную структуру и все больше моментов приобретают энергию и выстраиваются вдоль внешнего поля. Количество ранее разблокированных, а теперь выстроенных вдоль направления поля моментов достигает максимума при T_b . Выше температуры блокировки, тепловая энергия сильнее «разбалтывает» магнитные моменты, что приводит к уменьшению намагниченности.

Распределение частиц по размерам приводит к распределению температур блокировки. Принимая во внимание магнитное взаимодействие между наночастицами, которое оказывает сильное влияние на суперпарамагнитную релаксацию, поведение системы становится более сложной. Основные типы магнитных взаимодействий, которые могут присутствовать в системе малых частиц: а) диполь-дипольное взаимодействие, б) прямое обменное взаимодействие соприкасающихся частиц, в) сверхобменное взаимодействие для металлических частиц в диэлектрической матрице, г) РККИ-обменное взаимодействие для

металлических частиц, внедренных в металлическую матрицу [13]. Дипольное взаимодействие почти всегда присутствует в системе магнитных частиц и, как правило, является наиболее значимым. Оно имеет дальнедействующий характер и анизотропно. С экспериментальной точки зрения, проблема взаимодействия частиц является очень сложной. Во-первых, очень сложно отделить эффекты взаимодействий от эффектов, вызванных случайным распределением размеров, форм и осей анизотропии. Во-вторых, в одном образце могут присутствовать несколько взаимодействий одновременно.

1.3 Поверхностные эффекты

С уменьшением размера частиц, все больший процент атомов в наночастице находится на поверхности, т.е. поверхностные и интерфейсные эффекты становятся более важным. Например, для наночастицы ГЦК кобальта с диаметром 1,6 нм, около 60% от общего количества спинов являются поверхностными [13]. Благодаря такой большой доле поверхностных атомов, поверхностные спины вносят важный вклад в намагниченность. Такое локальное нарушение симметрии может привести к изменениям в зонной структуре, постоянной решетки и атомной координации. В этих условиях, возникают некоторые поверхностные и связанные с интерфейсом эффекты, такие как поверхностная анизотропия и, при определенных условиях, обменная анизотропия ядро-поверхность.

Поверхностные эффекты, в случае оксидных наночастиц, могут приводить к уменьшению намагниченности мелких частиц, по отношению к объемному значению. Такое снижение связано с различными механизмами, такими как наличие магнитомертвого слоя на поверхности частиц, существование скошенных спинов, или поведение поверхностных спинов типа спинового стекла [20]. С другой стороны, для малых металлических наночастиц, например кобальта, сообщалось усиление магнитного момента с уменьшением размера [21]. Авторы связывают этот результат с высокой степенью доли поверхности по отношению к объему.

Другой поверхностный эффект это повышение магнитной анизотропии, K_{eff} , с уменьшением размера частиц (рисунок 2) [21,22]. Предполагается что такое увеличение магнитной анизотропии исходит из наличия поверхностной

анизотропии. В простейшем приближении, энергия анизотропии сферической частицы с диаметром D , площадью поверхности S и объемом V , может быть описана вкладом от объема и вкладом от поверхности: $K_{\text{eff}} = K_V + 6K_S/D$, где K_V и K_S объемная и поверхностная константы энергии анизотропии, соответственно. В работе [22] было показано, что K_{eff} меняется при модификации поверхности или адсорбции на нее различных молекул, что и объясняет вклад поверхностной анизотропии в K_{eff} .

В антиферромагнитных наночастицах может обнаруживаться слабый ферромагнетизм, обусловленный наличием нескомпенсированных поверхностных спинов [23–25]. В таких частицах также может наблюдаться эффект обменного смещения, благодаря тому, что в них соседствуют ферромагнитная и антиферромагнитная составляющие.

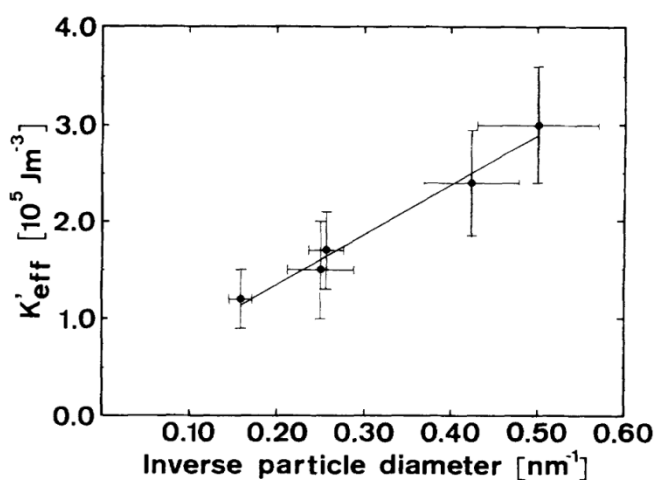


Рисунок 2 – Зависимость константы магнитной анизотропии частиц α -Fe от обратного диаметра частиц [22]

Магнитные наночастицы имеют тенденцию к образованию агломератов различной формы и размера, и размагничивающее поле может значительно меняться от частицы к частице, приводя к ярко-выраженной неоднородности магнитных свойств. В случае наночастиц покрытых немагнитной оболочкой наблюдается изменение магнитных свойств наночастиц, за счет уменьшения дипольного взаимодействия которое, в свою очередь, зависит от толщины инертной оболочки [26,27].

Слой благородного металла вокруг магнитных наночастиц может оказывать влияние на магнитные свойства. Например, было показано, что наночастицы кобальта с золотым покрытием имеют меньшую магнитную анизотропию, чем непокрытые частицы, в то время как для частиц железа золотое покрытие усиливает анизотропию. Причиной такого эффекта авторы указали образование сплава с золотом [28]. Авторы работы [29] также обсуждали влияние различных покрытий (например, Cu, Au) на магнитные свойства наночастиц кобальта, и пришли к выводу, что свойства определяются сложным взаимодействием между ядром частиц и покрытием и регулирование свойств может быть трудным.

Органические лиганды, используемые для стабилизации магнитных наночастиц, также оказывают влияние на их магнитные свойства, то есть лиганды могут изменить анизотропию и магнитный момент атомов металла, расположенных на поверхности частиц [28]. В работе [28], коллоидные частицы кобальта стабилизированные органическими лигандами показывают снижение магнитного момента и большое значение анизотропии. Авторы работы [30] предполагают, что поверхностно-связанные лиганды подавляют поверхностные магнитные моменты, что приводит к сокращению намагниченности. В случае никелевых наночастиц, было показано, что донорные лиганды, такие, как амины, не изменяют поверхностный магнетизм, но способствуют формированию стержней, в то время как использование оксида триоктилфосфина приводит к снижению намагниченности частиц [31].

Наличие магнитной оболочки на магнитной наночастице, как правило, оказывает значительное влияние на ее свойства. Наноконпозиты сочетающие в себе две различные магнитные фазы имеют множество возможных применений. Наиболее известное явление наблюдаемое при контакте двух магнитных фаз это эффект обменного смещения [32].

Этот эффект вызывается обменным взаимодействием через интерфейс между ферромагнитным ядром и антиферромагнитной оболочкой, или наоборот. Обменное смещение это сдвиг петли гистерезиса вдоль оси поля в системах с интерфейсом ферромагнетик (FM) – антиферромагнетик (AFM). Этот сдвиг вызывается однонаправленной обменной анизотропией, созданной, когда система охлаждается ниже температуры Нееля антиферромагнетика. Это обменное

взаимодействие может дать дополнительный источник анизотропии, ведущий к стабилизации намагниченности. Эффект обменного смещения впервые был измерен в наночастицах кобальта окруженных антиферромагнитным слоем CoO. Есть множество систем, где наблюдается обменное смещение. Некоторые из наиболее изученных систем: ферромагнитные наночастицы, покрытые антиферромагнитным оксидом (например, Co/CoO, Ni/NiO), нитридом (Fe/Fe₂N), и сульфидом (Fe/FeS), ферримагнетик - антиферромагнетик (Fe₃O₄/CoO), или ферримагнетик - ферромагнетик (TbCo/Fe₂₀Ni₈₀).

Эффект обменного смещения также может возникать в чистых однодоменных антиферромагнитных наночастицах, благодаря некомпенсированным спином на поверхности. Это говорит о сложной структуре поверхностных спинов, которые отвечают за появления слабого ферромагнетизма, эффекта обменного смещения, и так называемого эффекта тренировки [33]. Эффект тренировки состоит в уменьшении поля обменного смещения при каждом последующем цикле перемагничивания.

Металлические частицы, внедренные в матрицу, также являются интересной системой магнитно оболоченных частиц. Skumryev с соавторами продемонстрировали влияние матрицы на магнитное поведение мелких частиц [34]. Магнитное поведение изолированных частиц Co размером 4 нм с CoO оболочкой резко меняется, когда, вместо парамагнитной матрицы, они встраиваются в антиферромагнитную матрицу. Температура блокировки Co частиц, внедренных в Al₂O₃ или C матрицу была около 10 K, а в матрице CoO, она становится равной 290 K. Таким образом, связь ферромагнитных частиц с антиферромагнитной матрицей является источником большой дополнительной анизотропии.

Наноструктуры с обменным смещением нашли применение во многих областях, таких как постоянные магниты, среды для магнитной записи, спинтроника. Сочетание обменно-связанных магнитомягкой (такой как Fe₃Pt) и магнито жесткой (такой как Fe₃O₄) фаз является новым подходом к производству высокоэффективных постоянных магнитов [35].

Правильный выбор ферромагнитной и антиферромагнитной компонент может дать структуру, подходящую для использования в качестве среды для

магнитной записи. Обменное взаимодействие может быть источником дополнительной анизотропии, которая необходима для стабилизации магнитного момента частицы.

Интересными системами для исследования являются бислойные частицы ядро-оболочка, в которых и ядро и оболочка обладают сильными магнитными свойствами (например $\text{FePt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) [36]. Такие магнитные наночастицы позволяют точно подбирать заданную величину магнитных свойств через регулировку размеров ядра и оболочки, которые управляют анизотропией и намагниченностью.

Магнитное поведение системы наночастиц является результатом, как внутренних свойств частиц, так и взаимодействий между ними. Распределение по размерам, форме, поверхностным дефектам и фазовой чистоте – пример лишь немногих из большого числа параметров, влияющих на магнитные свойства; последнее делает исследование магнетизма в мелких частицах очень сложным. Одной из самых больших проблем остается производство монодисперсных частиц, с хорошо определенной формой, контролируемым составом, идеальной химической стабильностью, и модифицируемой поверхностью. Такие частицы могут чрезвычайно облегчить разделение между размерными эффектами, эффектами взаимодействия частиц и поверхностными эффектами. Таким образом, синтез магнитных наночастиц с хорошо контролируемыми характеристиками является очень важной задачей.

1.4 Методы синтеза магнитных наночастиц

Магнитные наночастицы были синтезированы во множестве различных составов и фаз, в том числе оксиды железа, такие как Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [37–39], чистые металлы, такие как Fe и Co [40,41], ферритмагнетики со структурой типа шпинели, такие как MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 и CoFe_2O_4 [42,43], а также сплавы, такие как CoPt_3 и FePt [44,45]. В последние десятилетия, синтезу магнитных наночастиц было посвящено большое количество исследований. Особенно в последнее время, появилось много публикаций, описывающих пути синтеза магнитных наночастиц с высокой стабильностью, узким распределением по размерам, контролируемой формой. Существуют различные методы получения наночастиц, такие как

соосаждение, термическое разложение, гидротермальный синтез, химическое осаждение, сонохимический синтез и другие.

1.4.1 Соосаждение

Соосаждение является легким и удобным способом синтеза оксидов железа (Fe_3O_4 или Fe_2O_3) из водных $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ солевых растворов путем добавления щелочи, в инертной атмосфере при комнатной температуре или при повышенной температуре. Размер, форма и состав магнитных наночастиц в значительной степени зависит от типа используемых солей (например, хлориды, сульфаты, нитраты), отношения между Fe^{2+} и Fe^{3+} ионами, температуры реакции, значения рН и ионной силы среды. С помощью этого метода, если условия синтеза фиксированы, возможно, полностью воспроизводимо получать наночастицы. Экспериментальные значения намагниченности насыщения наночастиц магнетита находятся в диапазоне 30-50 emu/g, что ниже, чем значение для объемного магнетита, 90 emu/g. Наночастицы магнетита не очень стабильны в условиях окружающей среды, и легко окисляются до маггемита или растворяются в кислой среде. Так как маггемит также является ферримагнетиком, то окисление является меньшей проблемой. Таким образом, частицы магнетита могут быть подвергнуты намеренному окислению, для получения маггемита. Это превращение достигается путем диспергирования их в кислой среде, а затем добавления нитрата железа (III). Полученные частицы маггемита химически стабильны в щелочной и кислой среде.

Тем не менее, даже если частицы магнетита превращаются в маггемит после их формирования, основная задача при синтезе Fe_3O_4 соосаждением заключается в контроле размера частиц для достижения монодисперсности наночастиц. Так как температура блокировки зависит от размера частиц, широкое распределение частиц по размерам будет приводить к широкому диапазону температур блокировки и, следовательно, неидеальному магнитному поведению для многих применений. Частицы, полученные совместным осаждением, к сожалению, как правило, довольно полидисперсны. Хорошо известно, что короткий всплеск зародышеобразования и последующий медленный рост имеют решающее значение для получения монодисперсных частиц. Поэтому ключевым в производстве

монодисперсных магнитных наночастиц оксидов железа является управление этими процессами.

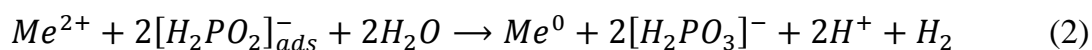
В последнее время значительные успехи в приготовлении монодисперсных наночастиц магнетита различных размеров, были получены с использованием органических добавок. Например, наночастицы магнетита размером 4-10 нм, могут быть стабилизированы в 1% -ном водном растворе поливинилового спирта (ПВС). Однако, при использовании в качестве стабилизирующего агента ПВС, содержащий 0,1 %(мол) карбоксильных групп, наночастицы магнетита растут в виде цепочечных кластеров [46]. Этот результат указывает на то, что выбор подходящего поверхностно-активного вещества является важным вопросом для стабилизации таких частиц. Наночастицы маггемита получали первоначальным образованием магнетита в присутствии цитрата натрия в щелочной среде, и последующем окислении при 90 °С в течение 30 мин с помощью нитрата железа (III). Регулируя молярное отношение ионов цитрата и ионов металлов (Fe^{2+} и Fe^{3+}), можно менять размер частиц от 2 до 8 нм [47]. Влияние нескольких органических анионов, таких как карбоксильные и гидрокарбоксильные ионы, на образование оксидов железа или гидроксидов, широко изучено [48–50]. Образование поверхностных комплексов требует депротонированных карбоксильных групп [51]. Недавние исследования показали, что олеиновая кислота является лучшим кандидатом для стабилизации Fe_3O_4 [52–54]. Влияние органических ионов на образование оксидов металлов или гидроксидов, можно объяснить двумя конкурирующими механизмами. Образование хелатных комплексов с ионами металла может предотвратить зародышеобразование и привести к образованию более крупных частиц, так как будет преобладать рост зародышей. С другой стороны, адсорбция добавок на зародышах и растущих кристаллах, может ингибировать рост частиц, что будет способствовать образованию мелких частиц.

1.4.2 Химическое восстановление

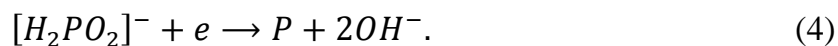
Процесс химического осаждения является автокаталитическим методом, в котором восстановление металлических ионов в растворе может осуществляться за счет окисления химического соединения (обычно используется гипофосфит

натрия), присутствующего в растворе, т.е., восстанавливающий агент является источником электронов. Автокаталитическое или химическое восстановление гидратированных ионов металла, без прохождения внешнего тока называется методом химического восстановления [55].

Согласно современным представлениям о механизме образования металлических покрытий [56] суммарная реакция восстановления ионов металлов гипофосфитом описывается следующими уравнениями:



Таким образом, из приведенных уравнений следует, что для восстановления одного иона кобальта требуются две молекулы гипофосфита. Следует обратить внимание на то, что в процессе химического осаждения одновременно с осаждением металла всегда имеет место реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора:



И в получаемых металлических осадках всегда имеется определенная примесь фосфора, при этом его выпадение зависит от pH – раствора. Процентное содержание фосфора определяет структуру и размер кристаллитов получаемых покрытий.

Химическое осаждение имеет ряд преимуществ перед электролитическим осаждением. К достоинствам можно отнести качество покрытия, а именно физико-механические свойства. Необходимые свойства могут быть получены путем выбора различных pH, температуры и состава раствора. Процесс химического осаждения получил широкое признание на рынке благодаря превосходной коррозионной стойкости покрытий и износостойкости.

Метод химического осаждения позволяет получать наноструктурированные порошки металлов с различной формой (сферической, ограненной, дендритной, игольчатой) и размерами частиц, различного химического состава и широкой

гаммой компонентов на одной и той же установке при небольших изменениях в технологии. При этом возможно получение порошков при низких температурах и нормальном давлении без применения сложной дорогостоящей аппаратуры. Стоимость порошков, полученных электролизом водных растворов или расплавленных солей различных металлов, выше из-за больших затрат электроэнергии и сравнительно низкой производительности электролизеров. Осаждение металлов, особенно из водных растворов, является привлекательным с экологической точки зрения методом возвращения металлических ионов из различных промышленных водных отходов [57].

Методом химического осаждения могут быть получены сплавы многих металлов, таких как никель, медь, золото, серебро, палладий и кобальт [58]. Промышленное использование никелевых сплавов, в особенности сплавов никель/фосфор неуклонно растет в течение последнего десятилетия, благодаря своим уникальным свойствам. В последние годы, неэлектролитическое осаждение привлекает внимание в связи с его применением в области техники [59], наук о поверхности [60], технологий разделения и очистки [61] и других [58].

1.4.3 Термическое разложение

Метод термического разложения широко распространен в синтезе полупроводниковых нанокристаллов и оксидов [62]. На этом примере были разработаны аналогичные методы синтеза магнитных частиц с контролируемым размером и формой. Монодисперсные магнитные нанокристаллы могут быть синтезированы путем термического разложения металлоорганических соединений в высококипящих органических растворителях, содержащих стабилизирующие поверхностно-активные вещества [42]. В качестве металлоорганических прекурсоров могут выступать ацетилацетонаты металлов, $[M(acac)_n]$, ($M = Fe, Mn, Co, Ni, Cr$; $acac =$ ацетилацетонат), купферроны металлов $[M_xCu_p_x]$ ($M =$ metal ion; $Cup =$ нитрозофенилгидроксиламин, $C_6H_5N(NO)O^-$) [63], или карбонилы [64]. В качестве поверхностно-активных веществ часто используются жирные кислоты [65], олеиновая кислоты, [66] и гексадециламин [67]. Решающими параметрами для контроля размера и морфологии магнитных наночастиц являются соотношение

исходных реагентов, т.е. металлоорганическое соединение (прекурсор), поверхностно-активное вещество и растворитель. Важными параметрами также являются температура реакции, время реакции, период старения.

Если металл в прекурсоре находится в состоянии с нулевой валентностью, как например в карбонилах, термическое разложение первоначально приводит к образованию металла, но используя двухступенчатую процедуру возможно также получение наночастиц оксида. Например, пентакарбонил железо можно разложить в смеси октанового эфира и олеиновой кислоты при температуре 100 °С, с последующим добавлением триметиламиноксида $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ в качестве мягкого окислителя при повышенной температуре. В таком методе образуются монодисперсные нанокристаллы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером примерно 13 nm [23]. Разложение прекурсоров с катионными металлическими центрами непосредственно приводит к образованию оксидов. Например, разложение $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ в присутствии 1,2-гексадекандиола, олеиламина и олеинового эфира [37,68]. Peng и соавторы использовали пиролиз солей жирных кислот и металла в неводном растворе для синтеза магнитные нанокристаллов оксида [65]. Их реакционная система состоит из соли жирной кислоты (декановой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, олеиновой или стеариновой), углеводородного растворителя (октадецен, н-эйкозаном или тетракозана) и активационного реагента. Таким образом, могут быть синтезированы почти монодисперсные нанокристаллы Fe_3O_4 с размерами, регулируемые в широком диапазоне (3-50 nm) и с различной формой (рисунок 3).

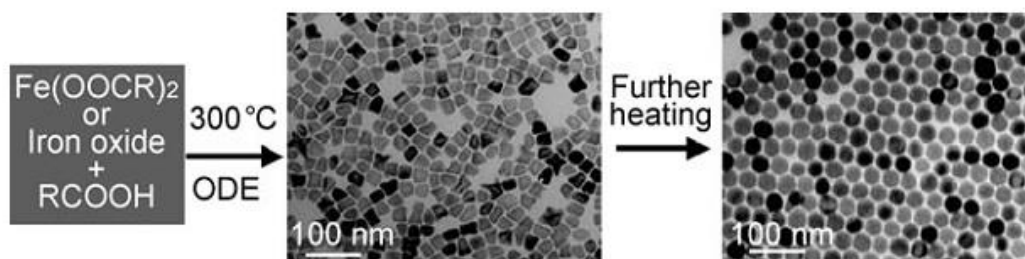


Рисунок 3 – Формирование нанокристаллов Fe_3O_4 . Посередине и справа ПЭМ-изображения синтезированных нанокристаллов, взятых в разное время реакции [65].

Этот метод был успешно применен также для синтеза других магнитных наночастиц, таких как Cr_2O_3 , MnO , Co_3O_4 и NiO . Размер и форма нанокристаллов может контролироваться путем изменения реакционной способности и концентрации прекурсора. Реакционная способность настраивалась путем изменения длины углеводородного радикала и концентрации жирной кислоты. Как правило, чем короче длина углеводородного радикала, тем быстрее скорость реакции. Спирты или первичные амины могут быть использованы для ускорения скорости реакции и снижения температуры реакции.

