

На правах рукописи



Шипилин Михаил Анатольевич

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КУРСК 2012

Работа выполнена на кафедре общей и экспериментальной физики Ярославского Государственного Университета им. П.Г. Демидова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой ОЭФ ЯрГУ
Алексеев Вадим Петрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессора кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
Кузьмин Рунар Николаевич
доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Ярославского Филиала Учреждения Российской академии наук Физико-технологического института РАН
Проказников Александр Владимирович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный Университет,
лаборатория Мессбауэровской спектроскопии

Защита диссертации состоится 1 марта 2012 г. в 16 час. 00 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮЗГУ.

Автореферат разослан 27 января 2012 г.

Учёный секретарь совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций Д 212.105.04,
кандидат физико-математических наук



Рослякова Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Исследование высокодисперсных железосодержащих материалов, в том числе железоокисных наномангнетиков, к настоящему времени перешло на новый уровень, для которого характерна востребованность детальной информации об особенностях состояния и структуры входящих в их состав железосодержащих наночастиц, о влиянии окружения на состояние частицы в целом и состояние её поверхностной области, составляющей значительную долю объёма наночастицы, в частности.

Этим требованиям отвечает изучение названных материалов методом мессбауэровской спектроскопии, которая позволяет получать данные локального характера, давая при этом также информацию о влиянии окружения и о кооперативных эффектах в системе железосодержащих наночастиц. Привлечение экспериментальных результатов, полученных методами магнитометрии, а также рентгеновской дифрактометрии, расширяет возможности интерпретации мессбауэровских данных и обеспечивает дополнительный контроль её достоверности.

Мессбауэровское исследование систем магнитных наночастиц перспективно с точки зрения развития ряда разделов физики конденсированного состояния: физики магнитных явлений, кристаллофизики и др. Результаты такого исследования актуальны при изучении особенностей физико-химических свойств поверхности раздела различных фаз. Последнее, в частности, востребовано для развития таких прикладных физических направлений, как изучение и синтез ферроколлоидов, как новейшие разработки схем с использованием наномангнитных материалов в полупроводниковой архитектуре компьютеров и т.д. Помимо этого, актуальным является развитие прикладных мессбауэровских методик исследования наномангнетиков, в том числе, в сочетании с магнитометрией и другими экспериментальными техниками, для применения «на стыке» физики и других естественных наук: так, в последнее время всё чаще проводятся мессбауэровские исследования дисперсных железоокисных составляющих природных материалов, результаты которых находят применение при решении задач биофизики, почвоведения, минералогии и др. Важнейшим прикладным аспектом мессбауэровской спектроскопии является развитие методов мессбауэровской диагностики технических железосодержащих наноматериалов, дающей новую ценную информацию, зачастую недоступную для других экспериментальных методов. Актуальным является применение такой диагностики при разработке новых технологий получения порошковых наномангнетиков и ферроколлоидов.

Целью диссертационной работы является исследование особенностей физических характеристик железоокисных наночастиц в различных железосодержащих материалах.

Задачи исследования:

- методом мессбауэровской спектроскопии получить информацию об особенностях состояния и структуры наномангнитных частиц, прежде всего их поверхностного слоя, в железосодержащих материалах различной дисперсности и состава;
- провести магнитную, мессбауэровскую и рентгеновскую диагностику наномангнетиков, синтезированных на основе железосодержащих отходов производства по вновь разрабатываемым технологиям, направленную на оптимизацию параметров этих технологий;
- на примере железосодержащих образцов почвенного происхождения разработать и апробировать мессбауэровскую методику расчета параметров функции распределения железосодержащих наномангнитных частиц по размерам;

– методом магнитометрии в сочетании с мессбауэровской спектроскопией диагностировать состояние железа в образцах биологического происхождения и получить информацию о присутствии наномангнитных соединений в их составе.

Объектом исследования являлись серии наноразмерных модельных порошков магнетита и маггемита различной дисперсности; технические железистоокисные наномангнетики, синтезированные на основе железосодержащих промышленных отходов; ферроколлоиды различного состава с нанодисперсным магнетитом в качестве магнитной фазы; образцы природных материалов, включающих железистоокисную нанодисперсную составляющую.

Предметом исследования были особенности магнитного состояния наночастиц магнетита и маггемита различной дисперсности; зависимость этих особенностей от размера наночастиц и их окружения; зависимость магнитных свойств технических железосодержащих наноматериалов от технологических особенностей их синтеза; методические возможности комплекса мессбауэровских и магнитометрических исследований при изучении природных железосодержащих наноматериалов.

Научные результаты, выносимые на защиту:

1. Проведены экспериментальные исследования зависимости мессбауэровских характеристик систем железистоокисных наночастиц от их дисперсности и, в случае ферроколлоидов, от типа поверхностно-активных веществ (ПАВ) и дисперсионной среды; полученные данные проанализированы с точки зрения теоретических представлений об особенностях магнитного состояния поверхностной области таких частиц и о влиянии этих особенностей на эффективные магнитные поля H_n на ядрах железа, на основании чего сделаны оценки структуры и размеров поверхностной области наночастиц различной дисперсности.

2. Получены результаты комплексной диагностики методами магнитометрии, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии технических нанодисперсных магнитных материалов, синтезированных в рамках разработки и оптимизации природоохранных технологий утилизации железосодержащих промышленных отходов, определена намагниченность насыщения, средний размер частиц и фазовый состав этих материалов, что позволило выбрать оптимальные параметры технологии их синтеза.

3. На примере железосодержащих образцов почв разработана и апробирована мессбауэровская методика расчета параметров функции распределения железосодержащих наномангнитных частиц по размерам;

4. Получены результаты магнитометрической и мессбауэровской диагностики наномангнитных соединений железа в составе образцов биологического происхождения, подтверждающие теоретические представления о механизме процессов его накопления в биологических объектах.

Научная новизна диссертации:

1. Проведено сравнительное исследование параметров мессбауэровских спектров и построенных на основании этих спектров функций распределения эффективных магнитных полей H_n на ядрах железа для серии образцов магнитных железистоокисных материалов с различным средним размером частиц d_{cp} ($d_{cp} < 25$ нм и $d_{cp} \sim 1$ мкм), на основании чего показано, что поверхностная область наночастиц таких материалов имеет сложную магнитную структуру, причем ядрам железа в этой области, «обедненным» обменными связями, соответствуют пониженные значения H_n , и величина этого понижения согласуется с теоретическими оценками в рамках метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей; проведена оценка толщины указанной поверхностной области

наночастиц этих материалов и получена зависимость отношения ее объема к объему всей наночастицы $\Delta V/V$ от d_{cp} , возрастающая от 0.11 для $d_{cp}=24$ нм до 0.33 для $d_{cp}=7,5$ нм.

2. Обнаружено снижение эффективных магнитных полей H_n на ядрах железа для наночастиц магнетита в составе ферроколлоидов, связанное, по всей видимости, с уменьшением межчастичного взаимодействия и перераспределением электронной плотности в результате хемосорбции, причем величина такого уменьшения зависит от природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) и дисперсионной среды; для ферроколлоида на основе воды (ПАВ – смесь аминов и амидов) величина этого снижения составляет ~ 50 кЭ и ~ 130 кЭ для ионов железа, находящихся во внутренней и поверхностной областях наночастицы, соответственно; для ферроколлоида на основе кремнийорганической жидкости (ПАВ – кремнийорганика) аналогичные величины ~ 25 кЭ и ~ 70 кЭ.

3. Проведена магнитометрическая, мессбауэровская и рентгенодифрактометрическая диагностика промежуточных и конечных продуктов вновь разрабатываемых природоохранных технологий синтеза наномангнитных железосодержащих материалов на основе отходов производства, результатом которой стала оптимизация параметров этих технологий, в дальнейшем защищенных патентами.

4. Разработана и апробирована на примере образцов почв методика расчета параметров логнормального распределения наночастиц магнитоупорядоченных железосодержащих соединений по размерам на основе данных о температурных зависимостях интенсивности парциальных мессбауэровских спектров.

