



**Бурьяненко Иван Владимирович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ  
В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ  
РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ  
ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук **Толочко Олег Викторович**,  
профессор Высшей школы физики и технологии материалов ФГАОУ ВО «СПбПУ»

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, **Панчук Виталий Владимирович**,  
доцент Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург (г. Санкт-Петербург)

кандидат технических наук, **Данилович Дмитрий Петрович**,  
доцент кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (г. Санкт-Петербург)

**Ведущая организация:**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН)», г. Санкт-Петербург**

Защита состоится « 20 » апреля 2023 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета У.2.6.1.21 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru).

Автореферат разослан « \_\_ » марта 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета У.2.6.1.21  
кандидат технических наук



Разумов Н.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Нанокompозитные материалы находят широкое применение в различных отраслях деятельности человека. Наноразмерные материалы, сами по себе, представляют большой интерес для изучения, благодаря их уникальным свойствам, отличным от массивных аналогов. С другой стороны, композитные материалы интересны с точки зрения уникальности их свойств в сравнении с однородными материалами. Поэтому нанокompозитные материалы успешно применяются в медицине, биологии, технических отраслях, экологии и энергетике, являются объектами для изучения фундаментальных явлений физики твердого тела и конденсированного состояния вещества. Нанокompозиты незаменимы в электронике, при производстве конденсаторов и ионисторов, позволяя достичь высокой емкости благодаря развитости поверхности. Композитные магнитные наночастицы вида ядро-оболочка используются в биологии и медицине, например для транспорта лекарств в терапевтических целях, или как контрастные вещества для магнитно-резонансной томографии в диагностических целях. Редкоземельные нанокompозитные материалы демонстрируют отличные каталитические свойства, что особенно важно для задач экологии.

Изучение таких материалов - актуальная задача современной науки. Для изучения систем пониженной размерности, таких как наночастицы, необходимо использовать тонкие аналитические инструменты. Одним из тончайших исследовательских методов является спектроскопия на основе ядерного гамма-резонанса (ЯГР), также известная как Мессбауэровская спектроскопия, по имени ученого Рудольфа Мессбауэра, открывшего эффект резонансного испускания и поглощения фотонов без отдачи в 1957 году. Мессбауэровская спектроскопия, благодаря анализу сверхтонких взаимодействий резонансных ядер в наноструктурах, позволяет получать информацию о ядерном окружении, валентном состоянии атома, структуре исследуемого вещества, магнитным полям и пр. Особенный интерес, с точки зрения получения аналитической информации об исследуемом образце, представляет возможность изучения локальных неоднородностей и их влияния на сверхтонкие взаимодействия резонансного ядра. Поскольку нанокompозиты по определению являются составными материалами, в них наблюдается множество локальных неоднородностей, а пониженная размерность накладывает определенные ограничения на применение множества аналитических методов. Например, при исследовании наноразмерных материалов методом рентгеновской дифракции (один из главных аналитических методов), может наблюдаться гало, тогда как мессбауэровская спектроскопия остается информативной и позволяет получить ценную аналитическую информацию. Применение метода ядерного гамма-резонанса позволяет характеризовать не только готовый материал, но и получать информацию о формировании материала в процессе производства.

**Цель работы:** исследование и экспериментальное обоснование преимуществ применения метода ядерной гамма-резонансной спектроскопии, по сравнению с другими аналитическими методами, при анализе локальных неоднородностей в нанокompозитных материалах различной морфологии.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи:**

1. На примере исследования локальных неоднородностей в железосодержащих редкоземельных ортоферритах экспериментально оценить эффективность применения метода ЯГР спектроскопии для изучения кристаллических композитов пониженной размерности.

2. Экспериментально определить преимущества применения метода ЯГР спектроскопии в исследовании локальных неоднородностей в железосодержащих композитных магнитных наночастицах с покрытием.

3. Экспериментально оценить эффективность использования метода ЯГР спектроскопии при исследовании аморфных структур.

4. Показать преимущества применения метода ЯГР спектроскопии в сравнении с методом рентгеновской дифракции и другими методами исследований.

5. Построить математическое модельное представление и провести идентификацию парциальных спектров из экспериментальных мессбауэровских спектров, показав сверхтонкую структуру ядра железа в исследуемых образцах.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Экспериментально исследованы возможности метода ЯГР спектроскопии при изучении железосодержащих нанокompозитов различной морфологии и показана их уникальность и высокая эффективность.

2. Установлено влияние условий синтеза на конечные свойства нанокompозита ортоферрита скандия, впервые исследованы параметры сверхтонкой структуры и расшифрованы соответствующие спектральные компоненты для фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

3. Установлено и исследовано изменение атомной, кристаллической, электронной и магнитной структуры в процессе образования нанокристаллов  $h\text{-YbFeO}_3$  и  $o\text{-YbFeO}_3$ , полученных методом синтеза горения раствора с последующей термообработкой. Обнаружен и исследован фазовый переход в диапазоне температур 600–800 °С. Выявлен механизм трансформации внутренней структуры нанокompозита с равномерным увеличением мольной доли  $o\text{-YbFeO}_3$  при повышении температуры, и установлено образование  $h\text{-YbFeO}_3$  в диапазоне температур 650–750 °С, заканчивающееся полным переходом в орторомбическую фазу,  $o\text{-YbFeO}_3$ .

