

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ
НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНЫХ ИОННО-ТРЕКОВЫХ
МЕМБРАНАХ**

Выполнил студент
группы 205М
Фадеев Максим Сергеевич

подпись студента

Научный руководитель
проф. Русаков Вячеслав Серафимович

подпись научного руководителя

Допущена к защите «__» _____ 2018 г.
Зав. кафедрой общей физики
проф. Салецкий Александр Михайлович

подпись зав. кафедрой

Москва
2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
ГЛАВА 1. Литературный обзор	5
1.1. Фазовая диаграмма и кристаллическая структура сплавов системы Fe-Ni	5
1.2. Результаты мессбауэровских исследований сплавов системы Fe-Ni	7
ГЛАВА 2. Методика эксперимента	10
2.1. Этапы синтеза Fe-Ni нанотрубок	10
2.1.1. Получение шаблонных матриц	10
2.1.2. Электрохимическое осаждение	11
2.1.3. Аттестация шаблонных матриц и нанотрубок	13
2.2. Рентгеновская дифрактометрия	14
2.3. Мессбауэровский спектрометр	15
2.4. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров	15
2.4.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров	16
2.4.2. Модельная расшифровка	17
ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования Fe и Fe-Ni нанотрубок на ядрах ^{57}Fe	18
3.1. Результаты рентгенофазового анализа	18
3.2. Результаты восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров	21
3.3. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров	28
3.4. Влияние замещения атомов железа на атомы никеля в ближайшем окружении атомов железа	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы	42
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	44

ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия нанотехнологии стали стратегическим индустриальным направлением. К наноструктурам проявляется огромный интерес в связи с реальной возможностью практического применения их уникальных свойств в разнообразных областях науки и техники. Одним из факторов, влияющих на формирование свойств наносистем является появление квантово-размерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов [1]. Синтез различных наноструктур является одним из самых перспективных направлений современной науки. Наночастицы, нанодиски, нанотрубки, нанопроволоки, нановолокна, наномембраны и нанофильтры получили широкое применение во многих областях. В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованиям, направленным на выяснение физико-химических характеристик нанотрубок [2-6]. С одной стороны, это фундаментальный аспект, обусловленный миниатюрными размерами и уникальными физико-химическими характеристиками нанотрубок. С другой стороны – широкие возможности практического применения нанотрубок [7-8]. Расширение подобных исследований связано еще и с тем, что многие свойства нанотрубок зависят от их геометрии [9-10].

Железосодержащие нанотрубки вызывают дополнительный интерес, так как потенциально могут обладать уникальным магнитными и электрическими свойствами. Кроме того, железо-никелевые нанотрубки могут получить широкое применение в биомедицине [11] и катализе [12]. Также железо-никелевые нанотрубки могут выступать в роли магнитных носителей со сверхвысокой плотностью записи [13]. В связи с этим, объектом исследования данной работы стали железные и железо-никелевые нанотрубки в полимерных ионно-трековых мембранах. Они были исследованы с помощью методов мессбауэровской спектроскопии. Также были привлечены данные

энергодисперсионного анализа (ЭДА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской дифрактометрии.

ГЛАВА 1

1.1. Фазовая диаграмма и кристаллическая структура сплавов системы Fe-Ni

На данный момент насчитывается около 3000 сплавов, в состав которых входит никель. В них никель участвует главным образом в сочетании с кобальтом и железом. Железо-никелевые сплавы имеют широкое применение в промышленности [14]. Свойства их довольно неплохо известны на текущий момент. Чаще всего такие сплавы имеют либо кубическую объемноцентрированную структуру (bcc или ОЦК) (рисунок 1 слева) с пространственной группой $Im\bar{3}m$, либо кубическую гранецентрированную (fcc или ГЦК) (рисунок 1 справа) с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ [15-16].

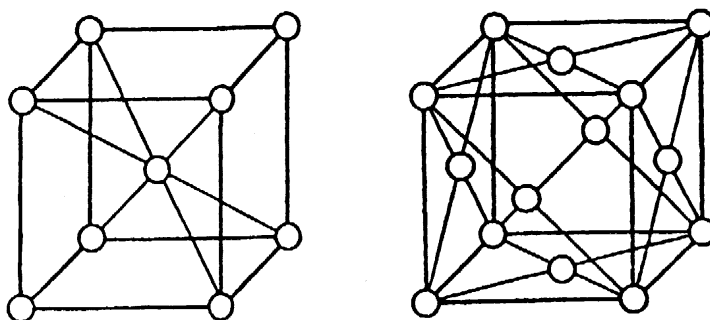


Рисунок 1 – Кубическая объемноцентрированная (слева) и кубическая гранецентрированная (справа) структуры

В пространственной группе $Im\bar{3}m$ атомы железа занимают кристаллографическую позицию 2a с точечной симметрией $m\bar{3}m$, при этом элементарная ячейка содержит 2 формульные единицы, то есть 2 атома. В $Fm\bar{3}m$ атомы железа занимают кристаллографическую позицию 4a с точечной симметрией $m\bar{3}m$, при этом элементарная ячейка содержит 4 формульные единицы, то есть 4 атома. Причем с трансляционной симметрией для bcc: $(0,0,0) + (1/2,1/2,1/2)$, а для fcc: $(0,0,0) + (0,1/2,1/2) + (1/2,0,1/2) + (1/2,1/2,0)$.

Тип кристаллической структуры определяется концентрацией никеля и железа и температурой железо-никелевого сплава. Для равновесного состояния его можно определить по фазовой диаграмме, приведенной на рисунке 2 [17-18]. Железо и никель взаимно растворимы в жидком состоянии. Видно, что при малых концентрациях никеля при температуре до 912°C сплав

имеет объемноцентрированную кубическую структуру α -Fe (BCC). С увеличением концентрации никеля сплав представляет совокупность BCC и FCC фаз. При концентрациях никеля в широкой области значений $\sim 75\%$ наблюдается упорядоченная структура FeNi_3 . А при малых концентрациях железа сплав приобретает кубическую гранецентрированную структуру, как у чистого никеля. Процесс перехода из одной фазы в другую подробно описывается в книге Химушина [19] и работе [20]. Штрих-пунктирной линией на данной диаграмме обозначено множество точек температур Кюри. Сплав, находящийся ниже этой температуры, является ферромагнетиком, а при превышении данной температуры – парамагнетиком. При температуре выше $\sim 1500^\circ\text{C}$ сплав переходит в жидкое состояние. Однако в ряде работ отмечают, что при повышенных температурах и длительной выдержки могут образовываться интерметаллидные фазы с упорядоченной структурой [19].

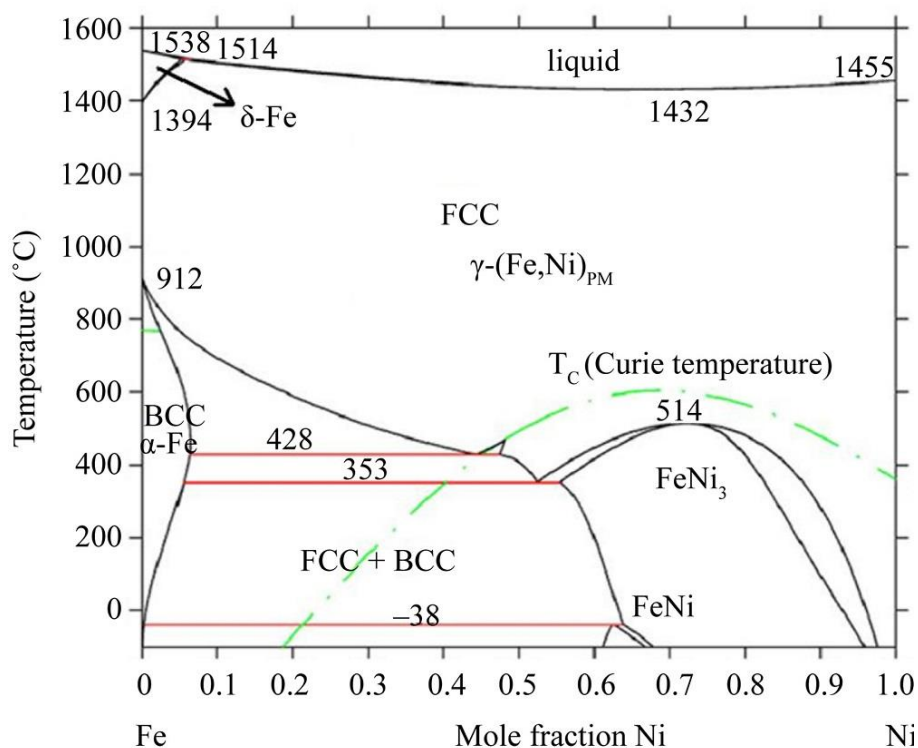


Рисунок 2 – Диаграмма состояния железо – никель [17-18]

Необходимо отметить, что в зависимости от способа получения сплава железо – никель (температуры отжига, способа закалки и т.д.) положение фазовых границ могут существенно различаться (см. п. 1.2).

1.2. Результаты мессбауэровских исследований сплавов системы Fe-Ni

Мессбауэровские исследования железо-никелевых сплавов проведены в большом количестве. Однако результаты, полученные в ходе этих исследований, могут довольно значительно различаться в связи с разным методом синтеза образцов. Наиболее часто встречаемые методы получения железо-никелевых $Fe_{100-x}Ni_x$ сплавов приведены на рисунке 3 [21].

Эти методы могут различаться способом, длительностью и интенсивностью измельчения, температурой отжига [22-30]. В зависимости от способа синтеза различаются фазовые границы сплава. Видно, что в общем случае при малых концентрация никеля сплав имеет кубическую объемноцентрированную структуру, к которой затем добавляется кубическая гранецентрированная, а затем, при преобладании никеля, – только гранецентрированная кубическая структура, что в целом соответствует фазовой диаграмме, приведенной в пункте 1.1.

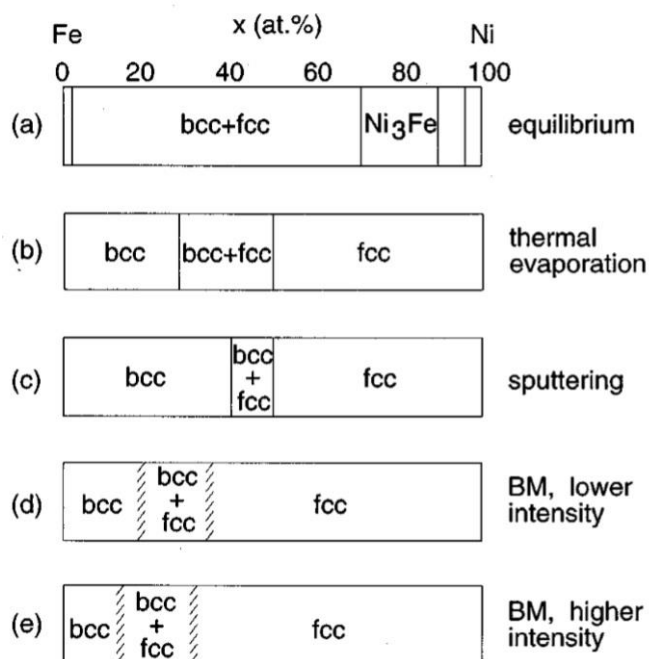


Рисунок 3 – Фазовые границы $Fe_{100-x}Ni_x$ сплавов, синтезированных различными методами [21]

В работе [21] исследовались массивные образцы $Fe_{100-x}Ni_x$ ($0 < x < 49$), полученные при различной интенсивности и времени механического измельчения. В результате чего удалось получить чистую bcc фазу для $x < 12$

и fcc – для $x > 30$. Аналогично в работах [31-35] рассматриваются границы перехода между фазами в зависимости от времени и интенсивности измельчения. Эти границы не выходят за значения концентраций, приведенных на рисунке 3. Время и интенсивность измельчения в порошок влияет на размеры получившихся зерен. Например, в случае равенства концентраций железа и никеля размер зерен уменьшается с 75 нм до 20 нм за 50 часов измельчения. При этом параметр элементарной ячейки за это же время меняется с 3.52 Å до 3.60 Å. Для FeNi_3 размер зерен уменьшается с 60 нм до 15 нм за 40 часов, а параметр элементарной ячейки практически не меняется. Помимо перечисленных выше встречаются более редкие методы синтеза Fe-Ni частиц. Парообразный водородный метод на основе хлоридов железа и никеля позволяет получить частицы размером 56-82 нм [36-37], а с помощью использования этиленгликоля и хлоридов никеля и железа можно получить частицы размером 45-86 нм [38].

Для массивных $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ образцов с ОЦК структурой в статьях [39-41] приводятся значения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe , которые в дальнейшем сравниваются с полученными в данной работе результатами. В случае чистого железа значение сверхтонкого магнитного поля ~ 330 кЭ и с увеличением концентрации Ni (до $x \sim 30$) оно возрастает.

Сдвиг мессбауэровской линии δ массивных образцов при малых замещениях никеля увеличивается от нуля до 0.03 мм/с, при этом квадрупольное расщепление равно нулю [42], а при $x > 50$ сдвиг мессбауэровской линии уменьшается с ~ 0.3 мм/с при $x = 50$ до ~ 0.05 мм/с при $x = 90$ [43]. Стоит отметить, что работа [43], посвященная исследованию спиновой структуры упорядоченных и разупорядоченных фаз в ГЦК структуре и распределению сверхтонкого магнитного поля, является довольно полным исследованием $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ сплавов. В данной работе применялась мессбауэровская спектроскопия и моделирование методом Монте-Карло. В ней получены мессбауэровские спектры при различных концентрациях Ni при комнатной температуре (300 К), температуре жидкого гелия (4.2 К) и

температуре жидкого азота (77.4 К). Приводятся результаты рентгеновской дифрактометрии, а также значения параметров мессбауэровских спектров, таких как сверхтонкое магнитное поле, сдвиг мессбауэровской линии, квадрупольное расщепление, ширина линии. Обсуждаются различные способы моделирования с помощью метода Монте Карло и их комбинации с модельной расшифровкой и восстановлением магнитного сверхтонкого поля. Определены магнитный и атомный порядок в упорядоченных структурах Fe_3Ni , FeNi и FeNi_3 . Модельная расшифровка проходила в рамках предположения биномиального распределения атомов по позициям атомов железа. Аналогичное предположение используется и в работе [41]. Дополнительно сделанное предположение о линейной корреляции сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровской линии от числа атомов Ni в ближайшем окружении атома ^{57}Fe позволило определить изменение сверхтонкого магнитного поля ($\Delta H_n \sim 9-10$ кЭ) при замещении одного атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома ^{57}Fe .

Работы, посвященные исследованию железо-никелевых нанотрубок довольно немногочисленны. Почти во всех из них в качестве шаблонной матрицы выступает анодная окись алюминия [44-45]. Утверждается, что ось легчайшего намагничивания совпадает с осью нанотрубок [46] или нанопроволок [47]. Мессбауэровский спектр железо-никелевых нанотрубок с соотношением концентраций металлов 2:1 представляет собой зеemanовский секстет и квадрупольный дублет, соответствующий оксиду железа [48].

ГЛАВА 2

2.1. Этапы получения Fe-Ni нанотрубок

Синтез и получение железных и железо-никелевых нанотрубок проходили в два основных этапа в Астанинском филиале Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан (г. Астана). На первом этапе синтеза проходило получение шаблонных матриц из полиэтилентерефталата. Далее путем электрохимического осаждения, получались нанотрубки, которые и были исследованы. Аттестация шаблонных матриц (темплата) и синтезированных нанотрубок проводились также в филиале Института ядерной физики.