5. Оптимизирована методика обнаружения и идентификации областей магнитного упорядочения в биологических объектах, включающая магнитометрическую, мессбауэровскую и рентгеновскую диагностику продуктов воздушной и термической обработки этих образцов.

Научная и практическая ценность диссертации:

– В результате проведенных исследований получена новая информация об особенностях магнитных свойств, структуры и состояния поверхностной области железистоокисных магнитных наночастиц, сравнение этой информации с существующими теоретическими представлениями ценно с точки зрения развития физики наномангнетиков; полученные результаты перспективны также с точки зрения развития методик исследования наномангнетиков.

– Проведенная комплексная диагностика технических наномангнитных материалов, включающая магнитометрические и мессбауэровские измерения, способствовала разработке и оптимизации природоохранных технологий, основанных на использовании железосодержащих промышленных отходов в качестве сырья для их синтеза; разработанные с участием диссертанта технологии защищены патентами.

– Предложенная и апробированная в работе мессбауэровская методика определения параметров функции распределения железосодержащих наночастиц по размерам может использоваться при изучении генезиса почв в почвоведении. Она пригодна также для исследования распределения железосодержащих наночастиц по размерам в других материалах.

– Результаты магнитометрической диагностики наномангнитных соединений железа в составе биологических объектов информативны с точки зрения изучения роли железа в живых организмах, проводимого в современных биологических исследованиях, и полезны с точки зрения развития методик таких исследований.

Достоверность результатов обеспечивалась проведением экспериментов на стандартном оборудовании с калибровкой аппаратуры перед и после каждого измерения, надежной оценкой погрешности измерений, использованием компьютерных программ обработки, апробированных на многочисленных и разнообразных объектах. Она подтверждалась также сравнением экспериментальных данных с теоретическими расчетами и сопоставлением результатов, полученных при исследовании одних и тех же образцов с помощью различных измерительных методик.

Личный вклад автора состоит в следующем: проведены мессбауэровские, магнитометрические, дифрактометрические экспериментальные исследования модельных наноманетиков различной дисперсности, технических наноманетиков, ферроколлоидов различного состава, природных материалов, содержащих наноманетные соединения железа. Выполнена компьютерная обработка исходных экспериментальных данных. Проведено сравнение полученных результатов с результатами теоретических расчетов, дана интерпретация результатов эксперимента. Сформулированы основные выводы и положения диссертационной работы. Предложена и апробирована мессбауэровская методика определения параметров функции распределения железосодержащих наночастиц по размерам. Кроме того, соискатель принимал участие в синтезе исследованных дисперсных наноманетных материалов на основе железосодержащих промышленных отходов и выявлении на основе результатов проведенных измерений оптимальных технологий такого синтеза.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. В соответствии с областью исследования специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» диссертация включает в себя исследование структурных и физических свойств наночастиц оксидов железа и нанодисперсных магнитных жидкостей на их основе. Полученные научные результаты соответствуют пунктам 2 и 6 паспорта специальности.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертации представлялись на II Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Санкт-Петербург, 2007), 61-ой научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов (Ярославль, 2008), Четвертой науч.-практич. конференции (Ярославль, 2008), XIV Международной науч.-практич. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технология» (Томск, 2008), 13-й Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2008), Научно-практической межрегиональной конференции «Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника» (Ярославль, 2008), XI-ой Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2009), II-ой Всероссийской конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем» (Ставрополь, 2009), Международной конференции “Micro- and nanoelectronics – 2009” (Москва-Звенигород, 2009), 14-ой Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2010), III-ей Всероссийской конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем» (Ставрополь, 2011), 11-ой Международной конференции «Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures – 2011» (Санкт-Петербург, 2011).

Публикации. Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 28 работах, из них 5 – в рецензируемых научных журналах и изданиях, 4 – патенты РФ.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников; изложена на 142 страницах, содержит 48 рисунков, 15 таблиц и 160 наименований использованных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована её цель, задачи и основные положения, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы, отражен личный вклад соискателя, обоснована достоверность полученных результатов.

В главе 1 рассмотрены магнитные и структурные свойства нанодисперсных магнитных материалов, имеющих кристаллическую решетку шпинели, методы их синтеза и исследования с приведением ссылок на литературные источники. Проанализированы новейшие научные публикации, касающиеся использования мессбауэровской спектроскопии, магнитометрии и рентгеновской дифрактометрии в качестве основных методов исследования железоокисных нанодисперсных магнетиков.

В главе 2 описаны методики и условия проводившихся исследований, рассмотрены методы обработки мессбауэровских спектров, описаны исследованные образцы и методы их приготовления.

Мессбауэровские спектры образцов регистрировались в геометрии пропускания. Был использован ядерный γ -резонансный спектрометр MS1104E. Источником излучения служил ^{57}Co в матрице Rh. Регистрация спектров проводилась при постоянных температурах в интервале 100-300 К.

Обработка спектров проводилась по методу наименьших квадратов. Форма компонент сверхтонкой структуры описывалась в лоренцевском приближении:

Здесь $N(\nu)$ и N_∞ – число γ -квантов соответственно при скорости ν и вдали от резонанса; r – число линий в спектре; A_i , ν_i и Γ_i – амплитуда, доплеровская скорость и ширина (в мм/с) i -ой точки спектра.

$$N(\nu) = N_\infty - \sum_{i=1}^r \frac{A_i}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_i}{\frac{\Gamma_i}{2}} \right)^2} \quad (1)$$

В настоящей работе использовалась компьютерная программа «Spectr», которая позволяет проводить обработку суперпозиции парциальных мессбауэровских спектров различной формы (от синглета до секстета). Результатом этой обработки явилось определение таких параметров спектра, как изомерный сдвиг линии δ , квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры ε , эффективное магнитное поле H_n на ядрах ^{57}Fe и интенсивность мессбауэровской линии I . С целью анализа достаточно сложных экспериментальных спектров по исходным мессбауэровским данным проводилась реставрация функций распределения эффективных магнитных полей $p(H_n)$, квадрупольных смещений компонент сверхтонкой структуры $p(\varepsilon)$ (программа «Distri»). В случае наночастиц по данным о функции распределения получена новая информация о физико-химических и других свойствах частиц и их поверхностных слоев. Используемые в настоящей работе компьютерные программы входят в пакет «MSTools Software package», разработанный В.С. Рушаковым (МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет).

В данной работе образцы исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН – УМ1 с Co K_α -излучением, имеющим длину волны $\lambda=1,7902 \text{ \AA}$. В результате была идентифицирована природа кристаллических фаз и определен размер наночастиц.

Измерение намагниченности насыщения большинства образцов проводилось на вибрационном магнитометре. Чувствительность установки составляла $4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A} \cdot \text{м}^2}{\text{кг}}$, ошибка измерений не превышала 3%.

