

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> К ПРОЦЕССАМ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

© 2023 г. А. Л. Козловский<sup>1,\*</sup>, В. С. Русаков<sup>2</sup>, М. С. Фадеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 26.02.2023 г.

Принята к публикации 26.02.2023 г.

Представлены результаты исследований влияния модификации электронным облучением  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастиц (НЧ) на их устойчивость к процессам естественного старения в течение длительного времени (трех лет) хранения. Выбор НЧ, полученных методом химического осаждения и последующего термического отжига, обусловлен широким спектром их практического применения. Методами рентгенодифракции и мессбауэровской спектроскопии исследованы изменения свойств НЧ  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при естественном старении в зависимости от дозы облучения. Установлено, что модификация электронным облучением приводит к устойчивости НЧ  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к процессам гидратации и фазовым превращениям при длительном хранении, при этом увеличение дозы облучения повышает сопротивляемость структурному разупорядочению при старении, тем самым сохраняя свойства НЧ в течение длительного времени.

DOI: 10.31857/S0023476123600015, EDN: WZMBXC

### ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы (НЧ) все больше находят практическое применение в современном мире. Их используют в качестве катализаторов для очистки водных сред или разложения органических красителей [1–3], адресной доставки лекарственных препаратов [4, 5], гипертермии [6, 7], в биомедицинских целях, в том числе в магнитно-резонансной томографии [8, 9]. Интерес к ним обусловлен совокупностью их физико-химических, структурных, магнитных, оптических и проводящих свойств, а также возможностями варьировать данные характеристики и управлять размерами НЧ, что позволяет применять их в различных приложениях [10, 11]. На данный момент известно достаточно большое количество различных методов получения НЧ – от простых, таких как химическое осаждение и гидротермальный синтез, до сложных с применением дорогостоящего оборудования и дорогих реагентов. Простые методы позволяют получать большие объемы НЧ, что можно использовать для создания линий промышленного производства и повсеместного использования. Наиболее распространенным методом получения магнитных НЧ на основе оксида железа является метод химического осаждения или золь-гель-метод, в результате применения

которых можно получать монодисперсные порошки НЧ магнетита или со смешанным фазовым составом [12–14]. При этом получаемые НЧ в большинстве случаев обладают сильно разупорядоченной кристаллической структурой с аморфно подобными парамагнитными включениями, оказывающими негативное влияние на их применимость. Для устранения данных включений и увеличения степени структурного упорядочения в магнитных НЧ на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их полиморфных форм разработано достаточно большое количество различных методов, включая термический отжиг [15, 16], функционализацию [17, 18], модификацию с помощью ионизирующего излучения [19, 20]. Применение данных методов модификации позволяет не только изменять фазовый состав синтезированных оксидных НЧ, но и увеличивать эффективность их применения [21–23].

Однако часто вопросы стабильности при длительном хранении наноматериалов, в частности НЧ, не рассматриваются, так как считается, что данные структуры будут использованы в течение короткого времени. Отметим, что в отличие от массивных материалов наноструктуры в силу своих размеров более подвержены процессам коррозии и деградации, в особенности железосодержа-

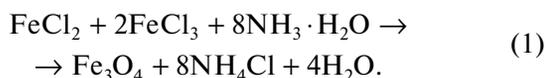
щие частицы, которые при длительном взаимодействии с атмосферой могут деградировать и потерять все свои свойства. При этом в случае промышленного производства, а также развития линий по модификации НЧ процесс может включать в себя длительное хранение НЧ перед дальнейшей эксплуатацией. В этой связи изучение вопросов сохранения структурных свойств, а также магнитных параметров для НЧ является весьма актуальным.

Целью данной работы является исследование методами рентгенодифракции и мессбауэровской спектроскопии изменения свойств модифицированных электронным облучением НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в результате естественного старения при длительном хранении образцов.

Интерес к подобным исследованиям обусловлен тем, что технологии химического синтеза НЧ имеют ряд ограничений по длительности использования и хранения получаемых магнитных материалов на основе оксидов ввиду их деструкции в результате окисления и гидратации на воздухе. При этом использование электронного облучения позволяет снизить концентрацию дефектных фракций и областей разупорядочения в структуре НЧ, что приводит к увеличению их устойчивости к деградации, а также эффективности практического использования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны НЧ оксида железа со структурой гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обладающие большими перспективами применения в биомедицине, микроэлектронике и энергетике. Наночастицы  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были получены в два этапа. Первый заключался в химическом синтезе НЧ магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  согласно химической реакции