1.4.4 Ультразвуковая кавитация

По сравнению с традиционными источниками энергии, ультразвуковое облучение обеспечивает довольно необычные условия для прохождения химических реакций (короткую продолжительность экстремально высоких температур и давлений в жидкостях), которые не могут быть реализованы с помощью других методов (рисунок 4) [69,70]. Интересно, что такие условия создаются не непосредственно из самого ультразвука: акустические волны намного больше молекулярных размеров, т.е., прямого взаимодействия на молекулярном уровне между ультразвуком и химическими веществами не происходит. Вместо этого, причиной химических эффектов ультразвука является акустическая кавитация, движимая ультразвуком высокой интенсивности. Ультразвуковая кавитация – основной инициатор физико-химических процессов, возникающих в жидкости под действием ультразвука. Она реализуется за счет трансформации низкой плотности энергии ультразвука в высокую плотность энергии вблизи и внутри газового пузырька.

Кавитация – образование, рост и коллапс в жидкости пульсирующих пузырьков (каверн, полостей), заполненных паром, газом или их смесью. В ультразвуковой волне во время полупериодов разрежения возникают кавитационные пузырьки, которые резко схлопываются после перехода в область повышенного давления, порождая сильные гидродинамические возмущения в жидкости, интенсивное излучение акустических волн. При этом, в жидкости

происходит разрушение поверхностей твёрдых тел, граничащих с кавитирующей жидкостью.

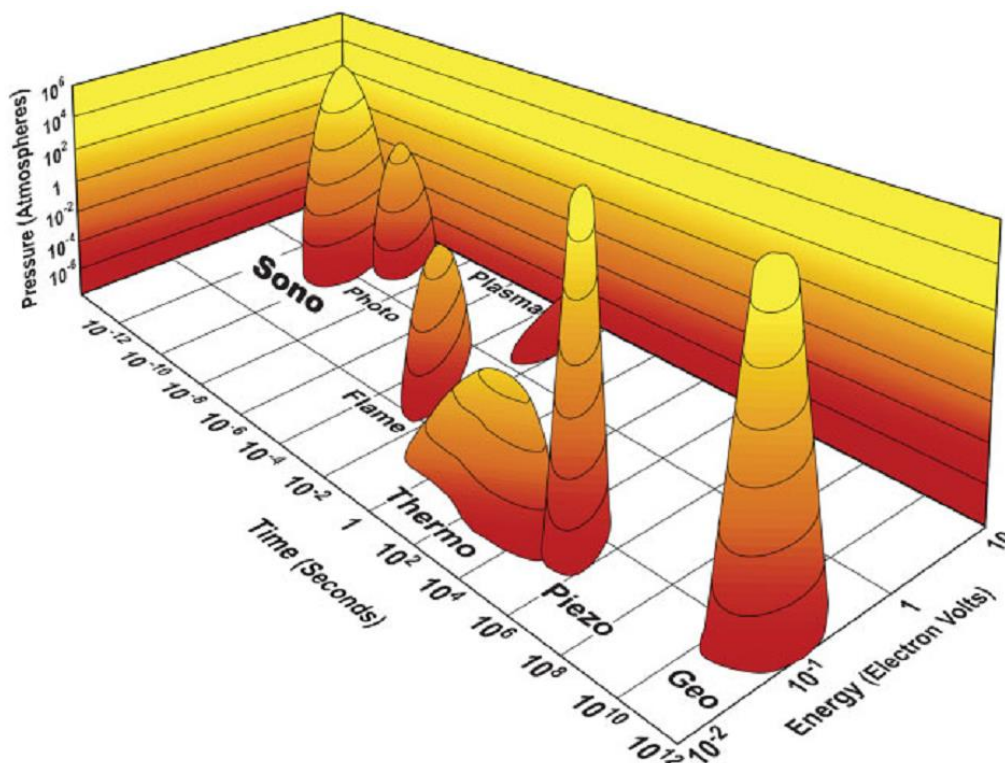


Рисунок 4 – Области химического взаимодействия для различных источников энергии. По осям отложены время, давление и энергия [70].

Как известно, УЗ волна, проходя через жидкость, создает зоны сжатия и зоны разряжения, меняющиеся местами в каждый полупериод волны. Возникающее при этом знакопеременное давление можно подсчитать по формуле:

$$P = \sqrt{\rho C I} \cdot 4.6 \cdot 10^{-3} \quad (5)$$

где C – скорость распространения УЗ [м/с], I – интенсивность УЗ [Вт/см²].

В случае УЗ колебаний с небольшой интенсивностью частицы среды колеблются с малыми амплитудами (доли микрометра) и громадными ускорениями, порядка $10^5 g$.

При интенсивности ~ 1 Вт/см² появляются нарушения однородности жидкости. В фазу разряжения (пониженного давления) в наиболее слабых местах

начинается выделение растворенных газов с образованием долгоживущих пузырьков.

Повышение интенсивности до $1,5 \text{ Вт/см}^2$ приводит к нарушению линейности колебаний стенок пузырьков. Начинается стадия стабильной кавитации. Пузырек сам становится источником УЗ колебаний. На его поверхности возникают волны, микротоки, электрические разряды.

Стадия нестабильной кавитации, возникающая при увеличении интенсивности до $2,5 \text{ Вт/см}^2$, характеризуется образованием быстрорастущих парогазовых пузырьков, которые в фазу сжатия мгновенно сокращаются в объеме и схлопываются, т.е. наступает коллапс. Для разных жидкостей, значения давления, при котором образуется кавитация, находится в пределах от 1,0 до 3,9 атм.

Следует отметить, что гидродинамические задачи для парогазового пузырька в окружающей его жидкости играют определяющую роль в понимании механизма кавитации, физики кипения и других разделах современной науки.

При возникновении и развитии разрывов сплошности (кавитация, кипение, конденсация или кристаллизация) следует различать два процесса: зарождение «ядер» разрыва сплошности (с размером нескольких, приблизительно 10, молекул вещества); рост и развитие этих «ядер» до размеров, видимых или определяемых простыми оптическими средствами (порядка нескольких микрон или долей миллиметров) [71].

До сих пор нет достаточно убедительной теории зарождения «ядер» разрыва сплошности, а экспериментально их образование еще никому не удавалось наблюдать. Обычно в большей части предложенных теорий предполагается, что «ядра» существуют в природе и из них при соответствующих условиях идет рост видимых разрывов сплошности.

Согласно молекулярно-кинетической теории, чистые капельные жидкости способны выдерживать большие растягивающие напряжения, а их «прочность» оценивается в несколько тысяч атмосфер. Из уравнения статического равновесия сферического микропузырька пара в жидкости

$$P_{II} = P_{Ж} + \frac{2\sigma}{R_0} \quad (6)$$

для стандартных условий ($P_{\text{ж}} = 1$ атм; $T = 0$ °С; $\sigma = 7.5$ г/см), при R_0 примерно равном расстоянию между молекулами жидкости ($\sim 2 \cdot 10^{-10}$ м), получим порядок растягивающих напряжений (в атм или кг/см³)

$$Z = P_{\text{II}}^m - P_{\text{ж}} = 5 \cdot 10^3. \quad (7)$$

Непосредственные опыты на центрифуге с прецизионно-очищенной и дегазированной водой выявили, что «разрушение» капельных жидкостей происходит при меньших, но все же достаточно больших отрицательных давлениях порядка сотен атмосфер.

При этом разрывы сплошности в жидкости образуются не сразу и не во всем объеме, а лишь в отдельных «слабых» точках – зародышах, «ядрах» кавитации или кипения, что не может быть объяснено с общих позиций кинетики чистых жидкостей и требует введения дополнительных гипотез и более детального теоретического и экспериментального изучения.

Можно наметить три подхода к анализу кинетики образования слабых точек – «ядер» разрыва сплошности в чистых жидкостях:

- проявление нестабильных (абсолютно неустойчивых) состояний (потеря статической устойчивости состояния вещества);
- наличие тепловых флуктуаций молекул вещества, энергия которых будет соответствовать новой фазе или флуктуации плотности, т.е. разрежение-сгущение молекул;
- насыщение в природных условиях капельной жидкости газами и их выделение в форме микропузырьков.

На рисунке 5 представлена схема известной диаграммы для воды и пара. При заданном давлении $P = const$ вода может быть перегрета (или пар переохлажден) до состояния А(Б), а затем, попадая в область абсолютно неустойчивого состояния, происходит вскипание (конденсация) чистой жидкости во всем объеме. Аналогично при $T = const$ давление в жидкости может быть понижено до состояния Б, при котором начинается кавитация во всем объеме жидкости. Для отмеченной кривой предельно равновесных (метастабильных) состояний имеются формулы Ван-Дер-Ваальса и других авторов.

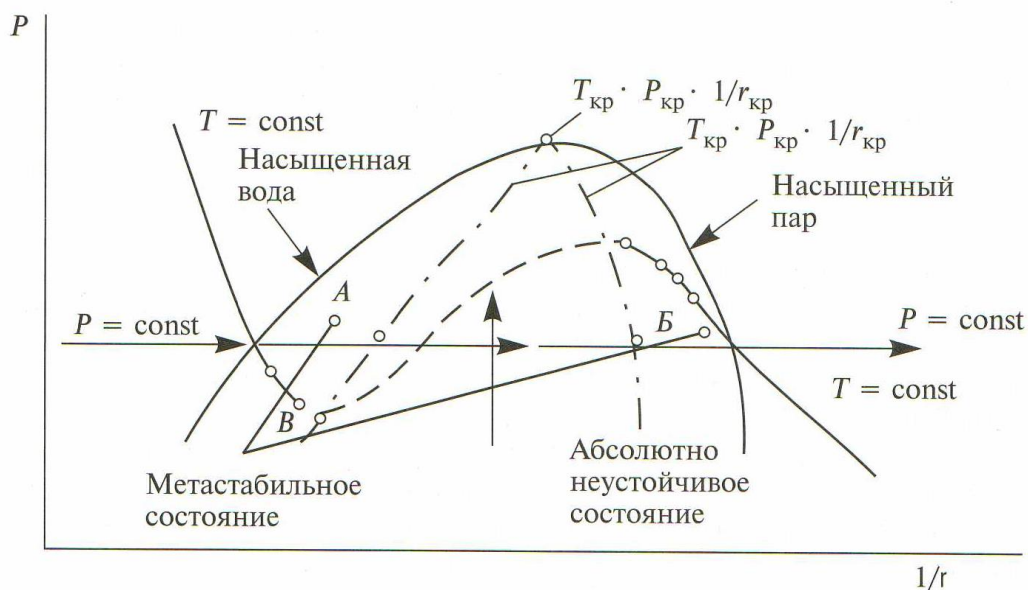


Рисунок 5 – Диаграмма воды и пара [71]

Сонохимический синтез благородных металлов (например, Au, Ag, Pt и Pd) исследовался многими научными коллективами. Сонохимическое восстановление солей благородных металлов имеет преимущества по сравнению с другими традиционными методами (например, боргидрид натрия, водород и спирт): не требуется никакого химического восстановителя, скорость реакции достаточно велика, и получаются очень мелкие частицы металла [72–75]. Восстановление происходит за счет сонолиза воды. В качестве восстановителя выступают генерируемые ультразвуком радикалы $\text{H}\cdot$.

Многие исследовательские группы получали коллоиды металлических наночастиц при помощи ультразвуковой обработки [72–75]. Среди них, Grieser и его коллеги провели систематическое исследование сонохимического восстановления, чтобы раскрыть сложный механизм восстановления и понять влияние каждого параметра (время, концентрация, частота ультразвука, влияние различных органических добавок) на размер и форму частиц [72,76–79]. Одно из их наблюдений состоит в том, что размер частиц обратно пропорционален концентрации спирта и длине углеводородной цепи [72]. Это тесно связано с тем, что спирты, адсорбированные на поверхности зародышей металла, могут ограничить скорость роста и стабилизировать частицы при меньшем размере. Кроме того, скорость сонохимического восстановления сильно зависит от частоты

ультразвука, по крайней мере, в пределах специфики экспериментальной аппаратуры, используемой в этих исследованиях, т.е. частота может играть определенную роль в регулировании размера частиц [76]. Происхождение эффекта частоты, тем не менее, не является однозначным и, как правило, он зависит от конкретного аппарата.

Впервые сонохимический синтез наноструктурных металлов был осуществлен в неводных растворах. Suslick и его коллеги разработали метод получения наноструктурного аморфного металлического железа и наночастиц железа в коллоидной форме [80–82]. При обработке ультразвуком нестабильный пентакарбонил железа распадается на атомы железа, и в зависимости от наличия органического или полимерного стабилизатора, образуются либо агломераты наночастиц или коллоидные наночастицы. Стабилизаторы (например, олеиновая кислота или поливинилпирролидон) могут захватить нанокластеры железа до того как они агрегируют.

Обычно, при сонохимическом синтезе образуются наночастицы сферической формы, и, таким образом, этот метод ограничен в получении других металлических наноструктур. В работе [75] показана возможность получения золотых нанолент шириной 30-50 нм и длиной несколько микрометров. В данном методе, ультразвуковой обработке подвергался водный раствор HAuCl_4 , в присутствии альфа-D-глюкозы. Альфа-D-глюкоза является структурно-направляющим агентом, и наноленты образуются путем слияния наночастиц золота, образующихся на ранней стадии.

Множество различных наночастиц оксидов металлов было получено сонохимическим методом различными группами. В частности Gedanken с соавторами синтезировали такие оксиды как TiO_2 [83], Fe_3O_4 [84], $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [85], GaO(OH) [86], In(OH)_3 [87], и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [88]. Они используют ультразвуковую обработку водных растворов солей металла в условиях окружающей среды (как правило, в присутствии воздуха). Например, частицы гидроксида α -никеля нанометрового размера были получены путем обработки ультразвуком водного раствора нитрата никеля и мочевины [85]. Считается, что ультразвуковое облучение значительно повышает скорость гидролиза, и ударные волны могут вызывать необычные морфологические изменения в структуре.

Сонохимическим методом также возможно получать халькогениды металлов. Типичный синтез этих материалов заключается в ультразвуковом облучении водного раствора соли металла в присутствии тиомочевины для получения сульфидов или селеномочевины для получения селенидов [89,90].

1.5 Применение магнитных наночастиц

В области биотехнологии и биомедицины, в качестве быстрого и простого метода для эффективного и надежного захвата определенных белков или других биомолекул может быть использован метод магнитной сепарации. Большинство частиц, используемых в настоящее время являются суперпарамагнитными, это означает, что они могут быть намагничены внешним полем, и сразу же после выключения поля они разделяются. Магнитные наночастицы оксида железа, функционализированные с дофамином использовались для разделения белков в работе [91]. Молекулы дофамина имеют бидентатные енольные лиганды, которые могут преобразовывать координационно ненасыщенные участки поверхности железа обратно в объемно-подобную структуру с октаэдрической координацией ионов кислорода, что приводит к сильной связи дофамина и оксида железа [92]. Полученные в результате наноструктуры могут выступать в качестве якоря для дальнейшей иммобилизации молекул нитрилтриуксусной кислоты. Этот новый материал имеет высокую специфичность для разделения белков и исключительную устойчивость к нагреванию и высоким концентрациям солей.

Использование магнитных наночастиц в качестве носителей лекарственных средств для доставки лекарств является весьма перспективным применением [93]. Принцип магнитоуправляемой доставки лекарственного вещества заключается в том, что препарат прикрепляется к наночастице и с помощью фокусировки магнитного поля локализуется в нужное место. В отличие от обычного введения лекарственного вещества и его распространения по всему организму, направленная доставка позволяет снизить дозу вводимого лекарства и минимизировать его воздействие на другие клетки (побочное действие). При агрессивной терапии опухолей аспект адресной доставки высокотоксичных онкологических препаратов приобретает особое значение. Несмотря на то, что достигнуты значительные

успехи в исследованиях в *in vivo* условиях, клинические исследования по-прежнему затруднены. Необходимо решить многие фундаментальные проблемы, такие как биосовместимость и стабильность магнитных наночастиц, взаимодействие лекарственного средства и наночастицы [7,94].

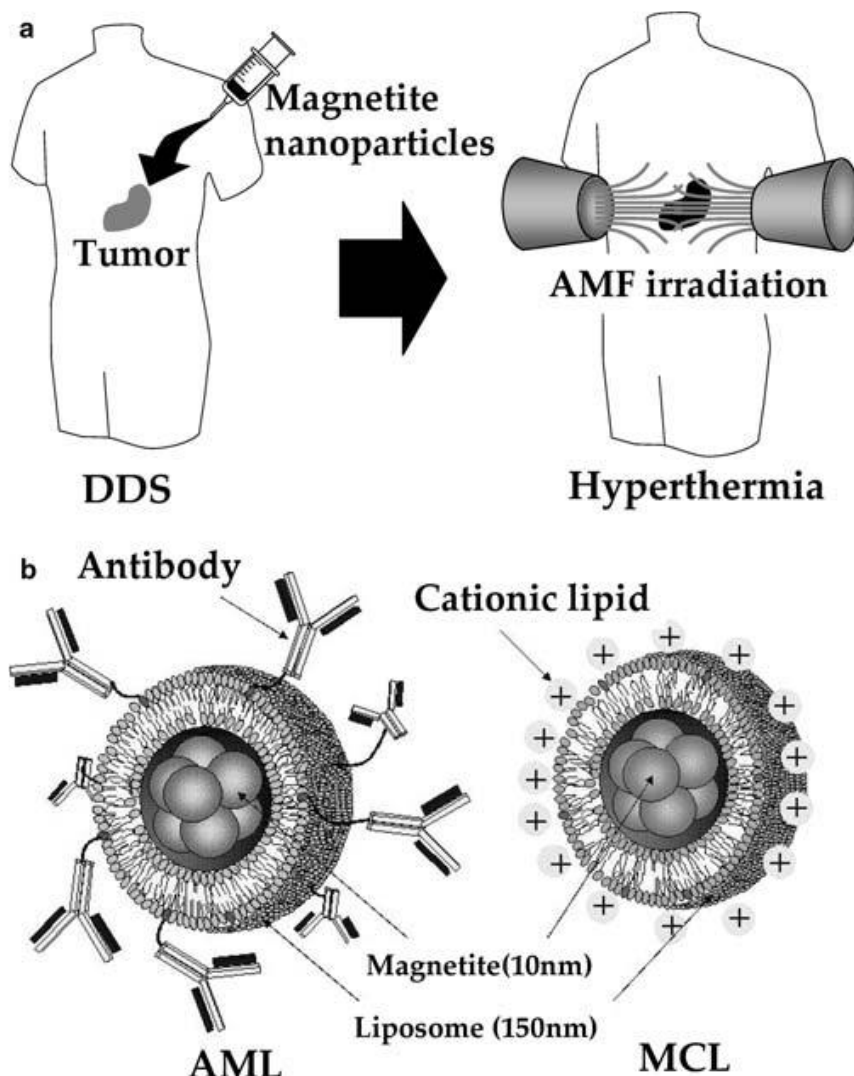


Рисунок 6 – Гипертермия с использованием наночастиц магнетита. (а) Схема лечения гипертермией. Наночастицы магнетита концентрируются в опухолевой ткани (система адресной доставки лекарственных препаратов). Затем наночастицы подвергаются воздействию переменного магнитного поля, производимого вне человеческого тела, в результате гипертермии подвергается только опухоль. (б) Липосомальные препараты, содержащие наночастицы магнетита для адресной доставки лекарственных препаратов. Слева - антитело, конъюгированное с магнитолипосомой; справа - катионные липосомы магнетита [95]

Другое интересное применение магнитных наночастиц в лечении – гипертермия, которая рассматривается в качестве дополнительного лечения к химиотерапии, лучевой терапии и хирургии при лечении рака [7,96,97]. Метод магнитной гипертермии основан на том факте, что при воздействии переменного магнитного поля на магнитные наночастицы, благодаря гистерезисным потерям, неелевской и броуновской релаксации, вырабатывается тепло [9,98]. Таким образом, под воздействием переменного магнитного поля, частицы становятся мощными источниками тепла, уничтожая опухолевые клетки, которые более чувствительны к температуре, и гибнут при меньшей температуре (~ 41 °С) чем здоровые.

Нагрев оксидных магнитных материалов с низкой электрической проводимостью происходит в основном за счет потерь при перемагничивании (неелевская релаксация) или сил трения, если частица может вращаться в среде с низкой вязкостью (броуновская релаксация). Потери при перемагничивании в основном определяются собственными магнитными свойствами, такими как магнитная анизотропия.

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.

Глава 2 Методы получения образцов и экспериментальные методы исследования

2.1 Методы получения образцов

В данной работе образцы наночастиц получали методами бактериологического синтеза и химическим методом.

Биогенные частицы образовывались в результате жизнедеятельности организмов. Используемые микроорганизмы *Klebsiella oxytoca* были выделены из сапропеля озера Боровое (Красноярского края). Озеро характеризуется отсутствием процессов сульфатредукции и наличием денитрификации и железовосстановления. Отобранный в озере сапрпель пропускали через магнитный сепаратор. Выделенная таким образом культура рассеивалась на агаризованную среду Lovley [99]. Бактерии выращивали в периодическом режиме без аэрации и перемешивания на минерально-солевой среде. В качестве источника углерода и энергии испытаны глюкоза, бензойная кислота, цитрат железа и калия. При культивировании на среде с глюкозой бактерии имели максимальную удельную скорость роста $0,144 \text{ ч}^{-1}$, на среде с цитратом калия $0,08 \text{ ч}^{-1}$, бензойной кислоты – $0,06 \text{ ч}^{-1}$ в аэробных и $0,02 \text{ ч}^{-1}$ в микроаэрофильных условиях роста. Энергетически наиболее приемлемым для синтеза биомассы *Klebsiella oxytoca* из проверенных субстратов оказался цитрат калия, а для накопления магнитных наночастиц – цитрат железа.

Синтетические наночастицы ферригидрита получали химическим способом [100]. 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. Средний размер частиц составлял 2-4 нм.

Исследования спектров ФМР показали, что условия реакции существенно влияют на магнитные свойства наночастиц. В частности ширина линии ФМР сильно меняется в зависимости от скорости добавления щелочи (рисунок 7). Такое поведение может быть связано с тем, что в зависимости от реакционных условий образуются частицы разных размеров.