Для измерения удельной магнитной восприимчивости χ «слабомагнитных» образцов в работе использовался метод Фарадея, основанный на сравнении силы $F_{обр}$, которая действует на образец массы m в неоднородном магнитном поле с градиентом напряженности dH/dr , с силой $F_{эт}$, действующей на эталонный образец в таком же поле.

$$\chi_{обр} = \chi_{эт} \frac{m_{эт} F_{обр}}{m_{обр} F_{эт}} \quad (2)$$

В главе 3 представлены и проанализированы мессбауэровские спектры и данные их компьютерной обработки для следующих образцов:

1) «массивных» маггемита и магнетита со средним размером $d_{ср} \sim 1$ мкм (рис. 1, 2);

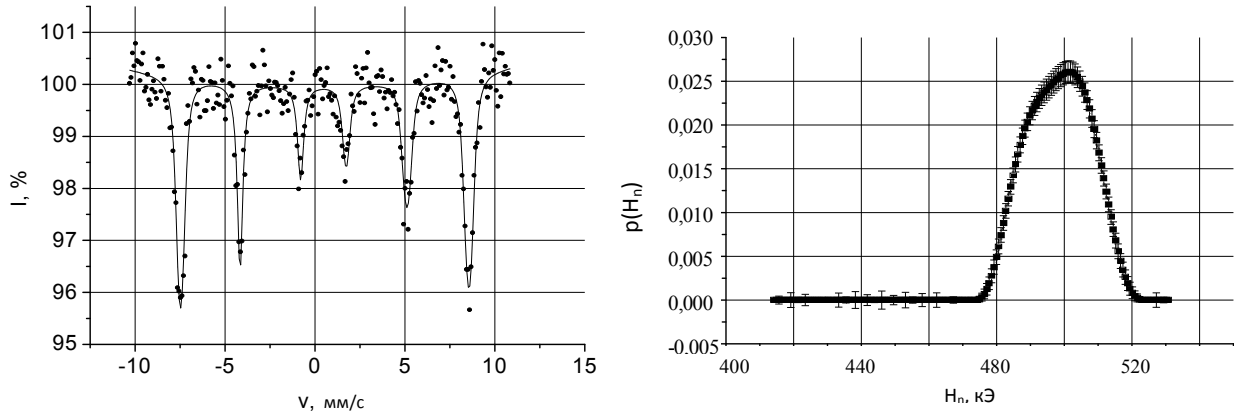


Рис.1. Мессбауэровский спектр «массивного» маггемита (слева) и функция распределения $p(H_n)$, соответствующая этому спектру (справа)

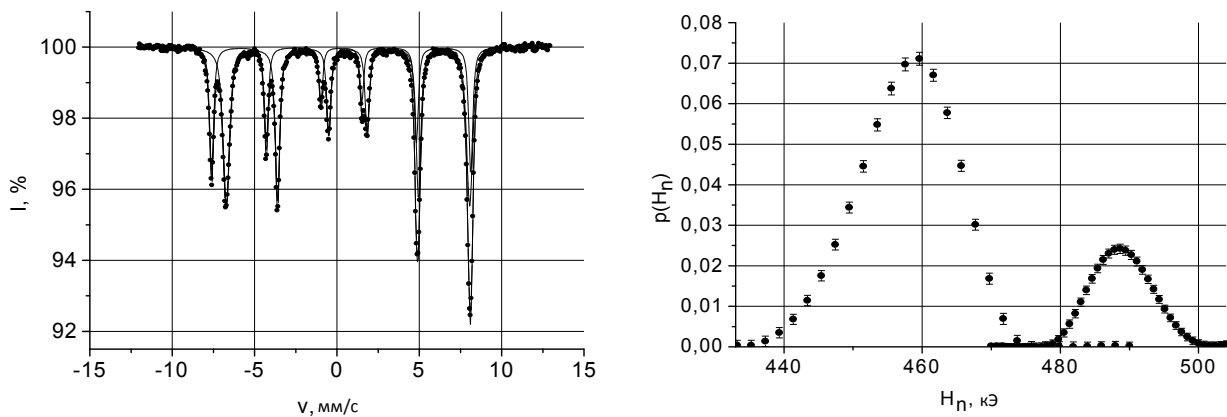


Рис.2. Мессбауэровский спектр «массивного» магнетита (слева) и функция распределения $p(H_n)$, соответствующая этому спектру (справа)

2) нанодисперсных порошков тех же соединений с различным средним размером частиц $d_{ср} < 25$ нм (рис. 3, 4);

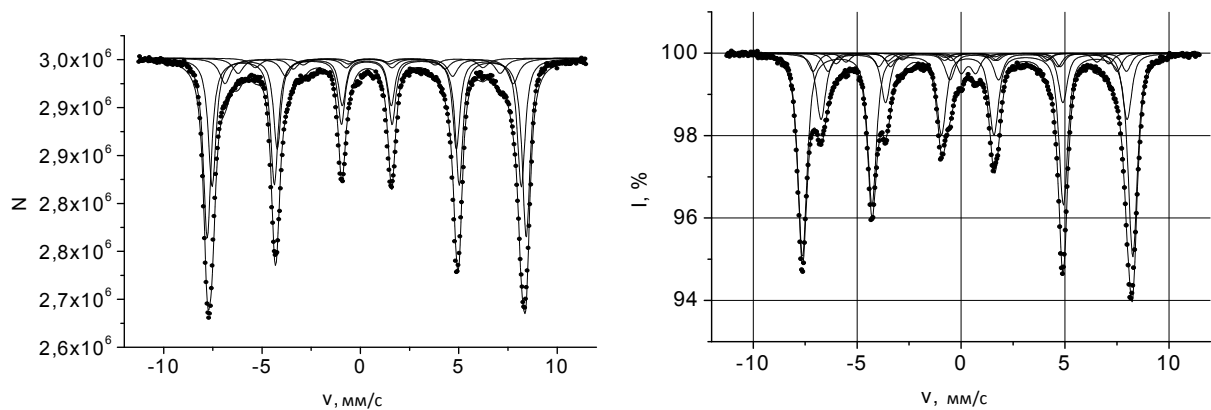


Рис. 3. Мессбауэровские спектры маггемита $d_{ср} = 20$ нм (слева) и магнетита $d_{ср} = 24$ нм (справа)

Таблица 1

Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe маггемита с $d_{\text{ср}} = 20$ нм

№ секстета	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное смещение ε , мм/с	Эффективное магнитное поле H_n , кЭ	Интенсивность линии I , мм/с
1	$0,32 \pm 0,01$	$-0,001 \pm 0,004$	503 ± 1	$0,514 \pm 0,001$
2	$0,34 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,001$	488 ± 1	$0,369 \pm 0,001$
3	$0,44 \pm 0,02$	$-0,051 \pm 0,014$	455 ± 3	$0,105 \pm 0,002$
4	$0,45 \pm 0,02$	$-0,099 \pm 0,011$	414 ± 3	$0,063 \pm 0,002$
5	$0,45 \pm 0,03$	$-0,132 \pm 0,002$	359 ± 4	$0,039 \pm 0,003$

Таблица 2

Параметры мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe магнетита с $d_{\text{ср}} = 24$ нм

№ секстета	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное смещение ε , мм/с	Эффективное магнитное поле H_n , кЭ	Интенсивность линии I , мм/с
1	$0,32 \pm 0,01$	$-0,003 \pm 0,003$	493 ± 1	$0,6386 \pm 0,001$
2	$0,64 \pm 0,01$	$0,0002 \pm 0,003$	456 ± 1	$0,2382 \pm 0,001$
3	$0,32 \pm 0,01$	$-0,054 \pm 0,003$	458 ± 2	$0,0477 \pm 0,002$
4	$0,64 \pm 0,01$	$0,001 \pm 0,003$	415 ± 2	$0,0357 \pm 0,002$
5	$0,32 \pm 0,01$	$0,046 \pm 0,003$	410 ± 2	$0,0293 \pm 0,003$
6	$0,64 \pm 0,01$	$-0,113 \pm 0,003$	369 ± 2	$0,0239 \pm 0,003$

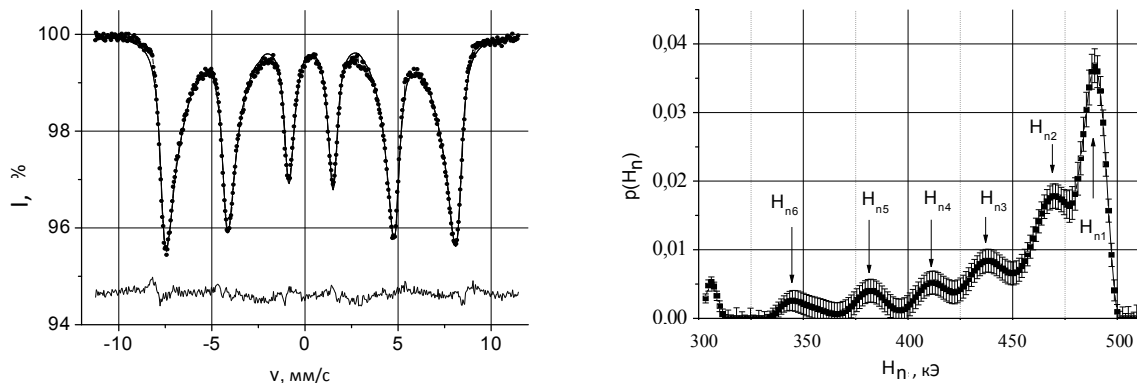


Рис. 4. Мессбауэровский спектр магнетита $d_{\text{ср}} = 7,5$ нм (слева) и функция распределения $p(H_n)$, соответствующая этому спектру (справа)

3) образцов ферроколлоидов с нанодисперсным магнетитом в качестве магнитной фазы и различными ПАВ и жидкостями – носителями (в качестве примера на рис. 5 приведены спектр и функция распределения $p(H_n)$ для образца магнитной жидкости на водной основе).