2.1.1. Получение шаблонных матриц

Трековые мембраны, использованные в качестве шаблонной матрицы – темплата, были изготовлены из полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки марки Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Пленки облучались на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 [49] положительными ионами криптона Kr^+ с энергией 1.75 МэВ/нуклон и флюенсом $4 \cdot 10^7$ ион/см². После облучения полимерные пленки подвергались химическому травлению в течение 210 с в 2.2 М растворе NaOH. Данные условия и время травления позволили получить трековые мембраны с цилиндрическими порами диаметром $\sim 380 \pm 10$ нм, не образующими конгломераты скрещенных или слитых пор [50]. Снимки шаблонных матриц, использованных для дальнейшего электрохимического осаждения приведены на рисунке 4. Данные снимки были получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

На основании рисунка 4 можно сделать следующие выводы: после травления поры в шаблонных матрицах получаются цилиндрическими (разница между диаметрами лицевой и изнаночной сторон составляет не более 5 – 7 %); поры в матрице расположены практически равномерно без

пересекающихся участков; что позволяет получать упорядоченные наноструктуры малых диаметров.

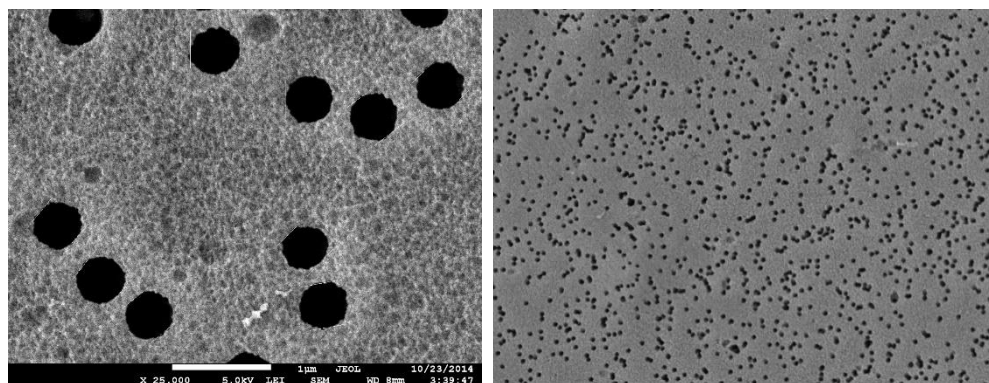


Рисунок 4 – Изображения поверхности шаблонной матрицы, полученные с помощью растрового электронного микроскопа

2.1.1. Электрохимическое осаждение

На рисунке 5 представлена схема электрохимического осаждения в нанопоры ПЭТФ темплата, которое проводилось в потенциостатическом режиме при напряжении 2.0 В.

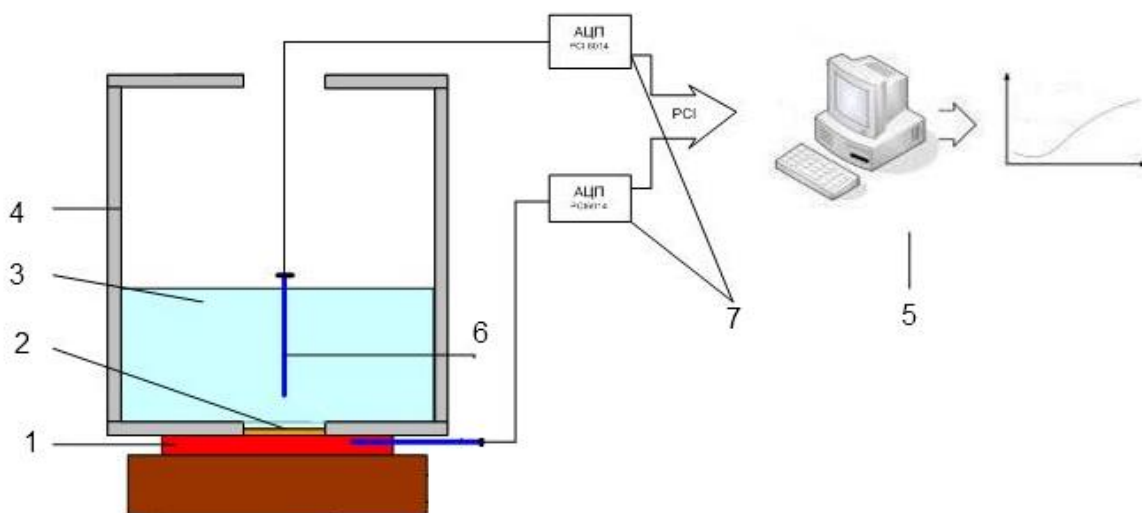


Рисунок 5 – Схема ячейки для электрохимического осаждения.

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

В качестве катода и анода в ячейке использовались медные пластины равной площади. Состав раствора электролита для получения железных и железо-никелевых наноструктур: 7-водные сульфаты железа и никеля – $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ в необходимом молярном соотношении, борная –

H_3BO_3 и аскорбиновая $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ кислоты. Все растворенные компоненты переливались в одну колбу, и, для контроля уровня pH, к ним добавлялась аскорбиновая кислота. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а (содержание основного компонента выше 98 %) или х.ч (содержание основного компонента более 99 %).

Поскольку шаблонная матрица является диэлектриком, для создания проводящего слоя на одну из сторон матрицы методом магнетронного напыления в вакууме наносился слой золота толщиной 10 нм, который служил рабочим электродом (катодом) при осаждении. При данных условиях напыления поры в матрице остаются открытыми, что позволило получить наносистемы в форме нанотрубок. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410A.

Внешний диаметр нанотрубок измерялся при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) и составлял ~400 нм. Диаметр пор ПЭТФ шаблона, внутренний диаметр нанотрубок (d) оценивался манометрическим методом определения газопроницаемости в соответствии с кинетическим уравнением (законом Фика) [51]:

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

где Q – объем пройденного сквозь трубки газа, R – универсальная газовая постоянная, M – молекулярная масса воздуха, L – толщина мембраны (высота нанотрубок), Δp – разность давлений на концах нанотрубок, n – поверхностная плотность пор (флюенс облучения ПЭТФ пленок при получении шаблона), T – температура. В эксперименте по определению среднего значения внутреннего диаметра нанотрубок использовалась разность давлений Δp , которая менялась в интервале значений от 8 до 20 кПа (с шагом 4 кПа). Из полученных данных о значениях внутреннего и внешнего диаметров нанотрубок была определена их толщина – $d = 120 \pm 5$ нм.

Учитывая, что Fe-Ni наноструктуры локализованы несколько ниже уровня поверхности шаблона, для их вскрытия (удаления ПЭТФ) проводилось растворение пленок ПЭТФ в растворе гидроксида натрия при температуре 50°C в течение 1 часа и промывки в деионизированной воде. Полученные наноструктуры исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Снимки с РЭМ массива наноструктур приведены на рисунке 6.

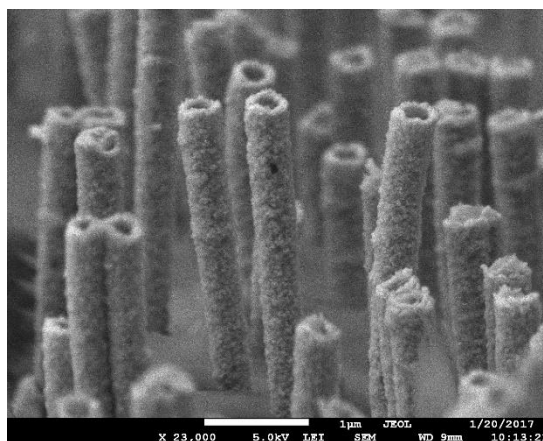


Рисунок 6 – РЭМ снимки полученных нанотрубок

Выбор метода электрохимического осаждения обусловлен простотой масштабирования и возможностью управления физико-химическими свойствами синтезируемых наноструктур.

2.1.3. Аттестация шаблонных матриц и нанотрубок

Длина всех нанотрубок составляла 12 мкм, внешний диаметр – 400 ± 10 нм, а толщина стенки – 120 ± 5 нм. Исследование структурных характеристик и элементного состава, полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ.

С помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) было определено процентное соотношение Ni и Fe в исследованных в данной работе десяти образцах с ожидаемым шагом концентрации примерно 10%. Спектры ЭДА приведены на рисунке 7 (получены в г. Астана, Казахстан). Для образцов наименований: Fe₁₀₀, Fe₉₀Ni₁₀, Fe₈₀Ni₂₀, Fe₇₀Ni₃₀, Fe₆₀Ni₄₀, Fe₅₀Ni₅₀, Fe₄₀Ni₆₀,

$Fe_{30}Ni_{70}$, $Fe_{20}Ni_{80}$, $Fe_{10}Ni_{90}$, атомный вес Ni (в %) составил: 0, 11, 19, 31, 38, 51, 61, 72, 79, 91, соответственно. Погрешность определения атомного соотношения не превышает 1,3%. Видно, что для Fe-Ni нанотрубок отклонение концентрации Ni от ожидаемой не превышает 2%.

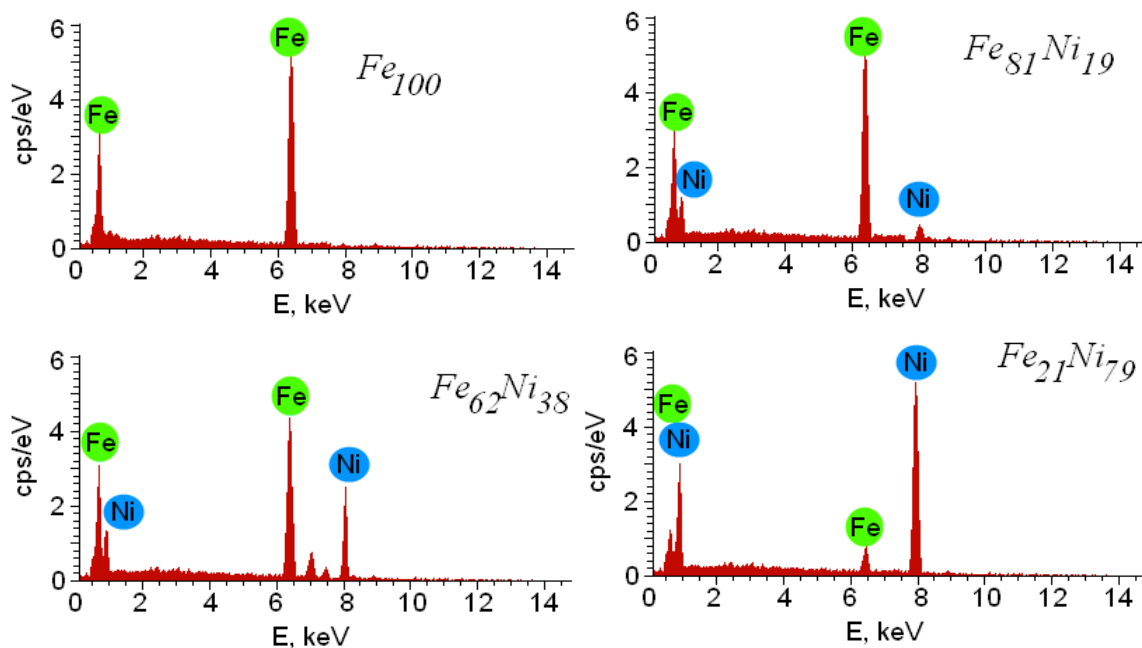


Рисунок 7 – Спектры энергодисперсионного анализа нанотрубок

2.2. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновские измерения были проведены на кафедре физики твердого тела доктором физ.-мат. наук доц. Киселевой Т.Ю. Определение фазового состава образцов проводилось на дифрактометре Empyrean Panalytical (производство Нидерланды) ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) в геометрии Брега-Брентано при напряжении $U = 40 \text{ кВ}$ и силе тока $I = 40 \text{ мА}$. Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение HighScore Plus и международная база данных ICDD PDF4. С помощью программного обеспечения рентгеновские дифрактограммы были обработаны двумя методами. В первом обработка проводилась по отдельным пикам, а вторым являлся метод Ритвельда. Результаты рентгеновских измерений подробно обсуждаются в пункте 3.1.

2.3. Мессбауэровский спектрометр

Все спектры исследованных образцов получены на мессбауэровском спектрометре MS1104Em, фотография которого представлена на рисунке 8.

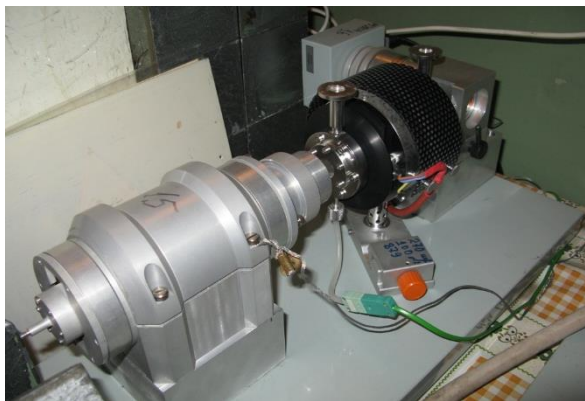


Рисунок 8 – Мессбауэровский спектрометр MS-1104Em

В качестве источника выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Доплеровская скорость движения источника относительно поглотителя подчинялась треугольному закону. С помощью дискриминатора обрезался диапазон скоростей, на котором происходило изменение направления движения. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью эталонного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовались методы восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра и модельной расшифровки спектра с учетом априорной информации об объекте исследования, реализованные в специальной программе.

2.4. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров

При анализе и обработке мессбауэровских спектров могут ставиться задачи по улучшению качества спектров, сравнению их с эталонными образцами, восстановлению распределений сверхтонких параметров спектра и модельной расшифровке. При решении этих задач используются метод наименьших квадратов (МНК) с использованием алгоритма Левенберга-Марквардта, различные виды аппроксимации функций. Наиболее частыми

методами обработки мессбауэровских спектров являются восстановление сверхтонких параметров и модельная расшифровка. Оба эти метода были использованы в данной работе для обработки каждого спектра. Сравнение результатов, полученных каждым методом, обсуждается в пунктах 3.3 и 3.4. Для обработки и анализа экспериментальных мессбауэровских спектров использовалась программа SpectrRelax [52].

Не маловажную роль перед началом обработки мессбауэровских спектров играет наличие априорной информации об образцах. Это могут быть данные о магнитной и кристаллической структуре, атомном распределении, о наличии примесей и фазах, значениях сверхтонких параметров для похожих образцов. Эта информация не только помогает при подготовке к обработке, но и снимает в ряде случаев неоднозначность в результатах обработки.

2.4.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров

В методе восстановления распределений сверхтонких параметров априорная информация помогает сделать начальные предположения о корреляции параметров, диапазонах их изменения. Этот метод наиболее удобен в том случае, когда не удастся описать экспериментальный спектр малым набором парциальных спектров (одиночных линий – синглетов, двух линий – квадрупольных дублетов и набора шести линий – зеемановских секстетов). В общем случае восстановление распределений сверхтонких параметров позволяет найти оптимальные значения параметров базовой линии спектра, отношения интенсивностей резонансных линий, границы распределений сверхтонких параметров спектра, средние значения сверхтонких параметров [53]. Для каждого из распределений сверхтонких параметров можно вычислить площадь и центр тяжести распределения, наиболее вероятное значение на выбранном интервале, дисперсию и среднеквадратичное отклонение.

