

На правах рукописи

СТАРЧИКОВ Сергей Сергеевич

**Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов
и оксидов железа с различной кристаллической структурой**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

МОСКВА 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель:

Любутин Игорь Савельевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий Отделом ядерных методов и магнитных структур ИК РАН.

Официальные оппоненты:

Семенов Валентин Георгиевич, доктор физико-математических наук, профессор, Институт химии Санкт-Петербургского Государственного Университета

Чуев Михаил Александрович,
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технологический институт РАН, заведующий лабораторией физики поверхности микро- и нанoeлектронных структур

Ведущая организация:

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет, кафедра физики твердого тела

Защита состоится « ____ » 2015 г. в ____ ч ____ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 002.114.01
доктор физико-математических наук

В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последнее десятилетие магнитные наноматериалы находят все большее применение в различных областях науки и техники, включая такие как микроэлектроника и спинтроника, сенсорная техника, биология, медицина, энергетика и другие [1]. Установлено, что магнитные наночастицы играют значительную роль в процессах метаболизма и функционирования живых организмов. Ансамбли магнитных наночастиц играют важную функциональную роль, обеспечивая ориентацию бактерий в магнитном поле Земли. Магнитные наночастицы могут применяться в системах целенаправленного переноса биологически активных и лекарственных соединений (в частности, в терапии рака с использованием эффекта гипертермии, обусловленного магнитным нагревом), для обнаружения, выделения, иммобилизации и модификации биологически активных соединений, клеток и клеточных органелл, а также в качестве контрастных материалов в магниторезонансной томографии.

Среди магнитных наноматериалов композиты оксидов железа, такие как магнетит, гематит и маггемит уже давно изучаются и в настоящее время достаточно широко используются в микроэлектронике и медицине. Однако, многие особенности формирования структуры и свойств различных нанокompозитов, зависящие от методов приготовления, остаются малоизученными.

В отличие от оксидов железа, которые, как правило, являются диэлектриками, халькогениды переходных элементов в основном обладают полупроводниковой или металлической проводимостью, и целый ряд таких материалов принадлежит к семейству магнитных полупроводников [2]. В то же время к исследованиям наноразмерных объектов на основе магнитных халькогенидов долгое время не привлекалось большого внимания в основном из-за трудности синтеза таких материалов с хорошо выраженной структурой.

Однако в последнее время установлено, что например, наноструктуры сульфидов железа могут обладать уникальными физическими свойствами из-за поверхностных или квантово-размерных эффектов. Нанопровода, наностержни и нанокристаллы сульфидов железа стали объектом интенсивных исследований и рассматриваются как перспективные структурные блоки для магниточувствительных наноустройств, поэтому их магнитные характеристики вызывают особый интерес. Использование полупроводниковых нанокompозитов в солнечных батареях может уменьшить их стоимость и улучшить их эффективность до значений соответствующих массивным материалам. Халькопириты такие, как CuAlS_2 , CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 и CuFeS_2 – это полупроводники с очень широким распределением величины запрещенной зоны от 3.5 до 0.6 эВ, постепенно находят применение в солнечных батареях. Установлено, что наночастицы CuFeS_2 имеют большую величину запрещенной зоны (1.2 эВ), чем массивный халькопирит (0.6 эВ) и эта

особенность зависит от размера и формы частиц [3,4]. Сравнивая термоэлектрические свойства наноразмерного халькопирита с массивным материалом, было также обнаружено огромное снижение теплопроводности и значительное увеличение коэффициента мощности (добротность) в 77 раз [3]. Отметим, что в отличие от используемых в настоящее время термоэлектрических материалов на основе теллура, редко встречающегося, токсичного и дорогого элемента, сульфиды железа и меди более распространены в природе и менее токсичны [5].

В последние годы энергонезависимая память на основе фазового перехода (PCM – Phase Change Memory) рассматривается как дешевая, производительная и универсальная замена общераспространенной флеш-памяти. Как правило, в основе этого типа памяти заложен обратимый фазовый переход кристалл – аморфное тело в халькогенидах ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ или допированный Ag– или In– Sb_2Te) под действием электрического тока. Однако, недавно было показано [6,7], что в сульфиде железа FeS при определенных условиях охлаждения и нагрева возникает обратимый переход между ферромагнитным и суперпарамагнитным состоянием, вызванный упорядочением вакансий. Это свойство может послужить основой для построения новых устройств PCM памяти. В конце 2014 года стало известно об успешных результатах применения наночастиц FeS в качестве тераностического¹ агента для фототермальной терапии раковых опухолей с визуальным контролем по МРТ-изображению [8].

Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе наночастиц, близких по размерам и химическому составу, удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться. Таким образом, именно широкое исследование структурных, электронных и магнитных свойств позволяет не только дать необходимые рекомендации по синтезу образцов, но и обнаруживать новые перспективные направления применения наноматериалов.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы являлось получение новых данных о структурных, электронных и магнитных свойствах наночастиц и нанокомпозитов на основе сульфидов железа и их аналогов оксидов, а также сравнительный анализ свойств однотипных композитов сульфидов и оксидов.

В работе были поставлены следующие задачи:

¹ Тераностика – объединение двух терминов [греч. *thera(peia)* — забота, уход, лечение и *(diag)nostikos* — способный распознавать]. Новый подход фармацевтических компаний, заключающийся в комплексном решении терапевтических проблем — одновременному созданию медицинского препарата и средств ранней диагностики соответствующего заболевания.

- изучение свойств наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 (грейгит) методом мессбауэровской спектроскопии, анализ кривых намагниченности, определение температуры блокирования, анализ влияния условий синтеза на магнитные свойства наночастиц, сравнительный анализ свойств сульфида Fe_3S_4 и оксида Fe_3O_4 железа со структурой шпинели;

- изучение и сравнительный анализ магнитных и электронных свойств нанокompозитов тройных сульфидов железа с кристаллической структурой халькопирита CuFeS_2 и изокубанита CuFe_2S_3 ;

- изучение магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц «чистого» пирротина FeS со структурой типа NiAs , а также пирротина, допированного хромом (Cr);

- исследование структуры и свойств магнитных наночастиц оксидов железа в оболочках полимерных микрокапсул, предназначенных для адресной доставки лекарств; применение методики комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) для исследования наночастиц оксидов и сульфидов железа.