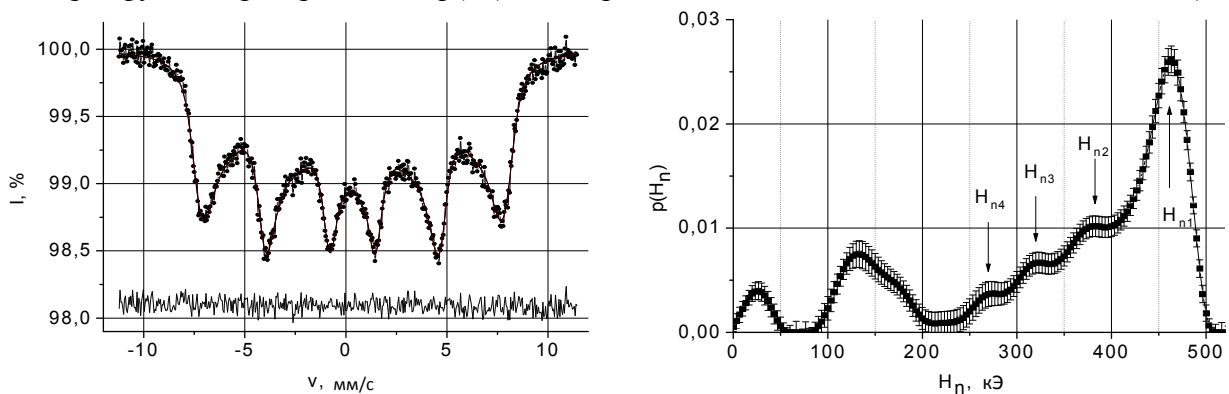


Рис. 5. Мессбауэровский спектр магнитной жидкости на основе магнетита с $d_{\text{ср}} = 7,5$ нм с водой в качестве жидкой основы и смесью амидов и аминов в качестве ПАВ (слева) и функция распределения $p(H_n)$, соответствующая этому спектру (справа)

Сравнение мессбауэровских характеристик, прежде всего значений эффективных магнитных полей на ядрах железа H_n , показало следующее. Для спектров систем наночастиц исследованных соединений помимо вкладов, соответствующим значениям H_n , совпадающим (или близким) с аналогичными величинами для «массивных» образцов и отвечающих, по-видимому, внутренней области частицы, регистрируются вклады, соответствующие существенно меньшим (на ΔH_n) эффективным магнитным полям.

Увеличение относительной интенсивности этих вкладов по мере уменьшения d и тот факт, что им соответствуют более высокие значения δ и ε , позволяют связать их с поверхностной областью частицы, включающей ионы железа, «обедненные» обменными связями. Упрощенно говоря, это поверхностные катионы (1), лишённые половины магнитоактивных «соседей» и следующий за ними слой катионов (2). Повышение соответствующих значений δ и ε согласуется с современными представлениями о том, что для поверхностной области наночастиц характерны значительные искажения кристаллической структуры. Регистрируемое снижение ΔH_n обусловлено «потерей» части обменных связей и по порядку величины согласуется с оценкой в рамках метода молекулярных орбиталей для идеальной решетки феррита – шпинели. Действительно,

$$H_n = H_{free} + H_{dip} + \delta H_n, \quad (3)$$

где H_{free} – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe свободного иона, H_{dip} – вклад в эффективное магнитное поле от диполь-дипольного взаимодействия магнитного момента ядра с магнитными моментами окружающих наночастиц, $\delta H_n = \Delta H_{red} + \Delta H_{cov} + \Delta H_{st}$ – вклад в эффективное магнитное поле на ядрах ^{57}Fe , обусловленный ковалентным характером химических связей в ферритах – шпинелях. Здесь ΔH_{red} – обусловлен в основном переносом в 3d-оболочку 2p-электронов, спин которых по направлению противоположен спину 3d-электронов катиона, что приводит к уменьшению магнитного момента Fe^{3+} , ΔH_{cov} – обусловлен появлением дополнительной электронной плотности от лигандов, что уменьшает спиновую плотность в области расположения мессбауэровского ядра, ΔH_{st} – весьма чувствительно к числу обменных связей катион – анион – катион. Отсутствие или замещение магнитного катиона в А-месте на немагнитный приводит к уменьшению поля на ядре в В-месте на ~ 12 кЭ. Аналогичная оценка для А-мест – ~ 8 кЭ.

Анализ параметров спектров и функций распределения эффективных магнитных полей на ядрах железа $p(H_n)$ позволяет говорить о сложной магнитной структуре поверхностной области и связывать наблюдаемую суперпозицию вкладов, характеризующихся уменьшенными H_n и повышенными δ и ε , с катионами обозначенных выше типов (1) и (2).

Данные об интенсивности парциальных спектров (табл. 1) позволяют провести для нанодисперсных образцов (в том числе ферроколлоидов) оценку размеров поверхностной области наночастицы и, в частности, составляющих её пространственных областей, содержащих катионы типов (1) и (2). Считая, что суммарная интенсивность секстетов, относящихся к поверхностной области, $(I_5 + I_4 + I_3)$, выраженная в долях от общей площади спектра, равна величине

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta r}{r}, \quad (4)$$

где $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ – общий объём наночастицы, $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$ – объём всей её поверхностной области, r – радиус частицы, Δr – толщина всей поверхностной области, мы оценили отношение $\Delta V/V$ и величину Δr для исследованных наноматериалов. Так, например, для на-

ночастиц маггемита с $d = 2r = 20$ нм, получим $\Delta r = 0,75$ нм (заметим для сравнения, что длина обменной связи $\sim 0,4$ нм). Аналогично можно оценить толщину Δr_l поверхностного слоя (1), в названном примере $\Delta r_l = 0,12$ нм. По тому же принципу оценивалась $\Delta V/V$, исходя из соотношения площадей под максимумами функции распределения $p(H_n)$.

Зависимость $\Delta V/V$ от размера наночастиц для исследуемых образцов дана на рис. 6.

Заметим, что существенные отличия мессбауэровских спектров «массивного» и нанодисперсного магнетита от спектров маггемита той же дисперсности связаны с наличием в первом ионов железа различной валентности. Известно, что в «массивном» Fe_3O_4 при температуре Вервея $T_V = 119\text{K}$ имеет место фазовый переход II рода: выше этой температуры возникает электронный обмен между Fe^{2+} и Fe^{3+} . Наши мессбауэровские данные показывают, что для всех исследованных нанодисперсных образцов магнетита T_V выше комнатной, т.е. температура Вервея для наночастиц существенно (на $\sim 200\text{K}$) выше, чем в случае «массивного» магнетита.