В результате данной реакции с использованием метода химического соосаждения получается магнитный порошок НЧ с доминирующей фазой магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , имеющего сильно разупорядоченную структуру. Второй этап заключался в термическом отжиге полученных НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в муфельной печи при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 8 ч и последующем остывании в течение 24 ч вместе с печью до достижения комнатной температуры. Выбор условий термического отжига для инициализации процессов фазовых превращений типа  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  основан на ранее проведенных исследованиях, в которых было показано, что данные условия термического отжига позволяют получать высокоупорядоченные НЧ оксидов железа со структурой гематита [15]. Согласно

данным [15, 19] размер НЧ после термического отжига составлял 45–50 нм при дисперсности более 95%. При этом полученные НЧ имели сферическую форму в отличие от неотожженных НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , имеющих ромбическую форму. Таким образом, в [15, 19] было показано, что термический отжиг при температуре  $600^\circ\text{C}$  приводит к формированию сферических НЧ со структурой гематита.

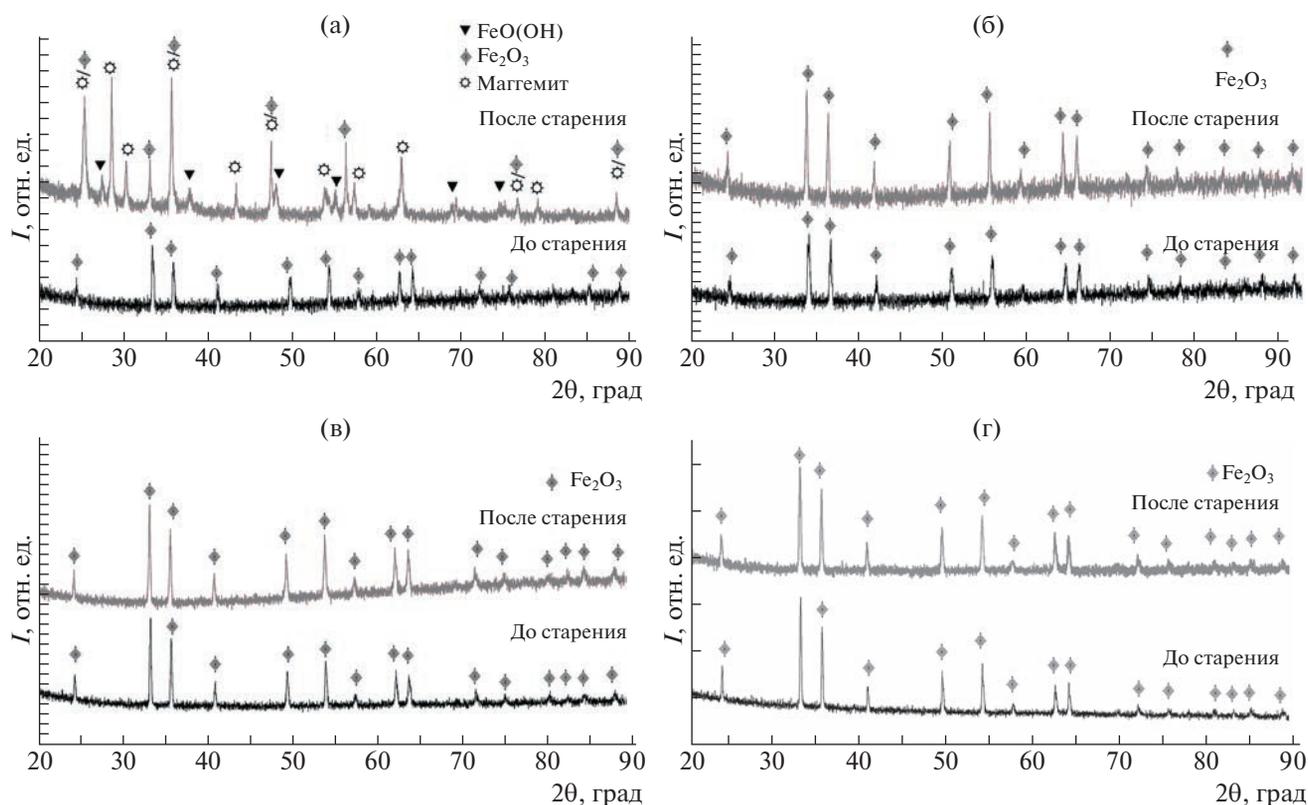
Модификацию НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  электронным облучением проводили на ИЛВ-4 (Парк ядерных технологий, Курчатов, Казахстан) с использованием электронного пучка с энергией 5 МэВ. Образцы для облучения размещали на специальных подложках в виде нанесенного слоя толщиной 50–55 мкм. Согласно расчетным данным выбранной энергии электронов хватает для прохождения объема НЧ толщиной более 100 мкм, что свидетельствует о том, что модификация НЧ происходит во всем объеме. Дозы облучения составили 50, 150 и 250 кГр. Контроль за набором доз осуществляли с применением специализированных детекторов, позволяющих с высокой точностью определять поглощенную дозу. В [19] было показано, что облучение электронным пучком с данными энергиями позволяет модифицировать НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  без изменения фазового состояния путем увеличения степени кристалличности и частичного электронного отжига дефектов в структуре НЧ. Также в [19] было показано, что облучение электронным пучком не приводит к увеличению размеров зерен за счет их спекания, таким образом, облучение оказывает влияние на структурное упорядочение структур, а не их морфологические особенности.