4. Исследована кристаллическая структура нанокристаллов  $\text{PrFeO}_3$ . Математическое модельное представление парциальных спектров и их дальнейшая идентификация показали, что спектр состоит из секстета, в качестве основного компонента, соответствующего орторомбическому ортоферриту празеодима с октаэдрическим окружением катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и парамагнитного дублетного компонента, связанного с неполной кристаллизацией  $\text{PrFeO}_3$  при термической обработке продуктов сгорания раствора. Построено распределение магнитного поля. По распределению магнитного поля определено внутреннее строение вида ядро-оболочка.

**Практическая значимость работы:**

1. В результате исследования локальных неоднородностей в нанокристаллах ортоферрита скандия удалось определить влияние условий синтеза на структуру конечного продукта. Полученный в нанокристаллической форме  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  открывает возможность получения новых типов функциональных пеноподобных материалов с регулируемой моно- или поликристаллической структурой межпорового пространства.

2. Установлено влияние термообработки на внутреннюю структуру синтезированных нанокристаллов  $\text{YbFeO}_3$ , что позволяет получить нанокompозит, пригодный для использования в качестве фотокатализатора.

3. Показано, что магнитные нанокompозитные частицы  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , покрытые ПАК, благодаря сочетанию биосовместимости и суперпарамагнетизма, открывают новые возможности для биоимиджинга и доставки лекарств.

4. Полученные данные о структуре и фазовом составе сплава 5БДСР могут быть использованы при оптимизации химического состава и режимов отжига этого сплава

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальная оценка и обоснование эффективности и уникальности применения метода ЯГР при исследовании нанокompозитных железосодержащих материалов.

2. Закономерности влияния морфологии нанокompозитов на параметры сверхтонкой структуры.

3. Математическое представление и идентификация спектральных компонентов из экспериментального спектра.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-2019) (Далянь, Китай, 2019 г.), International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-2021) (Брасов, Румыния, 2021 г.), HYPERFINE-2021 (Брасов, Румыния 2021 г.), II INTERNATIONAL CONFERENCE “CORROSION IN THE OIL & GAS INDUSTRY” — CORROSION OIL&GAS 2021 (Санкт-Петербург, Россия 2021 г.).

**Публикации.** Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 6 работ в журналах, входящих в международную базу цитирования «Scopus».

**Личный вклад автора** состоит в проведении исследований методом ЯГР, математической обработке и разложении экспериментальных спектров на парциальные спектры, анализе и изложении полученных результатов исследования.

**Структура** и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 119 машинописных листов, включая 35 рисунков, 27 таблиц, 125 наименований библиографических ссылок.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

**В первой главе** на основе литературных данных проведен анализ современного состояния вопроса об изучении и применении нанокompозитов, описаны возможности метода ядерной гамма-резонансной спектроскопии, применительно к исследовательским задачам данной работы, и приведена информация о локально неоднородных системах. Показано, что нанокompозитные материалы находят широкое применение в производственной и научной деятельности. Применение нанокompозиционных материалов относится к наиболее передовым и современным отраслям. Однако пониженная размерность таких материалов накладывает определенные ограничения на применимость многих методов, снижая их эффективность.

Описаны возможности метода ядерного гамма-резонанса (мессбауэровской спектроскопии) применительно к задачам современного материаловедения и исследования локальных неоднородностей в композиционных материалах, в том числе пониженной размерности. Показано, что применения мессбауэровской спектроскопии позволяет получить уникальную информацию о внутренней структуре, валентном и спиновом состоянии и фазовом составе исследуемого образца. Приведено сравнение мессбауэровской спектроскопии с другими методами анализа, показаны его преимущества и недостатки. К преимуществам относится высокая чувствительность метода и возможность использования в тех случаях, где другие методы анализа оказываются неприменимы. Например, при изучении рентгеноаморфных образцов и ультрадисперсных частиц. К недостаткам относится сложная и неоднозначная обработка, требующая наличие априорной информации об образце, и селективность метода к мессбауэровскому изотопу: в данной работе - к железу.

Описаны локальные неоднородности, причины их возникновения, факторы, влияющие на сверхтонкую структуру и их взаимосвязь. Показано, что исследование сверхтонких взаимодействий, позволяет исследовать локальную неоднородность окружения атома в

данной позиции. На основе проведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** описывается методика проведения исследования методом ЯГР. Описаны физическая природа эффекта Мессбауэра и принципы, на которых строится спектроскопический метод. Показана высокая чувствительность метода. Мессбауэровская спектроскопия обладает высоким уровнем аналитической информативности. Это обусловлено тем, что атомное ядро выступает в роли высокочувствительного зонда, позволяющее по изменению энергий ядерных подуровней получать информацию об неоднородностях и неэквивалентностях своего окружения, электрических и магнитных полях. Перечислены основные параметры сверхтонкой структуры и их спектральные проявления.

Ширина линии – согласно принципу неопределенности Гейзенберга естественная ширина линии определяется как:

$$\Gamma = \hbar/\tau \quad (1)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ , а  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния мессбауэровского ядра.