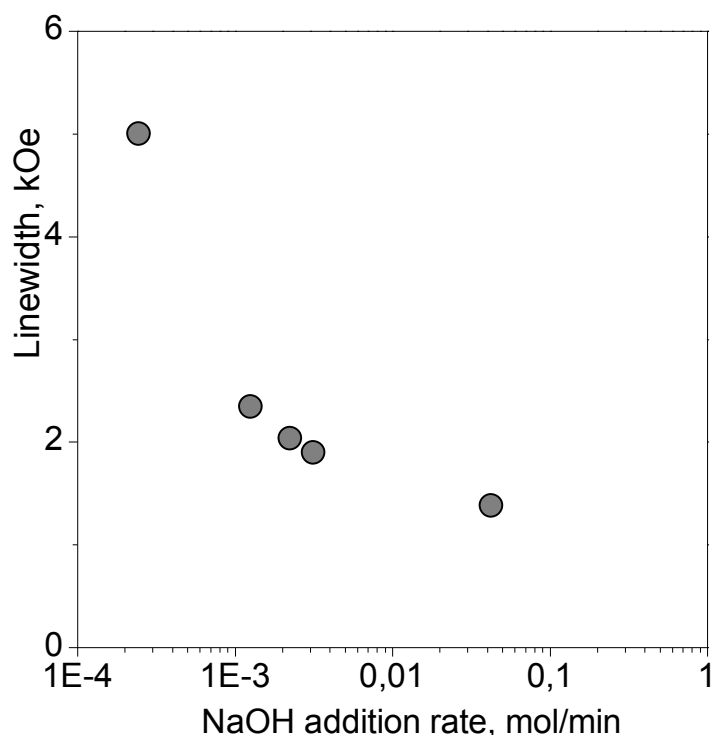


Рисунок 7 – Зависимость ширины линии ферромагнитного резонанса от скорости добавления NaOH в ходе получения наночастиц ферригидрита

2.2 Ферромагнитный резонанс

Ферромагнитный резонанс – явление резонансного поглощения внешнего электромагнитного излучения ферромагнетиком, при котором частота собственных колебаний магнитного момента совпадает с вынужденными колебаниями внешнего электромагнитного поля. Ферромагнитный резонанс предсказал в 1912 г. В. К. Аркадьев исходя из классических, а в 1923 г. Я. Г. Дорфман исходя из квантовых соображений. В 1935 г. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц получили уравнение движения намагниченности, являющееся основой классической теории ферромагнитного резонанса. Важный вклад в эту теорию внёс Ч. Киттель выяснивший влияние формы образца и магнитной анизотропии. Экспериментально ферромагнитный резонанс в металлах обнаружил Дж. Гриффитс, в ферритах - У. Хьюитт.

Согласно классическим представлениям, если параллельно направлению оси легкого намагничивания приложить постоянное поле H , то в соответствии с

теоремой Лармора результирующий спиновый момент домена начнет прецессировать вокруг направления приложенного поля H с частотой

$$\omega_0 = \gamma H, \quad (8)$$

где γ – гиромагнитное соотношение равное $\gamma = ge/2mc$; g - фактор Ланде; H – внешнее магнитное поле.

Если перпендикулярно к направлению легкого намагничивания и поля H приложить небольшое переменное поле h_{\sim} , то в случае, когда его частота будет совпадать с ларморовой частотой ω_0 , должно наблюдаться резонансное явление, что связано с максимальным поглощением электромагнитной энергии. Однако частота ферромагнитного резонанса в материалах определяется не только величиной внешнего намагничивающего поля, но суммой внутренних эффективных полей: поля кристаллографической анизотропии, размагничивающего поля формы, а также полей, создаваемых полюсами на границах зерен, включений, дефектов, структурных размагничивающих полей, создаваемой доменной структурой в динамическом режиме.

ФМР в порошках наночастиц заметно отличается от резонанса в массивных образцах. Ультрадисперсный материал обычно состоит из множества случайным образом ориентированных частиц, различающихся величиной и формой.

Спектры поглощения в такой системе характеризуются следующими особенностями: имеют большую ширину, чем в монокристаллах, резонансное значение поля смещено относительно его величины в монокристаллах.

Такие отличия обусловлены наличием магнитной анизотропии и размагничивающими полями, которые вследствие различной ориентации осей частиц по отношению к внутреннему магнитному полю приводят к пространственной неоднородности свободной энергии. В итоге каждая частица имеет свою частоту. Кроме того, следует учитывать дипольное взаимодействие магнитных моментов отдельных частиц, которое превращает ультрадисперсный образец в систему из большого числа связанных резонаторов. Таким образом интерпретация резонансных спектров становится весьма сложной задачей. Тем не

менее, были разработаны теории, которые правильно отражают черты ФМР в ультрадисперсных средах [101]. Основы кинетической теории магнитного резонанса в дисперсных ферромагнетиках были заложены в работах [102,103]. Развитие предложенного подхода, его усовершенствование и приложение к конкретным дисперсным системам выполнено для ферромагнитного резонанса в работах [104–106]. В указанных работах исследовано влияние температуры и размера частиц на форму и ширину линии ферромагнитного резонанса.

В данной работе, спектры магнитного резонанса были получены на спектрометре Bruker ELEXSYS 560, работающем в X-диапазоне (характерная частота СВЧ излучения ~ 9.4 GHz) в области температур $100\div 300$ К.

2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия представляет собой метод, в котором пучок электронов пропускается через образец для формирования изображения. Чаще всего образец представляет собой сверхтонкий срез толщиной менее 100 нм или суспензию на сетке. Изображение формируется из взаимодействия электронов с образцом при прохождении пучка через образец. Изображение затем увеличивается и фокусируется на устройстве формирования изображения, таком как флуоресцентный экран, слой фотопленки или датчик, такой как устройство с зарядовой связью.

Просвечивающий электронный микроскоп способен к отображению в значительно более высоком разрешении, чем световой микроскоп, из-за меньшей длины волны де Бройля электронов. Это позволяет захватывать мелкие детали, даже такие маленькие, как один столбец атомов, который в тысячи раз меньше разрешаемого объекта, видимого в световом микроскопе. Просвечивающая электронная микроскопия является основным аналитическим методом в физических, химических и биологических науках. Она находит применение в материаловедении, нанотехнологиях,

вирусологии исследования рака, и, а также в исследованиях в области загрязнения, и полупроводников.

ПЭМ всегда состоит из следующих основных частей: вакуумная система, источник электронов, серия электромагнитных линз, устройства формирования изображения, а также устройства для ввода, вывода и перемещения образца под электронным пучком.

Электромагнитные линзы и пластины позволяют оператору манипулировать электронным пучком так, как требуется для того или иного режима работы, на устройстве формирования изображения получают результирующие выходные данные.

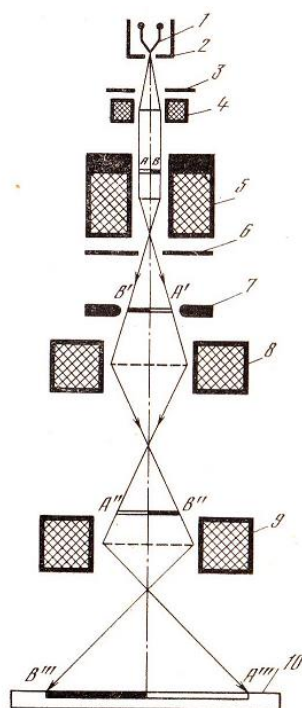


Рисунок 8 – Схема просвечивающего электронного микроскопа. 1- катод, 2 - управляющий электрод, 3 - анод, 4 - конденсорная линза, 5 - объективная линза, 6 - апертурная диафрагма, 7 - селекторная диафрагма, 8 -промежуточная линза, 9 - проекционная линза, 10 - экран (фотопластинка)

В данной работе электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электроном микроскопе Hitachi HT7700 (ускоряющее напряжение 100 kV) Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН.

2.4 Вибрационная магнитометрия

Вибрационный магнитометр представляет собой высокочувствительный инструмент для определения магнитных характеристик различных магнитных материалов, включая парамагнетики, магнитные порошки, тонкие пленки, магнитные ленты и диски, магнитомягкие материалы, материалы для постоянных магнитов, высокотемпературные сверхпроводники. Образцы могут исследоваться в сильных и слабых магнитных полях, при различных температурах. Для анизотропных образцов возможно измерение угловых зависимостей магнитных свойств.

Исследуемый образец, помещенный в однородное магнитное поле, приводится в колебательное движение с постоянной частотой и амплитудой. Магнитное поле колеблющегося образца создает в расположенных поблизости измерительных катушках переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца. Регистрируется зависимость магнитного момента от намагничивающего поля. Таким образом измеряется кривая намагничивания, петля гистерезиса, температурные зависимости от намагниченности. Для ферромагнетиков можно определить намагниченность насыщения, остаточную намагниченность, температуру Кюри и другие характеристики. Достоинством такого метода измерения является исключительно высокая чувствительность по магнитному моменту, позволяющая проводить измерения на образцах ферромагнитных материалов массой менее 0.01 мг.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнетометре [107]. Исследуемый порошок фиксировался в измерительной капсуле в парафине. Для измерений температурных зависимостей магнитного момента $M(T)$ использовались режимы охлаждения без поля (ZFC – zero field cooling) и во внешнем поле (FC – field cooling).

2.5 Мёссбауэровская (гамма резонансная) спектроскопия

В основе метода мёссбауэровской спектроскопии лежит открытое в 1958 г. Рудольфом Мёссбауэром резонансное поглощение γ -квантов с энергией E_0 , испускаемых ядрами мёссбауэровских изотопов в возбужденном состоянии

(источник излучения), аналогичными ядрами в исследуемом объекте (поглотителе), находящимися основном состоянии. При поглощении γ -квантов последние переходят в возбужденное состояние с энергией E'_0 , причем резонансное поглощение возможно только при $E_0 = E'_0$. Мёссбауэр обнаружил, что если излучающие ядра входят в состав твердого тела, то возникает значительная вероятность того, что процесс будет проходить без потери части энергии на отдачу ядра, так как энергия передается не отдельному атому а всему кристаллу, превращаясь в энергию колебаний кристаллической решетки. В этом случае спектральные линии излучения и поглощения имеют одинаковую естественную ширину (Γ), определяемую квантовомеханическим соотношением неопределенностей Гейзенберга:

$$\Gamma = \hbar/\tau, \quad (9)$$

где $\hbar = h/2\pi$, τ – время жизни возбужденного состояния мёссбауэровского ядра.

В реальных условиях следует принимать во внимание изменение энергии γ -кванта, связанное с тепловым движением атомов, поэтому для измерения мёссбауэровских спектров поглощения (рассеяния) необходимо контролируемым образом изменять энергию γ -квантов источника излучения. Чаще всего это достигается за счет установки источника излучения на доплеровский модулятор, обеспечивающий непрерывное перемещение источника относительно поглотителя (анализируемого образца). Доплеровское изменение энергии ΔE_D , возникающее при перемещении источника излучения, равно

$$\Delta E_D = \frac{E_0 v}{c}, \quad (10)$$

где c – скорость света. В этом случае энергия γ -кванта в направлении поглотителя выражается как

$$E(v) = E_0(1 + v/c) = E_0 + \Delta E_D, \quad (11)$$

где $E(\nu)$ – энергия γ -кванта, вылетающего из источника движущегося со скоростью ν ; E_0 – энергия γ -кванта, вылетающего из неподвижного источника.

Мёссбауэровский спектр поглощения принято представлять в виде зависимости относительной интенсивности излучения, прошедшего через образец от скорости движения источника излучения относительно образца.

Возможность применения метода МС к изучению тех или иных объектов определяется их элементным составом. В настоящее время известно более 40 элементов, изотопы которых могут быть использованы в мёссбауэровской спектроскопии, однако в аналитических целях используется не более 7 изотопов (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{151}Eu и ^{197}Au), из которых наибольшее практическое значение имеют изотопы ^{57}Fe и ^{119}Sn .

Мёссбауэровские спектры несут информацию о большом числе взаимодействий, многие из которых опосредованно связаны с химической природой мессбауэровского атома и его ближайшего окружения.

Ширина резонансной линии. Линия экспериментального мессбауэровского спектра при небольшой толщине поглотителя имеет лоренцеву форму, и ее ширина определяется удвоенной естественной линией поглощения Γ . На ширину линии влияют дефекты кристаллической решетки, которые вызывают изменения в локальном окружении резонансных атомов. Наиболее сильно уширение линий проявляется в спектрах аморфных и стеклообразных материалов.

Изомерный (химический) сдвиг ($\delta\epsilon$) возникает в том случае, когда химическое окружение мёссбауэровских ядер в источнике и поглотителе не идентично, и проявляется в смещении линии резонансного поглощения относительно линии поглощения. Величина изомерного сдвига прямо пропорциональна относительному изменению зарядового радиуса ядра. Увеличение электронной плотности на ядре приводит к уменьшению изомерного сдвига.

Квадрупольное расщепление (ΔE_Q) является результатом взаимодействия квадрупольного момента резонансного ядра, имеющего несферическую форму, с градиентом электрического поля, создаваемого на ядре электронной оболочкой и лигандами. Такое взаимодействие приводит к расщеплению ядерного

энергетического уровня на подуровни. Квадрупольное взаимодействие мессбауэровского ядра содержит в себе информацию о структуре атомного окружения ядра в кристаллической решетке и о состоянии его собственных валентных оболочек. По величине квадрупольного расщепления можно судить об искажении окружения иона Fe.

Магнитное (зеemanовское) расщепление (ΔE_m) возникает благодаря взаимодействию магнитного момента ядра, находящегося в основном и возбужденном состояниях, с эффективным магнитным полем (B), создаваемым на ядре электронной оболочкой. Величина зеemanовского расщепления определяется зависимостью

$$E_m = -g_I \mu_N B \Delta m_I, \quad (12)$$

где g_I — ядерное гиромангнитное отношение для данного уровня ядра (I — спин ядра), μ_N — ядерный магнетон, m_I — магнитное квантовое число, Δm_I — изменение магнитного квантового числа при переходе из возбужденного состояния в основное состояние.

Напряженность магнитного поля B зависит от структурных и электронных параметров: числа неспаренных d -электронов, характера химической связи резонансного атома, геометрии окружения и т.д. Таким образом, появление сверхтонкого магнитного расщепления значительно увеличивает информативность мессбауэровских спектров, позволяя делать выводы об особенностях электронной, кристаллохимической и магнитной структур анализируемых соединений.

Информативность рассмотренных выше основных параметров мессбауэровских спектров свидетельствует о том, что этот сравнительно простой в экспериментальном отношении метод не только обладает большими возможностями в исследовании структуры и электронных свойств твердых тел, но и является эффективным методом вещественного анализа твердофазных образцов, несмотря на ограниченное число мессбауэровских изотопов.

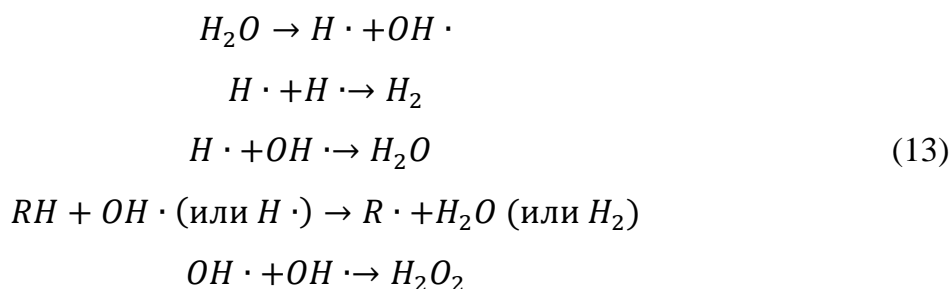
Мессбауэровские спектры были измерены на спектрометре MS-1104Em с источником $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ на порошковых образцах толщиной 5-10 mg/cm^2 по естественному содержанию железа. Низкотемпературные измерения проведены с

использованием криостата фирмы ООО «КРИОТРЕЙД». Изомерные химические сдвиги указаны относительно α -Fe.

Расшифровка спектров проводилась в два этапа. На первом этапе определено распределение сверхтонких полей $P(H)$ в экспериментальном спектре. Далее по положениям максимумов оценивались число и параметры неэквивалентных позиций ионов железа и строился модельный спектр. Модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Такая подгонка приводила к занулению ложных составляющих спектра и уточнению параметров реальных подспектров.

2.6 Ультразвуковая обработка наночастиц

Реализующиеся высокие значения локальной температуры и давления, в сочетании с чрезвычайно быстрым охлаждением обеспечивают уникальные возможности для протекания химических реакций. Химические эффекты ультразвука изучались в течение многих лет, почти всегда в воде [108,109]. Ультразвуковое облучение водных жидкостей генерирует свободные радикалы, и образование свободных радикалов посредством сонолиза воды было особенно хорошо изучено. Первичными продуктами сонолиза в воде являются радикалы $H \cdot$ и $OH \cdot$ [109]. Эти радикалы могут рекомбинировать и вернуться к своей первоначальной форме или объединятся, образовав H_2 и H_2O_2 . Они также могут образовать $HO_2 \cdot$ путем комбинации с O_2 . Эти сильные окислители и восстановители могут участвовать в звукохимических реакциях в водных растворах. Часто, добавляют органические добавки для получения вторичных радикалов, которые могут способствовать увеличению скорости реакции:



Экстремальные условия, созданные в процессе акустической кавитации, могут вызывать эмиссию света. Это физическое явление, известное как сонолюминисценция, впервые было обнаружено во время ультразвукового облучения воды в 1934 г. Френзелем и Шульцем, а после этого, исследовалось несколькими исследовательскими группами.

Ультразвуковые аппараты и оборудование существуют в различных формах: ультразвуковые ванны, колебательные системы для ускорения процессов в жидких средах и проточные реакторы. Ультразвуковые ванны имеют недостаточную интенсивность для большинства применений, но могут быть использованы для жидких и твердых реакций с химически активными веществами. Типичная лабораторная сонохимическая установка состоит из пьезоэлектрической ультразвуковой колебательной системы управляемой пьезоэлектрическим преобразователем. Кавитация происходит в очень широком диапазоне частот, от десятков Гц до десятков МГц; выше этой частоты вязкость жидкости предотвращает возникновение кавитации. Большая часть ультразвуковых установок высокой интенсивности работает при 20 или 40 кГц, однако, существует специализированное оборудование, работающее в частотах от несколько сотен кГц до нескольких МГц.

2.7 Особенности биогенных наночастиц ферригидрита

Идентификация кристаллической структуры биогенных наночастиц была выполнена в работах [110,111]. Было показано, что образующиеся наночастицы являются ферригидритом. Химической формуле ферригидрита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ион Fe^{3+} находится в октаэдрическом окружении лигандов) может соответствовать несколько кристаллических образований, что обусловлено различной последовательностью расположения слоев лигандов (кислорода и ОН групп) [110,111].

Осадки ферригидрита, образующиеся в процессе жизнедеятельности бактерий, высушиваются при комнатной температуре, и в результате получается порошок, который был назван "biomass". Для выделения ферригидрита из осадка и получения золя, бактериальная биомасса отделялась от надосадочной жидкости

центрифугированием (10 минут, 10000 об/мин), далее клетки бактерий разрушались ультразвуком (ультразвуковой дезинтегратор УЗДН (1 мин, 44 кГц, 20 Вт)) 3 раза по 3 мин в дистиллированной воде с интервалом 10 минут. Далее полученный осадок для удаления жирных кислот инкубировали в ацетоне в течение 30 минут и промывали дистиллированной водой. Затем осадок был помещен в 20% раствор NaOH, время инкубации 1 час. Полученный осадок промывали дистиллированной водой с добавлением NaCl до достижения нейтрального pH супернатанта. Таким образом, получался золь, который в дальнейшем высушивался при комнатной температуре. Образовавшийся порошок был назван "sol".

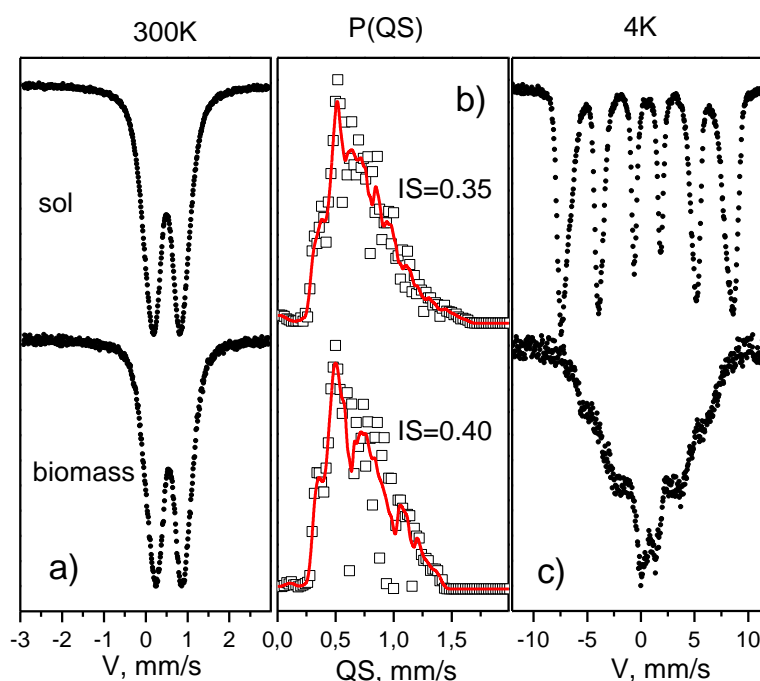


Рисунок 9 – а) Мессбауэровские спектры при комнатной температуре, б) распределение квадрупольных расщеплений в экспериментальных спектрах, в) Мессбауэровские спектры при 4К.

Мессбауэровские спектры образцов "biomass" и "sol" измеренные при температуре 300 К и 4.2 К, показаны на рисунке 9. Результаты расшифровки сведены в таблице 3, где приведены позиции, имеющие заселенность более 5%.

Мессбауэровские спектры при комнатной температуре не отличаются друг от друга (рисунок 9а). Также мало отличаются распределения P(QS), (рисунок 9б), за исключением некоторой разницы в химических сдвигах.

Модельные спектры приняты состоящими из четырех дублетов в соответствии с распределениями P(QS). Результат подгонки приведен в таблице 3.

Таблица 3. Мессбауэровские параметры образцов. IS – изомерный сдвиг, H – сверхтонкое поле, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения, A – площадь под парциальным дублетом (заселенность позиции).