2.4.2. Модельная расшифровка

В случае, когда экспериментальный спектр можно описать малым набором парциальных спектров, используется модельная расшифровка. При модельной расшифровке априорная информация помогает подобрать наиболее подходящую модель, то есть сократить число физических предположений, в рамках которой определяются значения физических параметров, и может выявляться новая информация об исследуемых образцах. Нередко в качестве априорной информации выступают данные, полученные в результате восстановления распределений сверхтонких параметров.

Согласно теоретическим представлениям форма линии, соответствующая испусканию, поглощению и рассеянию гамма-квантов ядрами в твердом теле описывается функцией Лоренца. Но по ряду причин форма этой линии может иметь несколько другой вид. Это связано с неоднородным окружением мессбауэровского ядра, эффектом насыщения и резонансного самопоглощения. Поэтому в общем случае форма резонансной линии может описываться функцией псевдо-Фойгта $W_{PV}(z, \Gamma)$, которая представляется в виде линейной комбинацией функции Лоренца $W_L(z, \Gamma)$ и Гаусса $W_G(z, \Gamma)$ одинаковой ширины Γ и параметром α :

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

В рамках обработки спектров нанотрубок фиксировалось значение $\alpha = 0$, т.е. описание линий проводилось функцией Лоренца. Подробное описание модели, в рамках которой проходила обработка мессбауэровских спектров $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок приводится в пункте 3.3.

ГЛАВА 3

3.1. Результаты рентгенофазового анализа

На рисунке 9 в качестве примера представлены дифрактограммы некоторых из исследованных образцов, в которых концентрация никеля меньше концентрации железа. Видно, что пики интенсивности на данных дифрактограммах находятся при значениях угла 2θ , равных 44.6° , 65.0° и 82.3° , с соответствующими индексами Миллера: (011), (002) и (112), что подтверждает объемноцентрированную кубическую структуру (ОЦК или bcc).

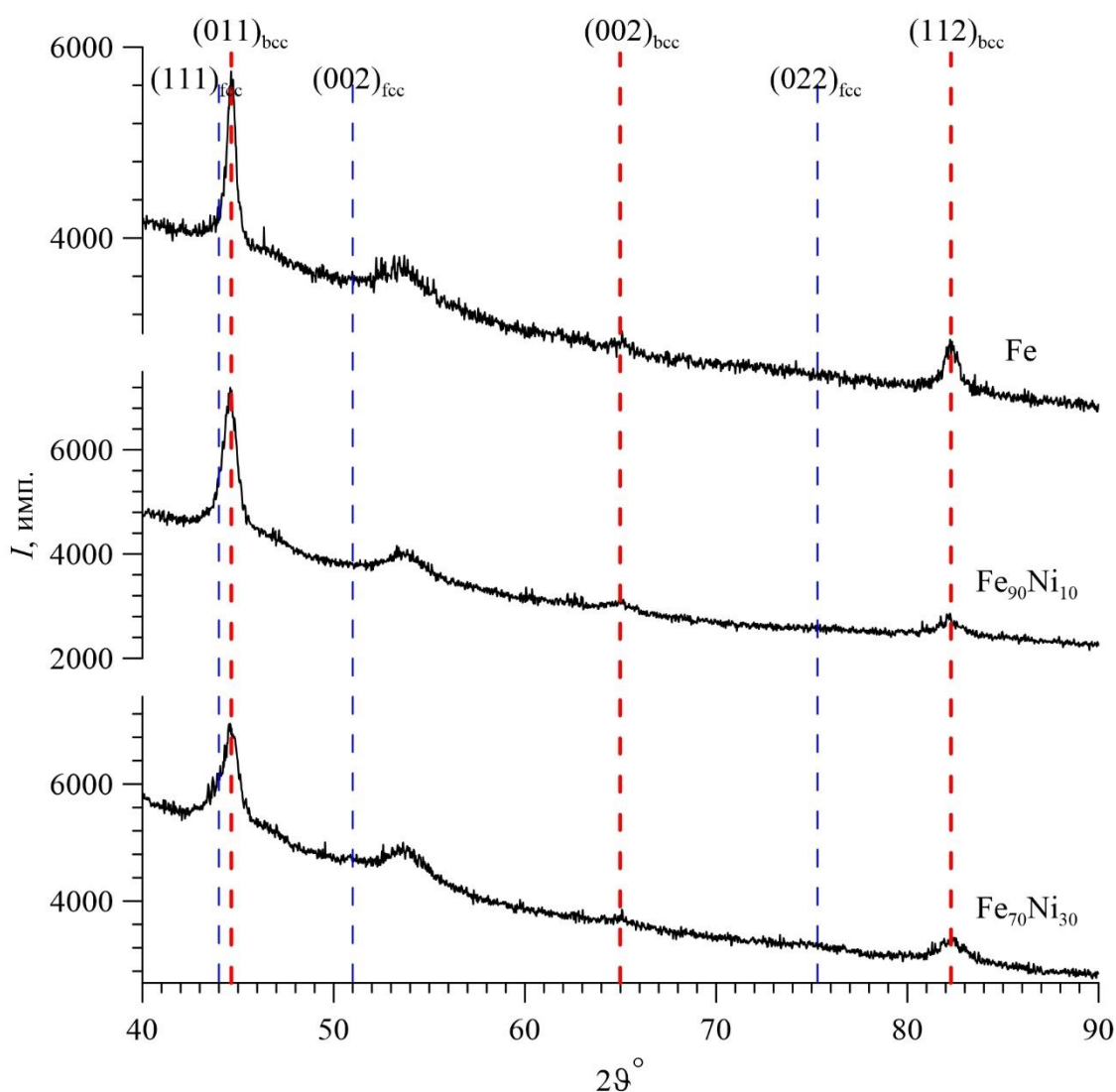


Рисунок 9 – Дифрактограммы нанотрубок с ОЦК структурой

На рисунке 10 приведены дифрактограммы для образцов, в которых содержание никеля превышает содержание железа. Аналогично, из

полученных данных об углах дифракции 2θ , значения которых составляли 44.0° , 51.0° и 75.3° с соответствующими индексами Миллера (111), (002) и (022), была определена кристаллическая структура. Для данных образцов наблюдается гранецентрированная кубическая структура (ГЦК или fcc). Дифракционная линия при угле $\sim 53.7^\circ$, наблюдаемая для всех образцов, соответствует шаблонной матрице ПЭТФ.

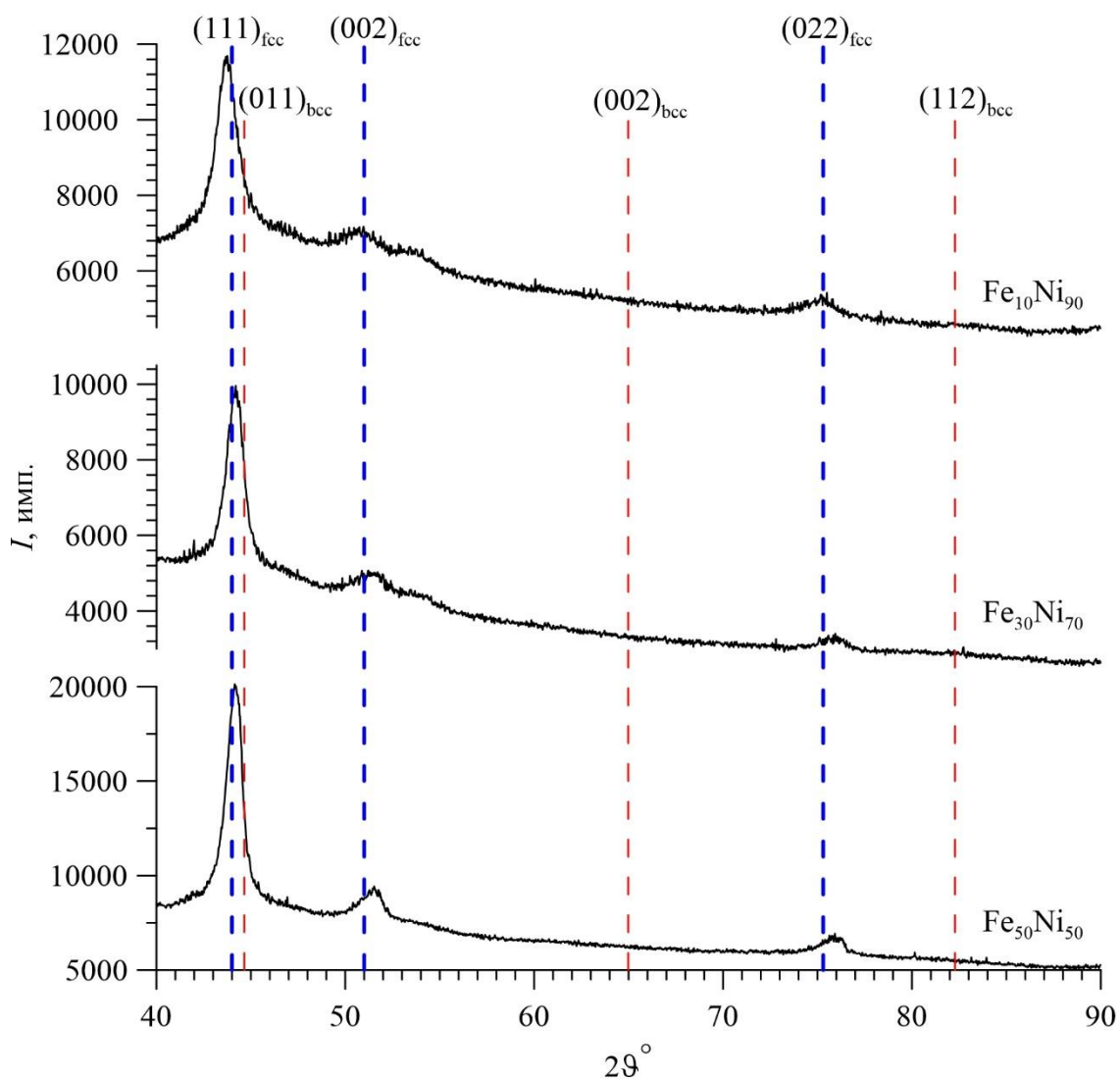


Рисунок 10 – Дифрактограммы нанотрубок с ГЦК структурой

С помощью программного обеспечения HighScore Plus данные дифрактограммы были обработаны двумя методами. В обоих из них вначале вычитались пики, соответствующие ПЭТФ и K-alpha2. В первом методе происходила обработка по отдельным пикам. Программой определялись положения наблюдаемых дифракционных линий. Далее, используя условие

Вульфа-Брегга, определялись значения межплоскостных расстояний. Вторым методом – методом Ритвельда, в котором программой сначала осуществляется поиск наиболее подходящих для математического описания дифракционных линий вариантов Fe-Ni сплавов из базы данных ICDD PDF4, а затем поиск оптимальных значений параметров элементарной ячейки. На основе проведенных обработок рентгеновских дифрактограмм двумя методами были определены значения параметра элементарной ячейки для всех исследуемых образцов, которые хорошо согласуются с литературными данными (см. рис. 11).

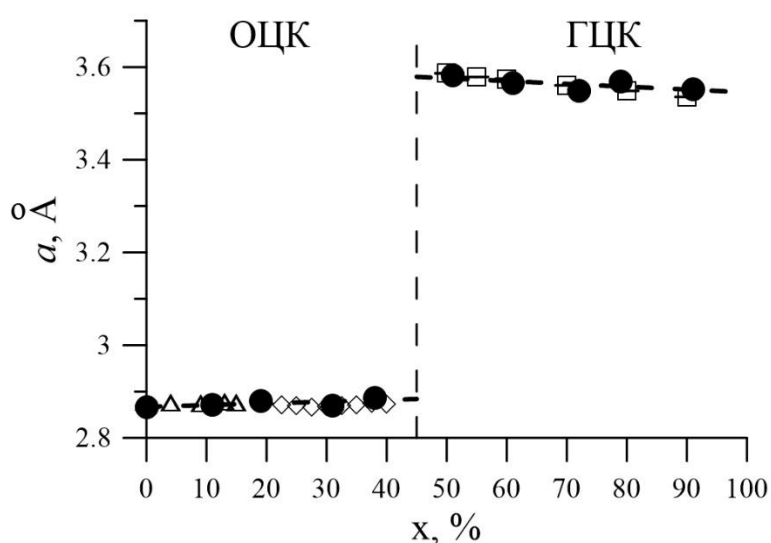


Рисунок 11 – Зависимость параметра элементарной ячейки от концентрации Ni.

- – экспериментальные значения, полученные в данной работе, незакрашенные многоугольники – литературные данные [21, 43, 54]

Таким образом, основная часть полученных Fe-Ni наноструктур представляет собой $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубки с ОЦК структурой (пр. группа $Im\bar{3}m$) для $0 \leq x \leq 40$ и с ГЦК структурой (пр. группа $Fm\bar{3}m$) для $50 \leq x \leq 90$. Причем для ОЦК структуры наблюдается незначительное увеличение параметра элементарной ячейки, а для ГЦК – уменьшение. Отметим, что фазовая диаграмма данных нанотрубок лучшим образом совпадают с фазовой диаграммой для массивных образцов, полученных в работе [21] методом распыления (sputtering).

3.2. Результаты восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров

Все мессбауэровские спектры были получены при комнатной температуре и в общем случае представляли собой пары зеемановских секстетов и квадрупольных дублетов. Основной относительный вклад в интенсивность вносит секстет с уширенными линиями, соответствующий железо-никелевым нанотрубкам. Другой секстет соответствует магнитоупорядоченной железосодержащей оксидной примеси. Его вклад не превышает 4,1%, а значения сверхтонкого магнитного поля этого секстета лежат в диапазоне 416÷489 кЭ. Что касается квадрупольных дублетов, то их можно отнести к катионам Fe^{3+} в железосодержащих солях, образованных в процессе синтеза нанотрубок.

На рисунке 12 представлен мессбауэровский спектр железных нанотрубок (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (справа). Видно, что максимум распределения достигается при ~ 328 кЭ. Значения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ практически равны нулю, что соответствует структуре α -Fe.

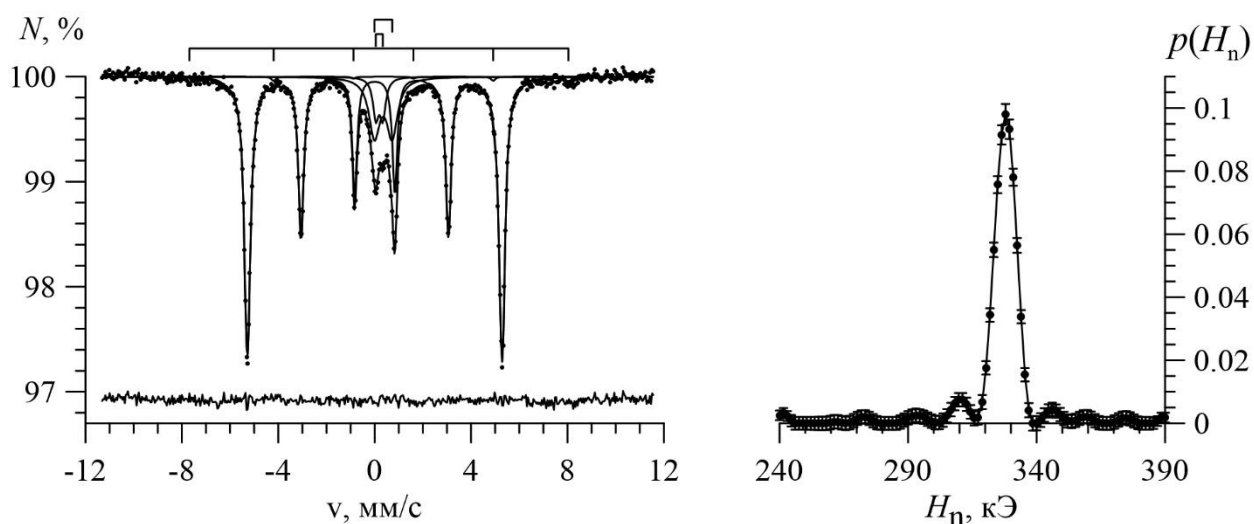


Рисунок 12 – Мессбауэровский спектр (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (справа) железных нанотрубок

В результате обработки спектра в рамках восстановления сверхтонких параметров определено, что угол ϑ между магнитным моментом атома Fe и

осью нанотрубок равен $(47.4 \pm 0.2)^\circ$, что указывает на наличие некоторой магнитной текстуры вдоль оси нанотрубок.