Научная новизна

- Впервые изучены размерные эффекты и их влияние на магнитные свойства в наночастицах грейгита Fe_3S_4 . Показано, что в мелких частицах (< 10 нм) присутствует новая фаза нестехиометрического грейгита с катионными вакансиями $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$. Эта фаза аналогична известной оксидной фазе маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- Методами мессбауэровской спектроскопии и магнитного кругового дихроизма (МКД) впервые исследованы сравнительные характеристики наночастиц сульфида Fe_3S_4 и оксида Fe_3O_4 с однотипной кристаллической структурой. Установлено существенное отличие свойств этих материалов и предложено объяснение такого различия.
- Впервые изучены структура, магнитные и электронные свойства наночастиц магнитного полупроводника - халькопирита CuFeS_2 , синтезированных методом термического пиролиза. Установлено, что таким методом можно получать монодисперсные нанокompозиты CuFeS_2 , которые образуются при самоорганизации наночастиц в виде блоков с формой «кирпичиков». Такие блоки являются монокристаллическими и анизотропно упорядочиваются в определенном кристаллографическом направлении.
- Впервые синтезированы и изучены наночастицы изокубанита CuFe_2S_3 . Установлено, что подобно наночастицам халькопирита CuFeS_2 , частицы изокубанита также самоорганизуются в нанокompозиты с формой «кирпичиков». Установлено, что в отличие от халькопирита изокубанит является парамагнитным вплоть до низких температур 4.2 К. Вычислен эффективный магнитный момент, приходящийся на формульную единицу изокубанита (около 3 μ_B) и установлены антиферромагнитные корреляции между ионами железа. Обнаружено, что ионы Fe^{2+} находятся в электронном состоянии с промежуточным спином ($S = 1$). Нанокompозиты магнитного

халькопирита CuFeS_2 и немагнитного изокубанита CuFe_2S_3 могут быть синтезированы в определенной последовательности, и такой материал может стать основой для спин-вентильных магниторезистивных наноэлементов.

- Синтезированы и изучены наночастицы пирротина, допированного ионами хрома $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Установлено, что кристаллическая структура (типа NiAs) исходного пирротина Fe_{1-x}S сохраняется при допировании хромом в области концентраций ($0 \leq x \leq 0.15$). Наночастицы $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ самоорганизуются в монокристаллические пластины гексагональной формы. Исследовано влияние допирования хромом на структурные, магнитные и электронные свойства наночастиц пирротина $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Для ионов железа обнаружено четыре структурно неэквивалентных позиции, различающиеся числом катионных вакансий в ближайшем окружении железа. Установлено, что ионы хрома занимают катионные слои, содержащие вакансии, что сильно влияет на магнитные свойства материала.

- Изучены структурные и магнитные свойства наночастиц оксидов железа в оболочках полых микрокапсул, предназначенных для адресной доставки лекарств. Особенное внимание уделено уточнению фазового состава наночастиц. По данным низкотемпературной мёссбауэровской спектроскопии изучены суперпарамагнитные свойства наночастиц и установлены температуры блокировки спинов (90 и 250 К) для частиц размером 5 и 6 нм соответственно. Оценены константы магнитной анизотропии в приближении суперпарамагнетизма и для коллективных магнитных возбуждений в области низких температур.

Практическая значимость работы

В данной работе комплексное исследование наночастиц сульфидов и оксидов железа различными методами позволило обнаружить ряд свойств, которые могут быть использованы на практике. Также получены новые данные о свойствах наноструктур, которые являются важными при дальнейшей разработке материалов для прикладных нанотехнологий.

В частности, исследование тройных соединений CuFeS_2 и CuFe_2S_3 показало, что методом термического пиролиза можно получить самоорганизованные, монодисперсные монокристаллы анизотропной формы. При идентичном процессе синтеза, по-видимому, можно получать комбинированные наноконпозиты, состоящие из слоев магнитного халькопирита и немагнитного изокубанита, расположенных в определенной последовательности. Такие наноструктуры могут найти применение в устройствах, состоящих из спин-вентильных магниторезистивных наноэлементов.

Изученные полиэлектролитные микрокапсулы, модифицированные магнитными наночастицами оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладают необходимым набором свойств для применения в адресной доставке лекарств. Пористая структура полиэлектролитных микрокапсул, позволяет заполнять и удерживать в себе биоактивные вещества без потери их биологической активности, а

суперпарамагнитные свойства наночастиц в оболочках микрокапсул дают возможность управлять микрокапсулами с помощью магнитного поля.

Благодаря своим интересным магнитным свойствам наночастицы катион-дефицитного сульфида железа $Fe_{1-x}S$ могут применяться в энергозависимых запоминающих устройствах на основе фазового перехода. В данной работе изучено влияние допирования Cr на магнитные свойства таких наночастиц. Результаты наших исследований вносят существенный вклад в понимание процессов, происходящих при перераспределении вакансий в таких материалах.

Комплексный подход к исследованию наноматериалов с применением нескольких экспериментальных методик:

Для решения поставленных задач в рамках данной работы применялись следующие экспериментальные методы исследования:

- мёссбауэровская спектроскопия, включая низкотемпературную спектроскопию гелиевого диапазона,
- спектроскопия комбинационного рассеяния света,
- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия,
- электронная дифракция,
- метод магнитооптического дихроизма,
- измерения зависимостей намагниченности от температуры и внешнего магнитного поля.

В качестве объектов исследования были выбраны наноконпозиты и наноматериалы на основе сульфидов железа с различной кристаллической структурой Fe_3S_4 , FeS , $Fe_{1-x}Cr_xS$, $CuFeS_2$, $CuFe_2S_3$, а также оксиды железа Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$.

Основные положения, вынесенные на защиту

На защиту выносятся следующие положения:

- Особенности эффекта электронного обмена $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ в наночастицах грейгита и отличие свойств грейгита Fe_3S_4 и магнетита Fe_3O_4 ;
- Размерные эффекты и обнаружение фазы нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 со структурой типа шпинели (аналогичной оксиду $\gamma-Fe_2O_3$) в наночастицах грейгита меньше 10 нм;
- Валентные и спиновые состояния ионов железа в наноконпозитах халькопирита $CuFeS_2$ и кубанита $CuFe_2S_3$ и отличие магнитных и структурных свойств этих материалов;
- Влияние Cr на характер распределения катионных вакансий и магнитные свойства наночастиц пирротина $Fe_{1-x}Cr_xS$ (с гексагональной структурой типа NiAs);
- Особенности структурных и магнитных свойств наночастиц оксидов железа в оболочках полых микрокапсул из биоразлагаемых полиэлектролитов. Эффекты суперпарамагнетизма важные для биомедицинских приложений.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексными исследованиями наноматериалов несколькими современными комплементарными методами и применением современного оборудования сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами. Достоверность и высокое качество полученных результатов подтверждается публикациями материалов работы в высокорейтинговых рецензируемых международных научных журналах с высоким импакт-фактором, а также докладами на многочисленных международных конференциях.