	IS	H	QS	W	A	Позиция
biomass, 300 К	0.353		0.15	0.15	0.02	
	0.401		0.46	0.29	0.38	Fe1
	0.399		0.76	0.29	0.36	Fe2
	0.390		1.10	0.34	0.24	Fe3
sol, 300 К	0.321		0.27	0.26	0.08	Тетраэдр
	0.351		0.52	0.29	0.33	Fe1
	0.346		0.78	0.31	0.34	Fe2
	0.341		1.10	0.39	0.24	Fe3
biomass, 4.2 К	0.580	243	0	4.00	0.90	
	0.537	-	1.24	1.02	0.10	
sol, 4.2 К	0.489	519	0	0.43	0.17	
	0.471	499	-0.04	0.48	0.30	
	0.458	478	-0.06	0.46	0.20	
	0.462	458	0.01	0.44	0.14	
	0.463	437	0.08	0.43	0.12	
	0.461	408	0	0.52	0.07	

Основные видимые позиции железа: 1) в областях с кубической упаковкой лигандов, 2) в областях с гексагональной упаковкой лигандов, 3) межблочное железо. Проявляется четвертая позиция с меньшим химсдвигом. В образце

”biomass” этой позиции почти нет (заселенность не более 2% и ширина линий поглощения меньше естественной ширины). В образце ”sol” тетрагональная позиция уже составляет 8%.

Основное отличие двух образцов – в Золе химсдвиги значительно меньше. Это означает, что железо в Золе лишилось связи с водой (с ОН-группами) или их стало значительно меньше. Переход от гидроокиси к окиси без существенного изменения структуры.

Появление тетраэдрических позиций в золе не кажется странным, так как кубическая упаковка лигандов содержит такие позиции, но в ферригидрите они свободны. Таким образом, потеря воды сопровождается переселением части железа в тетраэдрические позиции.

Следует также отметить, что в отличие от биомассы спектр образца ”sol”, измеренных при гелиевой температуре, (рисунок 9с), характеризуется наличием секстета. Секстет призван свидетельствовать о более крупных частицах. Это достаточно странно т.к. в золь должны переходить легкие, малые частицы. Возможное объяснение этому состоит в том, что при переходе части ионов железа в тетраэдры образуются межподрешеточные упорядочивающие обменные связи, как в ферритах. Эти связи эффективно повышают температуру магнитного упорядочения. В биомассе, которую мы относим к неупорядоченному ферригидриту, обменные связи фрустрированы, чем и понижается температура упорядочения.

На рисунке 10 приведены температурные зависимости магнитного момента $M(T)$ исследованных образцов в поле $H = 1$ кОе, измеренные при условиях ZFC и FC. Для биомассы нет различия данных $M(T)$ для этих двух режимов. Для золя зависимость $M(T)$ при условиях ZFC демонстрирует отчетливый максимум при температуре ≈ 23 К. В окрестности этой температуры наблюдается расхождение зависимостей $M(T)$ для различной термомагнитной предыстории. Описанное поведение характерно для систем суперпарамагнитных (SP) частиц с температурой блокировки T_b , соответствующей максимуму зависимости $M(T)$ в условиях ZFC. Другой характерной чертой SP системы является значительное смещение температуры блокировки в область низких температур при увеличении внешнего поля. Вставка рисунок 10 иллюстрирует данное поведение, на ней приведены

значения T_B (ось Y) при различных внешних полях (ось X). В области выше 150 К зависимости $1/M$ линейны относительно T ; их экстраполяция к нулю дает значение асимптотической температуры Кюри около -200 К. Это свидетельствует о наличии антиферромагнитного (AF) вклада, поскольку ферригидрит является антиферромагнетиком [112]. Рисунок 11 иллюстрирует кривые намагничивания $M(H)$ исследованных образцов в области низких температур. Для золя зависимости $M(H)$ при $T < T_B$ демонстрируют гистерезис, значение коэрцитивной силы при $T = 4.2$ К составляет ≈ 1.9 kOe. Для исследованной биомассы кривые намагничивания в диапазоне выше 4.2 К полностью обратимы. Эти зависимости, также как и $M(H)$, полученные на золе при $T > T_B$, являются суперпозицией SP вклада, описываемого, в простейшем случае, функцией Ланжевена, и линейной зависимости $M(H) = \chi_{AF} \times H$ (где χ_{AF} – AF восприимчивость). Анализ кривых намагничивания позволил оценить размеры частиц ферригидрита $\sim 2 \div 3$ nm [24,113,114]. Наличие магнитного момента в AF наночастицах вызвано дефектами в структуре ферригидрита [115].

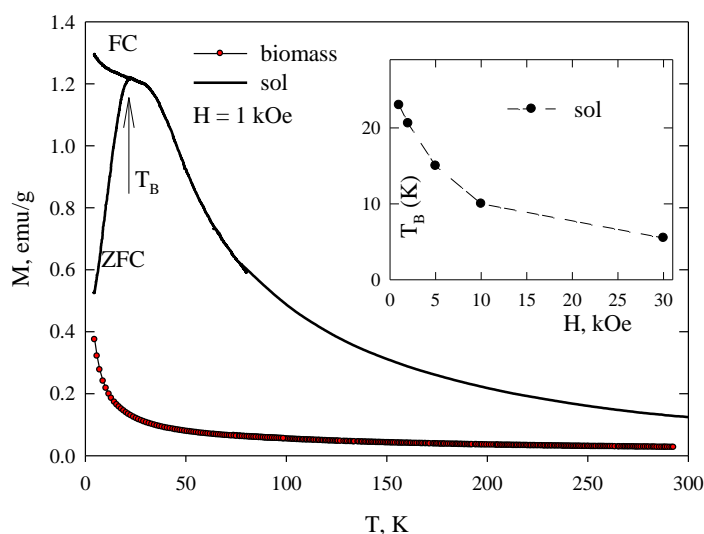


Рисунок 10 – Зависимости $M(T)$ в поле $H = 1$ kOe в режимах ZFC и FC (для “massa” различия между режимами FC и ZFC нет). Указана температура блокировки T_B для SP частиц “sol”. На вставке: зависимость T_B от внешнего поля для “sol”.

Отличием биогенных наночастиц ферригидрита перед синтетическими аналогами, является наличие у наночастиц органической оболочки, которая

обеспечивает высокую биосовместимость, возможность получения устойчивого золя и хорошие адсорбционные свойства, что позволяет функционализировать наночастицы лекарственными препаратами.

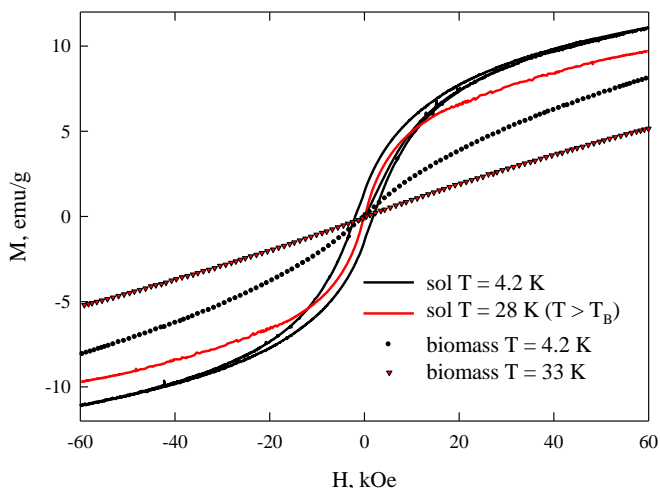


Рисунок 11 – Кривые намагничивания исследованных образцов в области низких температур.

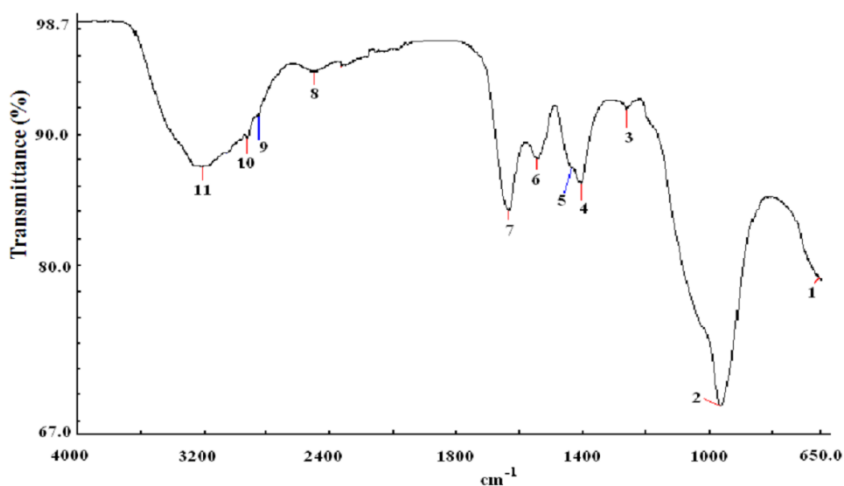


Рисунок 12 – ИК Фурье спектр биогенных наночастиц ферригидрита, синтезированных бактериями *Klebsiella oxytoca*. Пики: 1 и 2 соответствуют =СН связи, 3 карбоновым и/или гидроксильным СО; 4 указывает на наличие ОСН, СОН, ССН групп; 5 и 6, характерны для аминогрупп, 9 соответствует СН колебаниям, 10 характерен для ОН колебаний [117].

Для идентификации органических соединений, которые покрывают наночастицы ферригидрита в работе [116,117] был проведен инфракрасный спектроскопический анализ с Фурье преобразованием (ИК-Фурье).

В ИК-Фурье спектрах высушенных, очищенных образцов биогенных наночастиц, регистрируется пик $3255 - 3216 \text{ см}^{-1}$, характерный для О-Н колебаний (рисунок 12). Пик при $2929 - 2927 \text{ см}^{-1}$ соответствует С-Н колебаниям; при 1406 см^{-1} колебаниям ОСН, СОН и ССН групп. Наличие этих пиков указывает на присутствие глюкозы [118].

Полоса 1311 см^{-1} указывает на связь С-О полисахарида. Наночастицы ферригидрита, вероятно, встроены в железосвязывающие экзополисахариды. Также, полосы поглощения 1636 см^{-1} и 1546 см^{-1} подтвердили наличие белковых аминогрупп [119–121].

Глава 3 Магнитные свойства наночастиц ферригидрита, подвергнутых низкотемпературной обработке

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния низкотемпературного отжига наночастиц биогенного ферригидрита на его магнитные свойства. Метод приготовления образцов основан на культивации микроорганизмов (бактерий *Klebsiella oxytoca*) в анаэробных условиях [110,111,114]. Ферригидрит образуется в качестве ”побочного“ продукта жизнедеятельности бактерий. Для выделения ферригидрита бактериальные осадки подвергались ультразвуковой обработке и центрифугированию.

Исходный порошок магнитных наночастиц, обозначенный далее как 0 h, был подвергнут низкотемпературному отжигу в воздушной атмосфере в течение различного времени (до 10 суток) при температурах 150 и 200 °С. Отожженные образцы обозначались по времени и температуре отжига, например 240 h (200 °С).

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 оболочкой.

3.1 Результаты мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии

На рисунке 13 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 [122], и ~ 4 нм для образца, прошедшего отжиг. Увеличение размеров частиц для образца, прошедшего низкотемпературный отжиг, согласуется с результатами предыдущих работ [113], в которых этот вывод был сделан на

основании анализа кривых намагничивания и увеличения температур блокировки.

Рентгенограммы порошков, получаемых описанным выше способом, характерны для аморфного состояния [123]. Поэтому для идентификации кристаллохимической структуры и получения информации о возможных изменениях в локальном окружении железа, а также появлении других фаз оксида

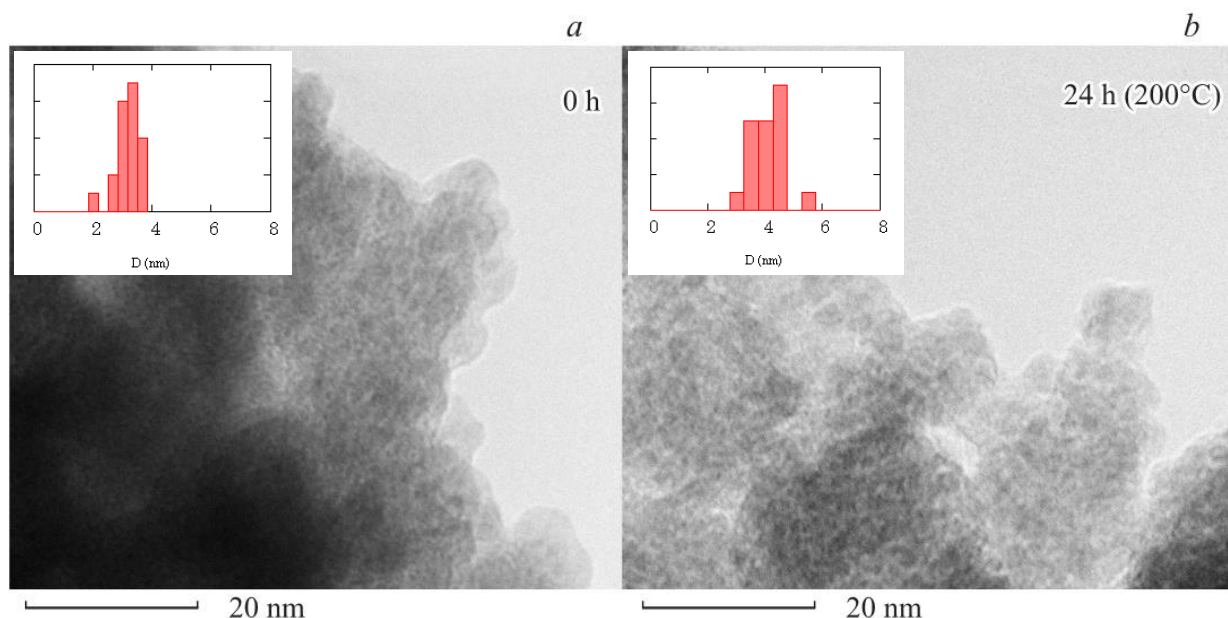


Рисунок 13 – Микрофотографии, полученные просвечивающей электронной микроскопией образцов 0 h (a) и 24 h (200 °C) (b). На вставке распределение частиц по размерам

железа в ходе проведенного отжига, была использована мессбауэровская спектроскопия.

На рисунке 14а представлены мессбауэровские спектры исходного образца и образца 240 h (150 °C), измеренные при комнатной температуре. Спектры представляют собой квадрупольные дублеты, характерные для разблокированных SP-частиц, с различной степенью уширения линий. Анализ распределения квадрупольных расщеплений P(QS) в экспериментальных спектрах (рисунок 14b) приводит к выводу о наличии, по крайней мере, трех неэквивалентных позиций железа с различной степенью искажения локального окружения. Модельные спектры (линии на рисунке 14a) формировались с учетом особенностей, наблюдаемых на распределении P(QS), и подгонялись к экспериментальным спектрам при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Результат

расшифровки мёссбауэровских спектров сведен в таблице 4. Позиции железа, обозначенные Fe1 и Fe2, соответствуют кубической и гексагональной упаковке лигандов, в то время как позиция Fe3 соответствует межслоевым атомам железа. Параметры модельных спектров хорошо согласуются с результатами, полученными ранее на ферригидрите [111,123], и при отжиге не наблюдается особенностей, свидетельствующих о появлении новых фаз гидроксида или оксида железа.

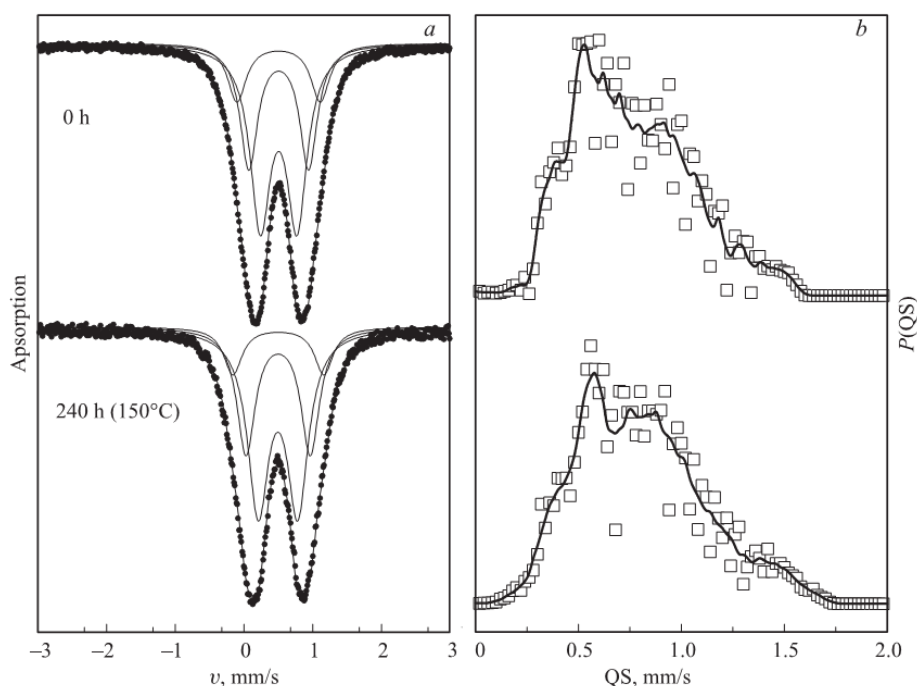


Рисунок 14 – Мёссбауэровские спектры при комнатной температуре (a) и распределение квадрупольных расщеплений $P(QS)$ (b) образцов 0 h и 240 h (150 °C). В спектрах линиями показаны парциальные дублеты, формирующие суммарный спектр.

Таблица 4. Мёссбауэровские параметры бактериального ферригидрита. IS – изомерный сдвиг, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии, A – заселенность позиций железа. Позиции, обозначенные как Fe1 и Fe2, соответствуют кубической и гексагональной упаковке лигандов, Fe3 – межслоевым атомам железа

Образец	IS (± 0.005 mm/s)	QS (± 0.01 mm/s)	W (± 0.01 mm/s)	A (± 0.03)	Позиция
0 h	0.348	0.532	0.356	0.521	Fe1
	0.349	0.868	0.310	0.320	Fe2
	0.347	1.212	0.328	0.159	Fe3
240 h (150°C)	0.339	0.575	0.373	0.541	Fe1
	0.342	0.934	0.326	0.334	Fe2
	0.345	1.323	0.324	0.125	Fe3

3.2 Температурные зависимости магнитного момента

На кривых рисунка 15 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 15b. 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 [124]. Однако, как видно из данных рисунка 15, 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 [125,126]. В то же время при увеличении внешнего поля вид зависимостей $M(T)$ становится типичным для SP-систем. Это проиллюстрировано на рисунке 16, на котором приведены зависимости $M(T)$ для образца 24 h (220 °C) при различных величинах внешнего поля. Видно, что при увеличении внешнего поля обе характерные температуры (T_{irr} и T_{max})

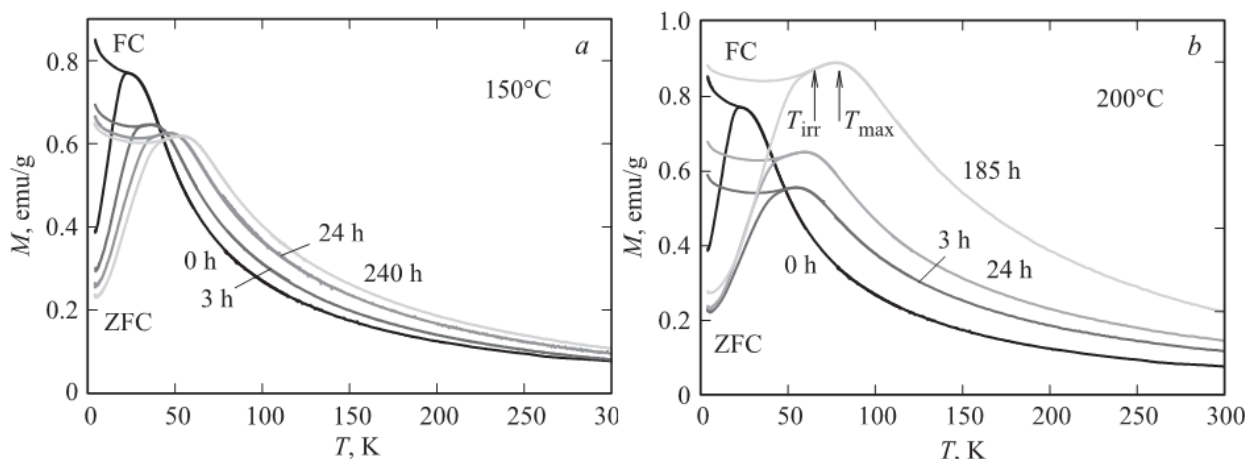


Рисунок 15 – Температурные зависимости магнитного момента $M(T)$ в условиях ZFC и FC ($H = 1$ kOe) для исходного образца и образцов, прошедших отжиг при 150 (a) и 200°C (b). На b показаны примеры определения значений T_{max} и T_{irr}

уменьшаются и при $H = 5$ kOe и 10 kOe уже имеет место стандартное поведение: $T_{\text{irr}} > T_{\text{max}}$. Приближенный вид функции распределения частиц по температурам блокировки может быть установлен из поведения зависимости $d(M(T)_{\text{ZFC}} - M(T)_{\text{FC}})/dT$ [27,28]. Максимум этой зависимости можно считать средней температурой блокировки $\langle T_B \rangle$ частиц [124,127]. Зависимости $d(M(T)_{\text{ZFC}} - M(T)_{\text{FC}})/dT$ выборочных образцов, полученные из данных рисунка 15, приведены на рисунке 17. 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. Суммарная информация по влиянию отжига на значения характерных температур $\langle T_B \rangle$, T_{irr} и T_{max} сведена в таблице 5.

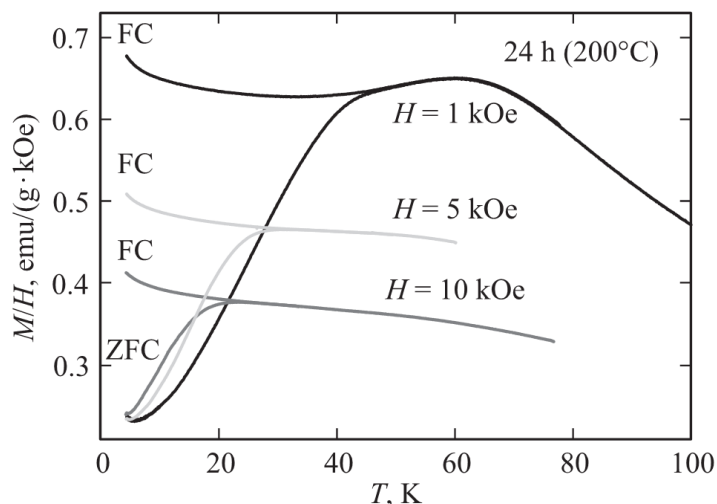


Рисунок 16 – Температурные зависимости $M(T)$ образца 24 h (200 °C) в условиях ZFC и FC при различных значениях внешнего поля H .