Для изучения влияния модификации электронным облучением НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на сохранение их свойств в процессе длительного хранения и естественного старения необлученный и облученные образцы были помещены в пластиковые контейнеры объемом 5 мл, плотно закрытые крышками. Хранили образцы при комнатной температуре в течение трех лет.

Процессы деградации и изменения свойств НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  исследовали с применением методов рентгенодифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Рентгеновские дифрактограммы были получены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance ECO (Bruker, Берлин, Германия) и MiniFlex 600 (Rigaku Corporation, Токио, Япония). Съемку дифрактограмм проводили в геометрии Брэгга–Брентано в угловом диапазоне  $2\theta = 20^\circ$ – $90^\circ$  с шагом  $0.03^\circ$ . Для анализа полученных дифрактограмм и определения структурных параметров использовали программное обеспечение DiffraEVA v.4.2.

Мессбауэровские спектры были сняты на спектрометре MS1104Em в режиме постоянных



**Рис. 1.** Результаты рентгенофазового анализа НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (черным цветом представлены рентгеновские дифрактограммы образцов в исходном состоянии; серым – после трех лет естественного старения): необлученные образцы (а), образцы, облученные дозами 50 (б), 150 (в), 250 кГр (г).

ускорений с треугольной формой доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника излучения использовали  $\text{Co}^{57}$  в матрице Rh. Обработку мессбауэровских спектров проводили с использованием программного обеспечения SpectrRelax [24] методами модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра.

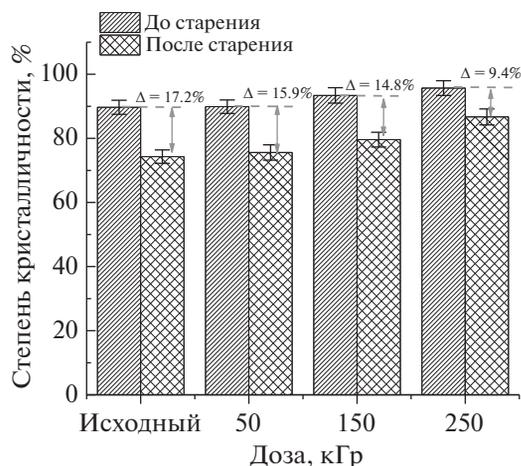
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, процессы естественного старения материалов сопровождаются их коррозией, окислением или охрупчиванием, характерных для металлов и сплавов, или растрескиванием керамик. При этом в НЧ данные процессы могут протекать значительно быстрее ввиду малых размеров, а также наличия в структуре метастабильных включений или разупорядоченных областей, неразрывно связанных с процессами синтеза и формирования наноструктур.

На рис. 1 представлены результаты рентгеновской дифракции исследованных НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , облученных электронным пучком с дозами 50, 150 и

250 кГр до и после естественного старения в условиях длительного хранения.

Исходный образец НЧ, подвергнутых термическому отжигу, характеризуется фазой гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF-00-033-0664) с ромбоэдрическим типом кристаллической решетки. Степень кристалличности образца составила более 89%, следовательно, данные НЧ имеют высокую степень структурного упорядочения с малой концентрацией разупорядоченных или аморфноподобных включений. В исследованиях [19] было показано, что облучение электронным пучком не приводит к фазовым трансформациям, а только снижает концентрацию аморфноподобных включений в составе НЧ. Такие изменения обусловлены процессами структурного упорядочения, связанными с механизмами взаимодействия электронного излучения с НЧ и обменными механизмами передачи энергии. Было установлено, что увеличение дозы облучения до 250 кГр не приводит к серьезным изменениям величины степени кристалличности, что связано с эффектом накопления структурного упорядочения. Было показано также, что облучение приводит к увеличению среднего размера кристаллитов, которое может быть связано с термическими эффектами, приводящи-



**Рис. 2.** Степень кристалличности НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от дозы облучения до и после трех лет естественного старения.