На рисунках 13-15 представлены мессбауэровские спектры железо-никелевых нанотрубок с концентрациями Ni 10-30 %, 40-60 %, 70-90 % соответственно.

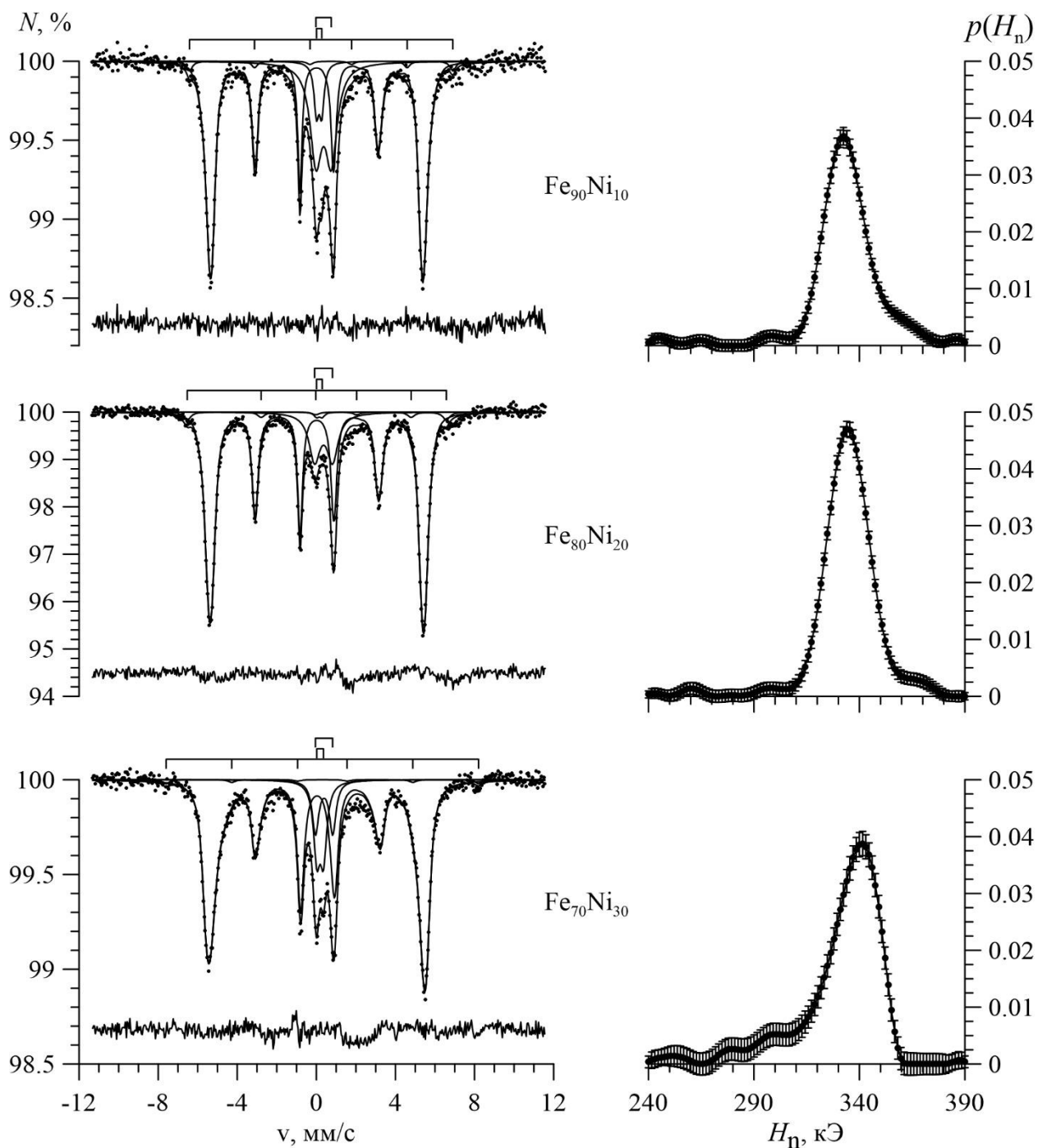


Рисунок 13 – Мессбауэровские спектры (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (справа) $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок при $x = 10; 20; 30$

Как видим, для железо-никелевых нанотрубок заметно уширение распределений сверхтонкого магнитного поля по сравнению с железными нанотрубками (рис. 12). При увеличении концентрации никеля в случае $10 \leq x \leq 40$ наблюдается сдвиг максимума распределения в сторону возрастания сверхтонкого магнитного поля (вправо), а при $50 \leq x \leq 90$ – в сторону уменьшения сверхтонкого магнитного поля (влево).

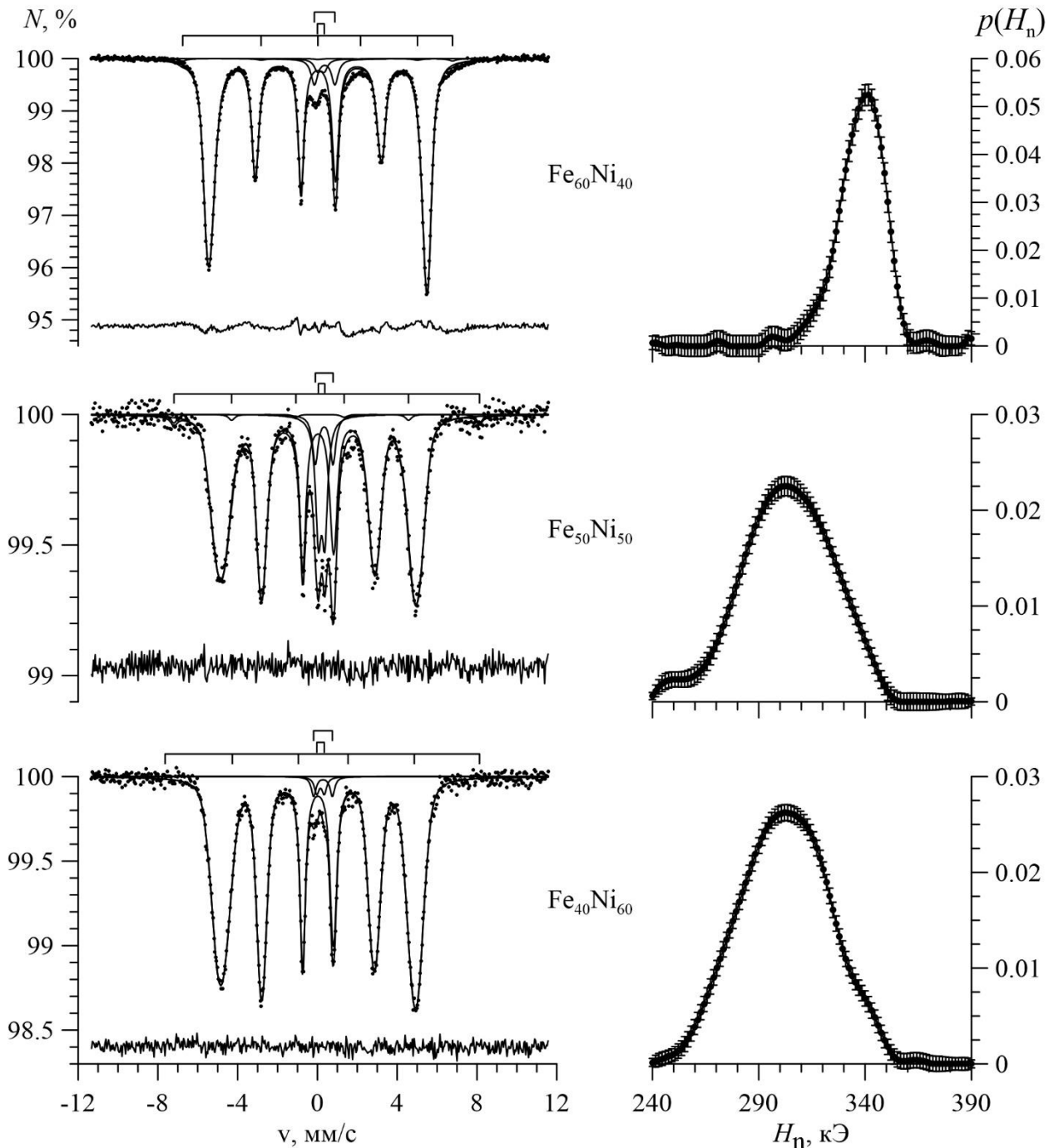


Рисунок 14 – Мессбаэровские спектры (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (справа) $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 40; 50; 60$

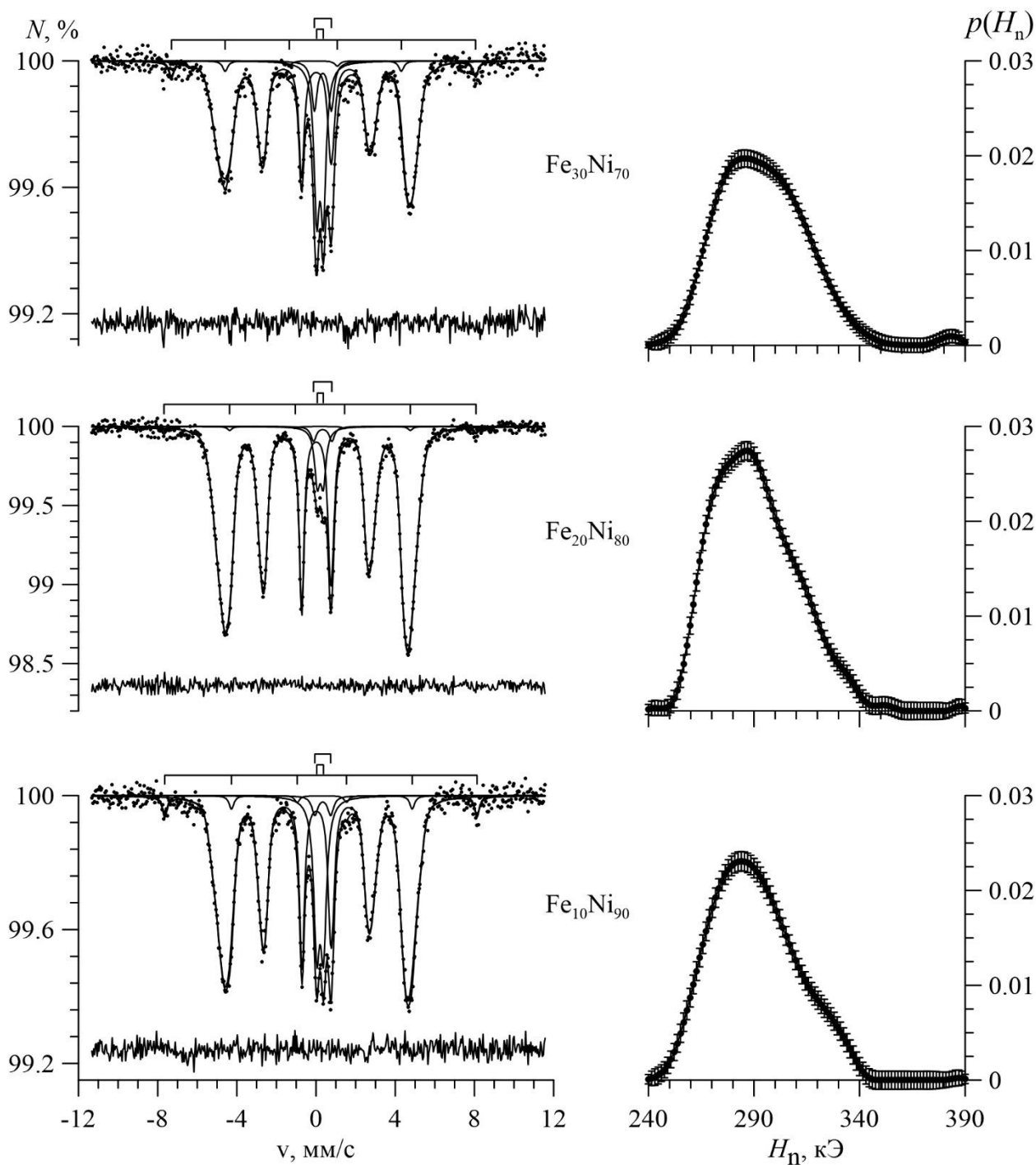


Рисунок 15 – Мессбауэровские спектры (слева) и результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (справа) $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 70; 80; 90$

В результате анализа восстановленных распределений были получены средние значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров и построены их концентрационные зависимости, представленные на рис. 16 – 18. На этих рисунках полученные нами данные из восстановления

распределения сверхтонких параметров, обозначены полыми кружками (символом \circ).

На рисунке 16 приведена концентрационная зависимость среднего значения \bar{H}_n сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe . Видно, что эта зависимость состоит из двух областей, переход между которыми сопровождается скачком \bar{H}_n . Слева, для ОЦК структуры, наблюдается рост средних значений сверхтонкого магнитного поля с ~ 328 кЭ до ~ 335 кЭ, а справа, для ГЦК структуры, – уменьшение с ~ 303 кЭ до ~ 290 кЭ. Характер зависимости качественно совпадает с поведением литературных данных для массивных поликристаллических образцов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$, обозначенных полыми многоугольниками (рис. 16).

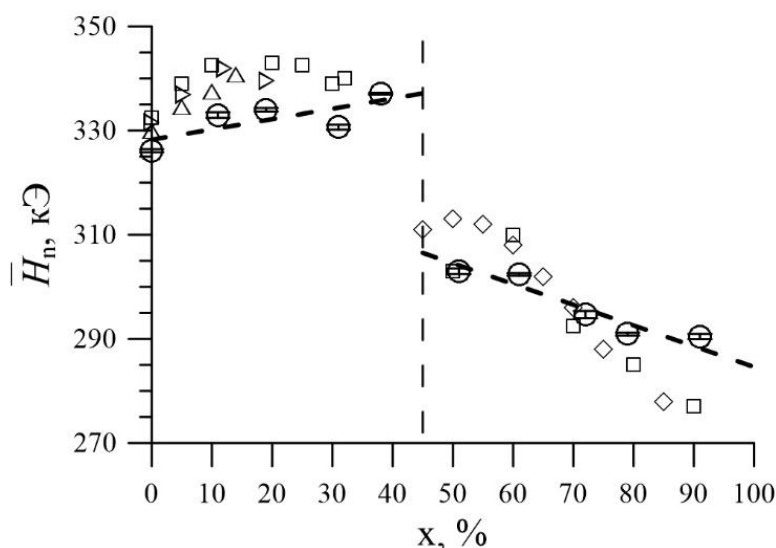


Рисунок 16 – Зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля H_n от концентрации Ni, полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля

Также были получены концентрационные зависимости для средних значений сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ , приведенные на рисунках 17 и 18 соответственно. Среднее значение сдвига мессбауэровской линии увеличивается примерно от нуля до $\sim 0,045$ мм/с при $0 \leq x \leq 40$, а затем убывает до $\sim 0,02$ мм/с при $50 \leq x \leq 90$. Средние значения квадрупольного смещения близки к нулю ($|\bar{\epsilon}| < 0.01$ мм/с) для всех образцов,

но отрицательны для ОЦК структуры и положительны для ГЦК структуры. Характер поведения полученных значений совпадает с имеющимся литературными данными в случае $x > 50$ [43]. Аналогичных данных для $x < 50$ обнаружить не удалось.