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

$$T_B = KV / \ln(\tau / \tau_0) k \quad (14)$$

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 [128]. Используя значения τ_0 для частиц ферригидрита $\sim 10^{-11}$ с, получаем из выражения (14), что температура блокировки для мёссбауэровской методики должна быть в ~ 5 раз больше температуры блокировки, наблюдаемой в статических магнитных измерениях. Это хорошо согласуется с тем фактом, что значения $\langle T_B \rangle$ для исследованных образцов не превышают 35 К (таблица 5), в то время как мёссбауэровские спектры при комнатной температуре характерны для разблокированного состояния частиц.

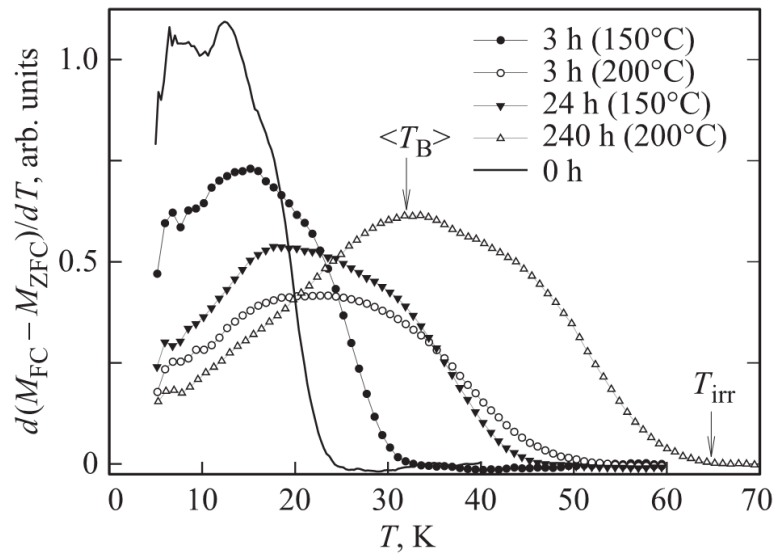


Рисунок 17 – Температурные зависимости $d(M(T)_{ZFC}-M(T)_{FC})/dT$ выборочных образцов, полученные из данных рисунку 15. Показаны примеры определения значений $\langle T_B \rangle$ и T_{irr}

Согласно результатам анализа мёссбауэровских спектров, при отжиге ферригидрита не происходит образования новых фаз оксида железа и существенного изменения кристаллохимии структуры частиц. Следовательно, на основании соотношения (14) можно естественно связать увеличение значений $\langle T_B \rangle$, T_{irr} и T_{max} после проведенного отжига с увеличением размеров частиц. Это подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 13). Отметим, что 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 5 (столбец 5).

Таблица 5. 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

Логично считать, что увеличение размеров частиц при низкотемпературном отжиге происходит из-за их агломерации. Действительно, если процесс образования частиц проходит при комнатной температуре, то при температурах, при которых проходит отжиг, будет происходить частичная потеря межкристаллитной “воды”, и при сублимации органической оболочки близко расположенные частицы агломерируются. На эти процессы существенное влияние оказывают время и температура отжига (отжиг при больших температурах, ~ 300 °C, приводит уже к изменению фазового состава частиц [123]).

3.3 Магнитный гистерезис

На рисунке 18 приведены петли магнитного гистерезиса при $T = 4.2$ К образца 0 h и образцов, прошедших отжиг в течение 24 h. Видно, что при использованных значениях максимально приложенного поля $H_{\max} = 60$ кОе петли гистерезиса при $T = 4.2$ К являются открытыми. Тем не менее можно констатировать, что значение коэрцитивной силы H_C при $H_{\max} = 60$ кОе увеличивается для образцов, прошедших отжиг. На вставке приведены участки петель гистерезиса образца 0 h при температурах 4.2, 13 и 18 К (для $T = 13$ и 18 К гистерезисные зависимости $M(H)$ при $H_{\max} = 60$ кОе уже являются предельными).

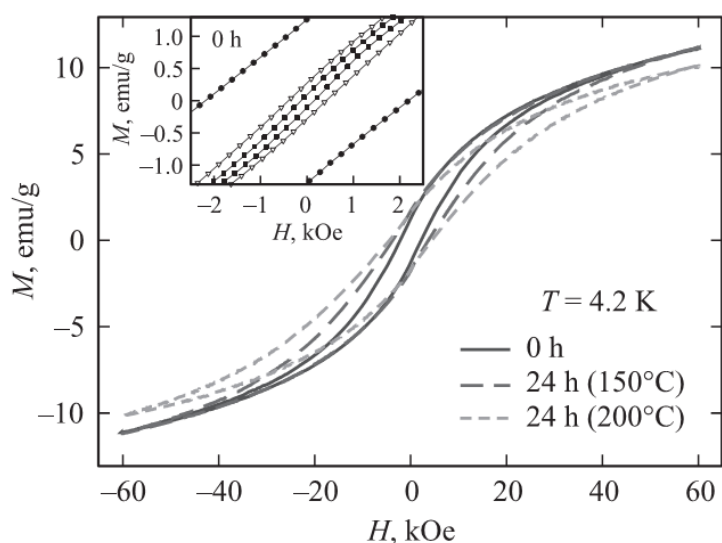


Рисунок 18 – Гистерезисные зависимости $M(H)$ при $T = 4.2$ К для образцов 0 h, 24 h (150 °С) и 24 h (200 °С). На вставке показаны участки зависимостей $M(H)$ в окрестности начала координат образца 0 h при температурах 4.2 К (кружки), 13 К (треугольники) и 18 К (квадраты).

Для магнитных наночастиц коэрцитивная сила H_C определяется выражением, следующим из модели Стонера–Вольфарта [129]:

$$H_C = K/M_S[1 - (T/T_B)^{0.5}] \quad (15)$$

где M_S — намагниченность насыщения. По нашим данным, значение коэрцитивной силы H_C при $H_{\max} = 60$ кОе меняется с температурой гораздо

быстрее, чем зависимость $[1 - (T/T_B)^{0.5}]$, что может быть вызвано влиянием функции распределения по размерам частиц и температурам блокировки [130]. Тем не менее, если ограничиться данными при $T = 4.2$ К, то из выражения (3.2) можно получить зависимость H_C от размера частиц, учитывая, что $M_S = \mu_p/V$. Магнитный момент АФ частицы μ_p зависит от ее объема следующим образом: $\mu_p \sim V^n$, где показатель степени n определяется типом дефектов. По результатам многочисленных исследований ферритина и ферригидрита [112,113,126,128,131,132] можно считать установленным фактом, что для этих материалов $\mu_p \sim V^{1/2}$. Следовательно, $M_S \sim V^{-1/2}$ и $H_C = KV^{1/2}[1 - (T/T_B)^{0.5}]$.

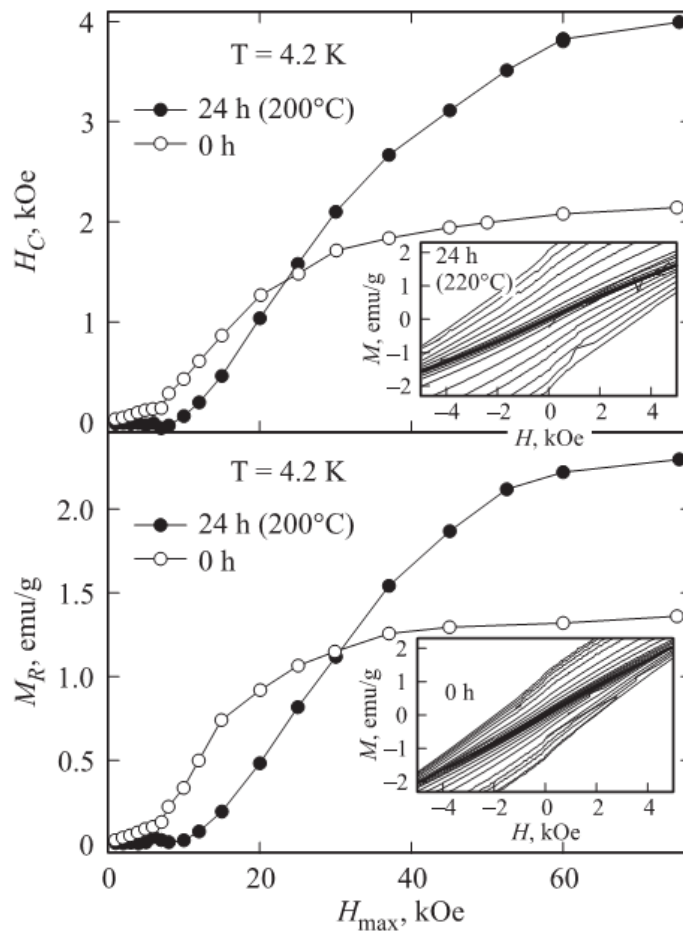


Рисунок 19 – Зависимости коэрцитивной силы H_C (а) и остаточного магнитного момента M_R (б) образцов 0 h, и 24 h (200 °С) от величины H_{max} . Вставки рисунков (а) и (б) иллюстрируют частные петли гистерезиса образцов 24 h (200 °С) и 0 h в окрестности начала координат при различных значениях H_{max} .

Полученное выражение объясняет увеличение значений H_C при $T = 4.2$ К и $H_{\max} = 60$ кОе образцов, прошедших отжиг, причем наблюдается хорошая корреляция между величиной $H_C(H_{\max} = 60$ кОе, $T = 4.2$ К) и значениями T_{\max} и $\langle T_B \rangle$ (таблица 5). Таким образом, несмотря на то, что петли гистерезиса $M(H)$ при $T = 4.2$ К остаются открытыми при $H_{\max} = 60$ кОе, значения $H_C(H_{\max} = 60$ кОе, $T = 4.2$ К) могут служить характеристикой увеличения размера частиц. Это дополнительно подтверждается достаточно слабой зависимостью $H_C(H_{\max})$ в диапазоне полей выше 50 кОе (рисунок 19а).

Кроме увеличения H_C было обнаружено еще одно отличие в поведении частных петель магнитного гистерезиса образцов, прошедших отжиг. Рисунок 19(а,б) иллюстрирует зависимости коэрцитивной силы H_C (а) и остаточного магнитного момента M_R (б) от величины максимально приложенного поля H_{\max} для образцов 0 h и 24 h (200 °С). В этих экспериментах петли гистерезиса измерялись до различных значений $|H_{\max}|$ с постепенным увеличением H_{\max} . Вставки к рисунку 19 иллюстрируют участки этих частных петель в окрестности начала координат (показаны частные петли до $|H_{\max}| = 45$ кОе). Обращает на себя внимание поведение в диапазоне слабых полей, где петли либо не раскрыты (образец 24 h (200 °С) – вставка рисунка 19а), либо значения H_C и M_R меняются слабо (образец 0 h — вставка рисунка 19б). Такая особенность связана с тем, что для преодоления магнитным моментом потенциального барьера, вызванного магнитной анизотропией KV , необходима энергия, $\mu_p \cdot H$, превышающая величину этого барьера. Если зеемановская энергия меньше энергии магнитной анизотропии, то при уменьшении внешнего поля до нуля значения M_R и H_C равны нулю. Для образца 0 h, по-видимому, есть частицы, для которых значение KV мало, и наблюдается, хотя и достаточно слабое, возрастание $H_C(H_{\max})$ и $M_R(H_{\max})$ до некоторого порогового поля $H^* \approx 7$ кОе. При $H > H^*$ зависимости $H_C(H_{\max})$ и $M_R(H_{\max})$ возрастают быстрее. Для образца 24 h (200 °С) величина этого порогового поля заметно больше (≈ 10 кОе), что логично объясняется более крупным размером частиц. Действительно, поскольку $\mu_p \sim V^{1/2}$, то в первом приближении зеемановская энергия пропорциональна $V^{1/2}$, в то время как энергия магнитной

анизотропии пропорциональна V , т. е. с увеличением размера частиц она возрастает сильнее.

3.4 Магнитная восприимчивость в разблокированном состоянии

Магнитная восприимчивость ансамбля АФ-наночастиц в разблокированном ($T > T_B$) состоянии определяется SP-откликом системы χ_{SP} и антиферромагнитной восприимчивостью антиферромагнетика χ_{AF} [128]: $\chi = \chi_{SP} + \chi_{AF}$. SP-отклик системы определяется разложением функции Ланжевена в ряд (справедливым в малых полях) и может быть записан в виде $\chi_{SP} \sim N \langle \mu_p \rangle^2 / 3kT$, где N – количество частиц в единице массы (или объема), а $\langle \mu_p \rangle$ – средний магнитный момент, приходящийся на частицу. Значение N обратно пропорционально объему частиц ($N \sim 1/V$) и, как говорилось выше, $\mu_p \sim V^{1/2}$. В результате получаем, что SP вклад в магнитную восприимчивость не зависит от размера частиц [133] — $\chi_{SP} = \text{const}$. На рисунке 20 приведена зависимость $\chi(300 \text{ K}) = M(300 \text{ K})/H$ от значений $\langle T_B \rangle$ (таблица 5) для исследованной серии образцов. Для большинства образцов с хорошей точностью наблюдается линейная зависимость $\chi(300 \text{ K})$ от $\langle T_B \rangle$, или, фактически, от среднего объема частиц V . Этот факт может быть нетривиальным, поскольку если $\chi_{SP} = \text{const}$, то с ростом размеров частиц значительно увеличивается величина

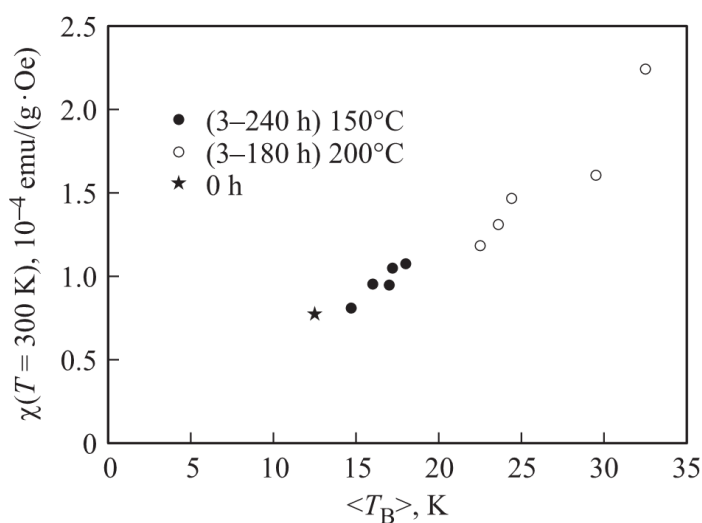


Рисунок 20 – Зависимость магнитной восприимчивости $\chi(300 \text{ K})$ от средней температуры блокировки $\langle T_B \rangle$ исследованной серии образцов.

$\chi_{AF}(300 \text{ K})$. Учет потери массы образцов (не более 20% при самом длительном отжиге) не сказывается кардинально на характере зависимости $\chi(300 \text{ K})$ от $\langle T_B \rangle$. Из анализа кривых намагничивания для ферригидрита и ферритина известно, что χ_{AF} уменьшается с ростом температуры [112,126,131,132], и это пока является необъясненным фактом, так же как и достаточно большие значения χ_{AF} ферригидрита и ферритина. Возможно, что температурная эволюция χ_{AF} различна для частиц различных размеров. Установленный в данной работе линейный характер зависимости $\chi(300 \text{ K})$ от температуры блокировки требует дополнительного анализа. Тем не менее величину магнитной восприимчивости порошка наночастиц ферригидрита при комнатной температуре можно использовать для косвенного контроля увеличения их размеров в результате низкотемпературного отжига.

Выводы к главе 3

Проведено исследование магнитных свойств наночастиц биогенного ферригидрита, прошедших низкотемпературный (150 и 200 °C) отжиг в течение различного времени. На основе магнитных измерений, а также с помощью электронной микроскопии установлено, что в результате термообработки происходит контролируемый рост наночастиц от 2,7 до 4 нм в результате их агломерации.

Показано, что при увеличении объемов частиц монотонно растут величины суперпарамагнитной температуры блокировки, численные значения коэрцитивной силы (при 4.2 K), величины характерного порогового поля раскрытия петли магнитного гистерезиса. Обнаружено, что магнитная восприимчивость при комнатной температуре (в разблокированном состоянии) растет примерно линейно с ростом температуры блокировки (пропорциональной среднему объему частиц).

Глава 4 Структура и магнитные свойства синтетических наночастиц ферригидрита

В данной главе приведены результаты исследований структуры, состава и магнитных характеристик синтетических наночастиц ферригидрита.

Получены порошки наночастиц ферригидрита и наночастиц ферригидрита, легированных кобальтом в соотношении 5/1. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что кобальт равномерно размещается по характерным кристаллохимическим позициям ионов железа. Определены температуры блокировки. Оценены размеры частиц, величины намагниченности, константы поверхностной и объемной анизотропии. Легирование кобальтом приводит к существенному увеличению константы анизотропии частицы и формирует поверхностную вращательную анизотропию.

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

4.1 Структурные характеристики образцов

На рисунке 21 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии полученных наночастиц. На рисунке 21(а) приведена картина микродифракции наночастиц, которая является характерной для наночастиц ферригидрита [134,135]. 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 13(б)). Легирование кобальтом приводит к увеличению средних размеров до 3.5 нм (рисунок 13(в)). В таблице 6 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа наночастиц, легированных кобальтом. Согласно полученным результатам соотношение атомных концентраций Fe/Co составляет 5/1. Картины микродифракции наночастиц, легированных кобальтом, оказались идентичными представленной на рисунке 13(а).

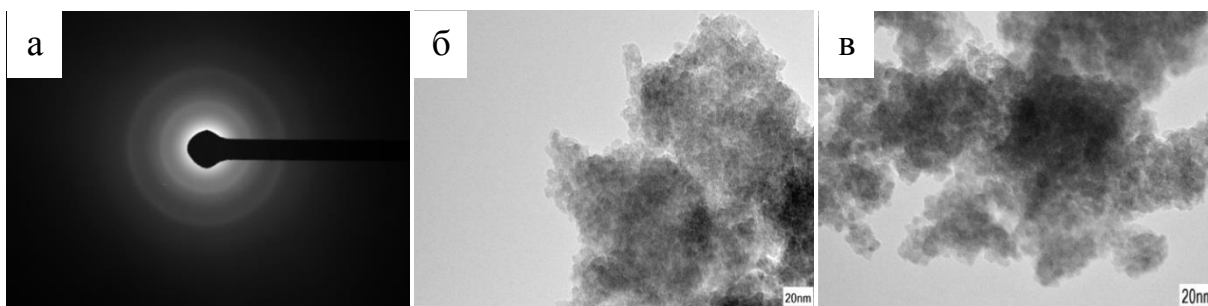


Рисунок 21 – Микродифракция наночастиц ферригидрита (а), изображения просвечивающего электронного микроскопа нелегированных (б) и легированных кобальтом наночастиц ферригидрита (в).

Таблица 6. Элементный состав наночастиц ферригидрита

	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

4.2 Результаты мёссбауэровской спектроскопии

На рисунке 22 приведен мессбауэровский спектр синтезированных наночастиц, измеренный при температуре 4 К, представляющий собой зеемановский секстет. Расшифровка спектра проведена в два этапа. На первом этапе определено распределение сверхтонких полей $P(H)$ в экспериментальном спектре. Далее по положениям максимумов оценивались число и параметры неэквивалентных позиций ионов железа и строился модельный спектр. Модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Такая подгонка приводила к занулению ложных составляющих спектра и уточнению параметров реальных подспектров.

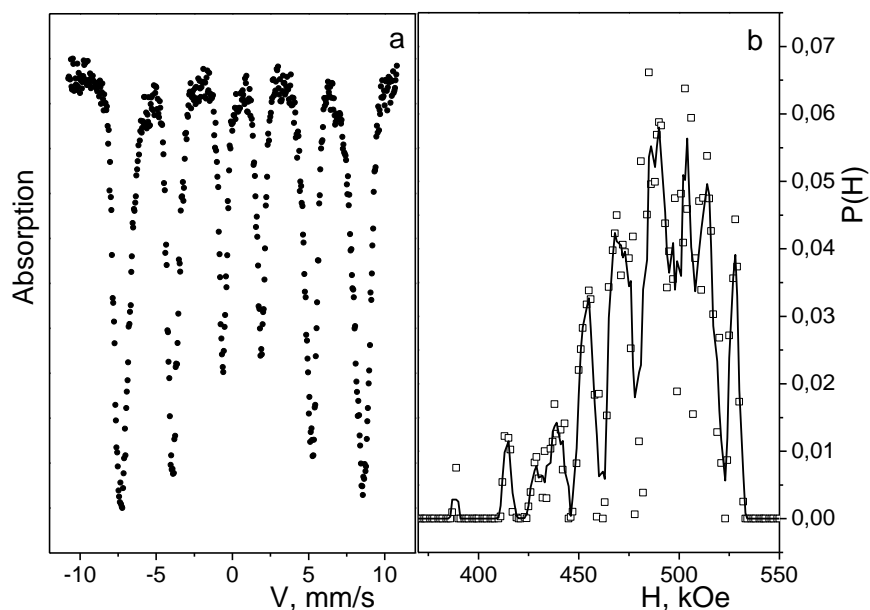


Рисунок 22 – Мессбауэровский спектр синтетического ферригидрита, записанный при температуре 4 К (а), распределение вероятности сверхтонких полей в экспериментальном спектре (б).