Изомерный (химический) сдвиг  $\delta_c$  – сдвиг спектральной линии поглотителя относительно источника, который возникает вследствие неэквивалентного химического окружения мессбауэровских ядер в источнике и поглотителе. Величина  $\delta_c$  определяется следующим выражением:

$$\delta_c = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\Psi(0)|_n^2 - |\Psi(0)|_i^2 \} \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $Z$  – заряд ядра,  $\Delta R$  – изменение радиуса ядра при переходе из возбужденного состояния в основное,  $R$  – средний радиус ядра,  $|\Psi(0)|_n^2$  и  $|\Psi(0)|_i^2$  – электронная плотность на ядре резонансного атома в поглотителе и источнике, соответственно.

Квадрупольное расщепление  $\Delta E_Q$  – является результатом взаимодействия резонансного ядра, имеющего несферическую форму, с градиентом электрического поля, создаваемого электронной оболочкой и лигандами на ядре. Для ядер  $^{57}\text{Fe}$  или  $^{119}\text{Sn}$  квадратное расщепление дается формулой:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ}{2} V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (3)$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $eQ$  – квадратное поле ядра,  $V_{zz}$  – значение главной компоненты градиента электрического поля на ядре,  $\eta = (V_{zz} - V_{yy})/V_{xx}$  – параметр асимметрии.  $V_{xx}$  и  $V_{yy}$  – значения градиента электрического поля вдоль осей  $x$  и  $y$ . Выбор осей осуществляется так, чтобы  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Магнитное (Зеемановское) расщепление  $\Delta E_m$  – возникает благодаря взаимодействию магнитного момента ядра в основном и возбужденном состояниях с эффективным магнитным полем на ядре, создаваемым электронной оболочкой. Величина Зеемановского расщепления определяется формулой:

$$\Delta E_m = -g_I \mu_N B \Delta m_I \quad (4)$$

где  $g_l$  – ядерное гиромагнитное отношение для данного уровня ядра,  $\mu_N$  – ядерный магнетон,  $B$  – магнитное поле на ядре,  $\Delta m_l$  – изменение магнитного квантового числа при переходе ядра из возбужденного состояния в основное.

Показано, как анализ сверхтонкой структуры позволяет исследовать локальные неоднородности, структуру и фазовый состав и пр. Приведены варианты реализации мессбауэровского спектрометра. Показаны возможные схемы геометрии проведения эксперимента: геометрия пропускания, геометрия отражения, геометрия обратного рассеяния. Приведено описание аналитического прибора, используемого в данной работе – мессбауэровского спектрометра MS-1104Em, источника ионизирующего излучения с Co-57 (резонанс на Fe-57). Описаны принципы обработки мессбауэровских спектров. Рассмотрены основные возможности программной обработки экспериментальных спектров, при использовании программы MossFit.

**Третья глава посвящена** изучению локальных неоднородностей в редкоземельных ортоферритах. Рассматриваются результаты исследований синтезированных в нанокристаллическом виде железосодержащих композитов. В качестве объектов исследования были выбраны редкоземельные ортоферриты, такие как  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (функциональный пеноподобный материал),  $\text{YbFeO}_3$  (фотокатализ) и  $\text{PrFeO}_3$  (фотокатализ с магнитным управлением). Нанопорошки на основе  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  были синтезированы методом глицин-нитратного горения. Серии синтезов проводили при различных соотношениях глицина к нитрату (G/N) – 0,2, 0,4, ..., 1,4. С помощью EDX спектроскопии была показана высокая химическая чистота исходного образца. Синтезированные образцы были исследованы с помощью PXRD, соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 1.

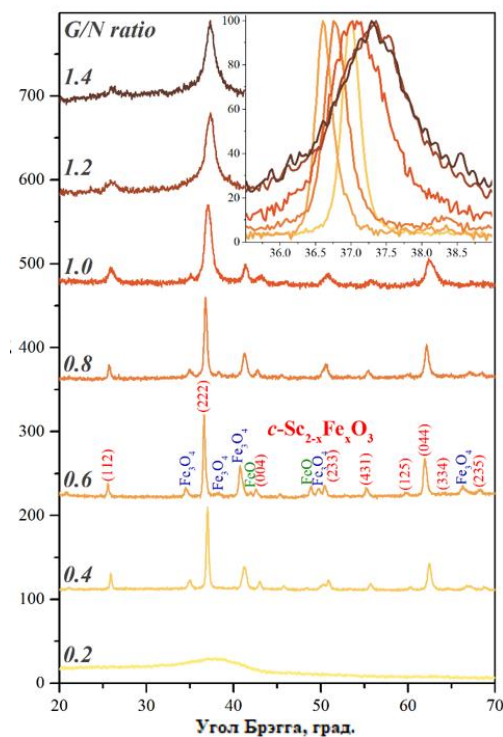


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ортоферрита скандия

В зависимости от соотношения G/N образцы могут быть описаны как аморфные (G/N = 0,2), слабокристаллические (G/N = 1,0-1,4) или сильнокристаллические (G/N = 0,4-0,8).

Обобщенный тип паттернов в зависимости от отношения  $G/N$  приписывается режимам горения на стадии синтеза:

- в случае обедненного топлива ( $G/N = 0,2$ ) имеет место режим тления с низкой температурой горения и низким выделением газообразных продуктов;
- в случае избытка топлива ( $G/N = 1,0-1,4$ ) возникает самораспространяющийся режим со средней температурой сгорания и высоким выделением газообразных продуктов;
- в случае близкого к стехиометрическому соотношения топлива и окислителя ( $G/N = 0,4-0,8$ ) имеет место режим объемного горения с высокой температурой горения и средним выделением газообразных продуктов.