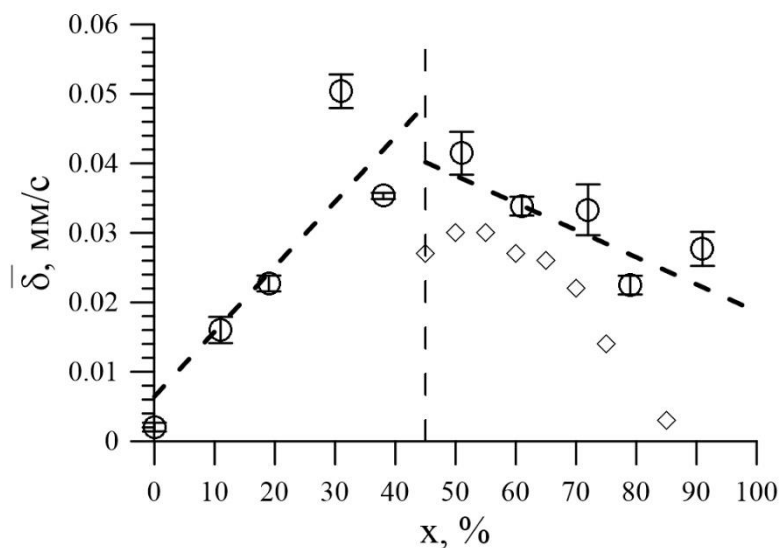


Рисунок 17 – Зависимость среднего значения сдвига мессбаэровской линии δ от концентрации Ni, полученная в результате восстановления распределений сверхтонких параметров

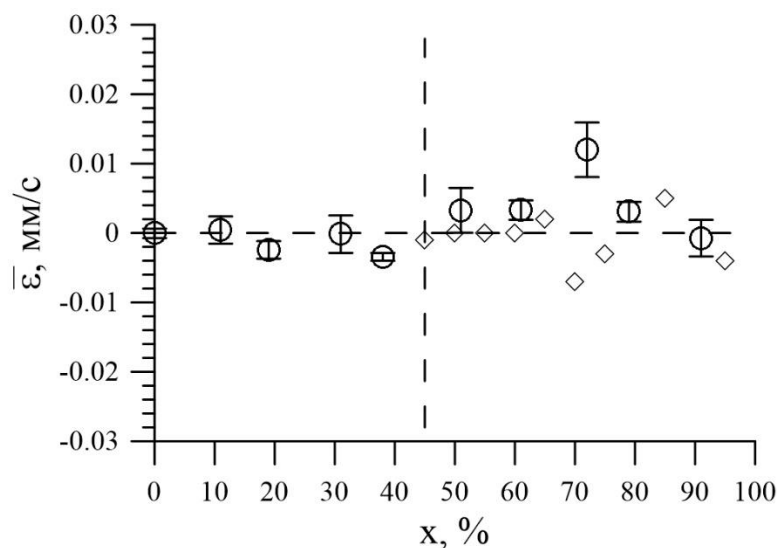


Рисунок 18 – Концентрационная зависимость среднего значения квадрупольного смещения ϵ , полученная в результате восстановления распределений сверхтонких параметров

Из отношения интенсивностей второй и пятой резонансных линий зеемановского секстета к первой и шестой линиям соответственно можно определить угол ϑ между направлением пролета гамма-кванта (осью нанотрубок) и направлением магнитного момента атома Fe:

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

Средние значения этого угла в зависимости от концентрации Ni изображены на рисунке 19. Видно, как в области ОЦК, так и в области ГЦК структуры увеличение концентрации атомов Ni приводит к уменьшению среднего значения угла ϑ . Случайному распределению магнитных моментов соответствует $\vartheta = 54.7^\circ$. Для нанотрубок с ОЦК структурой среднее значение угла между магнитным моментом и осью нанотрубок уменьшается до $\sim 40^\circ$, а с ГЦК структурой уменьшается от $\sim 55^\circ$ до $\sim 46^\circ$. Таким образом, для исследованных нанотрубок наблюдается магнитная текстура вдоль их оси.

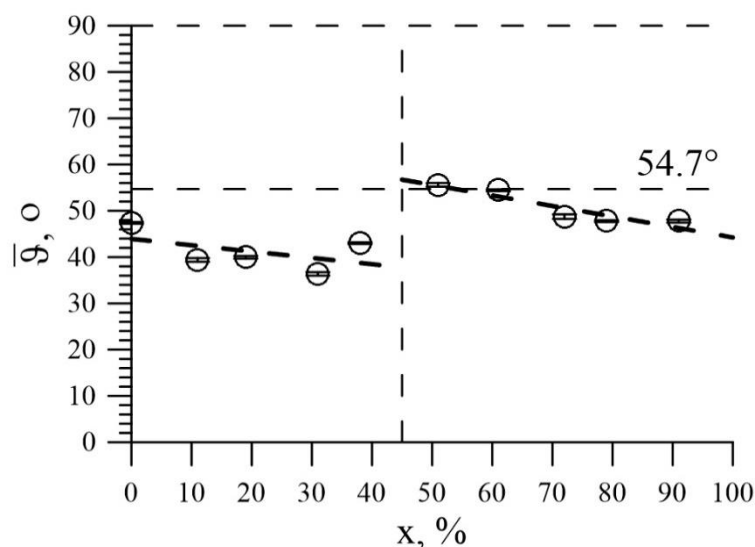


Рисунок 19 – Концентрационная зависимость среднего значения угла ϑ между магнитным моментом и осью нанотрубок, полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля

3.3. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров

Все спектры железо-никелевых нанотрубок были также обработаны в рамках модельной расшифровки. В использованной модели сделаны следующие предположения. Во-первых, предположено случайное распределение атомов Ni по позициям атомов Fe, т.е. подчиняющееся биномиальному закону распределения вероятностей:

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

где n – число атомов в ближайшем окружении атома Fe, $m = 0, 1, \dots, n$ – число атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe, $x = x/100$ % – концентрация атомов Ni. В случае ОЦК структуры в ближайшем окружении атома Fe находится $n = 8$ атомов, а в случае ГЦК структуры – $n = 12$ атомов.

С учетом биномиального распределения атомов Ni в $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубках мессбауэровские спектры обрабатывались с помощью модели, представляющей собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, зеемановского секстета, соответствующего железосодержащей магнитоупорядоченной примеси и секстетов, соответствующих нанотрубкам (9 секстетов для ОЦК структуры и 13 секстетов для ГЦК структуры).

Во-вторых, в рамках использованной модели отношения интенсивностей зеемановских секстетов, соответствующих различным окружениям атомов Fe в нанотрубках, полагались равными отношениям вероятностей в соответствии с биномиальным распределением для различных концентраций атомов Ni:

$$I_1:I_2:\dots:I_m:\dots:I_n = P_n(0):P_n(1):\dots:P_n(m):\dots:P_n(n).$$

В-третьих, была предположена аддитивная зависимость сверхтонких параметров H_n , δ и ε от числа m атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe:

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

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

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

При расшифровке мессбауэровских спектров варьировались: ширина резонансных линий Γ , изменения сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon$, вызванные замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем атомном окружении атома Fe, сверхтонкие параметры $H_n(0)$, $\delta(0)$ и $\varepsilon(0)$, соответствующие отсутствию атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe. При этом значение параметра α , задающего форму резонансной линии, фиксировалось равным нулю, т.е. описание формы резонансных линий проводилось с помощью функции Лоренца.

На рисунке 20 представлен спектр железных нанотрубок и результаты его модельной расшифровки. Видно, что основной вклад составляет соответствующий нанотрубкам секстет с найденными оптимальными значениями сверхтонких параметров с точностью, определяемой стандартными отклонениями статистических ошибок: $H_n = 327.69 \pm 0.04$ кЭ, $\delta = 0.0027 \pm 0.0006$ мм/с и $\varepsilon = -0.0014 \pm 0.0006$ мм/с (значение функционала хи-квадрат $\chi^2 = 1,207 \pm 0,064$). Данные значения подтверждают, что нанотрубки действительно состоят из α -Fe.

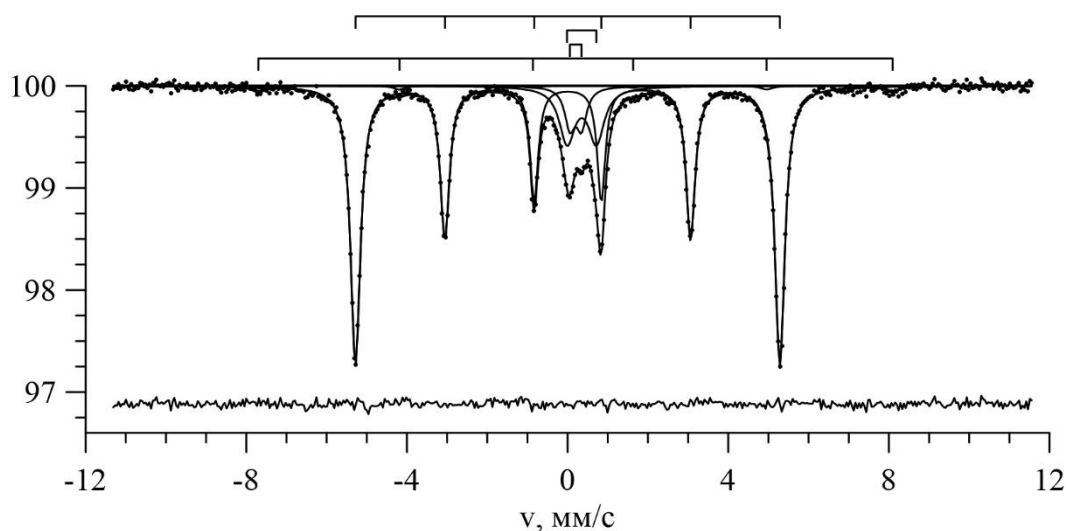


Рисунок 20 – Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра железных нанотрубок

Мессбауэровские спектры железо-никелевых $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок приведены на рисунках 21 и 22 для $x = 10, 20$ и $x = 30, 40$ соответственно. На

рисунках над спектрами изображены штрих-диаграммы положений резонансных линий каждого из зеемановских секстетов для атомов Fe с различным ближайшим атомным окружением. Расположение штрих-диаграмм сверху вниз соответствует увеличению числа атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe. Видно, что для $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок с ОЦК структурой изменение сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , вызванное замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа положительно.

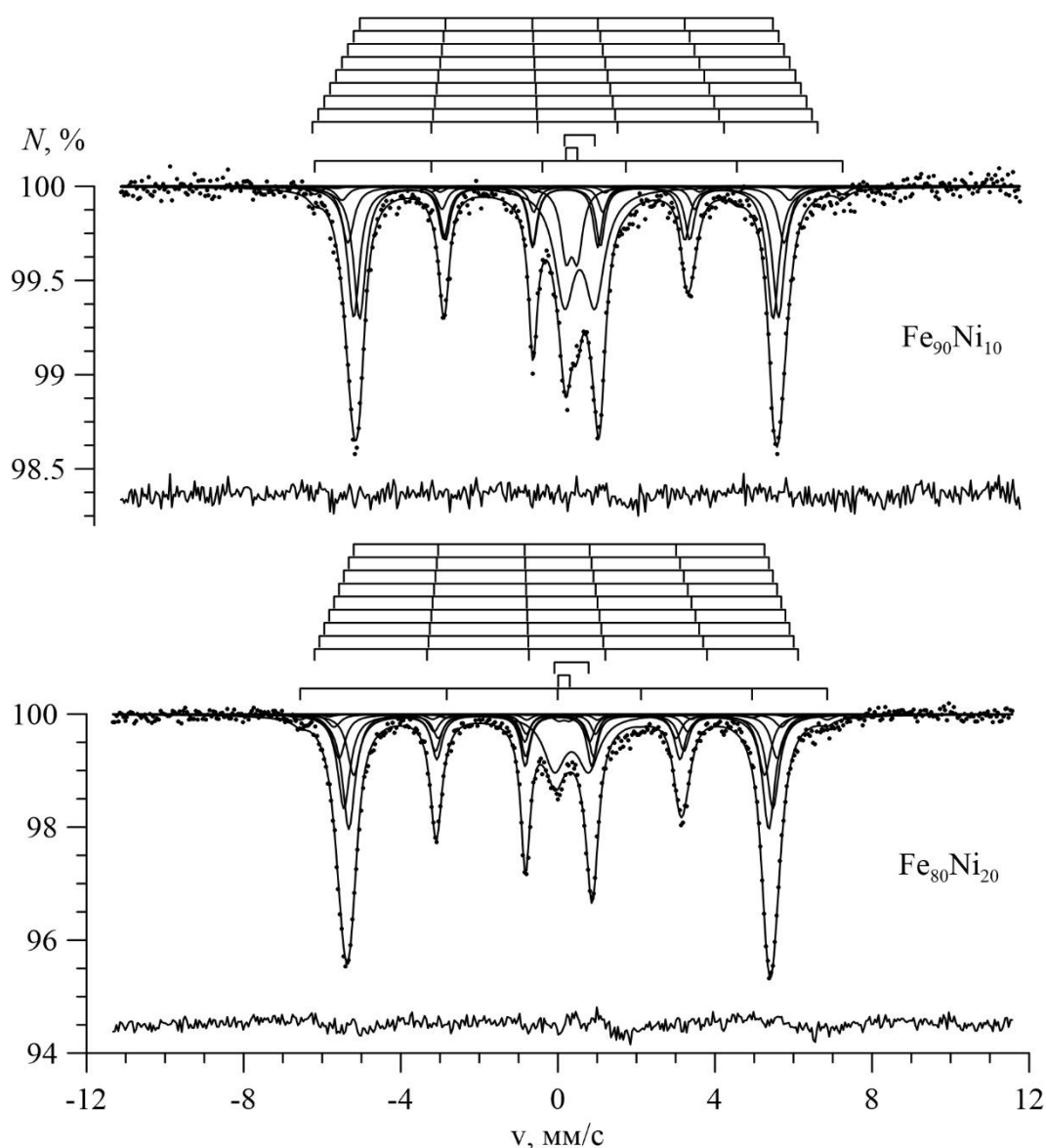


Рисунок 21 – Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра $Fe_{100-x}Ni_x$ нанотрубок при $x = 10, 20$