Апробация работы

По материалам данной работы были представлены доклады на международных и национальных конференциях: XIII International Conference "Mössbauer Spectroscopy and its Applications" 2014 (Суздаль), XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Москва), Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2013), (Опатия, Хорватия), XXII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», (НМММ- XXII), 2012 г., Астрахань, Россия, XII International Conference "Mössbauer Spectroscopy and its Applications" 2012 (Суздаль), VIII Национальная Конференция «РСНЭ-НБИК 2011» (Москва), на семинарах и на молодежных конкурсах научных работ ИК РАН в 2010 году на студенческой секции, в 2012 году на молодежной секции, в 2014 году на молодежной секции доклад удостоен второй премии.

Личный вклад диссертанта

Личный вклад диссертанта заключается в непосредственном проведении экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния и мёссбауэровской спектроскопии, в том числе при низких температурах гелиевого диапазона; обработке и описанию экспериментальных данных полученных этими методами. Кроме того, автор также принимал участие в обработке и анализе магнитных измерений, в обработке данных электронной микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции. Автор активно участвовал в обобщении полученных результатов, построении научных выводов, а также в подготовке публикаций в научных журналах и докладов на международных конференциях.

Публикации

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых рецензируемых международных научных журналах с высоким импакт-фактором (выше 2), входящих в список рекомендованных ВАК, а также в материалах международных и национальных научных конференций (8).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы и благодарностей. Общий объем диссертации составляет 159 страниц, включая 64 рисунка и 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель работы и постановка задачи исследования. Изложена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость результатов, а также приведены основные положения, выносимые на защиту и структура диссертации.

В главе 1 приведены данные о структуре и свойствах как объемных соединений сульфидов железа (троилит, смитит, пирротин, макинавит, пирит, марказит, грейгит, халькопирит, кубанит), так и наноразмерных соединений. Особое внимание уделено особенностям магнитных свойств наночастиц [9] и их сравнение с массивными материалами. Приведены возможности применения нанокompозитов на основе сульфидов железа в различных областях биомедицины, спинтроники и технике, например в устройствах хранения информации. В конце главы сделаны выводы о необходимости проведения исследования наноматериалов на основе кристаллической структуры шпинели, халькопирита, сфалерита и NiAs и их сравнительного анализа с наноксидами.

В главе 2 изложено описание экспериментальных методов, использовавшихся в работе, таких как мёссбауэровская спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния. Приведено описание физических явлений, на которых основаны данные методы и устройство экспериментальных установок применяемых в работе. Также описана принципиальная схема установки магнитного кругового дихроизма.

Третья глава посвящена изучению структурных и магнитных свойств наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 со структурой типа шпинели и сравнительному анализу с аналогичными по структуре наночастицами оксида железа Fe_3O_4 . Наночастицы Fe_3S_4 были синтезированы методом термического разложения в многоатомных спиртах. С помощью порошковой рентгеновской дифракции установлено, что наночастицы обладают кристаллической структурой типа обращенной шпинели. По методу Шеррера найдены средние размеры наночастиц, приготовленных в разных условиях. Установлено, что в зависимости от молярного соотношения Fe/S можно получать наночастицы размером от 9 нм до 20 нм. Методом мёссбауэровской спектроскопии в частицах размером меньше 10 нм найдена новая фаза нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 с катионными вакансиями (рисунок 1). По аналогии с оксидом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) эта фаза названа гамма-фазой грейгита $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$. Установлено, что стехиометрическая фаза Fe_3S_4 преобладает в образце со средним размером частиц 18 нм. Из магнитных измерений обнаружено, что значение магнитного

момента стехиометрической фазы грейгита составляет $3.5 \mu_B$ на формульную единицу, что выше, чем значение в массивном грейгите ($3.0 \mu_B$).

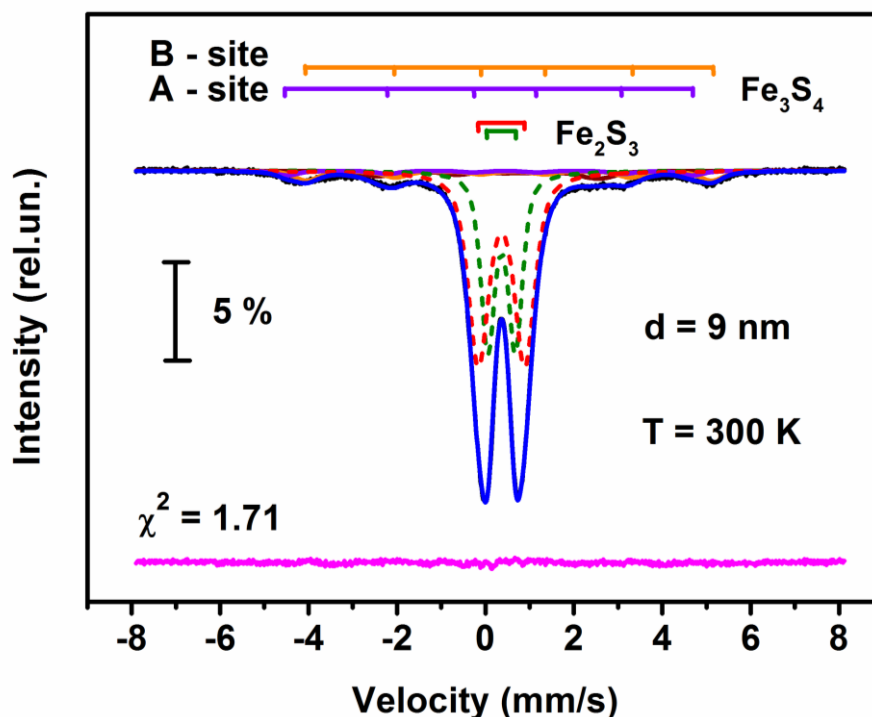


Рисунок 1. Мёссбауэровский спектр наночастиц грейгита (9 нм) при 300 К.