Результаты мессбауэровского исследования нанодисперсного магнетита, входящего в состав ферроколлоидов, согласуются с изложенным выше. Помимо этого, они отражают влияние ПАВ и межчастичного взаимодействия на состояние наночастиц и прежде всего их поверхностного слоя, которое различается для образцов МЖ разного состава. Так, обнаружено уменьшение значений H_n для дисперсного магнетита, входящего в состав магнитных жидкостей на водной основе со смесью амидов и аминов в качестве ПАВ (рис. 5), по сравнению с таким же дисперсным магнетитом без ПАВ, оно составляет ~ 50 кЭ для «внутренних» и ~ 130 кЭ для «поверхностных» ионов соответственно. По-видимому, в обоих случаях оно связано, прежде всего, с перераспределением электронной плотности на ядрах железа вследствие хемосорбции. Отличие характера спектра МЖ от спектра порошка магнетита той же дисперсности отражает, по-видимому, факт уменьшения магнитного взаимодействия соседних частиц в ферроколлоиде. Важно заметить, что, согласно полученным данным, изменение H_n по сравнению с магнетитом без ПАВ различается для магнетитовых ферроколлоидов с разным ПАВ.

В главе 4 представлены некоторые результаты диагностики нанодисперсного магнетита, при синтезе которого в качестве исходных реагентов использовались железосодержащие отходы производства. Здесь приведены также результаты диагностики магнитных жидкостей (МЖ), синтезированных на основе такого магнетита с использованием различных ПАВ и жидкостей-носителей. Названные материалы были получены в рамках разработки новых технологий утилизации железосодержащих промышленных отходов (ЖСО) и отличались методом синтеза и вариантами технологических параметров синтеза (температура реакции, концентрация химических веществ и др.). Диагностика с использованием магнитометрии, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактомет-

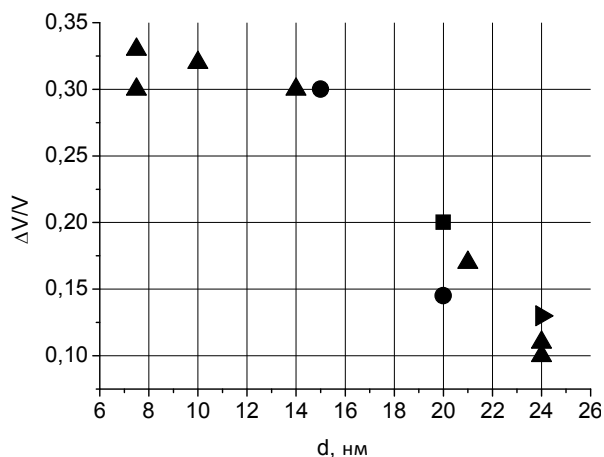


Рис. 6. Зависимость отношения объема поверхностной области частицы к ее общему объему от размера наночастицы по данным компьютерных программ «Spectr» и «Distri»: ■, ● – маггемит, ►, ▲ – магнетит

рии позволяла делать заключение о влиянии таких параметров на дисперсность, состав и магнитные свойства получающихся материалов.

Наиболее важной характеристикой с точки зрения возможностей практического применения считалась намагниченность насыщения I_s . Наилучшие значения I_s имели образцы дисперсного магнетита, полученные методом электрохимического осаждения. Рентгеновские исследования показали, что образец этой группы с наибольшей намагниченностью $I_s = 282$ кА/м имеет средний размер частиц 24 нм (рис. 7). Результаты исследований ферроколлоидов, синтезированных с использованием в качестве исходного сырья нанодисперсного магнетита, полученного электрохимическим методом из промышленных отходов, показали, что эти МЖ пригодны для того, чтобы в ряде случаев заменить более дорогие магнитные жидкости, синтезированные с использованием “чистых” реагентов. Характеристики таких МЖ даны в табл. 3.

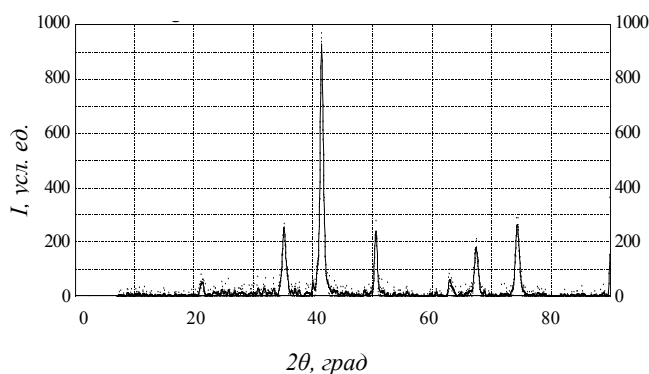


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма магнетита, полученного электрохимическим способом при температуре 80°C

Таблица 3

МЖ 1 – 3 – магнитные жидкости на основе «электрохимического» магнетита,
МЖ 4, 5 – промышленные магнитные жидкости из чистых компонентов

Образец	Жидкость-носитель	Плотность, кг/м ³	Объемная доля магнетита, %	Намагниченность насыщения, кА/м
МЖ-1	керосин	987	6,13	11,20
МЖ-2	вода	1145	4,83	12,50
МЖ-3	индустриальное масло	1200	8,30	14,50
МЖ-4	керосин	999	6,51	14,63
МЖ-5	вода	1200	6,2	14,60

Нами исследовались также образцы магнетита, полученного методом химической конденсации на основе распространенных дисперсных железосодержащих промышленных отходов сложного химического состава, являющихся токсичными. Рентгеновские исследования подтвердили, что эти образцы являются магнетитом и позволили определить средний размер частиц $d_{ср}$, который в зависимости от технологии варьировался от 5 нм до 20 нм. Сравнение мессбауэровских характеристик ряда образцов, полученных методом химической конденсации из отходов производства, с мессбауэровскими данными модельного магнетита, полученного из чистых компонентов и имеющего ту же дисперсность, показывает, что технологические образцы представляют собой магнетит, в котором часть ионов железа замещены на немагнитные ионы Ca, Al и другие, присутствующие в исходных ЖСО. Это может объяснять уменьшение H_n и рост ε по сравнению с модельным магнетитом.

В отличие от магнетита, полученного методом электрохимического осаждения, описываемые образцы имеют более низкую намагниченность, однако на их основе были получены ферроколлоиды, которые прошли апробацию как пригодные для применения в устройствах по очистке воды от нефтепродуктов и сепарирующих устройствах.

Проведенная комплексная диагностика материалов, получавшихся в процессе разработки природоохранных технологий утилизации железосодержащих отходов, способствовала созданию этих технологий, впоследствии защищенных патентами.

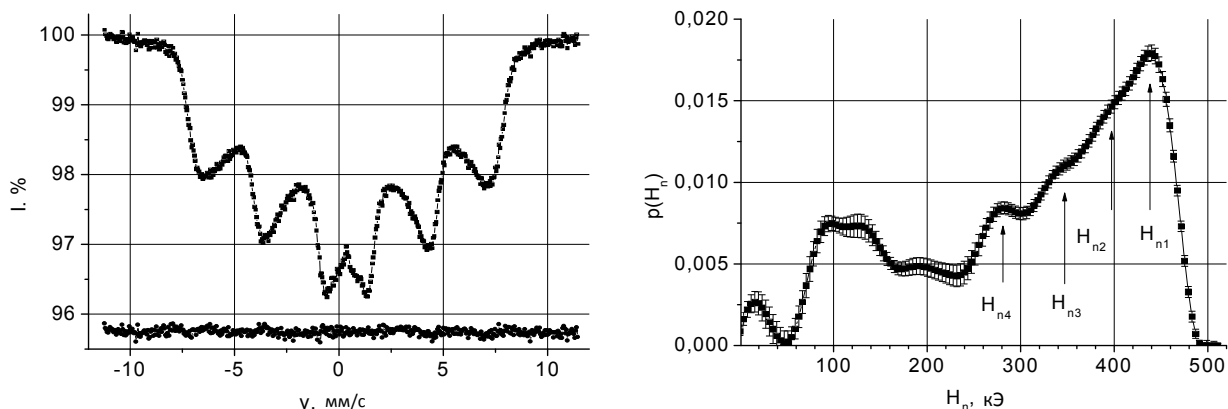


Рис. 8. Мессбауэровский спектр наночастиц магнетита $d_{\text{ср}} = 7$ нм, полученного из отходов металлургического производства (слева) и функция распределения $p(H_n)$, соответствующая этому спектру (справа)