ми к слипанию частиц и увеличению их размеров. Однако в этой работе не было рассмотрено влияние естественного старения и деградации НЧ, протекающие при их длительном хранении. Для исходного образца процессы старения приводят к формированию ферригидрита  $\text{FeO}(\text{OH})$  (PDF-00-046-1315) с гексагональным типом кристаллической решетки, содержание которого составляет не более 10%. При этом основные дифракционные рефлексы характерны для двух фаз: маггемита  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF-00-025-1402) с тетрагональным типом кристаллической решетки и гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF-00-033-0664) с ромбоэдрическим. Однако определить их точные весовые вклады путем анализа положения и площадей дифракционных рефлексов достаточно трудно ввиду схожести углового положения рефлексов. Для образцов после старения наблюдается также смещение дифракционных рефлексов в область малых углов, что свидетельствует о деформации структуры и увеличении параметров кристаллической решетки. В свою очередь асимметричная форма дифракционных рефлексов отражает деформацию кристаллической решетки. Таким образом, исследуемые НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со структурой гематита в результате длительного хранения подвергаются процессам деградации, связанным с образованием ферригидрита, а также фазовыми превращениями типа гематит  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$  маггемит  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , однако полного превращения в ходе естественного старения не происходит, что свидетельствует о том, что процессы деградации достаточно медленны.

Общий анализ рентгеновских дифрактограмм состаренных образцов НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , модифицированных электронным облучением с различными дозами, показал отсутствие каких-либо новых ре-

флексов, характерных для фаз, связанных с процессами гидратации или фазовых превращений. Основные изменения, которые наблюдались при анализе рентгеновских дифрактограмм, заключались в изменении положения дифракционных рефлексов, связанных со смещением их в область малых углов, свидетельствующих о деформационных процессах кристаллической структуры.

При детальном анализе соотношения вкладов площадей дифракционных рефлексов и фонового излучения, отражающего изменение степени кристалличности, было установлено изменение данного соотношения, свидетельствующее о частичном разупорядочении и формировании аморфных включений в НЧ в результате процессов старения. При этом увеличение дозы облучения, согласно анализу полученных дифрактограмм, приводит к меньшим изменениям в образцах, что свидетельствует об увеличении устойчивости к деградации НЧ в процессе естественного старения.

На рис. 2 приведены результаты изменения степени кристалличности для НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от дозы облучения до и после трех лет естественного старения. Как видим, наибольшее структурное разупорядочение и деградация НЧ наблюдаются для не модифицированных образцов, а величина снижения степени кристалличности составляет более 17%. Такое снижение обусловлено в первую очередь формированием фазы ферригидрита, приводящего к деградации НЧ, а также процессами фазовых превращений гематита в маггемит в процессе старения. Для модифицированных электронным облучением образцов НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снижение степени кристалличности после старения меньше, чем для не модифицированных образцов, при этом изменение величины степени кристалличности имеет выраженную зависимость от дозы облучения.

Для образцов, облученных дозой 250 кГр, снижение степени кристалличности после трех лет старения практически в 2 раза меньше, чем для необлученных образцов, и на 60–70% меньше изменений степени кристалличности образцов, облученных с меньшими дозами. При этом анализ изменений степени кристалличности образцов в зависимости от дозы облучения до старения показывает, что увеличение дозы облучения со 150 до 250 кГр приводит к увеличению степени кристалличности не более чем на 1.2–1.5%, что свидетельствует об эффекте насыщения структурного упорядочения. Однако при старении увеличение дозы облучения до 250 кГр приводит к существенному увеличению устойчивости к деградации в результате естественного старения.

Отметим, что если в не модифицированных НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снижение степени кристалличности обусловлено процессами, связанными с измене-

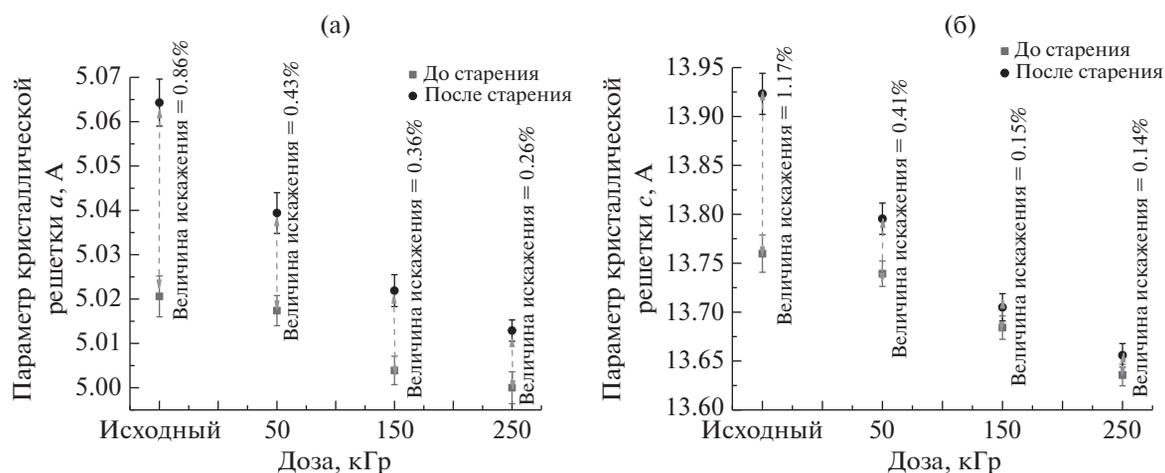


Рис. 3. Параметры кристаллической решетки гематита в зависимости от дозы облучения до и после старения: а – параметр кристаллической решетки  $a$ , б – параметр кристаллической решетки  $c$ .