В то же время установлено, что в наночастицах магнетита Fe_3O_4 магнитные взаимодействия заметно сильнее. Следствием этого являются более высокие значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Наночастиц магнетита в суперпарамагнитном состоянии не обнаружено.

Методом мессбауэровской спектроскопии обнаружен электронный обмен между ионами $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ в октаэдрических узлах наночастиц грейгита Fe_3S_4 . В диапазоне температур 90 К – 300 К электронный обмен сохраняется и переход Вервея не наблюдался (рисунок 2). Это отличает грейгит от наночастиц магнетита, где этот переход наблюдался при 136 К.

Установлено также, что значения магнитных полей на ядрах железа в сульфиде Fe_3S_4 заметно ниже, чем оксиде Fe_3O_4 . Это объясняется сильной ковалентностью связей Fe-S (по сравнению с Fe-O), которая приводит к делокализации $3d$ электронов и значительно меняет транспортные и магнитные свойства этих материалов.

Впервые измерены спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) в наночастицах грейгита и магнетита и обнаружено их радикальное отличие (рисунок 3). Эти особенности вызваны различием в электронной структуре этих структурно схожих соединений. Расчеты зонной структуры грейгита показывают, что обнаруженные в спектрах МКД пики обусловлены в основном электронными переходами внутри октаэдрической подрешетки, а также переходами между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками

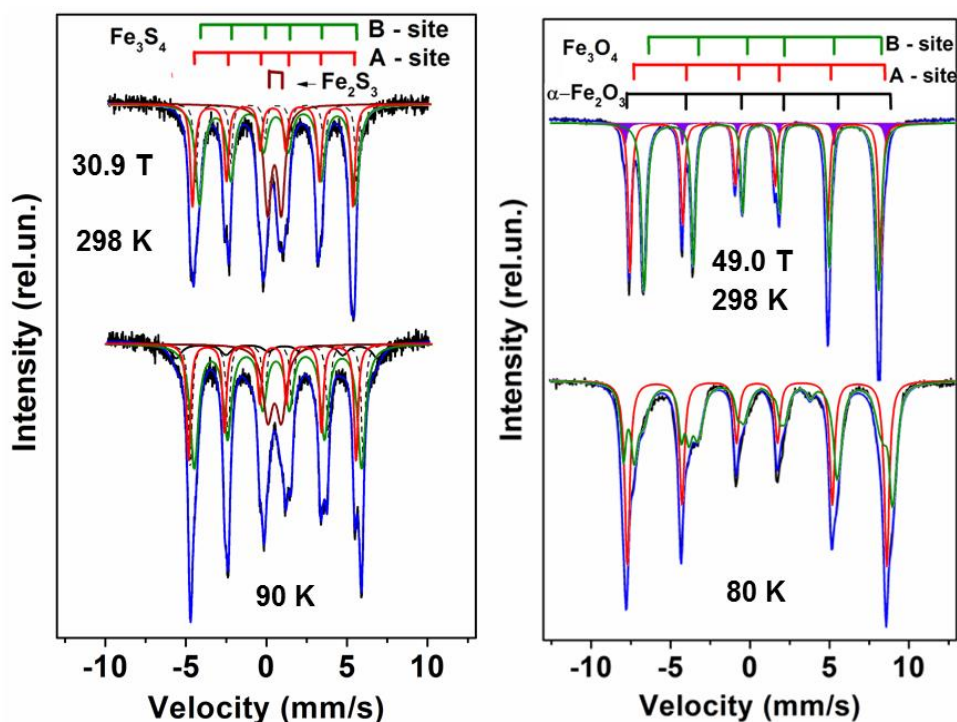


Рисунок 2. Мёссбауэровские спектры наночастиц Fe_3S_4 (слева) и Fe_3O_4 (справа) при 90 K и комнатной температуре.

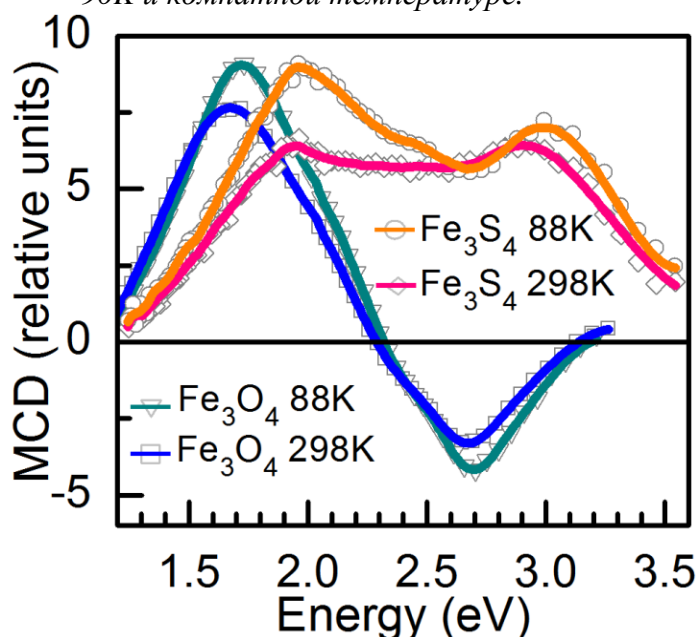


Рисунок 3. Спектры МКД наночастиц Fe_3S_4 и Fe_3O_4 при $T = 88\text{ K}$ и $T = 298\text{ K}$, $H = 3\text{ кЭ}$.

В главе 4 изложены результаты комплексного исследования наночастиц халькопирита $CuFeS_2$ и изокубанита $CuFe_2S_3$, синтезированных методом пиролиза. [Соединение $CuFe_2S_3$ может существовать в двух фазах – орторомбического кубанита и кубического изокубанита]. Наноконпозиты имеют специфическую форму «кирпичиков» (рисунок 4), каждый из которых является монокристаллом и анизотропно ориентирован вдоль одного выделенного направления. Размеры нанокирпичиков халькопирита немного меньше, чем изокубанита и составляют 20-25 нм в длину и около 5-6 нм в высоту, против 35 нм и 8 нм соответственно для изокубанита $CuFe_2S_3$.