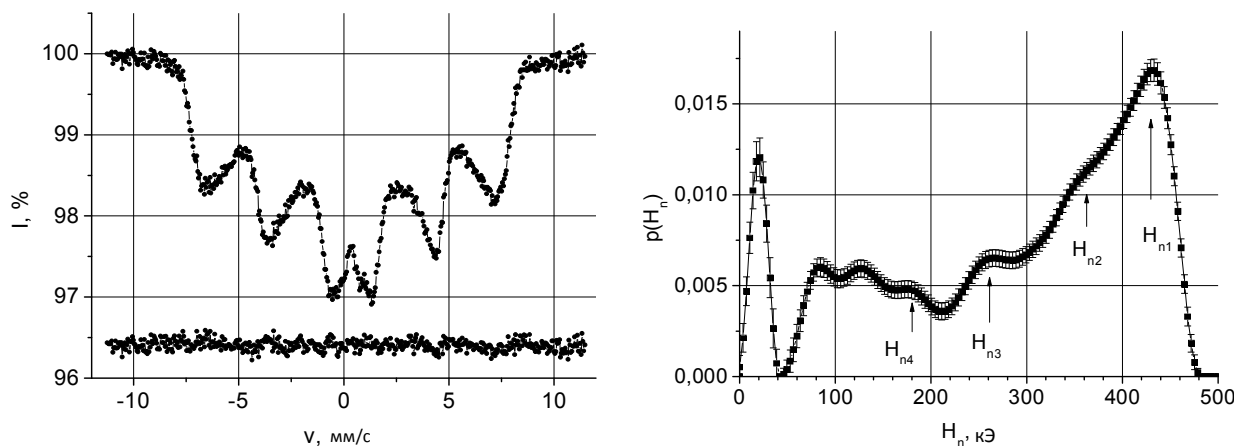


Рис. 9. Мессбауэровский спектр магнитной жидкости на основе магнетита $d_{\text{ср}} = 7$ нм с водой в качестве жидкой основы и олеиновой кислотой в качестве ПАВ (слева) и функция распределения $p(H_n)$, соответствующая этому спектру (справа)

В главе 5 излагаются результаты, полученные при исследовании объектов природного происхождения, предпринятом в связи с тем, что в последнее время в биологии и почвоведении расширяется использование таких методов как мессбауэровская спектроскопия и магнитометрия, и актуальным является использование этих методик, в том числе за счёт применения компьютерных обработок.

Результаты такой диагностики, основанной на данных обработки исходного спектра с использованием программы

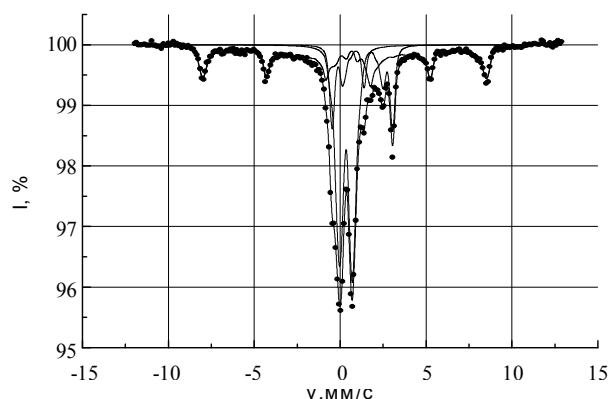


Рис. 10. Мессбауэровский спектр сильномагнитной фракции, выделенной из почвенных конкреций

«Spectr», приведены в разделе 5.1, объектом была предварительно выделенная сильномагнитная составляющая образца богатой железом почвы.

Таблица 4

Параметры мессбауэровского спектра сильномагнитной фракции почвенных конкреций

№	δ , мм/с	ε , мм/с	H_n , кЭ	I , мм/с
1	$0,366 \pm 0,003$	$-0,102 \pm 0,003$	514 ± 1	$0,0120 \pm 0,0003$
2	$0,325 \pm 0,013$	$-0,090 \pm 0,020$	490 ± 1	$0,0029 \pm 0,0001$
3	$0,617 \pm 0,061$	$0,020 \pm 0,060$	458 ± 5	$0,0016 \pm 0,0006$
4	$0,330 \pm 0,003$	$0,150 \pm 0,020$	378 ± 20	$0,1130 \pm 0,0170$
5	$0,357 \pm 0,038$	$0,220 \pm 0,040$	–	$0,0150 \pm 0,0010$
6	$0,340 \pm 0,006$	$0,456 \pm 0,006$	–	$0,0350 \pm 0,0010$
7	$1,329 \pm 0,014$	$1,100 \pm 0,014$	–	$0,0160 \pm 0,0010$
8	$1,315 \pm 0,026$	$1,741 \pm 0,003$	–	$0,0112 \pm 0,0002$

Данные таблицы 4 соответствуют магнитоупорядоченным гематиту, магнетиту и гетиту, а также могут говорить о наличии парамагнитных соединений двух- и трёхвалентного железа или высокодисперсных суперпарамагнитных частиц названных выше минералов. В разделе 5.2 основное место отводится результатам апробации мессбауэровской методики изучения распределения частиц наномангнитных оксидов железа по размерам на примере образцов почв с большим содержанием железа. Спектры этих образцов имели общую особенность: температурное перераспределение интенсивностей спектров «магнитной» и «немагнитной» фаз происходило «на фоне» секстета с параметрами, соответствующими сравнительно крупным частицам гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и неизменной интенсивностью. При обработке спектров площадь, соответствующая вкладу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вычиталась из площади исходного спектра. Оставшаяся часть спектра представляла собой суперпозицию «магнитного» и «немагнитного» парциальных спектров (секстета и дублета соответственно), отвечающих частицам гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ – антиферромагнитного соединения с температурой Нееля $T_N = 393$ К. Относительная интенсивность «магнитного» вклада ΔI_I с увеличением температуры T демонстрирует резкий спад при приближении к комнатной температуре, обусловленный, по-видимому, исчезновением кооперативного «замораживания» магнитных моментов наночастиц. Можно считать, что это взаимодействие приводит к тому, что часть наночастиц, размеры которых соответствуют переходу к суперпарамагнетизму при некоторой температуре T , дают вклад в секстет вследствие блокировки флуктуаций магнитного момента при $T < T_{\text{блок}}$. Полученные на основании мессбауэровских спектров образцов температурные зависимости ΔI_I являются для обоих исследованных образцов убывающими в области $T < T_{\text{блок}}$, что естественно связать с переходом все большего количества наночастиц из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное вследствие достижения ими температуры Нееля $T_N(d)$, которая растет с ростом размера наночастицы d . Аппроксимируя зависимость $\Delta I_I(T)$ в предположении логарифмически нормального распределения наночастиц по размерам, принятого в случае объектов природного происхождения, сформировавшихся под действием случайных факторов,

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{d \ln \sigma_d} \exp \left[-\frac{\ln^2 (d/d_0)}{2 \ln^2 \sigma_d} \right] \quad (5)$$

и полагая, согласно литературным данным, для нанодисперсного гетита

$$v_{\text{кр}} = 8 \cdot 10^{-27} \cdot T \text{ [м}^3\text{]}, \quad (6)$$

где $v_{кр}$ – критический объем частицы, зависящий от температуры T , при котором она переходит из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное, мы определили параметры d_0 – наивероятнейшее значение “диаметра” d частицы, σ_d – стандартное отклонение.

При расчетах мы переходили от распределения частиц по размерам $f(d)$ к соответствующему их распределению по объемам $f(v)$ и считали, что

$$\frac{\Delta V_1(T)}{V_{sum}} = \int_{v_{кр}}^{\infty} f^*(v) dv \quad \text{и} \quad \frac{\Delta V_1(T)}{V_{sum}} = \Delta I_1(T). \quad (7, 8)$$

Здесь ΔV_1 – совокупный объем частиц, находящихся в магнитоупорядоченном состоянии, V_{sum} – совокупный объем всех частиц. Функции распределения наночастиц по размерам для образцов 1 и 2 в результате аппроксимации экспериментально полученных зависимостей $\Delta I_1(T)$, приведены на рис. 11. Им соответствуют значения $d_0^{(1)} = 5,1 \pm 0,2$ нм и $\sigma^{(1)} = 1,70 \pm 0,03$, $d_0^{(2)} = 5,3 \pm 0,2$ нм и $\sigma^{(2)} = 1,90 \pm 0,03$, что не противоречит сведениям об исследованных почвах. Изложенная выше мессбауэровская методика позволяет изучать распределение наномангнитных частиц по размерам в объектах различной природы.