Получены мессбауэровские спектры образцов на основе  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  в зависимости от отношения  $G/N$ . Разложение представленных спектров позволило установить наличие следующих компонентов – дублета  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , дублета аморфного  $\text{am-Fe}_2\text{O}_3$ , дублета  $c\text{-FeO}$  и двух секстетов  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , ответственных за подрешетки  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Таким образом, единственной магнитно-упорядоченной фазой среди них является  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , а три другие, включая  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  биксбиитового типа, являются магнитно-неупорядоченными. Присутствие и относительное содержание описанных спектральных компонентов в зависимости от отношения  $G/N$  в целом соответствуют результатам исследования PXRD, за исключением компонента  $\text{am-Fe}_2\text{O}_3$ , обнаруженного только благодаря методу МС, так как его трудно определить с помощью дифракционных методов из-за его аморфной природы. Кроме того, мессбауэровская спектроскопия позволила обнаружить присутствие фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  даже в образце  $G/N = 0,2$ , который был аморфным. Это означает, что нанокристаллы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  имеют средний размер порядка нескольких нанометров.

На рис. 2 приведены обобщенные результаты с идентификацией парциальных спектров.

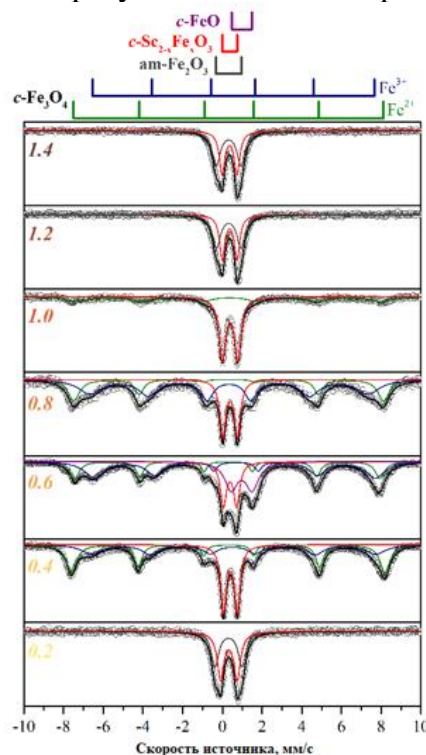


Рис. 2. Обобщенные результаты исследований методом мессбауэровской спектроскопии для образцов ортоферрита скандия и их модельное представление

В результате проведено исследование процесса синтеза глицин-нитратного горения и особенностей образования железodefицитных мезопористых нанопорошков на основе  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,17-0,47$ ). Исследование влияния локальных неоднородностей на особенности



сверхтонких взаимодействий ядер железа в образцах методом мессбауэровской спектроскопии позволило получить данные недоступные другим методам анализа. Обнаруженную фазу ам- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , трудно определить с помощью дифракционных методов из-за его аморфной природы. Данные о  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  являются новыми для указанных нанокompозитов и ранее не сообщались. Результаты данного исследования открывают возможность получения новых типов пеноподобных материалов.

Похожие исследования приводятся для редкоземельных ортоферритов на основе ортоферрита празеодима. В этом исследовании использовалась серия катализаторов с различным соотношением глицина к нитратным группам ( $G/N$ ) = 0.2, 0.4, ..., 2.0. Результаты, полученные методом мессбауэровской спектроскопии представлены на рис. 3.