Расстояние между нанокирпичиками несколько нанометров. По рентгеновским данным средние размеры наночастиц варьируются от 5 до 38 нм для разных образцов. Однако по ПЭМ изображениям высокого разрешения мы нашли, что формы и размеры кирпичиков одинаковые. Это означает, что степень агрегирования наночастиц в образцах различная. Также отметим, что основываясь только на результатах рентгеновской и электронной дифракции нельзя исключить одновременное сосуществование фаз халькопирита и изокубанита в образце, и помощь мессбауэровской спектроскопии здесь является решающей.

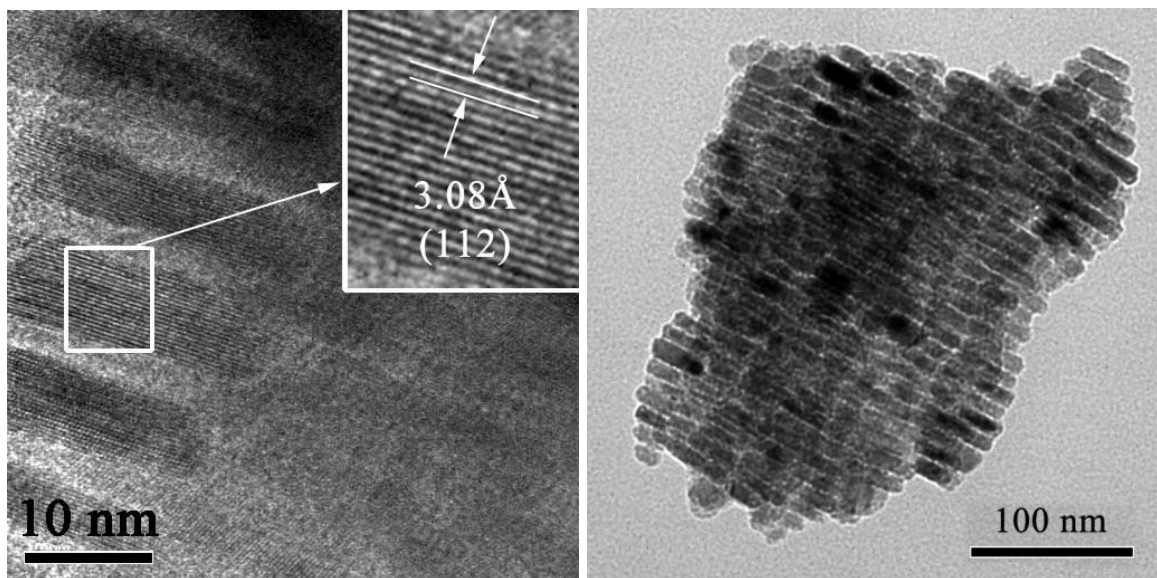


Рисунок 4. ПЭМ изображение наночастиц CuFeS_2 (слева) и CuFe_2S_3 (справа). Ускоряющее напряжение 200 кВ.

Магнитные измерения указали на антиферромагнитную структуру халькопирита и обнаружили появлений небольшой ферромагнитной компоненты ниже 60 К. Характер зависимостей магнитной восприимчивости от температуры (ZFC и FC) указывает на суперпарамагнитные свойства наночастиц CuFeS_2 . Магнитные аномалии на кривых ZFC намагниченности при низкой температуре могут быть связаны с появлением магнитного момента на ионах меди.

Мессбауэровские спектры (рисунок 5) указывают, что только около 50% атомов железа относятся к магнитной фазе халькопирита. Остальное железо является немагнитным и может находиться либо в γ - фазе халькопирита либо в фазе изокубанита.

В наночастицах CuFe_2S_3 зависимости $M(T)$ хорошо аппроксимируются законом Кюри-Вейсса. Рассчитанное значение магнитного момента составляет $2.98 \mu_B$ и $2.78 \mu_B$ для образцов 5 нм и 38 нм на формульную единицу соответственно. Эти значения существенно ниже, чем найденные методом нейтронной дифракции для орторомбической фазы кубанита. Парамагнетизм кубической фазы объясняется отсутствием упорядоченного расположения атомов Fe в кристаллической структуре.

По данным мёссбауэровской спектроскопии образцы наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 практически однофазны и содержат лишь 3% примесной фазы ацетата железа, который был использован при синтезе. В спектрах образца, синтезированного при 320 °С, наблюдается сильное уширение линий магнитных компонент, связанное с суперпарамагнитным поведением частиц малого размера. Это подтверждается и магнитными измерениями.

Из мёссбауэровских исследований (рисунок 6) удалось установить, что в наночастицах изокубанита отсутствует электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} (в отличие от орторомбического кубанита). Также показано, что ионы Fe^{2+} находятся в состоянии с промежуточным спином ($S = 1$), что во многом

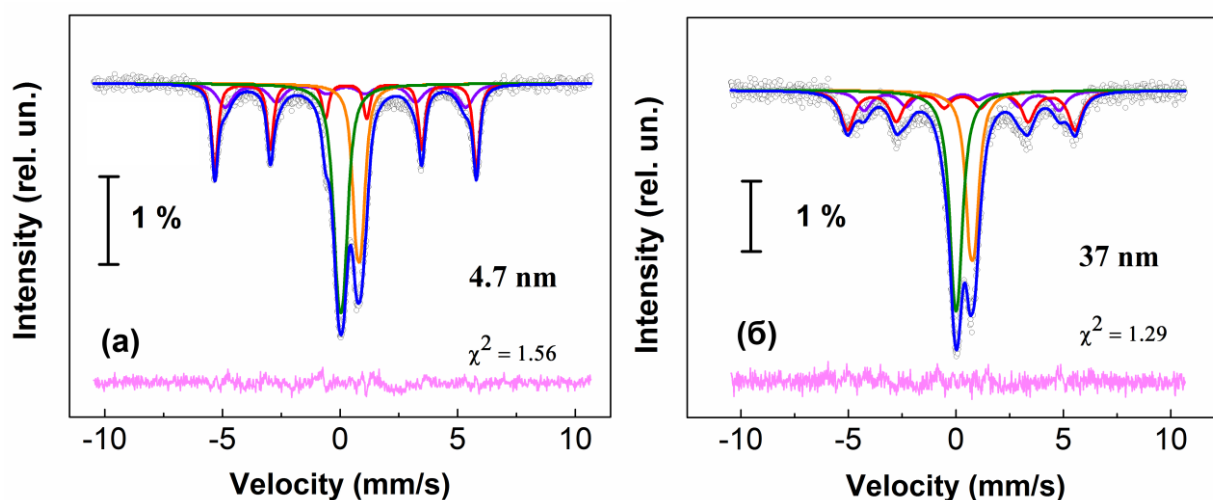


Рисунок 5. Мёссбауэровские спектры наночастиц халькопирита CuFe_2S_2 .