нием фазового состава, то в случае модифицированных НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  основные изменения обусловлены деформационными процессами и их последствиями. На рис. 3 представлены результаты изменения параметров кристаллической решетки для гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до и после старения, которые отражают деформацию кристаллической решетки, а также ее изменение при модификации.

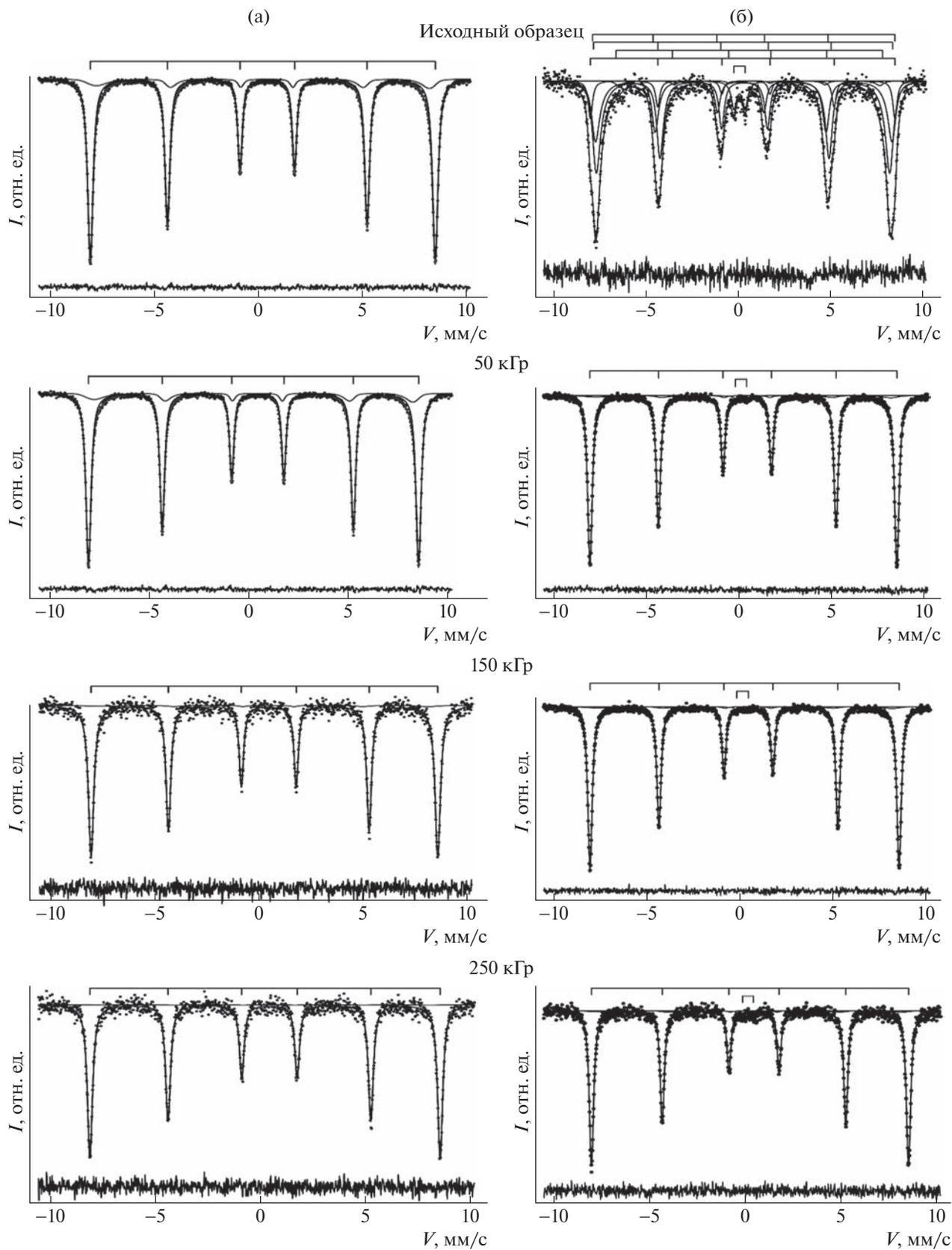
Анализируя изменения параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$  в зависимости от дозы облучения, можно сделать следующие выводы. Во-первых, увеличение дозы облучения электронным излучением для образцов после естественного старения приводит к уменьшению отклонений параметров кристаллической решетки от начальных значений. При этом изменения параметров кристаллической решетки и величины деформации (деформацию оценивали по изменению величин параметров по отношению к исходному образцу до старения) имеют одинаковый характер для параметров  $a$  и  $c$ . Во-вторых, изменение параметра  $a$  кристаллической решетки более выражено, чем изменение параметра  $c$ , наиболее наглядно это видно при анализе изменений параметров образцов, облученных дозой 250 кГр. Такое анизотропное искажение кристаллической решетки может быть обусловлено ромбоэдрической структурой, а также положением ионов Fe и O в тетра- и октаэдрических позициях, а также деформационными процессами, связанными со старением.