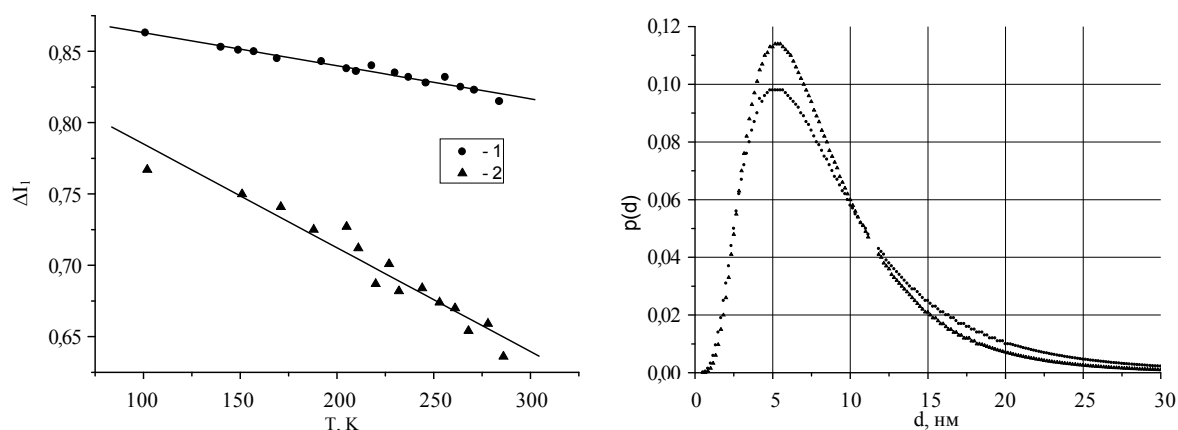


Рис. 11. Температурная зависимость относительной интенсивности парциального спектра магнитоупорядоченной фазы в наночастицах гетита α -FeOOH (слева); результат аппроксимации функции распределения наночастиц гетита по размерам

В разделе 5.3 изложены результаты диагностики состояния железа в биологических материалах, основанной на магнитометрических и мессбауэровских данных. Железо относится к числу жизненно необходимых микроэлементов, при этом его ничтожно малое содержание в тканях организмов ограничивает возможности традиционных исследовательских методик. Данные нашего мессбауэровского исследования образцов, полученных путем высушивания на воздухе частей растений, показали, что для большинства растений, выращенных в обычных условиях, регистрируется только дублет, соответствующий трехвалентному железу в высокоспиновом состоянии.

Однако, одна из предлагаемых в научной литературе схем поведения железа в растениях предполагает, что оно накапливается в растении в виде гидроксидов, которые могут участвовать в процессе кристаллизации. Наличие у растений областей магнитного упорядочения можно рассматривать как один из аргументов в пользу правильности такой схемы. Такие области могут быть за пределами чувствительности мессбауэровского метода (из-за ничтожной концентрации железа), но проявлять себя при исследовании магнитной восприимчивости методом Фарадея. Исходя из представления о том, что в случае многокомпонентных образцов в области сильных магнитных полей (от 1 кЭ и более) для

удельной восприимчивости χ верно соотношение

$$\chi(H) = \chi_p + \chi_d + \chi_f \approx \chi_\infty + \sigma_s/H, \quad (9)$$

по зависимостям $\chi(1/H)$ в работе определены значения χ_∞ и σ_s для ряда образцов биологического происхождения. Здесь χ_p , χ_d , χ_f – пара-, диа- и ферромагнитная составляющие магнитной восприимчивости, σ_s – удельная намагниченность насыщения исследуемого материала.

Полученные результаты позволяют говорить о наличии магнитоупорядоченных областей в исследованных образцах, хотя величина σ_s и, следовательно, их содержание в пробах заметно различается. Можно предполагать, что это наноразмерные области, где имеет место кристаллизация накопленных гидроксидов. Анализ результатов рентгеновского исследования магнитной фракции материалов, полученных путём ряда термических обработок названных образцов, подтверждает эту интерпретацию.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые в результате мессбауэровского исследования серии образцов маггемита и магнетита различной дисперсности (средний размер частиц от 7,5 нм до 24 нм) получены параметры спектров, а также функции распределения эффективных магнитных полей на ядрах железа $p(H_n)$ исследуемых материалов, на основании которых показано, что ядрам железа в поверхностной области наночастиц, «обедненным» обменными связями, соответствуют пониженные значения H_n , причем величина этого понижения согласуется с теоретическими оценками в рамках метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей.
2. Впервые на базе полученных нами мессбауэровских данных для серии образцов наномангнетиков различной дисперсности сделана оценка толщины поверхностной области наночастицы, результаты которой согласуются с представлениями о кристаллической и магнитной структуре этих материалов. На основании тех же данных рассчитано отношение объема поверхностной области к общему объему и получена зависимость этого отношения от размера наночастиц, возрастающая от 0,11 при среднем размере частиц $d_{cp} = 24$ нм до 0,33 при $d_{cp} = 7,5$ нм.
3. На основании полученных мессбауэровских данных для ряда ферроколлоидов с магнитной фазой, представленной магнетитом, получены функции распределения эффективных магнитных полей на ядрах железа $p(H_n)$; показано, что, обусловленное, по видимому, хемосорбцией и уменьшением межчастичного взаимодействия, влияние ПАВ и окружения частицы на эффективные магнитные поля H_n на ядрах железа зависит от природы поверхностно-активного вещества и жидкости-основы. В случае, когда в качестве дисперсионной среды (ДС) использовалась вода (ПАВ – смесь аминов и амидов), зафиксировано заметное снижение эффективных магнитных полей на ядрах железа H_n , величина которого составляет ~50 кЭ и ~130 кЭ для ионов железа, находящихся во внутренней и поверхностной областях наночастицы, соответственно; для ферроколлоида на основе кремнийорганических ДС и ПАВ, снижение аналогичных величин составляет ~25 кЭ и ~70 кЭ.
4. Проведено магнитометрическое, мессбауэровское и рентгенодифрактометрическое изучение нанодисперсного магнетита и магнитных материалов на его основе, синтезированных при различных условиях в процессе разработки новых технологий их получения, предусматривающих использование железосодержащих промышленных отходов в качестве исходного сырья; результаты этого изучения позволили оптимизировать параметры названных технологий, защищенных в дальнейшем патентами, и получить магнитные мате-

риалы (порошковые магнетики и магнитные жидкости) с характеристиками, делающими их пригодными для практического использования.

5. Предложен и апробирован метод расчета параметров распределения наночастиц магнитоупорядоченных соединений железа по размерам в приближении логнормального распределения на основании температурной зависимости интенсивности парциальных мессбауэровских спектров, отвечающих ядрам железа в составе магнитоупорядоченных и «суперпарамагнитных» частиц этого соединения; с помощью этого метода получены параметры распределения по размерам наночастиц гетита в образцах почв.