определяет необычные магнитные свойства изокубанита. Эффективный магнитный момент наночастиц изокубанита, рассчитанный в рамках ионной модели коррелируют с найденным в магнитных измерениях.

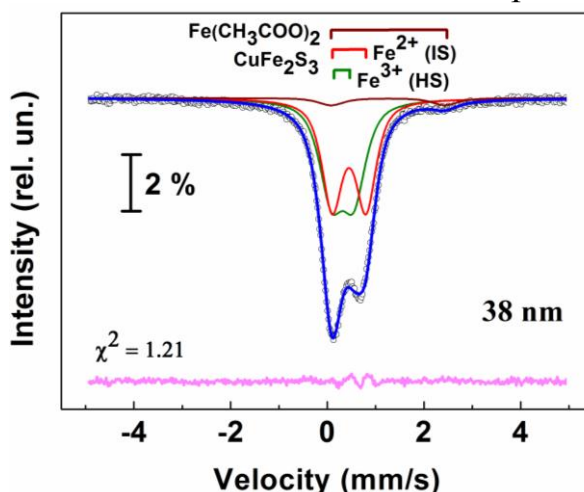


Рисунок 6. Мёссбауэровские спектры наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 .

Показано, что предложенный метод синтеза позволяет получать моодисперсные наноконпозиты, состоящие из наночастиц халькопирита и изокубанита. Такие наноструктуры могут найти применение в спин-вентильных магниторезистивных устройствах.

В главе 5 изложены результаты изучения свойств наночастиц «чистого» пирротина FeS со структурой типа NiAs, а также пирротина, допированного хромом (Cr). Наночастицы $Fe_{1-x}Cr_xS$ ($0 \leq x \leq 0.150$) были изучены с помощью порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, электронной дифракции, магнитных измерений в диапазоне температур 5 – 390 К и методом мёссбауэровской спектроскопии. Исследования показали, что наночастицы имеют плоскую форму гексагональных пластин с поперечным размером до 1 мкм и толщиной 30 – 40 нм. Каждая такая пластина является монокристаллом с кристаллической структурой типа NiAs (пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc$) для всех концентрации хрома до $x = 0.150$. При 15% допировании Cr пропадает магнитный переход при 370 К, связанный с перераспределением катионных вакансий. Данные мёссбауэровской спектроскопии указывают, что ионы железа находятся либо в состоянии Fe^{2+} , либо $Fe^{2.5+}$ и занимают четыре неэквивалентных положения с различным количеством катионных вакансий в ближайшем окружении. Установлено, что в наночастицах вакансии образуют сверхструктуры типа 2C, либо смесь 2C и 3C. Атомы Cr занимают положения в слоях с вакансиями. Возникающее при этом Fe-S-Cr обменное взаимодействие между соседними слоями вместе с Fe-S-Fe и Fe-S-□ (□ – вакансия) взаимодействиям значительно изменяет магнитные свойства наночастиц пирротина.

Таким образом, при разработке устройств микроэлектроники на основе сульфида железа FeS необходимо учитывать, что допирование хромом эффективно влияет на магнитные свойства материала.

Шестая глава посвящена изучению свойств полых полимерных микрокапсул, модифицированных магнитными наночастицами. Капсулы состоят из биоразлагаемых полиэлектролитов и предназначены для адресной доставки лекарств. Пористая структура ядра и растворение $CaCO_3$ после осаждения полимерных слоев позволяет удерживать внутри микрокапсулы молекулы других биоактивных веществ. Для возможности управления капсулами с помощью магнитного поля наночастицы оксида железа были синтезированы непосредственно в самих полимерных капсулах. Установлено, что микрокапсулы имеют средний размер 6.7 мкм (рисунок 7), при средней

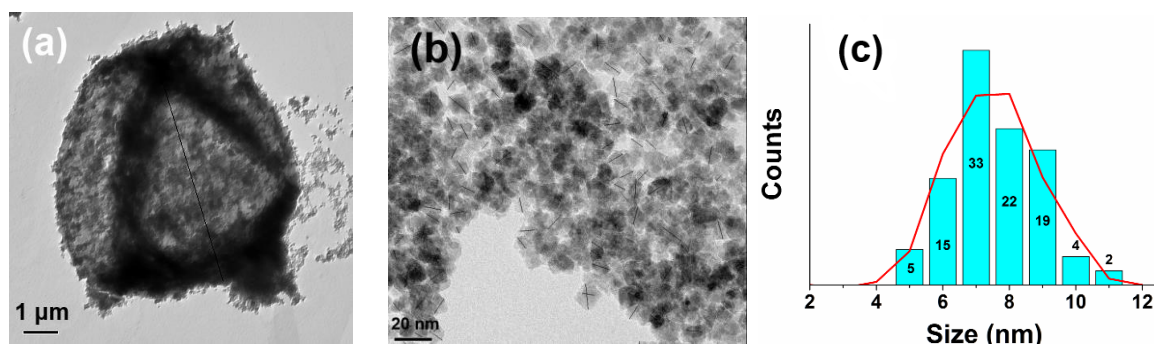


Рисунок 7. (a) – отдельная микрокапсула с наночастицами в оболочке, (b) – группа наночастиц оксида железа внутри капсулы, (c) – распределение наночастиц по размеру. Ускоряющее напряжение 300 кВ.

толщине оболочки 0.9 мкм. Наночастицы оксида железа близки к монодисперсным и имеют средний размер около 7.5 нм. Специальное внимание было уделено определению фазового состава магнитных наночастиц, так как в процессе синтеза могут быть получены как наночастицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и магнетита Fe_3O_4 , которые трудно различить рентгеновским методом.

В результате анализа все методы исследования показали наличие именно фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Известно, что в шпинельной структуре маггемита присутствуют вакансии в октаэдрических катионных узлах. Нами установлено, что в синтезированных наночастицах вакансии упорядочены случайным образом. Изучены особенности магнитных свойств наночастиц маггемита. Определены температуры блокирования и константы анизотропии для частиц разного размера. Установлено, что около 80% наночастиц с размерами 7–9 нм проявляют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре (рисунок 8).