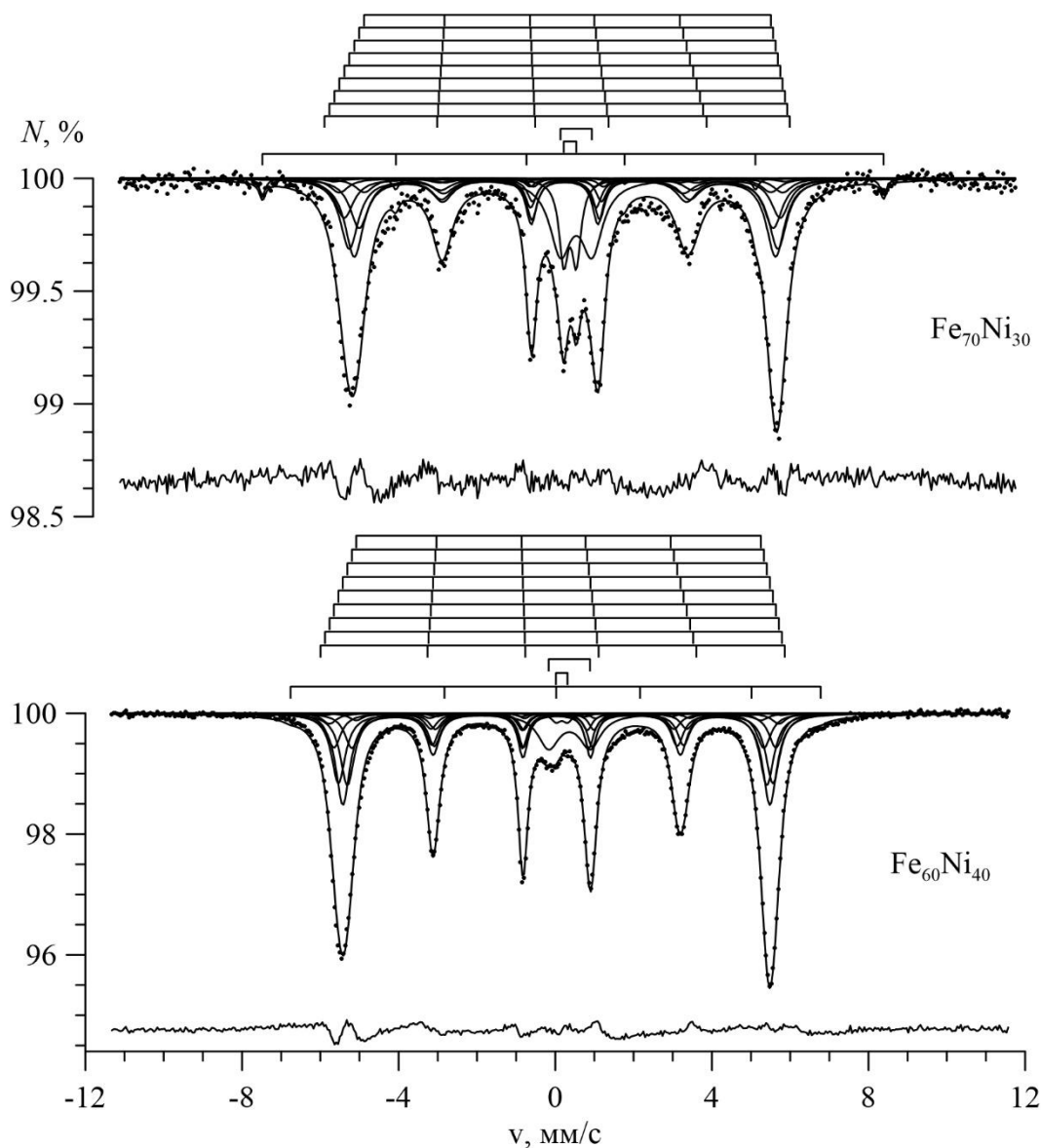


Рисунок 22 – Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 30, 40$

Спектры нанотрубок с ГЦК структурой (с концентрациями $x = 50, 60, 70, 80$ и 90) представлены на рисунках 23-25. Так как в случае ГЦК структуры в ближайшем окружении атома железа может находиться от 0 до 12 атомов никеля, то вклад от $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок обрабатывался 13 зеемановскими секстетами. Видно (см. штрих-диаграммы над спектрами), что по мере увеличения числа атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe значения сверхтонкого магнитного поля для соответствующих секстетов уменьшаются, что свидетельствует об отрицательном значении ΔH_n .

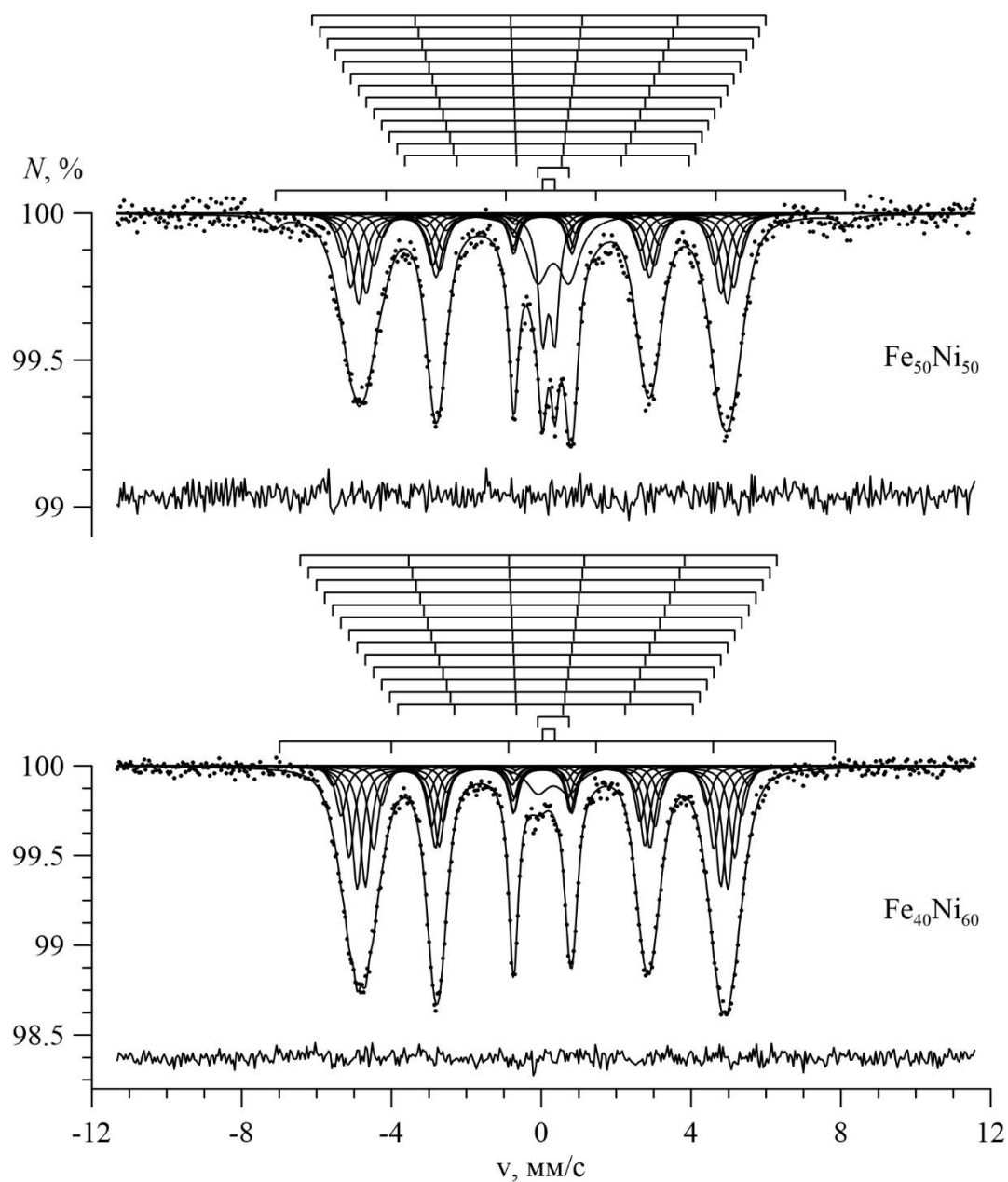


Рисунок 23 – Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 50, 60$

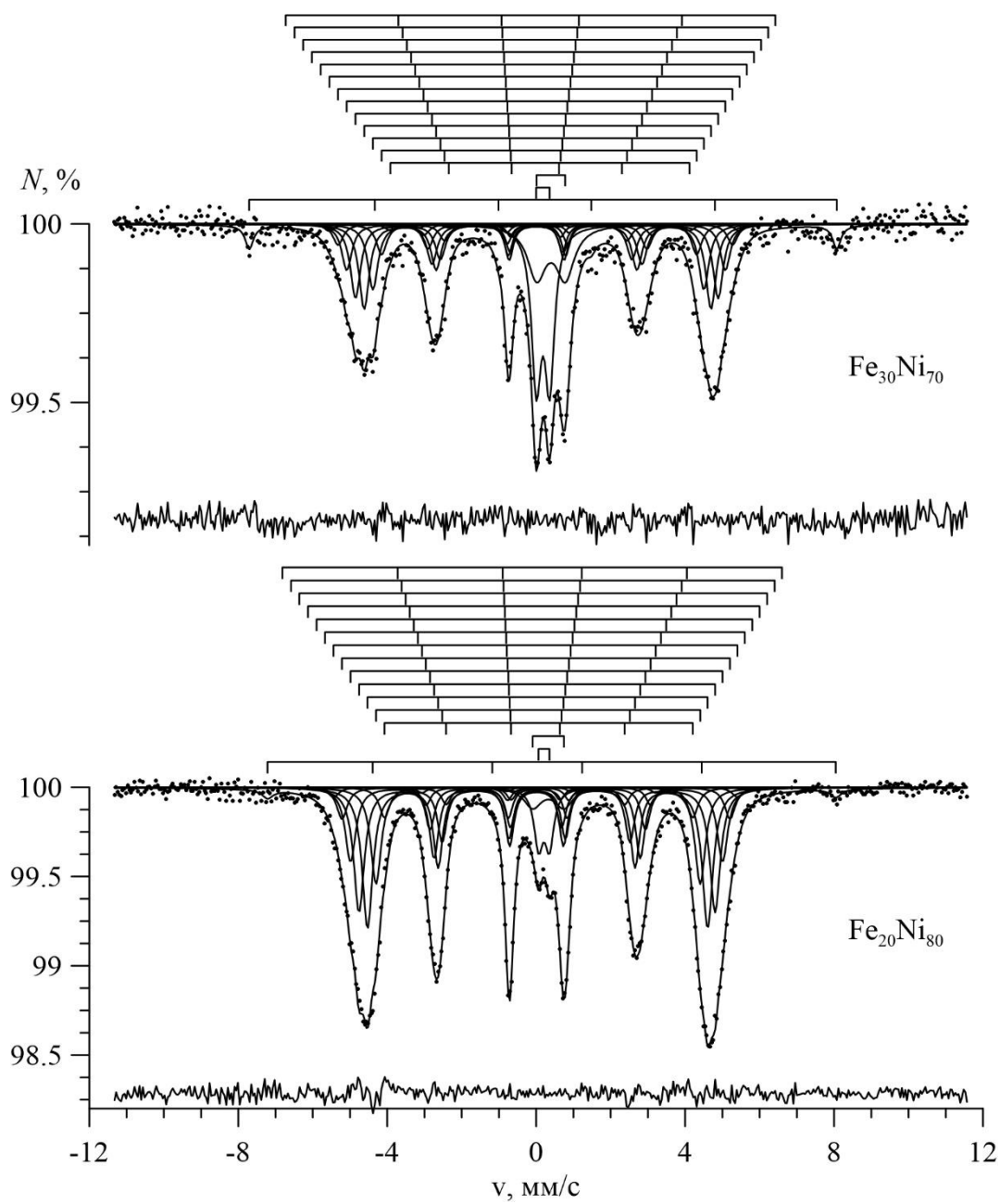


Рисунок 24 – Результат модельная расшифровки мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 70, 80$

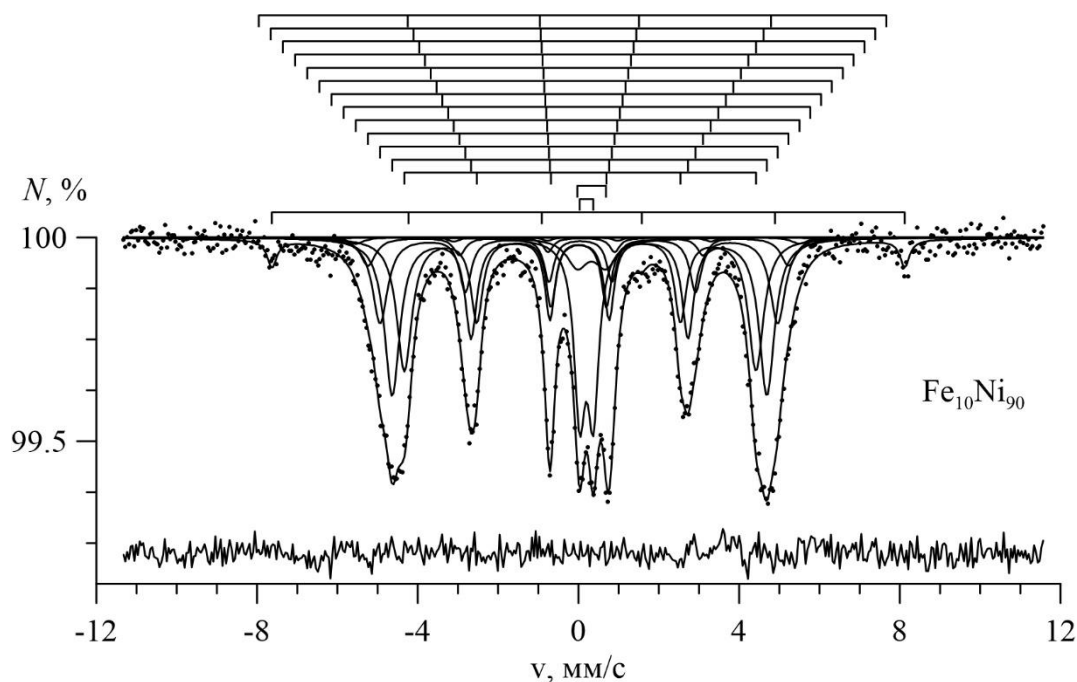


Рисунок 25 – Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок при $x = 90$

В результате модельной расшифровки были рассчитаны средние значения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра в зависимости от концентрации Ni (обозначены на рисунках 26-28 символом \bullet): среднего значения сверхтонкого магнитного поля H_n (рис. 26), сдвига мессбауэровской линии δ (рис. 27) и квадрупольного смещения ε (рис. 28).