При анализе размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) установлено, что в процессе старения наблюдается их уменьшение по сравнению с исходными значениями. В исходных НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдали уменьшение размеров кристаллитов с 28 до 23 нм, для облученных

образцов с 29 до 27 нм, с 50 до 47 нм и с 64 до 62 нм для доз 50, 150 и 250 кГр соответственно. Подобные изменения могут быть обусловлены процессами деградации НЧ в результате старения. При этом увеличение дозы облучения приводит к снижению тенденции уменьшения размеров кристаллитов, что также свидетельствует об увеличении устойчивости облученных НЧ к деградации.

На рис. 4 приведены мессбауэровские спектры исследованных образцов не модифицированных и модифицированных электронным облучением НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , снятых до (рис. 4а) и после (рис. 4б) трех лет естественного старения. Мессбауэровские спектры необлученных НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , снятых сразу после синтеза, и облученных НЧ непосредственно после облучения электронами (рис. 4а) представляют собой четко выраженные секстеты с несколько искаженными у основания с внутренней стороны спектра резонансными линиями.

Для описания этих спектров в [19] использовался зеемановский секстет, который был отнесен к атомам Fe в локально однородных областях НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (с атомным порядком в ближайших анионной и катионной сферах), и парциальный спектр, соответствующий квазинепрерывному распределению  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , который был отнесен к атомам Fe в локально неоднородных областях НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вызванных дефектностью кристаллической структуры, в первую очередь наличием кислородных вакансий, из-за которых рвется обменная связь Fe–O–Fe и уменьшается сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ . В результате в [19] было показано, что при увеличении дозы электронного облучения НЧ гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  доля локально неоднородных областей уменьшается, при этом локально однород-



**Рис. 4.** Результаты обработки мессбауэровских спектров НЧ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , снятых непосредственно после облучения электронами [19] (а) и после трех лет естественного старения (б).

**Таблица 1.** Экспериментальные значения параметров мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в не модифицированных наночастицах после трех лет их естественного старения

Парциальный спектр	Атомное состояние	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\epsilon, \text{мм/с}$	$H_n, \text{кЭ}$	$R, 10^5 \text{с}^{-1}$	$\alpha$	$\gamma$	$E_{\text{ма}}, 10^{-20} \text{Дж}$	$d, \text{Å}$
$\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$	$\text{Fe}_A^{3+}$	1.6	7	8	1.6					
		32.7	0.264	0.086	508.0					
	$\text{Fe}_B^{3+}$	6	5	5	2.0	2.6	1.1	3	5	7
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_B^{3+}$	49.3	0.350	-0.041	502.7	6.7	13.6	0.320	5.5	26.8
		1								
	$\text{Fe}_B^{2.5+}$	2.2	0.660	-0.011	448					
Дублет	$\text{Fe}^{3+}$	2.2	6	7	6					
		10.8	0.378	-0.089	511.9					
Дублет	$\text{Fe}^{3+}$	3	2	2						
		4.7	0.12	0.30						

ные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит, и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия.

Обращает на себя внимание резкое изменение мессбауэровского спектра необлученных НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в результате трехлетнего естественного старения (рис. 4б). Во-первых, в центре спектра появился квадрупольный дублет, во-вторых, ширины резонансных линий наблюдаемого зеemanовского секстета заметно увеличились, расстояние между крайними линиями уменьшилось так, что соответствующее этому расстоянию значение сверхтонкого поля оказалось характерным для нестехиометрического магнетита  $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ , и, наконец, появились признаки релаксационного характера в виде искажения формы резонансных линий зеemanовского секстета. В связи с этим обработка данного спектра осуществлялась наряду с квадрупольным дублетом и зеemanовским секстетом, соответствующим гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , с использованием парциальных релаксационных спектров нестехиометрического магнетита в соответствии с моделью, предложенной и реализованной в [25, 26].