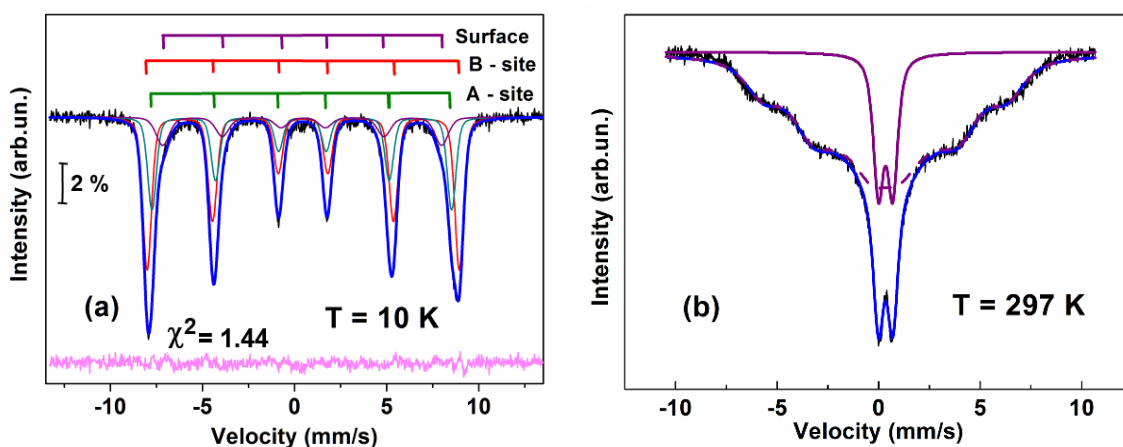


Рисунок 8. Мёссбауэровские спектры наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 10 K и 297 K.

Это свойство является очень важным, так как, во-первых, позволяет с помощью магнитного поля управлять доставкой микрокапсул в нужное место живого организма, а во-вторых, суперпарамагнетизм препятствует агрегированию наночастиц, что облегчает вывод их из организма после использования. Таким образом, полученные микрокапсулы могут найти применение в медицине для адресной доставки лекарств.

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Установлено, что методом термического разложения в многоатомных спиртах можно получать наночастицы грейгита Fe_3S_4 размером от 9 до 20 нм. Изучено влияние размерных эффектов на магнитные свойства наночастиц Fe_3S_4 . Методом мёссбауэровской спектроскопии в наночастицах меньше 10 нм обнаружена фаза нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 со структурой типа шпинели (аналогичная оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). С увеличением размера наночастиц содержание стехиометрической фазы Fe_3S_4 растет. Впервые полученные спектры магнитного кругового дихроизма показывают, что электронная структура соединений Fe_3S_4 и Fe_3O_4 обладающих аналогичной кристаллической структурой, сильно отличается. Переход Вервея в наночастицах Fe_3S_4 не

обнаружен в диапазоне температур 90 – 300 К как по данным мессбауэровской спектроскопии, так и по магнитным измерениям, в отличие от наночастиц Fe_3O_4 , где он наблюдался при 136 К.

2. Обнаружено, что при аналогичных процессах синтеза можно получать как магнитные наночастицы халькопирита (CuFeS_2), так и частицы немагнитного изокубанита (CuFe_2S_3). Наночастицы самоорганизуются в специфическую форму «кирпичиков», каждый из которых является монокристаллом и анизотропно ориентирован вдоль выделенного кристаллографического направления. Рассчитанное значение магнитного момента изокубанита составляет около $3.0 \mu_B$ на формульную единицу. Методом мессбауэровской спектроскопии найдено, что в наночастицах кубического изокубанита ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} хаотически разупорядочены по тетраэдрическим узлам и между ними отсутствует электронный обмен (в отличие от орторомбического кубанита). Показано, что в изокубаните ионы Fe^{2+} находятся в состоянии с промежуточным спином ($S = 1$). Это обстоятельство во многом определяет его магнитные свойства.

3. Изучен эффект допирования хромом Cr на структурные и магнитные свойства наночастиц пирротина Fe_{1-x}S со структурой типа NiAs. Установлена локализация ионов хрома в катионных плоскостях, содержащих вакансии. При концентрации хрома 15% происходит значительное изменение магнитных свойств, в частности, пропадает магнитный переход при 370 К, связанный с перераспределением вакансий.

4. Изучены структурные и магнитные свойства наночастиц оксидов железа в оболочках полимерных микрокапсул. Все методы исследования показали наличие именно фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со случайным распределением вакансий в октаэдрических узлах шпинельной структуры. Определены температуры спинового блокирования и рассчитаны константы магнитной анизотропии в приближении суперпарамагнетизма и в модели коллективных магнитных возбуждений. Показано, что благодаря своим суперпарамагнитным свойствам данные микрокапсулы могут найти применение в медицине для адресной доставки лекарств.

Список цитируемой литературы

1. Avilov A.S., Gubin S.P., Zaporozhets M.A. Electron crystallography as an informative method for studying the structure of nanoparticles // *Crystallogr. Rep.* 2013. Vol. 58, № 6. P. 788–804.
2. Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge [Eng.]; New York: Cambridge University Press, 1978. 512 p.
3. Liang D. et al. A facile synthetic approach for copper iron sulfide nanocrystals with enhanced thermoelectric performance // *Nanoscale.* 2012. Vol. 4, № 20. P. 6265–6268.
4. Wang Y.-H.A., Bao N., Gupta A. Shape-controlled synthesis of semiconducting CuFeS_2 nanocrystals // *Solid State Sci.* 2010. Vol. 12, № 3. P. 387–390.
5. Verma S. et al. Chalcopyrite nanocomposite material for sustainable thermoelectrics // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53, № 12. P. 120301.

6. Takayama T., Takagi H. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe_{1-x}S // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, № 1. P. 012512.
7. Lyubutin I.S. et al. High-temperature redistribution of cation vacancies and irreversible magnetic transitions in the Fe_{1-x}S nanodisks observed by the Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements // *J. Nanoparticle Res.* 2011. Vol. 13, № 10. P. 5507–5517.
8. Yang K. et al. FeS nanoplates as a multifunctional nano-theranostic for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy // *Biomaterials.* 2015. Vol. 38. P. 1–9.
9. Chuev M.A. Excitation spectrum and magnetic dynamics of antiferromagnetic nanoparticles in Mössbauer spectroscopy // *JETP Lett.* 2014. Vol. 99, № 5. P. 278–282.