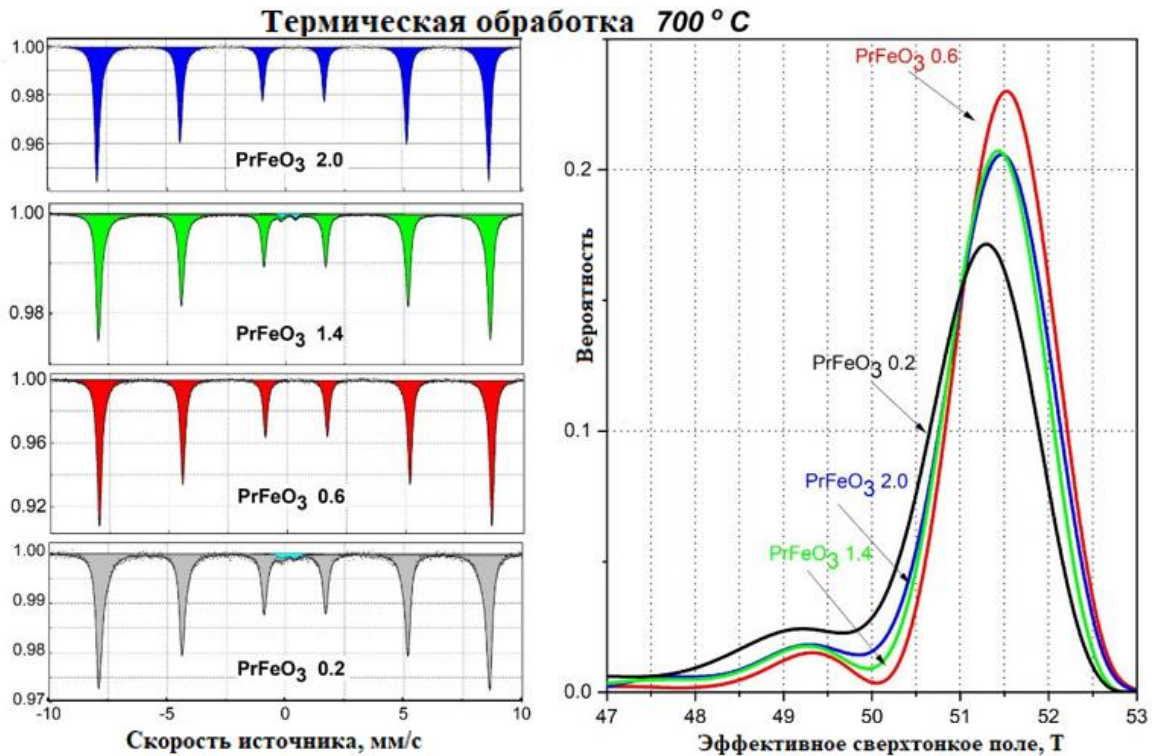


Рис. 3. Обобщенные результаты исследований методом мессбауэровской спектроскопии для образцов ортоферрита празеодима и их модельное представление

Данные, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии, позволили определить химическую и фазовую однородность синтезированного нанокompозита. Исследование влияние локальных неоднородностей на параметры сверхтонкой структуры дало схожие результаты с данными, полученными методом рентгеновской дифракции. Результаты исследования были использованы при разработке способа синтеза высокоэффективных фотокатализаторов видимого света на основе  $\text{PrFeO}_3$  для эффективной очистки сточных вод.

В случае с ортоферритом иттербия, исследовалось влияние температурного воздействия на синтезированный нанокompозит. Для анализа полученных результатов были соотнесены данные, полученные благодаря порошковой рентгеновской дифракции и результаты мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$  исходного образца и продуктов его термообработки (600-800°C). Сводный массив данных показан на рис. 4.

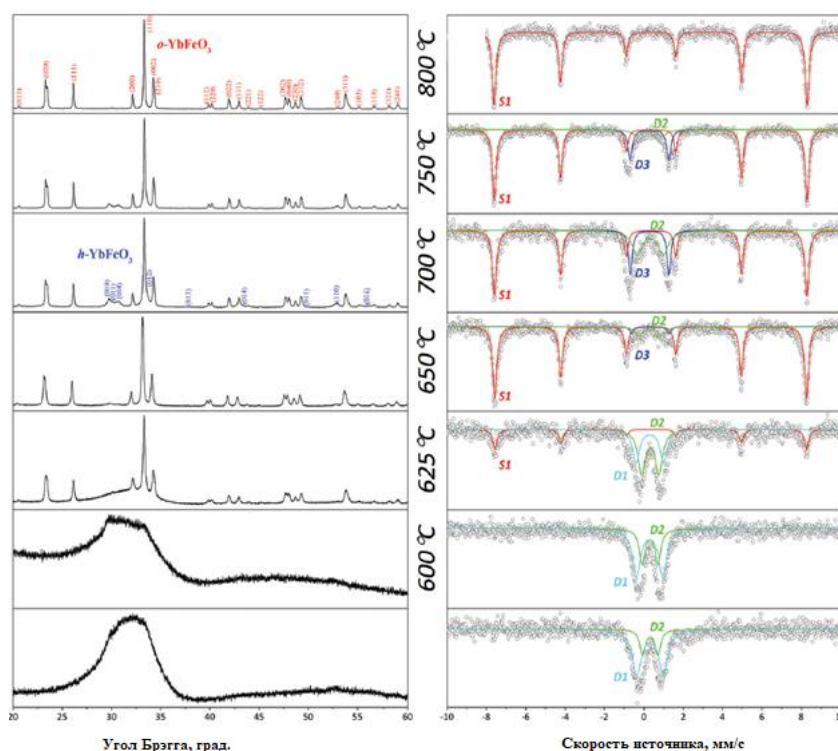


Рис. 4. Результаты PXRD и мессбауэровской спектроскопии для образцов ортоферрита иттербия и их модельное представление

Исходные и термообработанные образцы при 600°C являются рентгеноаморфными, и в этих образцах не было обнаружено кристаллической фазы. При повышении температуры термообработки до 625°C происходит образование термодинамически стабильной фазы  $o\text{-YbFeO}_3$  и продолжается до максимальной температуры 800°C, при этом в диапазоне температур 650-750°C наблюдается присутствие метастабильной гексагональной фазы. Кроме того, по-видимому, образование гексагональной фазы сменяется ее превращением в орторомбическую с повышением температуры термообработки. Однако рентгеноаморфность исходного образца вносит неопределенность в исследования. Применение мессбауэровской спектроскопии позволяет дополнить картину фазового превращения. Результаты мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$  приведены на рис 4b. Мессбауэровские спектры показывают наличие трех дублетов (D1–D3) и одного секстета (S1). Следуя значению эффективного магнитного поля ( $49,4 \pm 0,1$  Тл), секстет S1 может быть точно отнесен к  $o\text{-YbFeO}_3$ . Дублеты D1 и D2, по-видимому, принадлежат рентгеноаморфным компонентам продуктов горения. На основе сравнения результатов порошковой рентгеновской дифракции и  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровской спектроскопии было обнаружено, что дублет D3 можно отнести к гексагональному ортоферриту. Таким образом, впервые успешно полученные с использованием метода сжигания раствора с последующим нагревом на воздух нанокomпозиты с гетеропереходом  $h\text{-YbFeO}_3 / o\text{-YbFeO}_3$  и чистый по фазе  $o\text{-YbFeO}_3$ , были исследованы методом МС. По анализу сверхтонкой структуры, обусловленной локально-неоднородным окружением, был исследован процесс фазового перехода. Данный материал перспективен в качестве фотокатализатора для очистки воды с возможностью разделения с помощью магнитного привода.