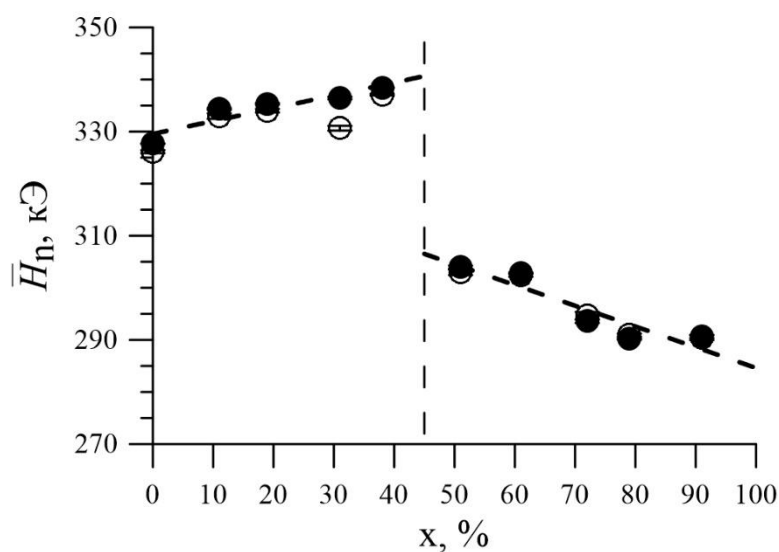


Рисунок 26 – Зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля H_n от концентрации Ni, полученная в результате восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля (\circ) и модельной расшифровки (\bullet)

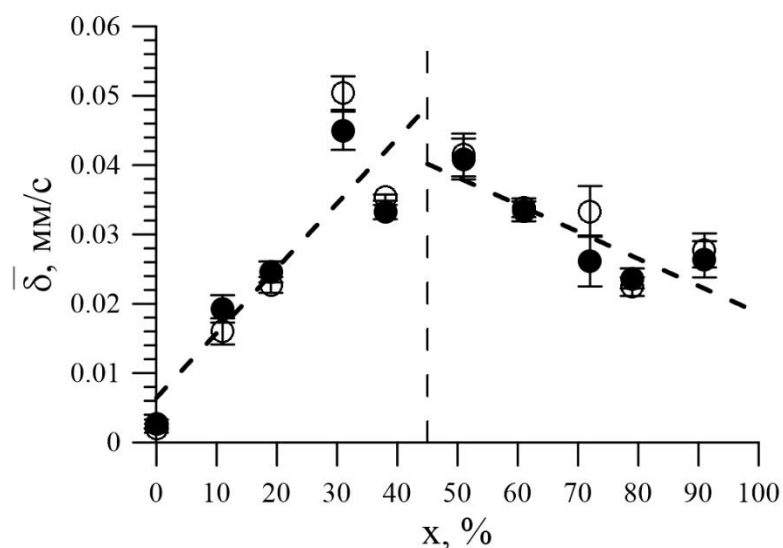


Рисунок 27 – Зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии δ от концентрации Ni, полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (○) и модельной расшифровки (●)

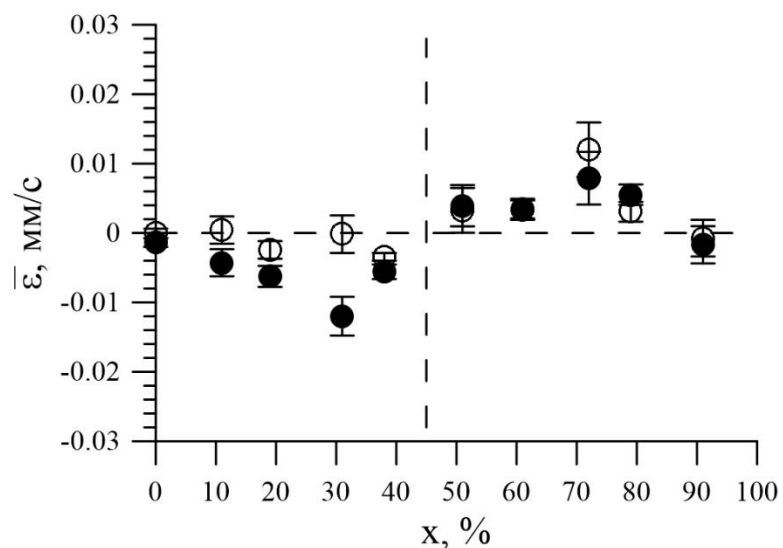


Рисунок 28 – Концентрационная зависимость среднего значения квадрупольного смещения ϵ , полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (○) и модельной расшифровки (●)

Заметим, что данные для сверхтонких параметров спектров, соответствующие модельной расшифровке, совпадают со значениями, полученными в результате восстановления распределений (рис. 26-28).

Модельная расшифровка мессбауэровских спектров позволила также определить средние значения угла между осью нанотрубок и магнитными моментами атомов Fe в зависимости от концентрации атомов Ni, представленные на рисунке 29. И в этом случае данные, полученные двумя

методами, подтверждают наличие магнитной текстуры для нанотрубок и с ОЦК, и с ГЦК структурой.

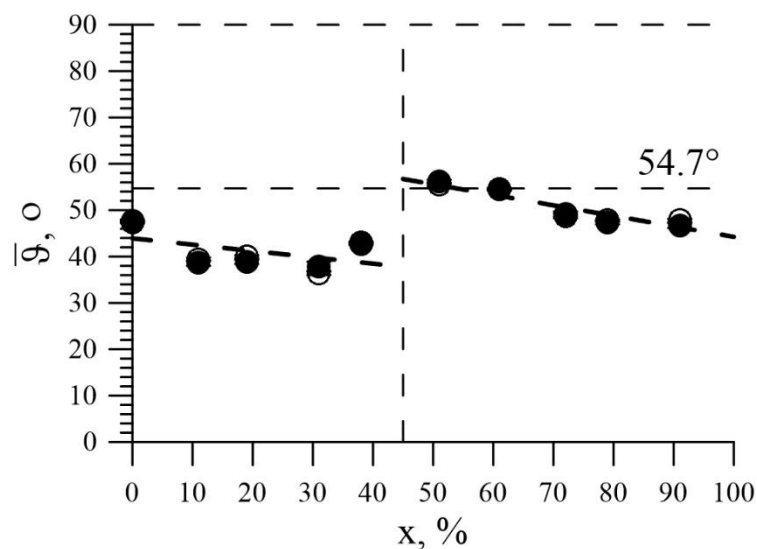


Рисунок 29 – Концентрационная зависимость среднего значения угла ϑ между магнитными моментами Fe и осью нанотрубок, полученная в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (○) и модельной

Из представленных выше концентрационных зависимостей можно сделать вывод о совпадении результатов модельной расшифровки и восстановления распределений сверхтонких параметров, что подтверждает предположения, сделанные в выбранной модели.

3.4. Влияние замещения атомов железа на атомы никеля в ближайшем окружении атомов железа

В рамках модели было сделано предположение об аддитивности вкладов в сверхтонкое магнитное поле, сдвиг мессбауэровской линии и квадрупольное смещение в зависимости от числа m атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe:

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

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

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

Это позволило получить значения изменений сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon$, вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа. Концентрационная зависимость изменения сверхтонкого магнитного поля приведена на рисунке 30. Замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe в нанотрубках с ОЦК структурой, как и в случае Fe-Co нанотрубок [55], приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe на 6 – 9 кЭ, а в трубках с ГЦК структурой – к уменьшению сверхтонкого магнитного поля на 11 – 16 кЭ.

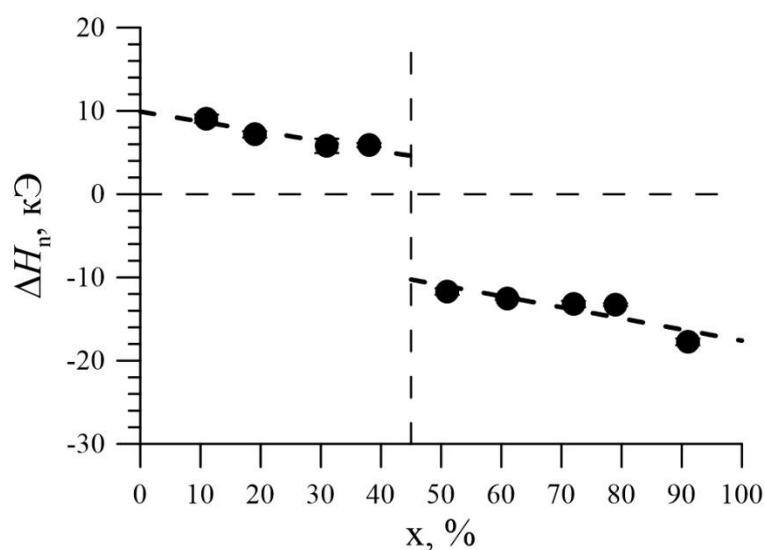


Рисунок 30 – Концентрационная зависимость изменения сверхтонкого магнитного поля ΔH_n , вызванного замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа

Зависимости изменений сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon$ от концентрации никеля представлены на рисунках 31 и 32 соответственно.

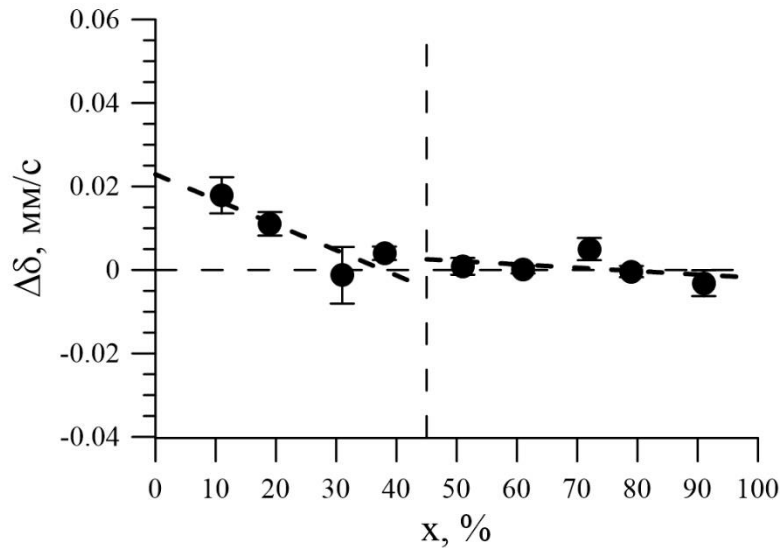


Рисунок 31 – Концентрационная зависимость изменения сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta$, вызванного замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа

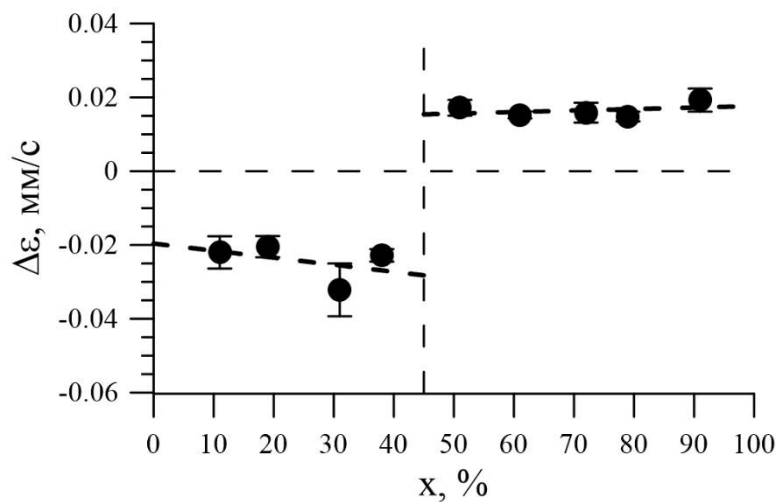


Рисунок 32 – Концентрационная зависимость изменения квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon$, вызванного замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа

Замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe в ОЦК структуре приводит к увеличению сдвига мессбауэровской линии (от 0.02 мм/с до 0 мм/с, в зависимости от концентрации Ni) и уменьшению квадрупольного смещения на 0.02 – 0.03 мм/с. Для $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок с ГЦК структурой замещение атома Fe на атом Ni практически не приводит к изменению сдвига

мессбауэровской линии ($|\Delta\delta| < 0.005$ мм/с) и увеличению квадрупольного смещения на ~ 0.02 мм/с.

Зная значения изменений сверхтонких параметров, вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа, были вычислены отношения $\Delta\delta/\Delta H_n$ (рис. 33) и $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ (рис. 34).

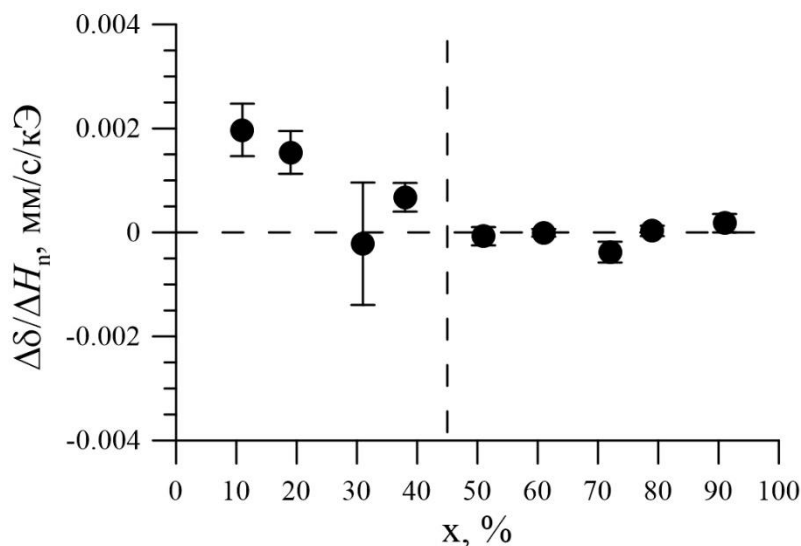


Рисунок 33 – Концентрационная зависимость отношения изменения сдвига мессбауэровской линии к изменению сверхтонкого магнитного поля вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа

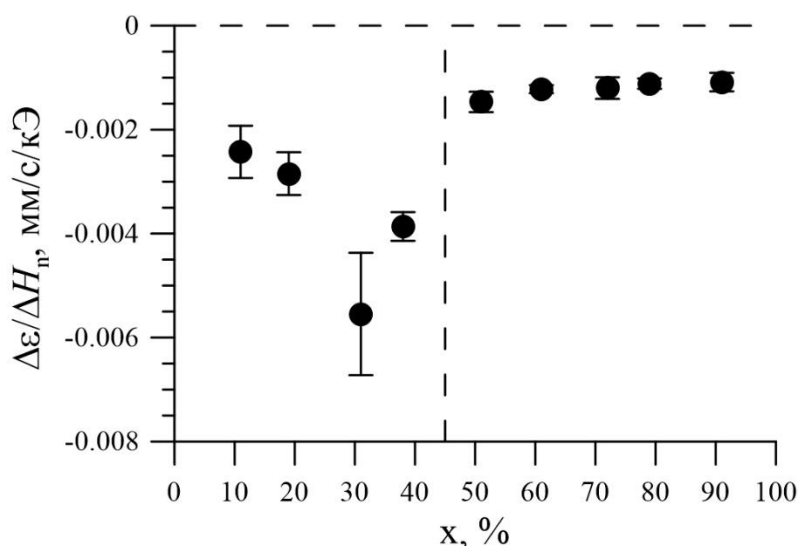


Рисунок 34 – Концентрационная зависимость отношения изменения квадрупольного смещения к изменению сверхтонкого магнитного поля вызванных замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа

Видно, что для ГЦК структуры отношение изменения сдвига мессбауэровской линии к изменению сверхтонкого магнитного поля, вызванные замещением атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа, близко к нулю (рис. 33), а отношение изменения квадрупольного смещения к изменению сверхтонкого магнитного поля ~ -0.001 мм/с/кЭ (рис. 34).

В результате восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра (см. п. 3.3) были получены коэффициенты линейной корреляции K_{δ, H_n} между сдвигом мессбауэровской линии δ и сверхтонким магнитным полем H_n (рис. 35), а также K_{ε, H_n} между квадрупольным смещением ε и сверхтонким магнитным полем H_n (рис. 36).