При наличии быстрого электронного обмена в нестехиометрическом магнетите  $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$  находятся трехвалентные ионы железа в тетраэдрической  $A$ -позиции ( $\text{Fe}_A^{3+}$ ), трехвалентные ионы железа в октаэдрической  $B$ -позиции ( $\text{Fe}_B^{3+}$ ), а также ионы с промежуточной валентностью в октаэдрической  $B$ -позиции ( $\text{Fe}_B^{2.5+}$ ), участвующие в Вервеевском механизме электронного обмена [27, 28]. Этим трем состояниям атомов соответствуют три парциальных спектра с разными значениями сверхтонких параметров: сдвига мессбауэровского

спектра  $\delta$ , квадрупольного смещения  $\epsilon$  компонент сверхтонкой структуры и сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ . В соответствии с кристаллохимической формулой нестехиометрического магнетита

$$\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4 = (\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}_{1-3\gamma}^{2.5+} \text{Fe}_5^{3+} \square_\gamma]_B \text{O}_4^{2-}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – число вакансий ( $\square$ ) на формульную единицу (степень нестехиометрии магнетита), интенсивности  $I$  парциальных спектров, соответствующие трем состояниям атомов Fe, оказываются взаимосвязанными. Более того, отношение интенсивностей парциальных спектров ионов позволяет определить степень нестехиометрии магнетита  $\gamma$ . Использование модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации, одними из основных параметров которой являются скорость релаксации  $R$  и отношение энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии

$$\alpha = \frac{E_{\text{ма}}}{k_B T} = \frac{K_{\text{eff}} V}{k_B T} \quad [29],$$

позволяет оценить энергию магнитной анизотропии и средний размер областей магнитного упорядочения атомов Fe в частицах нестехиометрического магнетита. Таким образом, при расшифровке спектра не модифицированных НЧ, полученного после трех лет естественного старения, была использована модель, состоящая из трех взаимосвязанных релаксационных парциальных спектров нестехиометрического магнетита (соответствующих ионам  $\text{Fe}_A^{3+}$ ,  $\text{Fe}_B^{3+}$  и  $\text{Fe}_B^{2.5+}$ ), одного зеemanовского секстета и одного квадрупольного дублета. На рис. 4б видно, что модельная огибающая неплохо описывает экспериментальный спектр со значением функционала “хи-квадрат”  $\chi^2 = 1.07$ . Оптимальные значения параметров спектра, определенные в результате модельной расшифровки, представлены в табл. 1.

Если для исходных не модифицированных НЧ основной вклад в интенсивность мессбауэровского спектра вносит секстет, соответствующий локально однородным областям НЧ гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $90.3 \pm 0.8\%$ ), то через три года естественного старения основной вклад в спектр того же образца вносит нестехиометрический магнетит  $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$  ( $84.4 \pm 2.1\%$ ) со степенью нестехиометрии  $\gamma = 0.320 \pm 0.003$  (табл. 1), следовательно, он является практически маггемитом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , для которого степень нестехиометрии равна 0.333. Для НЧ нестехиометрического гематита наблюдается суперпарамагнитная релаксация с характерной частотой  $R = 6.7 \pm 2.1$  с при энергии магнитной анизотропии  $E_{\text{ма}} = (5.5 \pm 0.5) \times 10^{-20}$  Дж. Оценка размера областей магнитного упорядочения атомов железа в нестехиометрическом магнетите дала значение  $d = 26.8 \pm 0.7$  нм, которое находится в неплохом согласии с оценкой размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов), полученной с помощью метода рентгеновской дифрактометрии.

Согласно полученным значениям сверхтонких параметров для зеemanовского секстета и квадрупольного дублета зеemanовский секстет можно отнести к недостаточно сформированному гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а дублет, можно предположить, соответствует малым областям ферригидрита на поверхности НЧ с оборванными связями Fe–O и Fe–OH. Таким образом, после трех лет естественного старения не модифицированных НЧ происходит фазовое превращение гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с сопутствующим образованием ферригидрита.

Что касается мессбауэровских спектров НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , модифицированных электронным облучением и снятых после трех лет естественного старения (рис. 4б), то в них отсутствует заметный вклад от нестехиометрического магнетита, они оказались очень похожими на спектры соответствующих НЧ, снятых непосредственно после облучения. Единственным видимым различием является появившийся в результате естественного старения небольшой парамагнитный вклад в центральной части каждого из спектров. В связи с этим данные спектры описывали в виде совокупности зеemanовского секстета и парциального спектра, соответствующего квазинепрерывному распределению сверхтонкого магнитного поля  $p(H_n)$ , как было сделано в [19], с добавлением квадрупольного дублета.