В таблице 7 приведены параметры парциальных секстетов, полученные в результате такой расшифровки. Рассчитанные параметры, в частности, величины сверхтонких полей H , заселенности обнаруженных позиций A , величины квадрупольного расщепления QS , удовлетворительно согласуются с параметрами спектров Мессбауэра, полученных на ферригидритах природного и искусственного происхождения [136]. Заметное отличие изомерных сдвигов в двух экспериментах может быть связано с различным числом OH -групп в окружении ионов Fe^{3+} , что существенно влияет на электронную плотность на ядре железа [110].

На рисунке 23 представлены мессбауэровские спектры и распределения квадрупольных расщеплений $P(QS)$, измеренные при комнатной температуре, исходных наночастиц ферригидрита и наночастиц легированных кобальтом. Спектры представляют собой квадрупольные дублеты, характерные для разблокированных суперпарамагнитных (SP) частиц, с различной степенью уширения линий. Анализ распределения квадрупольных расщеплений $P(QS)$ в экспериментальных спектрах (рисунок 23б), приводит к выводу о наличии, по крайней мере, трёх неэквивалентных позиций железа с различной степенью искажения локального окружения. Модельные спектры формировались с учётом

особенностей, наблюдаемых на распределении $P(QS)$, и подгонялись к экспериментальным спектрам при варьировании всего набора сверхтонких параметров.

Таблица 7. Мёссбауэровские параметры синтетического ферригидрита. IS – изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения, A – площадь под парциальным дублетом (заселенность позиции).

IS	H	QS	W	A	Позиция
0.409	521	0	0.22	0.038	
0.639	516	0	0.29	0.070	
0.431	511	0	0.35	0.10	
0.492	491	-0.03	0.56	0.473	Fe1
0.453	467	0	0.55	0.239	Fe2
0.464	436	-0.01	0.56	0.080	

Результат расшифровки мёссбауэровских спектров сведён в таблице 8. Позиции железа, обозначенные Fe1 и Fe2, соответствуют кубической (ABCABC) и гексагональной упаковке лигандов (ABAB), соответственно, в то время как позиция Fe3 соответствует межслоевым атомам железа. Из таблицы видно, что легирование кобальтом наночастиц оставляет параметры мессбауэровских спектров без изменений. Регистрируемые заселенности обнаруженных позиций Fe1, Fe2, Fe3 в легированных наночастицах идентичны заселенностям без кобальта. Полученные результаты свидетельствуют о том, что атомы кобальта равномерно распределяются среди позиций Fe1, Fe2, Fe3.

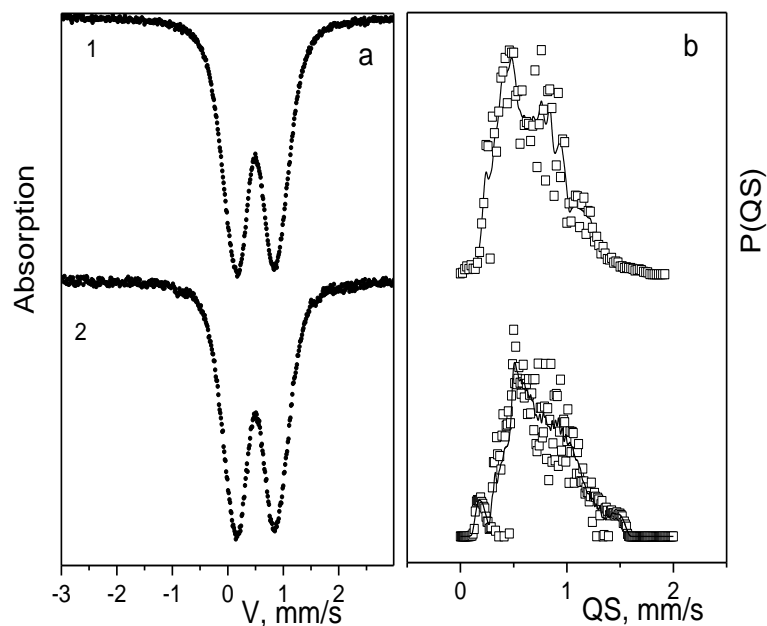


Рисунок 23 – Мёссбауэровские спектры (а) нелегированных (1) и легированных (2) наночастиц ферригидрита, распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальных спектрах (б).

Таблица 8. Мёссбауэровские параметры образцов синтетического ферригидрита

	IS	QS	W	A	Позиц.
1	0.344	0.50	0.37	0.453	Fe1
	0.349	0.83	0.34	0.368	Fe2
	0.347	1.19	0.36	0.179	Fe3
2	0.343	0.50	0.37	0.45	Fe1
	0.350	0.82	0.33	0.34	Fe2
	0.348	1.16	0.35	0.21	Fe3
	0.351	1.48	0.26	0.04	

4.3 Магнитометрические исследования

Температурные зависимости $M(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC, приведённые на вставках рисунок 24a,b, демонстрируют характерное суперпарамагнитное (SP) поведение. Регистрируется максимум зависимости

$M(T)_{ZFC}$ при температуре T_B , в окрестности этого максимума наблюдается расхождение с зависимостью $M(T)_{FC}$. При $T < T_B$ зависимости $M(H)$ демонстрируют гистерезис (рисунок 24а,б).

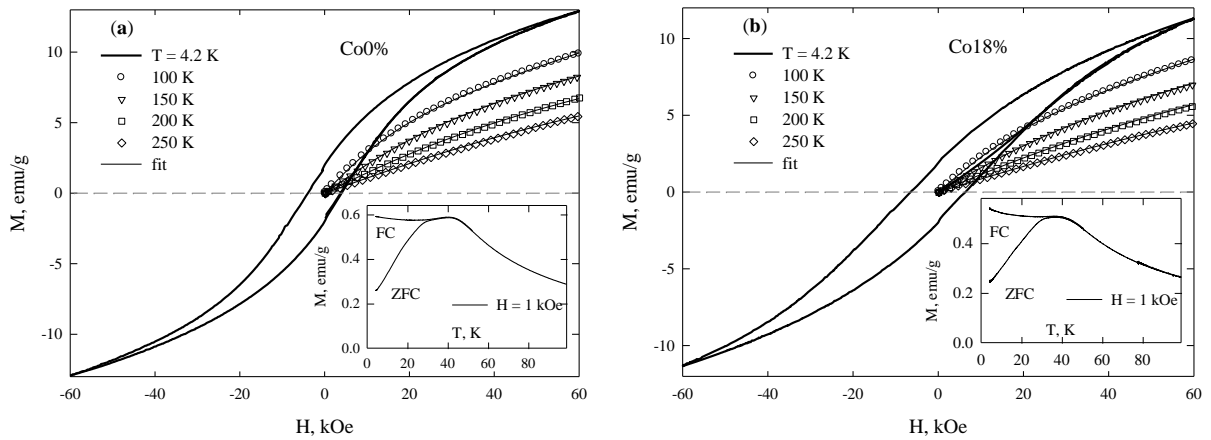


Рисунок 24 – Кривые намагничивания при различных температурах (а) - наночастиц ферригидрита и (б) - наночастиц ферригидрита легированного кобальтом. Сплошные линии (fit) – результаты подгонки по выражению (1). На вставках – температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC.

Для количественного анализа зависимостей $M(H)$ при температурах $T > T_B$ использовался подход, общепринятый 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 $\chi_{AF} \times H$, определяющей антиферромагнитный вклад в намагниченность. В этом случае зависимости $M(H)$ описываются следующим выражением [131,132]:

$$M(H) = N_P \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} L(\mu_P, H) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P + \chi_{AF} \cdot H. \quad (16)$$

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

$$f(\mu_p) = (\mu_p s \sqrt{2\pi})^{-1} \exp \left\{ -\frac{(\ln(\mu_p/n))^2}{2s^2} \right\} \quad (17)$$

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 (16) 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 μ_B и 145 μ_B для образцов синтетического и легированного ферригидрита соответственно.

В таблице 9 приведены величины размера D частиц, температуры блокировки T_B , коэрцитивного поля H_C , намагничённости насыщения M_S и антиферромагнитной восприимчивости χ_{AF} . Для сравнения в таблице также приведены характеристики наночастиц ферригидрита, полученных в результате культивирования бактерий [110].

Таблица 9. Характеристики полученных образцов

образец	D , nm	T_B , К (M(T))	H_C , кОе	M , Gs	χ_{AF} , 10^{-4} emu/(g·Oe)
ферригидрит биологический	2	23.3	3.6	26	0.6
ферригидрит химический	2,5	40	3,8	25	1.1
ферригидрит легированный Co (18ат.%)	3,5	36	5.3	7	1

4.4 Исследование ферромагнитного резонанса

На рисунке 25 приведены спектры ферромагнитного резонанса исследуемых наночастиц ферригидрита. Как можно видеть, для случая нелегированных наночастиц, спектры поглощения 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; основной пик поглощения смещается в

сторону. Кроме того, линия ФМР расщепляется и содержит дополнительный пик. Такая ситуация возможна в порошках случайно ориентированных частиц если величина магнитной анизотропии достаточно велика [104,137]. Как для наночастиц ферригидрита, так 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.

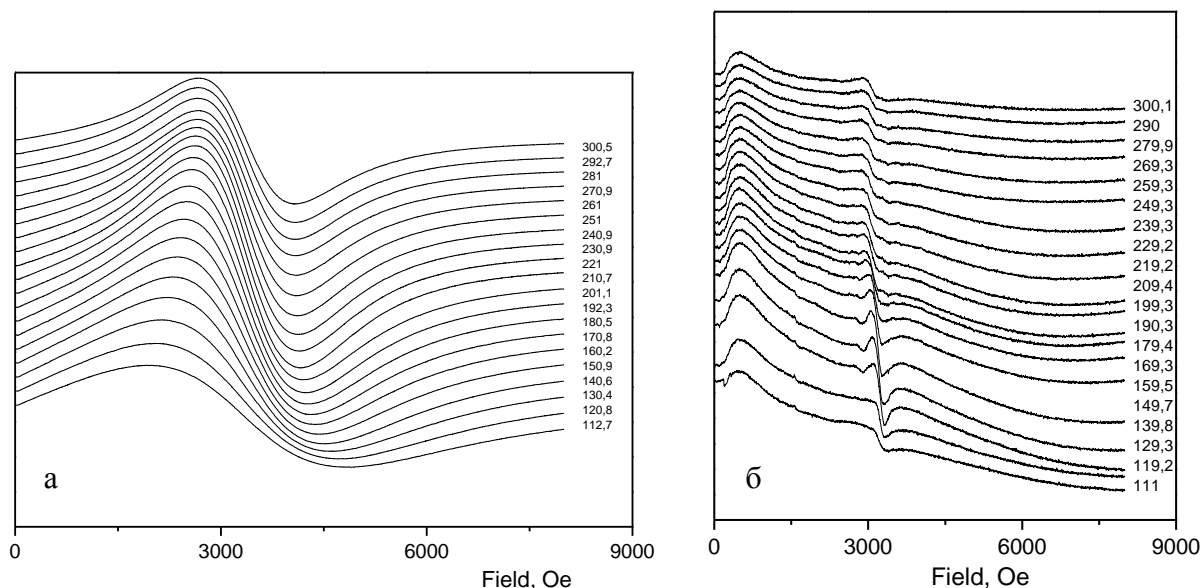


Рисунок 25 – Спектры ферромагнитного резонанса, записанные в диапазоне температур 100÷300 К, наночастиц ферригидрита (а) и наночастиц легированных кобальтом (б).

Согласно теории Райхера-Степанова [104,137], в порошках хаотически ориентированных частиц ферромагнетиков и ферритов ширина линии поглощения оказывается немонотонной функцией температуры:

$$\Delta H(T) = \Delta H_S(T) + \Delta H_U(T), \quad (18)$$

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

$$x = \frac{\omega MV}{\gamma kT}, \quad (19)$$

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

$$\Delta H_S(T) = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma} \frac{\alpha(x-L_1)}{xL_1} \quad \text{и} \quad \Delta H_U(T) = 3 \frac{\omega}{\gamma} \frac{\varepsilon L_2}{L_1}, \quad (20)$$

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

$$L_1 = \coth x - \frac{1}{x}, \quad L_2 = 1 - \frac{3L_1}{x}. \quad (21)$$

На рисунке 26 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 26, 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 10 представлены полученные значения, а также приведены KV и MV наночастиц ферригидрита биогенного происхождения, резонансные кривые которых были приведены в работе. В таблице также приведены соответствующие параметры ферритиновых комплексов, рассчитанные из температурных кривых ФМР [138].

Таблица 10. 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 [138]	$2.5 \cdot 10^{-14}$	$1.9 \cdot 10^{-17}$

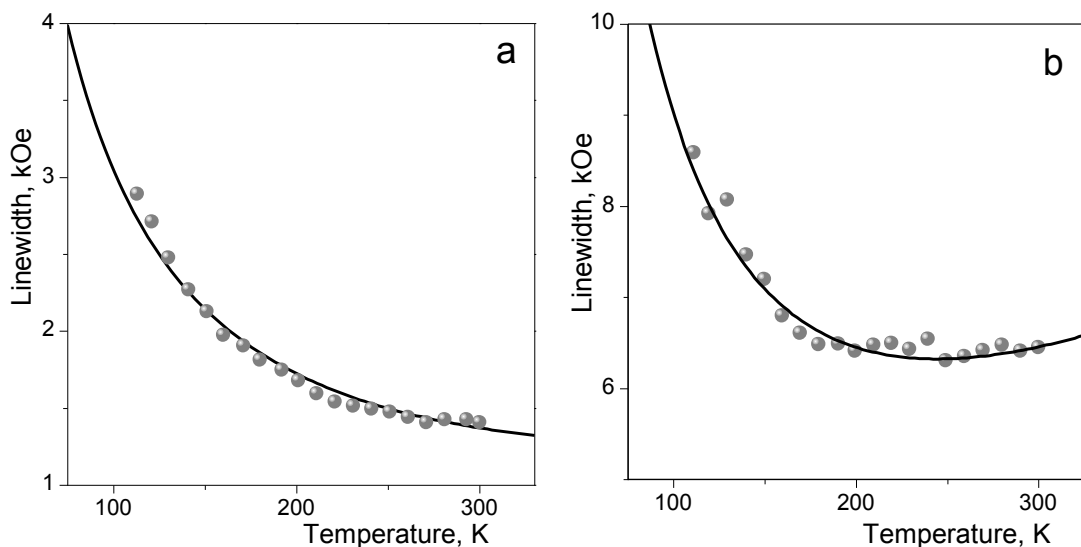


Рисунок 26 – Температурные зависимости ширины линии ферромагнитного резонанса для наночастиц ферригидрита (а) и ферригидрита легированного кобальтом (b). Сплошные линии – результат подгонки

На рисунке 27 приведены температурные зависимости резонансных полей изучаемых наночастиц ферригидрита. В случае исходных наночастиц ферригидрита, резонансное поле в рассматриваемом диапазоне температур остается неизменным $H_r = \omega/\gamma = 3350 \text{ Oe}$. Для наночастиц, легированных кобальтом, наблюдается немонотонный рост $H_r(T)$ ($H_r = 1000 \text{ Oe}$ при $T = 100 \text{ K}$, $H_r = 1600 \text{ Oe}$ при $T = 300 \text{ K}$), 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 [139]. 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 [140,141]. Явление однонаправленной анизотропии, заключающееся в существовании единственного энергетически выгодного направления для вектора намагниченности M , внешне проявляется в

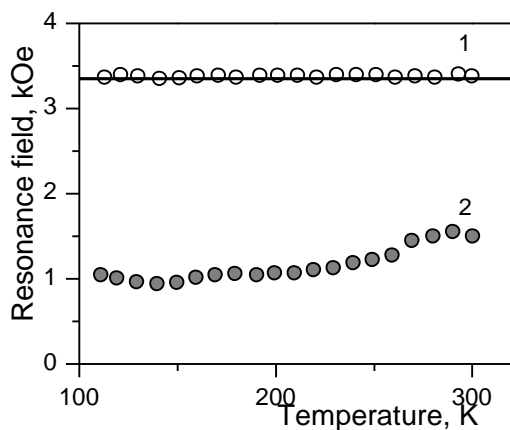


Рисунок 27 – Зависимость резонансного поля от температуры для наночастиц ферригидрита (1) и наночастиц легированных кобальтом (2), сплошная линия – величина ω/γ

смещении петли гистерезиса $M(H)$ относительно нулевого значения приложенного магнитного поля H . Однако, если 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 [142–144], 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 [145,146]

$$3K_u/MR = \omega/\gamma - H_r, \quad (22)$$

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 $K_u = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$.

Выводы к главе 4

Методом химического осаждения изготовлены суперпарамагнитные порошки наночастиц ферригидрита размерами 2,5 нм и порошки наночастиц ферригидрита легированных кобальтом ($C(Fe)/C(Co) = 5$) размерами 3,5 нм.

Показано, что температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах ZFC и FC, демонстрируют характерное суперпарамагнитное поведение. Определены величины намагниченности, температуры блокировки, коэрцитивной силы полученных наночастиц.

Экспериментально исследованы зависимости резонансного поля и ширины линии ферромагнитного резонанса от температуры. Показано, что легирование наночастиц ферригидрита атомами Co приводит к формированию поверхностной вращательной анизотропии величиной $K_u = 1.6 \cdot 10^{-3}$ эрг/см², приводящей к смещению резонансного поля ФМР.

Глава 5 Исследование влияния ультразвуковой кавитации на свойства наночастиц ферригидрита

Ультразвуковая кавитация использовалась как способ модификации свойств полученных наночастиц ферригидрита. При акустической кавитации происходит образование, пульсация и схлопывание образующихся газовых пузырьков в обрабатываемой ультразвуком жидкости. Схлопывание газовых пузырьков сопровождается концентрированным выделением энергии, что приводит к целому ряду процессов: эмиссии света, эрозии поверхности, диспергированию твердых тел и т.д. [147]. Реализующиеся высокие значения локальной температуры и давления, в сочетании с чрезвычайно быстрым охлаждением обеспечивают уникальные возможности для протекания химических реакций. В поле ультразвуковых волн происходит расщепление молекулы воды на свободные радикалы. В результате последующих реакций образуется молекулярный водород (H_2), перекись водорода (H_2O_2), свободные радикалы H , OH , OH_2 , O_2H , сольватированные электроны. Радикалы OH_2 , O_2H , перекись водорода являются окислителями. Атомарный водород, сольватированный электрон – восстановителями. С помощью ультразвукового воздействия ранее были получены наноструктурные металлы, сплавы, карбиды и сульфиды, устойчивые коллоиды, биоматериалы [148].

Ультразвуковая обработка осуществлялась на аппарате серии “Волна” УЗТА-0,4/22-ОМ ООО «Центр ультразвуковых технологий», г. Бийск. Интенсивность ультразвукового воздействия $> 10 \text{ Вт/см}^2$, частота 22 кГц. Время обработки составляло 4 - 24 минут. Ультразвуковая обработка проводилась в водной среде и в растворе белка альбумина.

В процессе изготовления золя на основе биогенных наночастиц ферригидрита суспензии подвергались многократным обработкам ультразвуком в режиме кавитации. После приготовления золь всегда формировался осадок, мессбауэровские параметры которого свидетельствовали о нахождении в нем частиц $\alpha\text{-Fe}$. Дальнейшая целенаправленная ультразвуковая обработка суспензий наночастиц ферригидрита, как биогенного, так и химического происхождения в

водных растворах альбумина и арабиногалактана приводила к формированию осадков фазы α -Fe.

5.1 Кавитационная обработка биогенных наночастиц ферригидрита

Возможность получения золя наночастиц является очень важной для биомедицинских применений. Выделение ферригидрита из биомассы и получение золя выполнялось в четыре этапа. В результате проделанных действий, после ультразвукового диспергирования, часть наночастиц ферригидрита образует гидрозоль (sol) и часть остается в осадке (precipitate). Золь и осадок разделялись и высушивались при комнатной температуре для дальнейших исследований. На рисунке 28 представлены изображения просвечивающего электронного микроскопа частиц в золе (а) и частиц выпавших в осадок (б). Можно видеть, что в осадке присутствуют частицы стержнеобразной формы. Чтобы определить природу этих частиц были сняты спектры Мессбауэра.

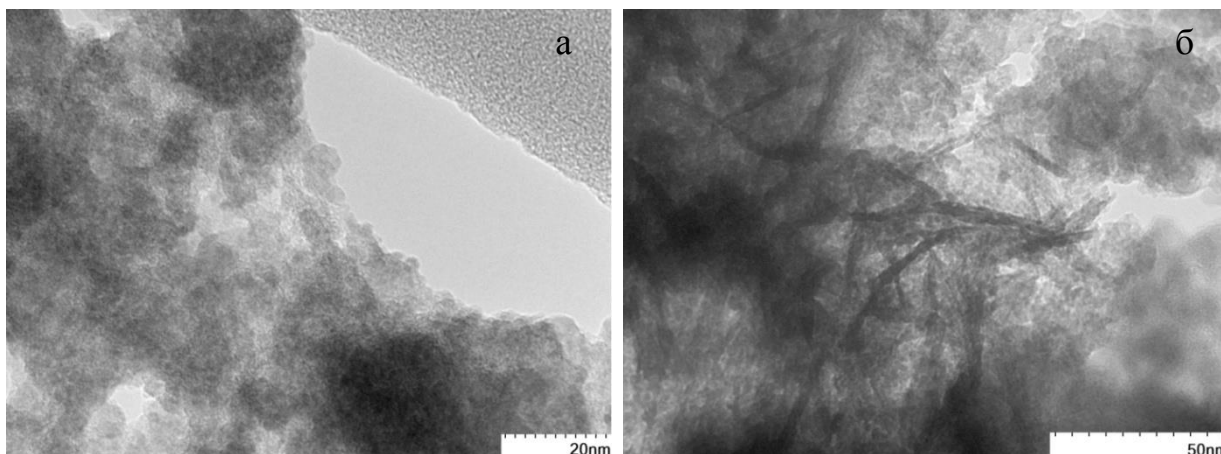


Рисунок 28 – Изображения просвечивающего электронного микроскопа частиц в золе (а) и частиц выпавших в осадок (б) после ультразвуковой обработки

На рисунке 29 представлены результаты исследований методом мессбауэровской спектроскопии влияния ультразвуковой кавитации на свойства наночастиц ферригидрита. В таблице 11 приведен результат расшифровки полученных спектров.