Результаты диссертации изложены в следующих работах

- 1) Lyubutin I.S., Lin C.-R., **Starchikov S.S.**, Siao Yu-Jhan, Shaikh Omar, “Synthesis, structural and electronic properties of monodispersed self-organized single crystalline nanobricks of isocubanite CuFe_2S_3 ” // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 221. P. 184–190 (**ИФ 2.2**)
- 2) Lyubutin I.S., **Starchikov S.S.**, Bukreeva T.V, Lysenko I.A., Sulyanov S.N., Korotkov N.Yu., Romyantseva S.S., Marchenko I.V., Funtov K.O. and Vasiliev A.L., “In situ synthesis and characterization of magnetic nanoparticles in shells of biodegradable polyelectrolyte microcapsules”, // *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. Vol. 45. P. 225–233. (**ИФ 2.73**)
- 3) Lin C.-R., Tseng Y-T, Ovchinnikov S.G., Ivantsov R., Edelman I.S., Fedorov A.S., Kuzubov A.A., Fedorov D.A., **Starchikov S.S.**, and Lyubutin I.S.. “ Fe_3S_4 and Fe_3O_4 magnetic nanocrystals: magneto-optical and Mössbauer spectroscopy study”, *Materials Research Express* 1 (2014) 025033(1-13).
- 4) Lyubutin I.S., Lin C-R., **Starchikov S.S.**, Siao Y.-J., Shaikh M. O., Funtov K.O., Wang S.-C., “Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite CuFeS_2 ” // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61, № 11. P. 3956–3962. (**ИФ 3.9**)
- 5) Lyubutin I. S., **Starchikov S.S.**, Lin Chun-Rong, Lu Shin-Zong, Shaikh Muhammad Omar, Funtov K. O., Dmitrieva T. V., Ovchinnikov S. G., Edelman I. S., Ivantsov R. Magnetic, structural, and electronic properties of iron sulfide Fe_3S_4 nanoparticles synthesized by the polyol mediated process // *J Nanopart Res* (2013) 15:1397, DOI 10.1007/s11051-012-1397-0 (**ИФ 2.28**)
- 6) **Starchikov S.S.**, Lyubutin I.S., Lin C.-R., Bukreeva T.V., Korotkov N.Yu., Funtov K.O. Comparative analysis of iron sulphide and iron oxides nanoparticles with spinel structure studied by Mössbauer spectroscopy // *Proceedings of XIII International Conference "Mössbauer Spectroscopy and its Applications"*, 2014, Suzdal, Vladimir Region, Russia, p.61
- 7) Funtov K.O., Lyubutin I.S., Lin C.-R., **Starchikov S.S.**, Tseng Y.-T. Structural and Magnetic Properties of the Chromium-Doped Iron Sulfide $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ Single Crystalline Nanocomposites Studied by Mossbauer Spectroscopy” // *Proceedings of*

XIII International Conference "Mössbauer Spectroscopy and its Applications." , 2014, , Suzdal, Vladimir Region, Russia, p.60

8) **Starchikov S.S.**, Lyubutin I.S., Bukreeva T.V., Lysenko I.A., Sulyanov S.N., Korotkov N.Yu., Rumyantseva S.S., Marchenko I.V., Funtov K.O., Vasiliev A.L. Modification of biodegradable polyelectrolyte shells of hollow microcapsules by *in situ* synthesis of maghemite nanoparticles // Proceedings of XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), 2014, Moscow, Russia, p.801

9) Lyubutin I.S., Lin C.-R, **Starchikov S.S.**, Funtov K.O., Tseng Y.-T. Synthesis and magnetic properties of the chromium-doped iron sulfide $Fe_{1-x}Cr_xS$ single crystalline nanodisks with a NiAs-like structure // Proceedings of XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), 2014, Moscow, Russia, p.987

10) **Starchikov S.S.**, Lyubutin I.S., Bukreeva T.V., Lysenko I.A., Sulyanov S.N., Korotkov N.Yu., Rumyantseva S.S., Marchenko I.V., Funtov K.O. and Vasiliev A.L. Magnetic and structural properties of nanoparticles in shells of polyelectrolyte microcapsules studied by Mössbauer spectroscopy // Proceedings of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), 2014, Moscow, Russia, p. 224

11) **Starchikov S.S.**, Lin C.-R., Siao Y.-J., Lyubutin I.S., Funtov K.O. Structural, electronic and magnetic properties of monodispersed self-assembled nanobricks of chalcopyrite $CuFeS_2$ and isocubanite $CuFe_2S_3$ // Proceedings of International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2013), 2013, Opatija, Croatia, p.92

12) Любу́тин И.С., **Старчиков С.С.**, Дубинская Ю.Л., Lin C.-R. Синтез, магнитные и электронные свойства нанокмпозитов с заданным соотношением фаз гематит-магнетит, эффекты поверхности // V-я Всероссийская конференция по наноматериалам, НАНО-2013, 2013 г., Звенигород, Тезисы докладов стр. 314.

13) **Starchikov S.S.**, Lyubutin I.S., Lin C.-R., Funtov K.O., Dmitrieva T.V., Dubinskaya Yu.L. Structural, magnetic and electronic properties of iron sulfide Fe_3S_4 and $CuFeS_2$ nanoparticles studied by the Mossbauer spectroscopy // Proceedings of XII International Conference "Mössbauer Spectroscopy and its Applications", 2012. Suzdal, Vladimir Region, Russia, p.74,

14) Lin C.-R., Lu S.-Z., Siao Y.-J., Lyubutin I.S., Ivantsov R., **Starchikov S.S.**, Funtov K.O., Ovchinnikov S.G., Edelman I.S., Experimental study of iron sulfide Fe_3S_4 nanoparticles synthesized by the polyol mediated process // XXII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», (НМММ- XXII), 2012 г., Астрахань, Россия, Тезисы докладов стр. 470-472.

15) **Старчиков С.С.**, Любу́тин И.С., Lin C.-R., Коржецкий Ю.В., Фунтов К.О., Дмитриева Т.В, Дубинская Ю.Л. Структурные, магнитные и электронные свойства наночастиц сульфидов железа Fe_3S_4 // труды VIII Национальной Конференции «РСНЭ-НБИК 2011», 2011, Москва, С. 350