**В четвертой главе** приведены исследования магнитных композитных наночастиц, покрытых оболочкой. Магнитные наночастицы (МНЧ) открывают новые возможности для различных применений, в том числе биомедицинских: адресной доставки лекарств и терапии пораженного органа человека. МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  широко используются в биомедицине благодаря

их превосходной намагниченности, низкой стоимости, биосовместимости и стабильности в физиологических условиях. Однако чистые МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , согласно литературным данным, демонстрируют низкие значения удельной скорости поглощения. Это происходит либо из-за низкой намагниченности насыщения из-за меньшего размера частиц, либо из-за агломерации и вымывания Fe из МНЧ в среду в результате неправильного покрытия поверхности. В этом контексте разработка нового материала, обладающего как высокой биосовместимостью, так и высокой эффективностью теплопередачи, имеет первостепенное значение для применения гипертермии на основе магнитных наночастиц. В данной главе представлены результаты изучения свойств наночастиц замещенного магнетита  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  в зависимости от количества ионов Zn ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) синтезированных гидротермальным методом. С целью изучения влияния покрытия полиакриловой кислотой (ПАК) на свойства частиц были синтезированы МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -ПАК и проведены сравнительные исследования свойств непокрытых и покрытых ПАК частиц  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

Мессбауэровские спектры (МС) при комнатной температуре (300 К), полученные для  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  МНЧ, показаны на рис. 5.

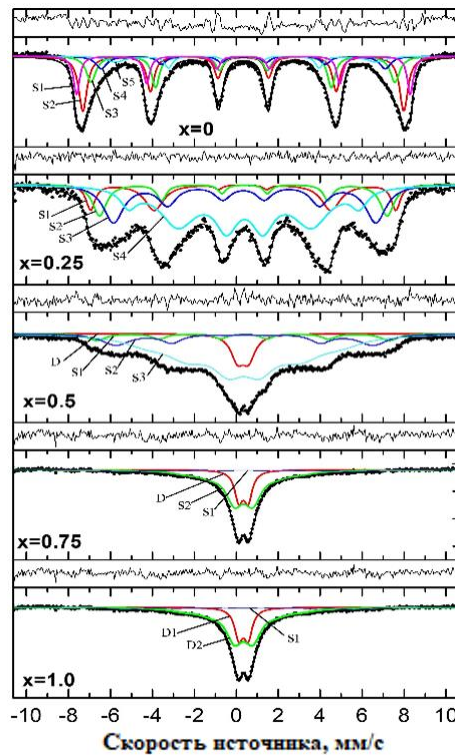


Рис. 5. Экспериментальные мессбауэровские спектры МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (для  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  и  $1,0$ ) при комнатной температуре и их модельное представление

МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), покрытые ПАК, были независимо синтезированы с целью оценки любых возможных химических эффектов слоя ПАК на сверхтонкую структуру и свойства МНЧ. Любой такой эффект может быть отражен различиями в химической, кристаллографической или магнитной структуре. МС из  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) МНЧ, покрытых ПАК, полученных при 300 К, показаны на рис.6.

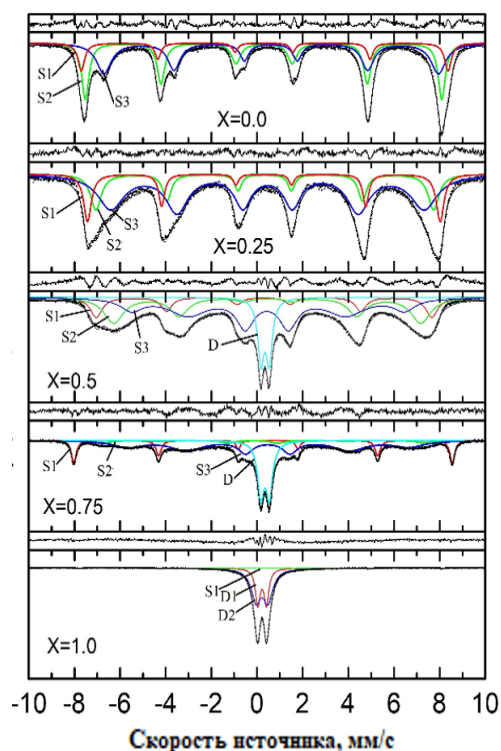


Рис.6. Экспериментальные мессбауэровские спектры МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , покрытых ПАК (для  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$  и  $1,0$ ) при комнатной температуре и их модельное представление

Покрывание ПАК приводит к изоляции частиц друг от друга, уменьшению или устранению взаимодействий между частицами, понижению температуры блокирования, уменьшению толщины парамагнитной оболочки и за счет этого увеличению диаметра магнито-упорядоченного ядра. Мессбауэровскими исследованиями выявлено новое понимание магнитной структуры исследуемых частиц, влияния покрытия поверхности на свойства МНЧ, подтвержденные рентгеновской дифракцией и магнитными измерениями. Анализ мессбауэровских данных позволяет констатировать, что размеры исследуемых частиц находятся в диапазоне от 10 до 18 нм, что приблизительно согласуется с результатами, полученными методом рентгенографии (17-33 нм). Размеры кристаллов МНП  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ -ПАК довольно малы, а время релаксации варьируется в зависимости от концентрации ионов Zn, что указывает на то, что изученные МНП серии  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ -ПАК перспективны для магнитной гипертермии.