6. Методами магнитометрии, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследован ряд образцов, полученных в результате различных обработок материалов растительного и животного происхождения, на основании полученных данных сделан вывод о том, что для процесса накопления железа в биологических объектах характерна тенденция к образованию структурных единиц на основе гидроксидов железа и к формированию у них магнитного упорядочения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных журналах и изданиях:

1. Калаева, С.З. Электрохимический способ получения наночастиц магнетита из железосодержащих отходов / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова, А.Г. Ерехинская, М.А. Шипилин // Экология и промышленность России. 2009. Сентябрь. С. 16-17.
2. Бабанин, В.Ф. О состоянии железа в биологических объектах / В.Ф. Бабанин, В.И. Николаев, Д.Э. Пухов, М.А. Шипилин, А.М. Шипилин // Биофизика. 2010. Т.55. Вып.2. С. 302-306.
3. Алексеев, В.П. Мессбауэровский анализ размеров наночастиц в почвах / В.П. Алексеев, М.А. Шипилин, С.В. Васильев, И.Н. Захарова, Д.Э. Пухов // Вестник Поморского университета. Серия: «Естественные науки». 2011. № 2. С. 90-96.
4. Захарова, И.Н. Мессбауэровское исследование наночастиц маггемита / И.Н. Захарова, М.А. Шипилин, В.П. Алексеев, А.М. Шипилин // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 2. С.1-8.
5. Bachurin, V.I. Mossbauer study of nanomagnetism / V.I. Bachurin, I.N. Zakharova, M.A. Shipilin [et al.] // Proceedings of SPIE. 2009. Vol. 7521. 75210Q-3.

Патенты:

6. Калаева, С.З. Способ получения магнитной жидкости / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова, А.Г. Ерехинская, Н.Н. Бажанов, М.А. Шипилин // Патент РФ № 2363064 от 27.07.2009 г. Бюл. № 21
7. Калаева, С.З. Способ получения магнитной жидкости на основе воды / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин, А.Г. Ерехинская, М.А. Шипилин // Патент РФ № 2372292 от 10.11.2009 г. Бюл. №31.
8. Калаева, С.З. Способ получения магнитной жидкости / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова, А.Г. Ерехинская, А.Ю. Дубов, М.А. Шипилин // Патент РФ № 2388091 от 27.04.2010 г. Бюл. №12.
9. Калаева, С.З. Способ получения магнитной жидкости / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова, А.Г. Ерехинская, М.А. Шипилин // Патент РФ № 2391729 от 10.06.2010 г. Бюл. №16.

В других журналах и изданиях:

10. Бабанин, В.Ф. Минералогия сильномагнитных почвенных конкреций / В.Ф. Бабанин, И.Н. Захарова, Д.Э. Пухов, М.А. Шипилин, А.М. Шипилин // Сборник трудов II Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия». Санкт-Петербург, 2007. С. 159-161.
11. Калаева, С.З. Синтез и применение магнитных жидкостей из железосодержащих отходов / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.Г. Ерехинская, М.А. Шипилин // Материалы IV науч.-практич. конференции «Актуальные проблемы экологии Ярославской области». Ярославль, 2008. Т.2. С. 195-199.
12. Калаева, С.З. Исследование процесса сбора нефтепродуктов с поверхности воды с помощью магнитной жидкости из отходов / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.Г. Ерехинская, М.А. Шипилин // Труды XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технология». Томск. 2008. Т.3. С. 219-221.
13. Лойко, В.А. Исследование кинетики активации дисперсной фазы магнитных жидкостей / В.А. Лойко, М.А. Шипилин, А.Г. Ерехинская // Тезисы докладов 61-ой научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов. Ярославль. 2008. Изд-во ЯГТУ. С.185.
14. Калаева, С.З. Электрохимический способ получения наночастиц магнетита из железосодержащих отходов для синтеза магнитных жидкостей / С.З. Калаева, А.Г. Ерехинская, В.М. Макаров, М.А. Шипилин // Сборник научных трудов 13-й Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плес. 2008. С. 50-54.
15. Калаева, С.З. Получение магнитных жидкостей с применением отходов природного магнетита / С.З. Калаева, А.Г. Ерехинская, В.М. Макаров, В.Ф. Лузев, М.А. Шипилин // Сборник научных трудов 13-й Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плес. 2008. С. 55-56.
16. Шипилин, М.А. Мессбауэровские исследования магнитных жидкостей / М.А. Шипилин, В.М. Макаров, С.З. Калаева, А.Г. Ерехинская, С.В. Васильев, В.С. Русаков // Сборник научных трудов 13-й Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плес. 2008. С. 57-61.
17. Бачурин, В.И. Исследование поверхностного магнетизма железосодержащих наночастиц методом мессбауэровской спектроскопии / В.И. Бачурин, И.Н. Захарова, М.А. Шипилин // Сборник научных трудов научно-практической межрегиональной конференции «Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника». Ярославль. 2008. С. 9-14.
18. Васильев, С.В. Мессбауэровские исследования распределения почвенных частиц по размерам / С.В. Васильев, В.И. Николаев, Д.Э. Пухов, М.А. Шипилин, А.М. Шипилин // Тезисы XI-ой Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Екатеринбург. 2009. С.72.
19. Шипилин, М.А. Мессбауэровские исследования наночастиц магнетита, полученного электрохимическим способом / М.А. Шипилин, В.М. Макаров, С.З. Калаева, И.Н. Захарова, В.С. Русаков // Сборник научных трудов II-ой Всероссийской конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». Ставрополь. 2009. С. 49-53.
20. Калаева, С.З. Синтез и применение магнитной жидкости / С.З. Калаева, В.М. Макаров, М.А. Шипилин, А.Г. Бажанова, А.И. Яманин, И.Н. Захарова // Сборник научных тру-

дов II-ой Всероссийской конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». Ставрополь. 2009. С. 7-10.

21. Bachurin, V.I. Mössbauer study of nanomagnetism / V.I. Bachurin, I.N. Zakharova, M.A. Shipilin // Theses of International Conference "Micro-and nanoelectronics – 2009". Zvenigorod. 2009. P. 03-13.

22. Алексеев, В.П. Исследование технологических нанодисперсных магнитных материалов / В.П. Алексеев, М.А. Шипилин, В.М. Макаров, С.З. Калаева, И.Н. Захарова, А.М. Шипилин // Вестник Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова. Серия: Естественные и технические науки. 2009. Т.1. С. 37-42.

23. Шипилин, М.А. О поверхностной области железосодержащих наномангнетиков / М.А. Шипилин, И.Н. Захарова, В.М. Макаров, С.З. Калаева, А.М. Шипилин // Сборник научных трудов 14-ой Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плес. 2010. С. 22-27.

24. Ершова, А.Н. Получение магнитных жидкостей для медицинских технологий / А.Н. Ершова, С.З. Калаева, В.М. Макаров, И.Н. Захарова, А.Г. Гуцин, М.А. Шипилин, А.М. Шипилин // Сборник научных трудов 14-ой Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плес. 2010. С. 270-273.

25. Бажанова, А.Г. Исследование кинетики активации в электромагнитном поле феррофазы, полученной из железосодержащих отходов химической конденсацией и электрохимическим способом / А.Г. Бажанова, С.З. Калаева, В.М. Макаров, М.А. Шипилин и др. // Известия Тульского государственного университета. Серия: Науки о земле. 2010. Вып. 1. С. 67-70.

26. Захарова, И.Н. Мессбауэровская спектроскопия высокодисперсного магнетита, синтезированного из отходов производства / И.Н. Захарова, В.М. Макаров, С.З. Калаева, М.А. Шипилин, А.М. Шипилин // Сборник научных трудов III Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». Ставрополь. 2011. С. 43-47.

27. Shipilin, M.A. Mossbauer study of iron oxides nanoparticles / M.A. Shipilin, V.P. Alekseev, A.M. Shipilin, T.L. Makarova // Theses of 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures ACSIN-2011. St.Peterdurg, 2011. P. 309.

28. Shipilin, M.A. Mossbauer analysis of iron oxides nanoparticles in soils / M.A. Shipilin, S.V. Vasiliev, D.E. Puhov, A.M. Shipilin, T.L. Makarova // Theses of 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures ACSIN-2011. St.Peterdurg, 2011. P. 176.

Подписано в печать 24.01.2012 г.

Формат 60х90/16. Печать офсетная

Объем 1,2 печ.л. Тираж 100 экз. Заказ №04/12

ЯрГУ, Ярославль, ул. Советская 14