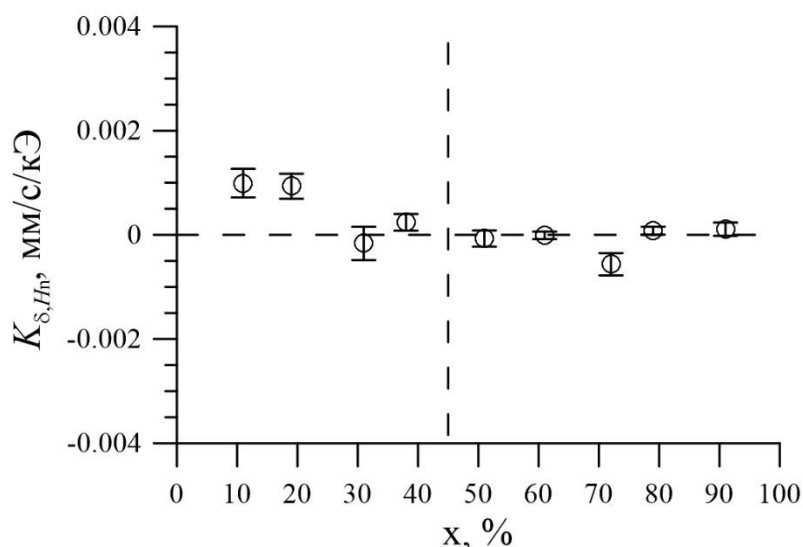


Рисунок 35 – Концентрационная зависимость коэффициента линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии δ и сверхтонкого магнитного поля H_n при изменении положения атома железа в структуре нанотрубок

Как видим, коэффициент линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии δ и сверхтонкого магнитного поля H_n при изменении положения атома железа в структуре нанотрубок приблизительно равен нулю для железо-никелевых нанотрубок (рис. 35). При этом наблюдается коррелированное со сверхтонким магнитным полем изменение квадрупольного смещения с коэффициентом линейной корреляции $K_{\varepsilon, H_n} \sim -(15 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ мм/с/кЭ.

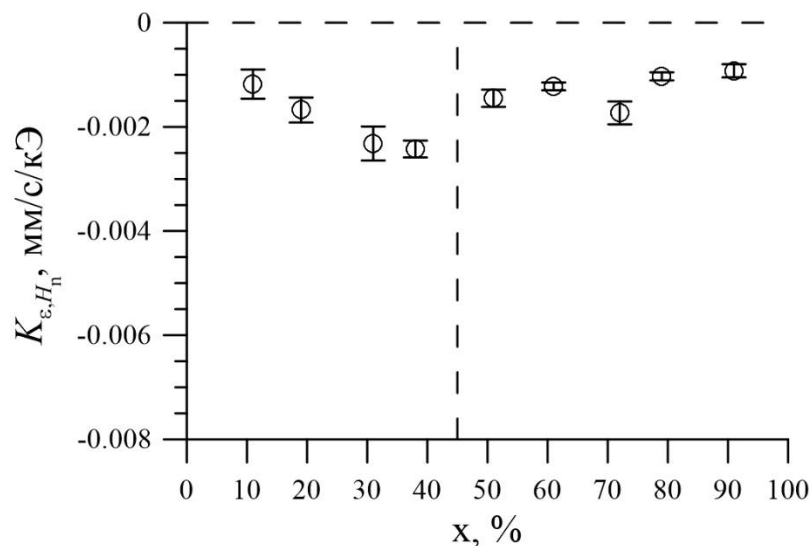


Рисунок 36 – Концентрационная зависимость коэффициента линейной корреляции квадрупольного смещения линии ϵ и сверхтонкого магнитного поля H_n при изменении положения атома железа в структуре нанотрубок

Обратим внимание на то, что концентрационные зависимости коэффициентов линейных корреляций, K_{δ, H_n} и K_{ϵ, H_n} , и отношения изменений сверхтонких параметров, $\Delta\delta/\Delta H_n$ и $\Delta\epsilon/\Delta H_n$, практически совпадают. Это означает, что распределения сверхтонких параметров спектров определяются в основном степенью замещения атомов Fe атомами Ni в ближайшем окружении атома железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы

Методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и рентгеновской дифрактометрии исследованы железные и железо-никелевые наноструктуры, синтезированные в полимерных ионно-трековых мембранах.

В результате проведенных исследований получено следующее.

1. Основную часть синтезированных наноструктур представляют собой $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубки с ОЦК структурой (пр. группа $Im\bar{3}m$) для $0 \leq x \leq 40$ и с ГЦК структурой (пр. группа $Fm\bar{3}m$) для $50 \leq x \leq 90$. При этом длина нанотрубок составляла 12 мкм, внешний диаметр – 400 ± 10 нм и толщина стенки – 120 ± 5 нм.

2. В наноструктурах обнаружены катионы Fe^{3+} , принадлежащие примесям солей и магнитоупорядоченным оксидным соединениям железа, образованным при синтезе.

3. Концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра нанотрубок качественно согласуются с данными для массивных поликристаллических образцов.

4. С ростом концентрации Ni среднее значение сверхтонкого магнитного поля возрастает с ~ 328 кЭ до ~ 335 кЭ для ОЦК структуры, скачком уменьшается до ~ 303 кЭ при переходе к ГЦК структуре, и в дальнейшем убывает до ~ 290 кЭ при $x = 90$.

5. Среднее значение сдвига мессбауэровской линии увеличивается с ~ 0 мм/с до ~ 0.045 мм/с для ОЦК структуры и убывает с ~ 0.04 мм/с до ~ 0.02 мм/с для ГЦК структуры.

6. Средние значения квадрупольного смещения близки к нулю ($|\epsilon| < 0.01$ мм/с), но отрицательны для ОЦК структуры и положительны для ГЦК структуры.

7. Для исследованных нанотрубок наблюдается магнитная текстура вдоль их оси. Среднее значение угла между магнитным моментом атома Fe и осью нанотрубок уменьшается с увеличением концентрации Ni для

нанотрубок с ОЦК структурой с $\sim 47^\circ$ до $\sim 40^\circ$ и с ГЦК структурой с $\sim 55^\circ$ до $\sim 46^\circ$.

8. Замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe в нанотрубках с ОЦК структурой приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe на 6 – 9 кЭ и уменьшению квадрупольного смещения на 0.02 – 0.03 мм/с, а в трубках с ГЦК структурой – к уменьшению сверхтонкого магнитного поля на 11 – 16 кЭ и увеличению квадрупольного смещения на ~ 0.02 мм/с.

9. От положения к положению атомов Fe в структуре нанотрубок наблюдается коррелированное со сверхтонким магнитным полем изменение квадрупольного смещения с коэффициентом линейной корреляции $\sim - (15 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ мм/с/кЭ, вызванное вариацией числа атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Alnassar M., Alfadhel A. *J. Appl. Phys.*, 117(17): 711, 2015.
2. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. *УФН.*, 172(4): 401-438, 2002.
3. И.В. Золотухин. Углеродные нанотрубки. *СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ*, №3, 111-115, 1999.
4. А.В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. *УФН.*, 177(3): 233-273, 2007.
5. П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. *НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ XXI ВЕКА*. М.: «ТЕХНОСФЕРА», 336, 2003.
6. А.В. Елецкий. Транспортные свойства углеродных нанотрубок. *УФН.*, 179(3): 225-241, 2009.
7. Kristen E. La Flamme, Ketul C. Popat, Lara Leoni, Erica Markiewicz, Thomas J. La Tempa, Brian B. Roman, Craig A. Grimes, Tejal A. Desai. Biocompatibility of nanoporous alumina membranes for immune isolation // *BIOMATERIALS*, 28: 2638-2645, 2007.
8. Aliasger K. Salem, Peter C. Searson, Kam W. Leong. Multi functional nanorods for genedelivery. *NATURE MATERIALS*, 2: 668–671, 2003.
9. Yen S.K., Padmanabhan P. *THERANOSTICS*, 3(12): 986, 2013.
10. Denisova E., Chekanova L. *SOLID STATE PHENOMENA*, 233–234: 583, 2015.
11. Alnassar M., Alfadhel A., Ivanov Y.P. *J. APPL. PHYS*, 117(17): 711, 2015.
12. Graham L.M., Cho S., Kim S.K., Noked M. *CHEM. COMMUN*, 50: 527, 2014.
13. Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. *THERANOSTICS*, 3: 986, 2013.
14. Д.Е. Бугай. Коррозионностойкие стали и сплавы: Учебное пособие. УДК 669.01(07) ББК 30.037-7, 2003.
15. L. Belliard, J. Miltat, A. Thiaville, S. Dubois, J.L. Duvail, L. Piraux. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 224: 180-196, 2001.
16. V. Scarani, B. Doudin, J.-P. Ansermet. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 205: 241, 1999.

17. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. *МЕТАЛЛУРГИЯ*, 1986.
18. Лякишева. Диаграммы состояния двойных металлических систем. *Н.П. МАШИНОСТРОЕНИЕ*, 1996-2000.
19. Ф.Ф. Химушин. Нержавеющие стали. *Издательство металлургия*. Москва, 1967.
20. G. B. Olson and Morris Cohen. *METALLURGICAL TRANSACTIONSA*, 7a, 1976-1913.
21. L. B. Hong, and B. Fultz. Two-phase coexistence in Fe–Ni alloys synthesized by ball milling. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 79: 3946, 1996.
22. Y. Abe and W. L. Johnson. *J. JPN. SOC. POWDER METALL*, 40: 272, 1993.
23. Z. Fu and W. L. Johnson. *NANOSTRUCT. MATER*, 3: 175, 1993.
24. K. Yamada and C. C. Koch, *J. MATER. RES.* 8: 1317, 1993.
25. E. Gaffet. *MATER. SCI. ENG. A*, 132: 181, 1991.
26. E. Gaffet. *MATER. SCI. ENG. A*, 135: 291, 1991.
27. J. Eckert, L. Schultz, and E. Hellstern. *J. APPL. PHYS.* 64: 3224, 1988.
28. Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, and G. Martin. *PHYS. REV. B*, 48:14, 1993.
29. G. Dumpich, E. F. Wassermann, V. Manns, W. Keune, S. Murayama, and Y. Miyako. *J. MAGN. MAGN. MATER*, 67: 55, 1987.
30. K. Sumiyama, M. Kadono, and Y. Nakamura. *TRANS. JPN. INST. MET.*, 24: 190, 1983.
31. C. Kuhrt and L. Schultz. Phase formation and martensitic transformation in mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Ni. *SIEMENS AG, RESEARCH LABORATORIES*, P.O. Box 3220, D-8520.
32. V.V. Tcherdyntsevl, S.D. Kaloshkinl, LA. Tomilinl, E.V. Shelekhovl, Yu.V. Baldokhin. Formation of iron-nickel nanocrystalline alloy by mechanical alloying. *NANOSTRUCTURED MATERIALS*, 12: 139-142, 1999.
33. I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Bretond, J. Juraszek. Synthesis and magnetic properties of Ni Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 352: 34–40, 2003.

34. G.Y. Velez, G.A. Perez Alcazar, Ligia E. Zamora, and J.A. Tabares. Structural and hyperfine study of the FeNi₃ nanostructured alloy. *REVISTA MEXICANA DE FISICA S*, 58 (2): 108–111.
35. J.M. Le Breton, O. Isnard, J. Juraszek, V. Pop, I. Chicinas. A Mössbauer investigation of the formation of the Ni₃Fe phase by high energy ball milling and subsequent annealing. *INTERMETALLICS*, 35: 128-134, 2013.
36. Yongbao Feng, Tai Qiu. Preparation, characterization and microwave absorbing properties of FeNi alloy prepared by gas atomization method. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 513: 455- 459, 2012.
37. Yong Jae Suh, Hee Dong Jang, Hankwon Chang, Won Baek Kim, Heon Chang Kim. Size-controlled synthesis of Fe–Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides. *POWDER TECHNOLOGY*, 161: 196 – 201, 2006.
38. Asheesh Kumar, S. S. Meena, S. Banerjee, and V. Sudarsan. Structural and Mössbauer spectroscopic study of Fe-Ni alloy nanoparticles. *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS*, 1591: 499, 2014.
39. Johnson, Ridout and Cranshaw. The Mossbauer Effect in Iron Alloys. *PROC. PHYS. SOC.*, 81, 1963.
40. I. Vincze, I.A. Campbell, A.J. Meyer. Hyperfine field and magnetic moments in b.c.c. Fe—Co and Fe—Ni. *SOLID STATE COMMUNICATIONS*, 15:1495-1499, 1974.
41. R. Idczak n, R.Konieczny, J.Chojcan. Thermodynamic properties of Fe–Ni solid solutions studied by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy. *PHYSICA B*, 407: 235-239, 2012.
42. X. L. Dong, Z. D. Zhang, X. G. Zhao, and Y. C. Chuang. *J. MATER. RES.*, 14(2), 1999.
43. Mei Zhen Dang. Department of Physics University of Ottawa, 28, 1996.
44. P.M. Paulus, F. Luis, M. KroK ll, G. Schmid, L.J. de Jongh. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 224: 180-196, 2001.

45. H D Yan, P Lemmens, H Dierke, S C White, F Ludwig and M Schilling. Iron/Nickel Nanowire growth in Anodic Aluminum Oxide Templates: Transfer of Length Scales and Periodicity. *JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES*, 145, 012079, 2009.
46. Xiuli Zhang, Huimin Zhang, Tianshan Wu, Ziyue Li, Zhijun Zhang, Huiyuan Sun. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 331: 162–167, 2013.
47. Jian Qin, Josep Nogues, Maria Mikhaylova, Anna Roig, Juan S. Munoz, Mamoun Muhammed. *CHEM. MATER.*, 17: 1829-1834, 2005.
48. Dong Zhou; Liheng Cai; Fushen Wen; Fashen Li. *CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 20(6), 2007.
49. M. Zdorovets, I. Ivanov, V. Alexandrenko, E. Sambaev. *PHYSICS N. IN PROCEEDINGS OF RUPAC*, 287, 2014.
50. E.Y. Kaniukov, E.E. Shumskaya, D.V. Yakimchuk, A.L. Kozlovskiy, M.A. Ibragimova, M.V. Zdorovets, *J. CONTEMP. PHYS.*, 52: 155-160, 2017.
51. Shao P., Ji G., Chen P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantio separation. *J. MEMB. SCI.*, 255: 1, 2005.
52. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. *AIP CONF. PROC.*, 1489: 178-185, 2012.
53. В.С. Русаков. Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие, – М.: Физический факультете, 2011.
54. J.F. Valderruten, G.A. Perez Alcazar and J.M. Greneche. Mossbauer and X-ray study of mechanically alloyed Fe–Ni alloys around the Invar composition. *J. PHYS.: CONDENS. MATTER* 20, 485204: 1, 2008.
55. В.С. Русаков, К.К. Кадыржанов, А.Л. Козловский, Т.Ю. Киселева, М.В. Здоровец, М. С. Фадеев, Е. Н. Лукьянова. Исследование свойств нанотрубок Fe и Fe–Co в полимерных ионно-трековых мембранах. *ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ*, 81(7): 917–922, 2017.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Хочу выразить искреннюю благодарность всему коллективу лаборатории мессбауэровской спектроскопии. В особенности своему научному руководителю профессору Русакову Вячеславу Серафимовичу за помощь и контроль в написании магистерской работы, в проведении экспериментальных измерений и бесценные советы в течение всей моей работы в лаборатории, способствующие формированию научного подхода и критического мышления.

Также хочу выразить благодарность аспиранту Ярославцеву Сергею за постоянную помощь и поддержку в моей учебной и исследовательской работе, в частности за разъяснение сложных теоретических вопросов.

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

Хочу поблагодарить Козловского Артема Леонидовича – доктора философии, заведующего лабораторией Астанинского филиала института ядерной физики Республики Казахстан, за синтез и аттестацию образцов.

Благодарю Киселеву Татьяну Юрьевну – доктора физико-математических наук, доцента кафедры физики твердого тела, за проведение рентгеновских измерений.