Таким образом, на примере МНЧ  $ZnFe_2O_4$  показана функционализация и модификация поверхности для создания новых многофункциональных биосовместимых материалов, одновременно обладающих суперпарамагнетизмом. Магнитные наночастицы  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ -ПАК, благодаря сочетанию биосовместимости и суперпарамагнетизма, открывают новые возможности для биоимиджинга, доставки лекарств и других биомедицинских применений.

**В пятой главе** исследовалась лента состава Fe-Nb-Cu-Si-B в исходном состоянии и затем наблюдался процесс кристаллизации после отжига в течение 60 минут в диапазоне температур 322-536°C. Аморфные сплавы преимущественно получают методом спиннингования расплава при этом они формируются в виде тонкой (20-30 мкм толщиной) ленты. Стандартная технология, при которой формируется наноструктура, заключается в отжиге аморфного сплава Fe-Cu-Nb-Si-B в печи в течение 30-60 мин. при температуре около 550°C. и при этом они формируются в виде тонкой (20-30 мкм толщиной) ленты.

Рентгеноструктурные методы исследования при изучении объектов неоднородных на атомном уровне или нанометровых размеров зачастую являются недостаточно

информативными. Благодаря своей способности различать различные атомные среды железа как в кристаллической, так и в аморфной фазах, мессбауэровская спектроскопия является особенно хорошо подходящим инструментом для изучения структурных деталей таких объектов на атомном уровне. На рис. 7 приведены результаты мессбауэровской спектроскопии исходного аморфного образца сплава 5 БДСР.

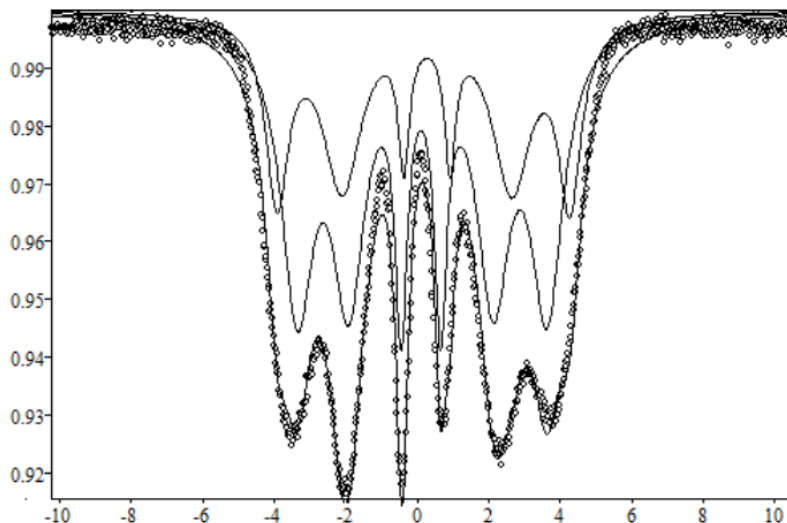


Рис. 7. Исходный аморфный образец 5БДСР, состава Fe-Nb-Cu-Si-B

Мессбауэровский спектр имеет достаточно сложный вид, а благодаря многочисленным локальным неоднородностям, вследствие вариации окружения атомов железа в сплаве – идентифицировать парциальные спектры достаточно сложно. Однако при термообработке, внутренняя структура начинает претерпевать изменения, вследствие начала процесса кристаллизации. Исследование образцов термообработанных в течение 60 минут в диапазоне температур 322-536°С позволяют показать, что температура, при которой начинается процесс кристаллизации составляет 536°С. Результаты мессбауэровского исследования приведены на рис. 8.

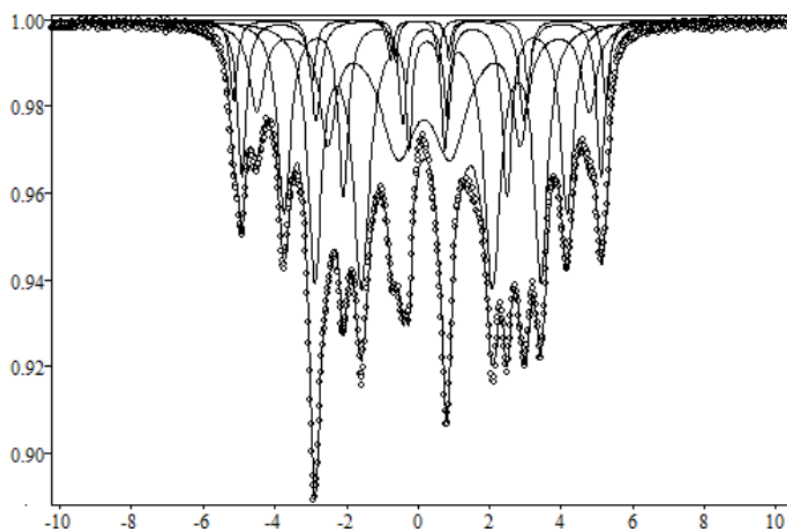


Рис. 8. Образец 5 БДСР состава Fe-Nb-Cu-Si-B термообработанный при 536°С

Идентификация парциальных спектров проводится на основе анализа полученных параметров сверхтонкой структуры. Показано распределение магнитных сверхтонких взаимодействий для локально-неоднородного статического окружения в металлических стеклах Fe-Cu-Nb-Si-B. Показан процесс зарождения кристаллизации в диапазоне температур