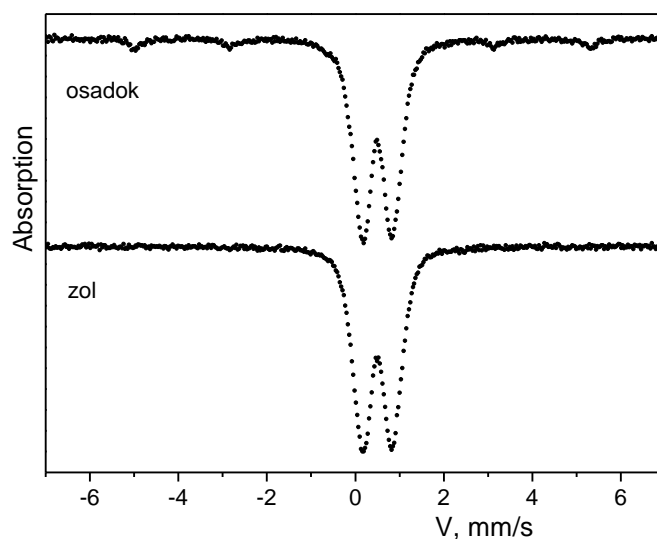


Рисунок 29 – Мессбауэровские спектры частиц в золе (zol) и частиц выпавших в осадок (precipitate) после ультразвуковой обработки

Таблица 11. Мессбауэровский параметры частиц в золе и частиц выпавших в осадок после ультразвуковой обработки

	IS, мм/с ±0.005	H, кЭ ±3	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A ±0.03	Позиция
золь	0.346	-	0.51	0.37	0.58	Fe1
	0.348	-	0.81	0.29	0.27	Fe2
	0.351	-	1.14	0.30	0.15	Fe3
осадок	0.008	323	0.03	0.23	0.07	α-Fe
	0.344	-	0.53	0.36	0.58	Fe1
	0.349	-	0.85	0.28	0.24	Fe2
	0.343	-	1.18	0.29	0.11	Fe3

Мессбауэровский спектр наночастиц образовавшихся золь характеризуется парамагнитным дублетом. Регистрируются три основные неэквивалентные позиции ионов Fe^{3+} , имеющих октаэдрическую координацию: позиции Fe1 и Fe2 с относительно малой степенью искажения локальной симметрии и позиции Fe3 с большой степенью искажения. В случае наночастиц выпавших в осадок, спектр характеризуется наличием секстета. Параметры секстета совпадают с мессбауэровскими параметрами ОЦК фазы железа. Можно предположить что, ультразвуковая обработка способствует восстановлению Fe^{3+} до металлического состояния (7%).

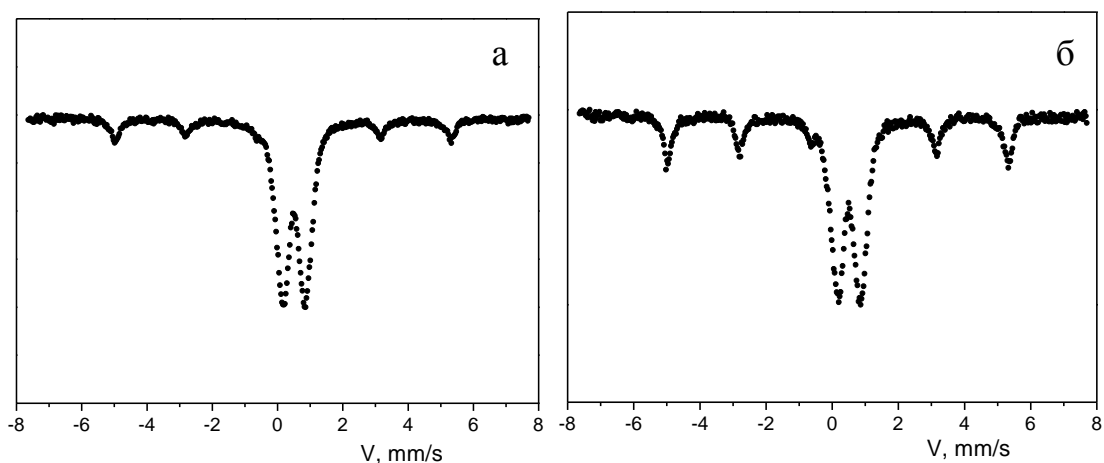


Рисунок 30 – Мессбауэровский спектр биогенных наночастиц ферригидрита после обработки ультразвуком в воде (а) и в растворе альбумина (б)

Для определения роли органической оболочки в процессе восстановления была проведена ультразвуковая обработка наночастиц в водной среде и в растворе белка альбумина. На рисунке 30 представлены мессбауэровские спектры биогенных наночастиц ферригидрита после обработки ультразвуком в воде и в растворе альбумина. В таблице 12 приведены результаты расшифровки полученных спектров. Видно, что при обработке в растворе альбумина количество фазы ОЦК-железа увеличилось до 32%. Можно сделать вывод что, количество металлической фазы зависит от количества органической составляющей в растворе во время ультразвуковой обработки.

Таблица 12. Мессбауэровские параметры биогенных наночастиц ферригидрита после обработки ультразвуком в воде и в растворе альбумина

	IS, мм/с ±0.005	H, кЭ ±3	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A ±0.03	Позиция
Ультразвук в водной среде	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	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

5.2 Кавитационная обработка химически полученного ферригидрита

Помимо исследования влияния ультразвуковой кавитации на биогенные наночастицы, также были проведены исследования на синтетических наночастицах. Частицы, полученные химическим способом отличаются тем, что не имеют органической оболочки на поверхности.

На рисунке 31 представлены мессбауэровские спектры синтетических наночастиц ферригидрита до и после обработки ультразвуком в воде. В таблице 13 приведены результаты расшифровки полученных спектров. Величины химических сдвигов IS ионов Fe^{3+} в наночастицах, полученных химическим способом меньше, чем у биогенных наночастиц. Это свидетельствует о том, что число OH -групп в окружении ионов Fe^{3+} наночастиц, полученных химическим способом меньше, чем число OH -групп в окружении ионов Fe^{3+} биогенных наночастиц.

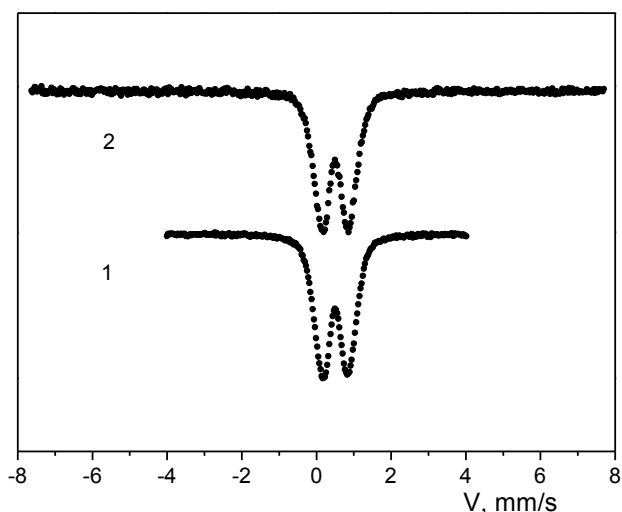


Рисунок 31 – Мессбауэровские спектры исходных наночастиц ферригидрита (1), полученных химическим способом и после обработки ультразвуком в воде (2).

Таблица 13. Мессбауэровские параметры синтетических наночастиц ферригидрита до и после обработки ультразвуком в водной среде

	IS , мм/с ± 0.005	QS , мм/с ± 0.02	W , мм/с ± 0.02	A ± 0.03	Позиция
1. Исходные наночастицы	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
2. После обработки ультразвуком	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

После ультразвуковой обработки наночастиц химического происхождения в водной среде (рисунок 31) существенных изменений мессбауэровских параметров, кроме некоторого перераспределения в октаэдрических позициях Fe, не наблюдалось. Наличие фазы альфа-железа в данном случае также не наблюдалось.

Как и для биогенных наночастиц, для синтетического ферригидрита была выполнена кавитация в среде раствора альбумина. На рисунке 32 представлены мессбауэровские спектры синтетических наночастиц ферригидрита, после обработки ультразвуком в растворе альбумина при разных концентрациях наночастиц в обрабатываемом растворе. Видно, что обе спектральные кривые характеризуются наличием секстета. В случае меньшего количества порошка (0,1 мг), доля восстановленных ионов составила ~8%. Для 0,15 мг доля восстановленных ионов составила ~16%. Таким образом, образование ОЦК фазы Fe после кавитационной обработки наночастиц ферригидрита определяется наличием органической составляющей.

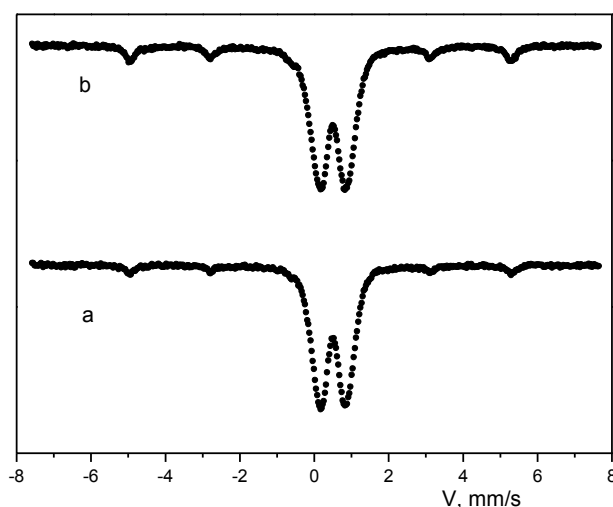


Рисунок 32 – Мессбауэровские спектры наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом после обработки ультразвуком в растворе альбумина: а – 0,1 мг ферригидрита, 2% раствор альбумина, б – 0,15 мг ферригидрита, 2% раствор альбумина

Таблица 14. Мессбауэровские параметры синтетических наночастиц ферригидрита после обработки ультразвуком в растворе альбумина

	IS, мм/с ±0.005	H, кЭ ±3	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A ±0.03	Позиция
1. 0,1 мг FG, 2% Alb	0.011	332	0	0.22	0.083	α -Fe
	0.350		0.51	0.35	0.403	Fe1
	0.355		0.85	0.34	0.382	Fe2
	0.355		1.24	0.31	0.133	Fe3
2. 0,15 мг FG, 2% Alb	0.007	331	0	0.25	0.159	α -Fe
	0.349	-	0.51	0.37	0.378	Fe1
	0.353	-	0.86	0.34	0.282	Fe2
	0.353	-	1.24	0.39	0.181	Fe3

5.3 Кавитационная обработка наночастиц гематита

На рисунке 33 представлен мессбауэровский спектр наночастиц гематита после ультразвуковой обработки в растворе альбумина. В таблице 15 приведены результаты расшифровки спектра. В результате ультразвуковой обработки наблюдается частичное восстановление ионов железа до металлического состояния (7% α -Fe).

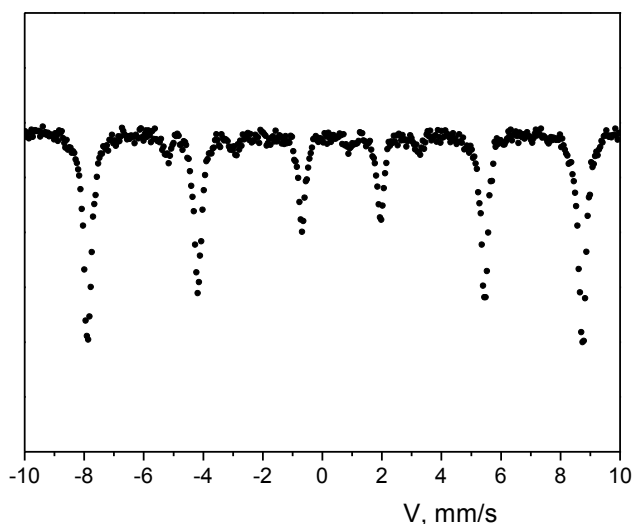


Рисунок 33 – Мессбауэровский спектр наночастиц гематита после ультразвуковой обработки в 2% растворе альбумина

Таблица 15. Мессбауэровские параметры наночастиц гематита

	IS, мм/с ±0.005	H, кЭ ±3	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A ±0.03	Позиция
Гематит после	0.380	517	-0.41	0.27	0.929	α -Fe ₂ O ₃
ультразвука	0	333	0	0.21	0.071	α -Fe

Восстановление ионов железа под действием ультразвука также наблюдалось в цитрате железа (FeC₆H₅O₇). На рисунке 34 представлены мессбауэровские спектры цитрата железа до и после кавитационной обработки. В таблице 16 приведены результаты расшифровки спектров. Под воздействием ультразвука происходит восстановление 15% ионов железа (Fe³⁺ → Fe²⁺).

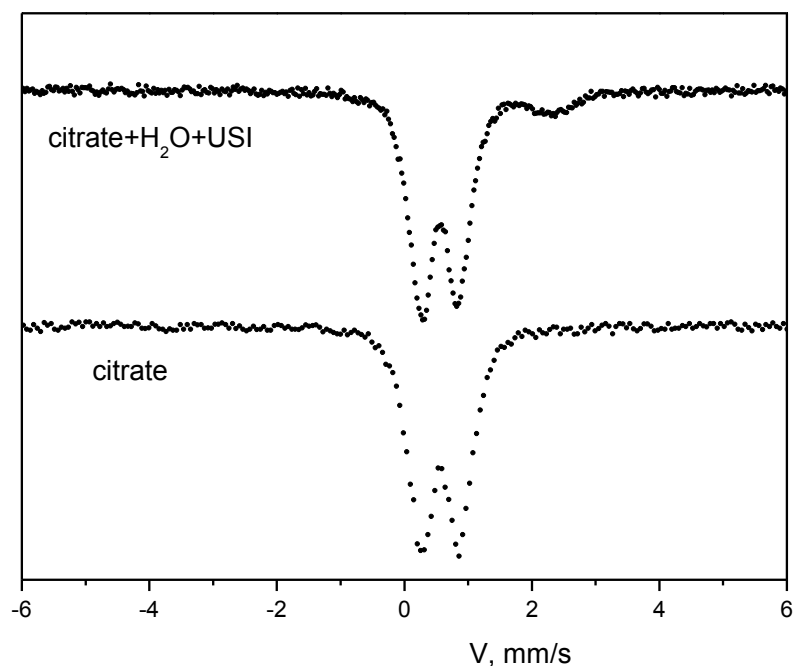


Рисунок 34 – Мессбауэровские спектры цитрата железа до и после кавитационной обработки

Восстановление цитрата железа до Fe²⁺ возможно при термоотжиге. В работе [149] был выполнен отжиг цитрата железа при температуре 553 К. На мессбауэровском спектре отожженного образца наблюдалось наличие двух квадрупольных дублетов. Один соответствовал ионам Fe³⁺ (IS – 0.4, QS – 0.57),

второй ионам Fe^{2+} (IS – 1.18, QS – 2.52). При более высоких температурах авторы наблюдали образование оксидов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 16. Мессбауэровские параметры цитрата железа

	IS, мм/с ± 0.005	QS, мм/с ± 0.02	W, мм/с ± 0.02	A ± 0.03	Позиция
citrate	0.393	0.220	0.188	0.091	$\text{Fe}^{3+}(\text{6O},\text{OH})$
	0.410	0.572	0.333	0.635	
	0.413	0.969	0.388	0.274	
citrate+H ₂ O+USI	0.402	0.463	0.322	0.510	$\text{Fe}^{3+}(\text{6O},\text{OH})$
	0.403	0.754	0.288	0.266	
	0.409	1.077	0.268	0.069	$\text{Fe}^{2+}(\text{6})$
	1.202	1.958	0.628	0.155	

Выводы к главе 5

Методом мессбауэровской спектроскопии, исследовано влияние ультразвуковой обработки в режиме кавитации на свойства наночастиц ферригидрита.

Установлено, что воздействие ультразвуковой кавитации на наночастицы ферригидрита приводит к восстановлению Fe^{3+} до металлического состояния. Обнаружено, что процесс восстановления идет только в присутствии органической составляющей.

Заклучение

В диссертации выполнено исследование структуры и магнитных свойств наночастиц ферригидрита. К основным результатам работы можно отнести следующие результаты:

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.

В заключение хочу выразить благодарность научным руководителям: профессору, доктору физ.-мат. наук Рауфу Садыковичу Исхакову и доктору физ.-мат. наук Сергею Викторовичу Столяру за чуткое руководство, постоянную поддержку и внимание.

Хочу поблагодарить профессора Д.А. Балаева за проведение магнитометрических измерений и полезные обсуждения полученных результатов, О.А. Баюкова за проведение мессбауэровских исследований, Воротынова А.М. за

проведение исследований ферромагнитного резонанса, Волочаева М.Н. за электронно-микроскопические исследования.

Отдельная благодарность сотрудникам лаборатории ФМП ИФ СО РАН Л.А. Чекановой, С.В. Комогорцеву, Е.А. Денисовой за внимание и дружескую поддержку.

Приложение 1. Получение золя наночастиц

1. **Методика по получению золя на основе биогенных наночастиц ферригидриат.** Способ получения наночастиц ферригидрита включает культивирование бактерий *Klebsiella oxytoca*, выделенных из сапропеля озера Боровое Красноярского края, выращивание биомассы. Затем ведут центрифугирование с получением осадка, содержащего ферригидрит, и ультразвуковое разрушение биомассы для выделения магнитных наночастиц ферригидрита. При этом культивирование и выращивание биомассы ведут с использованием цитрата железа в течение 7-10 дней с получением осадков бактериальных культур. После ультразвукового разрушения биомассы осадки центрифугируют, отмывают водой, затем ацетоном, обрабатывают NaOH до получения 20%-ого раствора. Затем проводят инкубирование в течение часа, промывают дистиллированной водой с добавлением NaCl до достижения нейтрального значения pH. После этого отделяют осадок наночастиц ферригидрита, промывают его с получением устойчивого водного золя на основе наночастиц ферригидрита и полученный золь сливают.

2. **Исследована возможность приготовления золя на основе синтетических наночастиц ферригидрита в растворе альбумина.** Количество растворенного вещества определялось стандартным образом. Осадок отделялся центрифугированием; мерное количество супернатанта наливалось в чистые взвешенные бюксы; бюксы высушивались при 105 °С, после остывания взвешивались. Вычислялось количество растворенного вещества (с учетом веса альбумина). Были испробованы варианты с различной концентрацией альбумина и с различной массой ферригидрита. Проводилась обработка ультразвуком 4 раза по 4 минуты. Доля частиц перешедших в золь была незначительной.

3. **Для получения комплексов наночастица-арабиногалактан** использовали 1% золь частиц ферригидрита в дистиллированной воде, полученный химическим способом. Раствор арабиногалактана (1%) в дистиллированной воде приливали к золю частиц в соотношении 1:1. Проводили гомогенизацию

ультразвуком в течении 10 мин с помощью ультразвукового излучателя Ultrasonic disintegrator UD-20 (Techpan, Poland). Полученные комплексы отмывали от избытка не связавшегося полисахарида с помощью центрифугирования золя частиц при 35000 g на центрифуге Avanti® J-E (Beck-man Coulter, USA). Полученный осадок отбирали и повторно гомогенизировали в дистиллированной воде. Цикл повторяли 3 раза. Конечным итогом, получали устойчивый золь комплексов в дистиллированной воде, который использовали для дальнейших исследований. Полученный комплекс обладает свойством к восстановлению, т.е. высушенные частицы золя при добавлении воды также образуют золь.

Приложение 2. Акт о внедрении результатов диссертационной работы

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования

«Сибирский государственный
аэрокосмический университет
имени академика М.Ф. Решетнева»
(СибГАУ)

просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31
г. Красноярск, 660037
тел.: +7 (391) 264-00-14 факс: +7 (391) 264-47-09
<http://www.sibsau.ru> e-mail: info@sibsau.ru
ОКПО 02069734, ОГРН 1022402056038
ИНН/КПП 2462003320/246201001

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и
инновационной деятельности

д-р физ.-мат. наук, проф.

Ю. Ю. Логинов

2017 г.



АКТ

о внедрении результатов

кандидатской диссертационной работы

Ярославцева Романа Николаевича

Комиссия в составе:

Председатель д.т.н., проф. Лопатина А.В.,

члены комиссии:

к.т.н., доц. Гирна А.В.,

к.ф.-м.н., доц. Уваева И.В.,

1.1 составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Получение, структура, статические и динамические магнитные свойства наночастиц ферригидрита и их модификация термоотжигом, легированием и ультразвуковой обработкой», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в Проекте направленном на выполнение прикладных научных исследований по теме: «Разработка методов проектирования и адаптивных технологий изготовления антенных рефлекторов из полимерных композиционных материалов для наземных систем связи С, X, Ku и Ka диапазонов.», выполненном в ФГБОУ ВО Сибирском Государственном Аэрокосмическом Университете им. ак. М.Ф. Решетнева при разработке радиоотражающих покрытий в виде экспериментальных образцов.

Результаты диссертационной работы внедрены и используются в технологическом регламенте нанесения радиоотражающих покрытий стойких к воздействиям факторов окружающей среды для наземных рефлекторов K_a -диапазона.

Результаты внедрялись при выполнении НИР и ОКР по теме:

«Разработка методов проектирования и адаптивных технологий изготовления антенных рефлекторов из полимерных композиционных материалов для наземных систем связи С, X, Ku и Ka диапазонов.», Соглашения с Минобрнауки от 05 июня 2014 г. № 14.577.21.0076

Председатель комиссии

Члены комиссии:

Лопатин А.В.

Гирн А.В.

Уваев И.В.

Список литературы

1. Tartaj P., Morales M. a del P., Veintemillas-Verdaguer S., Gonzalez-Carretero 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. Chikazumi S., Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., Setogawa M., Kurihara Y. Physics of magnetic fluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. Vol. 65, № 2-3. P. 245–251.
6. Lu A.-H., Schmidt W., Matoussevitch N., Bönemann H., Spliethoff B., Tesche B., Bill E., Kiefer W., Schüth F. Nanoengineering of a Magnetically Separable Hydrogenation Catalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2004. Vol. 43, № 33. P. 4303–4306.
7. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials.* 2005. Vol. 26, № 18. P. 3995–4021.
8. Li Z., Wei L., Gao M.Y., Lei H. One-Pot Reaction to Synthesize Biocompatible Magnetite Nanoparticles // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17, № 8. P. 1001–1005.
9. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Veverka P., Goglio G., Demourgues A., Portier J., Pollert E., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical applications // *Prog. Solid State Chem.* 2006. Vol. 34, № 2-4. P. 237–247.

10. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles // *Chem. Commun.* 2003. № 8. P. 927–934.
11. Takafuji M., Ide S., Ihara H., Xu Z. Preparation of Poly(1-vinylimidazole)-Grafted Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Metal Ions // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, № 10. P. 1977–1983.
12. Elliott D.W., Zhang W. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35, № 24. P. 4922–4926.
13. Batlle X., Labarta A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2002. Vol. 35, № 6. P. R15–R42.
14. Iwaki T., Kakihara Y., Toda T., Abdullah M., Okuyama K. Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles by liquid process // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94, № 10. P. 6807.
15. *Nanoscale Materials in Chemistry* / ed. Klabunde K.J. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
16. Ney A., Pouloupoulos P., Farle M., Baberschke K. Absolute determination of Co magnetic moments: Ultrahigh-vacuum high-SQUID magnetometry // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62, № 17. P. 11336–11339.
17. Foner S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer // *Rev. Sci. Instrum.* 1959. Vol. 30, № 7. P. 548.
18. Farle M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers // *Reports Prog. Phys.* 1998. Vol. 61, № 7. P. 755–826.
19. Ebert H. Magneto-optical effects in transition metal systems // *Reports Prog. Phys.* 1996. Vol. 59, № 12. P. 1665–1735.
20. Kodama R. Magnetic nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 200, № 1-3. P. 359–372.
21. Respaud M., Broto J.M., Rakoto H., Fert A.R., Thomas L., Barbara B., Verelst M., Snoeck E., Lecante P., Mosset A., Osuna J., Ely T.O., Amiens C., Chaudret B. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57, № 5. P. 2925–2935.
22. Bødker F., Mørup S., Linderøth S. Surface effects in metallic iron nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72, № 2. P. 282–285.

23. Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Magnetite Nanocrystallites without a Size-Selection Process // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, № 51. P. 12798–12801.
24. Balaev D.A., Dubrovskii A.A., Krasikov A.A., Stolyar S. V., Iskhakov R.S., Ladygina V.P., Khilazheva E.D. Mechanism of the formation of an uncompensated magnetic moment in bacterial ferrihydrite nanoparticles // *JETP Lett.* 2013. Vol. 98, № 3. P. 139–142.
25. Makhlof S.A. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 246, № 1-2. P. 184–190.
26. Kurlyandskaya G. V., Bhagat S.M., Safronov A.P., Beketov I. V., Larrañaga A. Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire // *AIP Adv.* 2011. Vol. 1, № 4. P. 042122.
27. Homola A., Lorenz M., Mastrangelo C., Tilbury T. Novel magnetic dispersions using silica stabilized particles // *IEEE Trans. Magn.* 1986. Vol. 22, № 5. P. 716–719.
28. Paulus P.M., Bönnemann H., van der Kraan A.M., Luis F., Sinzig J., de Jongh L.J. Magnetic properties of nanosized transition metal colloids: the influence of noble metal coating // *Eur. Phys. J. D.* 1999. Vol. 9, № 1. P. 501–504.
29. Hormes J., Modrow H., Bönnemann H., Kumar C.S.S.R. The influence of various coatings on the electronic, magnetic, and geometric properties of cobalt nanoparticles (invited) // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, № 10. P. 10R102.
30. van Leeuwen D.A., van Ruitenbeek J.M., de Jongh L.J., Ceriotti A., Pacchioni G., Häberlen O.D., Rösch N. Quenching of Magnetic Moments by Ligand-Metal Interactions in Nanosized Magnetic Metal Clusters // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 73, № 10. P. 1432–1435.
31. Cordente N., Respaud M., Senocq F., Casanove M.-J., Amiens C., Chaudret B. Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods // *Nano Lett.* 2001. Vol. 1, № 10. P. 565–568.
32. Nogués J., Sort J., Langlais V., Skumryev V., Suriñach S., Muñoz J.S., Baró M.D. Exchange bias in nanostructures // *Phys. Rep.* 2005. Vol. 422, № 3. P. 65–117.
33. Salabaş E.L., Rumpelcker A., Kleitz F., Radu F., Schüth F. Exchange Anisotropy in Nanocasted Co_3O_4 Nanowires // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, № 12. P. 2977–

- 2981.
34. Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y., Hadjipanayis G., Givord D., Nogués J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias // *Nature*. 2003. Vol. 423, № 6942. P. 850–853.
 35. Zeng H., Li J., Liu J.P., Wang Z.L., Sun S. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly // *Nature*. 2002. Vol. 420, № 6914. P. 395–398.
 36. Zeng H., Sun S., Li J., Wang Z.L., Liu J.P. Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, № 5. P. 792.
 37. Sun S., Zeng H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 28. P. 8204–8205.
 38. Grasset F., Labhsetwar N., Li D., Park D.C., Saito N., Haneda H., Cador O., Roisnel T., Mornet S., Duguet E., Portier J., Etourneau J. Synthesis and Magnetic Characterization of Zinc Ferrite Nanoparticles with Different Environments: Powder, Colloidal Solution, and Zinc Ferrite–Silica Core–Shell Nanoparticles // *Langmuir*. 2002. Vol. 18, № 21. P. 8209–8216.
 39. Neveu S., Bee A., Robineau M., Talbot D. Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. Vol. 255, № 2. P. 293–298.
 40. Puntès V.F. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt // *Science* (80-.). 2001. Vol. 291, № 5511. P. 2115–2117.
 41. Park S.-J., Kim S., Lee S., Khim Z.G., Char K., Hyeon T. Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, № 35. P. 8581–8582.
 42. Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hwang N.-M., Hyeon T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, № 12. P. 891–895.
 43. Chen Q., Rondinone A.J., C. Chakoumakos B., John Zhang Z. Synthesis of superparamagnetic MgFe₂O₄ nanoparticles by coprecipitation // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 194, № 1-3. P. 1–7.
 44. Shevchenko E. V., Talapin D. V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M., Weller H. Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt₃ Nanocrystals // *J. Am. Chem.*

- Soc. 2002. Vol. 124, № 38. P. 11480–11485.
45. Sun S. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices // *Science* (80-.). 2000. Vol. 287, № 5460. P. 1989–1992.
 46. Lee J., Isobe T., Senna M. Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 1996. Vol. 109. P. 121–127.
 47. Bee A., Massart R., Neveu S. Synthesis of very fine maghemite particles // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 149, № 1-2. P. 6–9.
 48. Ishikawa T., Kataoka S., Kandori K. The influence of carboxylate ions on the growth of γ -FeOOH particles // *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 28, № 10. P. 2693–2698.
 49. Ishikawa T., Takeda T., Kandori K. Effects of amines on the formation of γ -ferric oxide hydroxide // *J. Mater. Sci.* 1992. Vol. 27, № 16. P. 4531–4535.
 50. Kandori K., Kawashima Y., Ishikawa T. Effects of citrate ions on the formation of monodispersed cubic hematite particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. Vol. 152, № 1. P. 284–288.
 51. Cornell R.M., Schindler P.W. Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α -FeOOH and amorphous Fe (III)hydroxide // *Colloid Polym. Sci.* 1980. Vol. 258, № 10. P. 1171–1175.
 52. Willis A.L., Turro N.J., O'Brien S. Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, № 24. P. 5970–5975.
 53. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 9. P. 3893–3946.
 54. Petcharoen K., Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method // *Mater. Sci. Eng. B.* 2012. Vol. 177, № 5. P. 421–427.
 55. Brenner A., Riddell G.E. Nickel plating on steel by chemical reduction // *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*. 1946. Vol. 37, № 1. P. 31.
 56. Горбунова К.М., Никифорова А.А., Садаков Г.А. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования. Москва: Наука, 1974. 220 p.
 57. Кузовникова Л.А. Исследование структуры и магнитных свойств наноструктурированных порошков, полученных механическим сплавлением

- композиционных частиц «ядро(Co)/оболочка(Cu)» // дис. ... канд. физ.-мат. наук 01.04.07. 2008. P. 130.
58. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 571. P. 183–204.
 59. Wang W.C., Vora R.H., Kang E.T., Neoh K.G. Electroless plating of copper on fluorinated polyimide films modified by surface graft copolymerization with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine // *Polym. Eng. Sci.* 2004. Vol. 44, № 2. P. 362–375.
 60. Domenech S., Lima E., Drago V., De Lima J., Borges N., Avila A.O., Soldi V. Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 220, № 1-4. P. 238–250.
 61. Huang T.-C., Wei M.-C., Chen H.-I. Preparation of hydrogen-permselective palladium–silver alloy composite membranes by electroless co-deposition // *Sep. Purif. Technol.* 2003. Vol. 32, № 1-3. P. 239–245.
 62. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115, № 19. P. 8706–8715.
 63. Rockenberger J., Scher E.C., Alivisatos A.P. A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 49. P. 11595–11596.
 64. Farrell D., Majetich S.A., Wilcoxon J.P. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, № 40. P. 11022–11030.
 65. Jana N.R., Chen Y., Peng X. Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, № 20. P. 3931–3935.
 66. Samia A.C.S., Hyzer K., Schlueter J.A., Qin C.-J., Jiang J.S., Bader S.D., Lin X.-M. Ligand Effect on the Growth and the Digestion of Co Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 12. P. 4126–4127.
 67. Li Y., Afzaal M., O'Brien P. The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16, № 22. P. 2175.

68. Sun S., Zeng H., Robinson D.B., Raoux S., Rice P.M., Wang S.X., Li G. Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 1. P. 273–279.
69. Suslick K.S. Sonochemistry. // *Science*. 1990. Vol. 247, № 4949. P. 1439–1445.
70. Bang J.H., Suslick K.S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 10. P. 1039–1059.
71. Демиденко Н.Д., Кулагин В.А., Шокин Ю.И., Ли Ф.-Ч. Теплообмен. Новосибирск: Наука, 2015. 436 p.
72. Caruso R.A., Ashokkumar M., Grieser F. Sonochemical Formation of Gold Sols // *Langmuir*. 2002. Vol. 18, № 21. P. 7831–7836.
73. Mizukoshi Y., Oshima R., Maeda Y., Nagata Y. Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt(II) Ion // *Langmuir*. 1999. Vol. 15, № 8. P. 2733–2737.
74. Dhas N.A., Raj C.P., Gedanken A. Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10, № 5. P. 1446–1452.
75. Zhang J., Du J., Han B., Liu Z., Jiang T., Zhang Z. Sonochemical Formation of Single-Crystalline Gold Nanobelts // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2006. Vol. 45, № 7. P. 1116–1119.
76. Okitsu K., Ashokkumar M., Grieser F. Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 44. P. 20673–20675.
77. Vinodgopal K., He Y., Ashokkumar M., Grieser F. Sonochemically Prepared Platinum–Ruthenium Bimetallic Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 9. P. 3849–3852.
78. Brotchie A., Grieser F., Ashokkumar M. Sonochemistry and Sonoluminescence under Dual-Frequency Ultrasound Irradiation in the Presence of Water-Soluble Solutes // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, № 27. P. 10247–10250.
79. Anandan S., Grieser F., Ashokkumar M. Sonochemical Synthesis of Au–Ag Core–Shell Bimetallic Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, № 39. P. 15102–15105.
80. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T. Sonochemical Synthesis of Iron Colloids // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 47. P. 11960–11961.

81. Grinstaff M.W., Cichowlas A.A., Choe S.-B., Suslick K.S. Effect of cavitation conditions on amorphous metal synthesis // *Ultrasonics*. 1992. Vol. 30, № 3. P. 168–172.
82. Suslick K.S., Choe S.-B., Cichowlas A.A., Grinstaff M.W. Sonochemical synthesis of amorphous iron // *Nature*. 1991. Vol. 353, № 6343. P. 414–416.
83. Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hachohen Y.R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // *Chem. Commun.* 2001. № 24. P. 2616–2617.
84. Kumar R.V., Koltypin Y., Xu X.N., Yeshurun Y., Gedanken A., Felner I. Fabrication of magnetite nanorods by ultrasound irradiation // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89, № 11. P. 6324.
85. Jeevanandam P., Koltypin Y., Gedanken A. Synthesis of Nanosized α -Nickel Hydroxide by a Sonochemical Method // *Nano Lett.* 2001. Vol. 1, № 5. P. 263–266.
86. Avivi S., Mastai Y., Hodes G., Gedanken A. Sonochemical Hydrolysis of Ga³⁺ Ions: Synthesis of Scroll-like Cylindrical Nanoparticles of Gallium Oxide Hydroxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 17. P. 4196–4199.
87. Avivi S., Mastai Y., Gedanken A. Sonohydrolysis of In³⁺ Ions: Formation of Needlelike Particles of Indium Hydroxide // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, № 5. P. 1229–1233.
88. Shafi K.V.P.M., Felner I., Mastai Y., Gedanken A. Olympic Ring Formation from Newly Prepared Barium Hexaferrite Nanoparticle Suspension // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, № 17. P. 3358–3360.
89. Zhou S.M., Feng Y.S., Zhang L.D. Sonochemical synthesis of large-scale single-crystal PbS nanorods // *J. Mater. Res.* 2003. Vol. 18, № 05. P. 1188–1191.
90. Zhou S.M., Feng Y.S., Zhang L.D. Sonochemical synthesis of large-scale single crystal CdS nanorods // *Mater. Lett.* 2003. Vol. 57, № 19. P. 2936–2939.
91. Xu C., Xu K., Gu H., Zheng R., Liu H., Zhang X., Guo Z., Xu B. Dopamine as A Robust Anchor to Immobilize Functional Molecules on the Iron Oxide Shell of Magnetic Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 32. P. 9938–9939.
92. Chen L.X., Liu T., Thurnauer M.C., Csencsits R., Rajh T. Fe₂O₃ Nanoparticle Structures Investigated by X-ray Absorption Near-Edge Structure, Surface Modifications, and Model Calculations // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, № 34.

- P. 8539–8546.
93. Widder K.J., Senyei A.E., Scarpelli D.G. Magnetic Microspheres: A Model System for Site Specific Drug Delivery in Vivo // *Exp. Biol. Med.* 1978. Vol. 158, № 2. P. 141–146.
 94. Neuberger T., Schöpf B., Hofmann H., Hofmann M., von Rechenberg B. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. Vol. 293, № 1. P. 483–496.
 95. Ito A., Honda H., Kobayashi T. Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles: a novel concept of “heat-controlled necrosis” with heat shock protein expression // *Cancer Immunol. Immunother.* 2006. Vol. 55, № 3. P. 320–328.
 96. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14, № 14. P. 2161.
 97. Berry C.C., Curtis A.S.G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2003. Vol. 36, № 13. P. R198–R206.
 98. Hiergeist R., Andrä W., Buske N., Hergt R., Hilger I., Richter U., Kaiser W. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 201, № 1-3. P. 420–422.
 99. Lovley D.R., Phillips E.J. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1988. Vol. 54, № 6. P. 1472–1480.
 100. 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.
 101. Шилов В.П. Влияние поверхностной анизотропии на ферромагнитный резонанс в наночастицах феррита // дис. ... канд. физ.-мат. наук 01.04.07. 2000. P. 105.
 102. Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. К теории дисперсии магнитной восприимчивости мелких ферромагнитных частиц // *ЖЭТФ*. 1974. Vol. 67. P. 1060–1073.

103. Гехт Р.С., Игнатченко В., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. Магнитный резонанс изотропного суперпарамагнетика // ЖЭТФ. 1976. Vol. 70. P. 1300–1311.
104. Raikher Y.L., Stepanov V.I. Thermal fluctuation effect on the ferromagnetic-resonance line-shape in disperse ferromagnets // ЖЭТФ. 1992. Vol. 102, № 4. P. 1409–1423.
105. Raikher Y.L., Stepanov V.I. Ferromagnetic resonance in a suspension of single-domain particles // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 9. P. 6250–6259.
106. Raikher Y.L., Stepanov V.I. Magnetic resonances in ferrofluids: Temperature effects // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 149, № 1-2. P. 34–37.
107. Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталеv Б.П. Автоматизированный магнетометр со сверхпроводящим соленоидом // Приборы и Техника Эксперимента. 1985. - Т. 3. С. 167-168.
108. WEISSLER A. Ultrasonic Hydroxylation in a Fluorescence Analysis for Microgram Quantities of Benzoic Acid // Nature. 1962. Vol. 193, № 4820. P. 1070–1070.
109. Makino K., Mossoba M.M., Riesz P. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals ($\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{H}$) by spin trapping // J. Am. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, № 12. P. 3537–3539.
110. 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.
111. Stolyar S. V., Bayukov O.A., Gurevich Y.L., Denisova E.A., Iskhakov R.S., Ladygina V.P., Puzyr' A.P., Pustoshilov P.P., Bitekhtina M.A. Iron-containing nanoparticles from microbial metabolism // Inorg. Mater. 2006. Vol. 42, № 7. P. 763–768.
112. Makhlof S.A., Parker F.T., Berkowitz A.E. Magnetic hysteresis anomalies in ferritin // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55, № 22. P. R14717–R14720.
113. Balaev D.A., Krasikov A.A., Dubrovskii A.A., Semenov S. V., Bayukov O.A., Stolyar S. V., Iskhakov R.S., Ladygina V.P., Ishchenko L.A. Magnetic properties and the mechanism of formation of the uncompensated magnetic moment of antiferromagnetic ferrihydrite nanoparticles of a bacterial origin // J. Exp. Theor.

- Phys. 2014. Vol. 119, № 3. P. 479–487.
114. Raikher Y.L., Stepanov V.I., Stolyar S. V., Ladygina V.P., Balaev D.A., Ishchenko L.A., Balasoiu M. Magnetic properties of biomineral particles produced by bacteria *Klebsiella oxytoca* // Phys. Solid State. 2010. Vol. 52, № 2. P. 298–305.
 115. Raikher Y.L., Stepanov V.I. Magneto-orientational behavior of a suspension of antiferromagnetic particles // J. Phys. Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 20. P. 204120.
 116. Anghel L., Balasoiu M., Ishchenko L.A., Stolyar S. V, Kurkin T.S., Rogachev A. V, Kuklin A.I., Kovalev Y.S., Raikher Y.L., Iskhakov R.S., Duca G.. Characterization of bio-synthesized nanoparticles produced by *Klebsiella oxytoca* // J. Phys. Conf. Ser. 2012. Vol. 351. P. 012005.
 117. Ищенко Л.А. Исследование структуры и магнитных свойств наночастиц ферригидрита биогенного происхождения // дис. ... канд. тех. наук . 2013. P. 142.
 118. Ibrahim M., Alaam M., El-Haes H., Jalbout A.F., Leon A. de. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose // Eclética Química. 2006. Vol. 31, № 3. P. 15–21.
 119. Jiao Y., Cody G.D., Harding A.K., Wilmes P., Schrenk M., Wheeler K.E., Banfield J.F., Thelen M.P. Characterization of Extracellular Polymeric Substances from Acidophilic Microbial Biofilms // Appl. Environ. Microbiol. 2010. Vol. 76, № 9. P. 2916–2922.
 120. Baldi F., Marchetto D., Battistel D., Daniele S., Faleri C., De Castro C., Lanzetta R. Iron-binding characterization and polysaccharide production by *Klebsiella oxytoca* strain isolated from mine acid drainage // J. Appl. Microbiol. 2009. Vol. 107, № 4. P. 1241–1250.
 121. Leone S., De Castro C., Parrilli M., Baldi F., Lanzetta R. Structure of the Iron-Binding Exopolysaccharide Produced Anaerobically by the Gram-Negative Bacterium *Klebsiella oxytoca* BAS-10 // European J. Org. Chem. 2007. Vol. 2007, № 31. P. 5183–5189.
 122. Balasoiu M., Stolyar S. V., Iskhakov R.S., Ishchenko L.A., Raikher Y.L., Kuklin A.I., Orelovich O.L., Kovalev Y.S., Kurkin T.S., Arzumanian G.M. Hierarchical structure investigations of biogenic ferrihydrite samples // Rom. J. Phys. 2010. Vol.

- 55, № 7-8. P. 782–789.
123. 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.
 124. Tobia D., Winkler E., Zysler R.D., Granada M., Troiani H.E., Fiorani D. Exchange bias of Co nanoparticles embedded in Cr₂O₃ and Al₂O₃ matrices // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106, № 10. P. 103920.
 125. 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.
 126. 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.
 127. 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 Co_x(SiO₂)_{1-x} granular films // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65, № 6. P. 064422.
 128. 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.
 129. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1948. Vol. 240, № 826. P. 599–642.
 130. Komogortsev S. V., Iskhakov R.S., Balaev A.D., Okotrub A. V., Kudashov A.G., Momot N.A., Smirnov S.I. Influence of the inhomogeneity of local magnetic parameters on the curves of magnetization in an ensemble of Fe₃C ferromagnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes // *Phys. Solid State*. 2009. Vol. 51, № 11. P. 2286–2291.
 131. 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.

132. 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.
133. Richardson J.T., Yiagas D.I., Turk B., Forster K., Twigg M. V. Origin of superparamagnetism in nickel oxide // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70, № 11. P. 6977.
134. 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.
135. 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.
136. Murad E., Schwertmann U. The Mossbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxide // *Am. Mineral.* 1980. Vol. 65. P. 1044–1049.
137. Poperechny I.S., Raikher Y.L. Ferromagnetic resonance in uniaxial superparamagnetic particles // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 93, № 1. P. 014441.
138. 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.
139. Prosen R.J., Holmen J.O., Gran B.E. Rotatable Anisotropy in Thin Permalloy Films // *J. Appl. Phys.* 1961. Vol. 32, № 3. P. S91.
140. Nogués J., Schuller I.K. Exchange bias // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 192, № 2. P. 203–232.
141. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New Magnetic Anisotropy // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 102, № 5. P. 1413–1414.
142. 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.
143. 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.
144. 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.

145. 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.
146. 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.
147. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Москва: Высшая школа, 1984. 272 p.
148. Doktycz S.J., Suslick K.S. Interparticle collisions driven by ultrasound. // Science. 1990. Vol. 247, № 4946. P. 1067–1069.
149. Bassi P.S., Randhawa B.S., Jamwal H.S. Mössbauer study of the thermal decomposition of iron(III) citrate pentahydrate // J. Therm. Anal. 1984. Vol. 29, № 3. P. 439–444.