450-550 °С. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими исследованиями и несколько уточняют его. В предыдущих работах температурой начала кристаллизации указывалось 550°С, вместо полученных в данном исследовании 536°С.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ:

1. Экспериментально показана эффективность и уникальность применения метода ядерной гамма-резонансной спектроскопии при исследовании локальных неоднородностей с целью изучения и синтеза нанокompозитных материалов различной морфологии.

2. Установлено влияние условий синтеза на конечные свойства нанокристаллов  $Sc_{2-x}Fe_xO_3$  что открывает возможность получения новых типов функциональных пеноподобных материалов с регулируемой моно- или поликристаллической структурой межпорового пространства. При изучении локальных неоднородностей в железосодержащих редкоземельных ортоферритах пониженной размерности, была впервые исследована сверхтонкая структура и соответствующие спектральные компоненты для фазы  $c-Sc_{2-x}Fe_xO_3$ .

3. Обнаружен фазовый переход  $h-YbFeO_3 - o-YbFeO_3$  в диапазоне температур от 600°С до 800°С. Определены параметры сверхтонкой структуры нанокompозита  $h-YbFeO_3 / o-YbFeO_3$ . Результаты исследования нанокристаллов  $YbFeO_3$  показали перспективность его использования в качестве фотокатализатора для очистки воды с возможностью разделения с помощью магнитного привода.

4. Установлено и исследовано изменение атомной, кристаллической, электронной и магнитной структуры в процессе образования нанокристаллов ортоферрита празеодима. По распределению магнитного поля определено внутреннее строение вида ядро-оболочка. Получен высокоэффективный фотокатализатор видимого света на основе ортоферрита празеодима для эффективной очистки сточных вод.

5. Показана уникальность результатов, полученных методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии для композитных магнитных наночастиц, в сравнении с другими методами анализа. На примере МНЧ  $ZnFe_2O_4$  показана функционализация и модификация поверхности для создания новых многофункциональных биосовместимых материалов, одновременно обладающих суперпарамагнетизмом. Магнитные наночастицы  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ -ПАК, благодаря сочетанию биосовместимости и суперпарамагнетизма, открывают новые возможности для биоимиджинга, доставки лекарств и других биомедицинских применений.

6. На примере аморфной ленты 5БДСР показана возможность фиксации начала процесса кристаллизации при термообработке в диапазоне температур 450-550 °С в аморфных сплавах методом ЯГР спектроскопии. Построено распределение магнитных сверхтонких полей для локально-неоднородного статического окружения в аморфной ленте Fe-Cu-Nb-Si-B.

7. Накоплена большая экспериментальная база данных о результатах математического модельного представления и идентификации парциальных спектров из экспериментальных мессбауэровских спектров в исследуемых железосодержащих нанокompозитах.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. M.I. Chebanenko, M.I. Tenevich, L.A. Lebedev, K.D. Martinson, **I.V. Buryanenko**, V.G. Semenov, V.I. Popkov, Two-step combustion synthesis of single-phase mesoporous  $ScFeO_3$  with bixbyite structure and magnetically soft behavior// Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 929. №167277.

2. V. I. Popkov, M. I. Chebanenko, M. I. Tenevich, **I. V. Buryanenko**, V. G. Semenov, Solution combustion synthesis of iron-deficient  $Sc_{2-x}Fe_xO_3$  ( $x = 0.17-0.47$ ) nanocrystals with

bixbyite structure: The effect of spatial constraints// *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, Issue 24. P. 36046-36055.

3. S.M. Tikhanova, L.A. Lebedev, K.D. Martinson, M.I. Chebanenko, **I.V. Buryanenko**, V.G. Semenov, V.N. Nevedomskiy, V.I. Popkov, Synthesis of novel heterojunction h-YbFeO<sub>3</sub>/o-YbFeO<sub>3</sub> photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light// *New J. Chem.* 2021. Vol. 45, Issue 3. P. 1541–1550.

4. A. S. Seroglazova, L. A. Lebedev, M. I. Chebanenko, A. S. Sklyarova, **I. V. Buryanenko**, V. G. Semenov, V.I. Popkov, Ox/Red-controllable combustion synthesis of foam-like PrFeO<sub>3</sub> nanopowders for effective photo-Fenton degradation of methyl violet// *Advanced Powder Technology*. 2022. Vol. 33, Issue 2. №103398.

5. А.С. Камзин, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, **И.В. Бурьяненко**, Магнитные наночастицы Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0), функционализированные полиакриловой кислотой (Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>@ПАК)// *Журнал технической физики*. 2022. Т. 92. В. 12. С.1884-1897.

6. А.С. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, **И.В. Бурьяненко**. Структура и свойства наночастиц Co<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от количества ионов Co (0 ≤ X ≤ 1.0) // *ФТТ*, -2022. Т.64. №6. -С. 712-723.