Относительная интенсивность парциального спектра ядер атомов  $^{57}\text{Fe}$  в локально неоднородных областях гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которым соответствует распределение сверхтонкого магнитного поля  $p(H_n)$ , составляет 2–3%. При этом средние значения сверхтонких параметров и их измене-

ния с изменением дозы облучения электронами практически полностью совпадают с соответствующими значениями, полученными для не составленных НЧ [19]. Относительный вклад в интенсивность мессбауэровского спектра квадрупольного дублета, который предположительно можно отнести к малым областям ферригидрита, сформированному на поверхности НЧ, составляет 1–2%, а значения сдвига и квадрупольного смещения лежат в пределах 0.14–0.16 и 0.28–0.32 мм/с соответственно.

Как видим, анализ мессбауэровских спектров состаренных образцов НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , модифицированных электронным облучением с различными дозами, показывает отсутствие фазовых превращений в отличие от случая не модифицированных НЧ, что согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. Основные изменения, наблюдающиеся в спектрах, заключаются в появлении небольшого парамагнитного вклада и вариации относительных интенсивностей парциальных спектров. Таким образом, на основании данных мессбауэровской спектроскопии можно утверждать, что электронное облучение препятствует старению НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования влияния электронного облучения НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на сохранение их свойств в результате естественного старения при длительном хранении. В ходе исследований методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии установлено, что в случае не модифицированных электронным облучением НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  процессы естественного старения в течение трех лет приводят к фазовому превращению гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$  маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , сопровождающемуся формированием на поверхности НЧ малых областей ферригидрита  $\text{FeO}(\text{OH})$  с гексагональной структурой. В случае модифицированных электронным облучением НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  процессов дегградации, связанных с гидратацией или фазовыми превращениями, не установлено. Можно сделать вывод, что модификация электронным облучением является весьма эффективным методом повышения устойчивости НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  к процессам деструкции при естественном старении в ходе длительного хранения.

Работа В.С. Русакова и М.С. Фадеева выполнена при поддержке Программы развития экспериментальной приборной базы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jang S., Hira S.A., Annas D. et al.* // *Processes*. 2019. V. 7. № 7. P. 422.  
<https://doi.org/10.3390/pr7070422>
2. *Sharif H.M.A., Mahmood A., Cheng H.Y. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. № 8. P. 5310.  
<https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01250>
3. *Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Khonakdar H.A.* // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1161. P. 453.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.026>
4. *Yew Y.P., Shameli K., Miyake M. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2020. V. 13. № 1. P. 2287.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>
5. *Yan S., Zhang X., Sun Y. et al.* // *Colloids Surf. B*. 2014. V. 113. P. 302.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.004>
6. *Deotale A.J., Nandedkar R.V.* // *Materials Today: Proceedings*. 2016. V. 3. № 6. P. 2069.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.110>
7. *Rajan A., Sharma M., Sahu N.K.* // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-71703-6>
8. *Jiang Q.L., Zheng S.W., Hong R.Y. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 307. P. 224.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.018>
9. *Patil R.M., Thorat N.D., Shete P.B. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 59. P. 702.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.064>
10. *Liu S., Yu B., Wang S. et al.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 281. P. 102165.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>
11. *Lu W., Shen Y., Xie A., Zhang W.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. № 13. P. 1828.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.12.035>
12. *Ganapathe L.S., Mohamed M.A., Mohamad Yunus R., Berhanuddin D.D.* // *Magnetochemistry*. 2020. V. 6. № 4. P. 68.  
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>
13. *Castellanos-Rubio I., Arriortua O., Iglesias-Rojas D. et al.* // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 22. P. 8693.  
<https://doi.org/10.1021/acscchemmater.1c02654>
14. *Kumar S., Kumar M., Singh A.* // *Contemp. Phys.* 2021. V. 62. № 3. P. 144.  
<https://doi.org/10.1080/00107514.2022.2080910>
15. *Kozlovskiy A.L., Ermekova A.E., Korolkov I.V. et al.* // *Vacuum*. 2019. V. 163. P. 236.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.02.029>
16. *Jafari A., Shayesteh S.F., Salouti M., Boustani K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 379. P. 305.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.050>
17. *Liu S., Yu B., Wang S. et al.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 281. P. 102165.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>
18. *Calatayud M.P., Sanz B., Raffa V. et al.* // *Biomaterials*. 2014. V. 35. № 24. P. 6389.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.009>
19. *Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S. et al.* // *Cer. Int.* 2020. V. 46. № 9. P. 13580.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.143>
20. *Zhao B., Wang Y., Guo H. et al.* // *Mater. Sci. Poland*. 2007. V. 25. № 4. P. 1143.
21. *Ganapathe L.S., Mohamed M.A., Mohamad Yunus R. et al.* // *Magnetochemistry*. 2020. V. 6. № 4. P. 68.  
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>
22. *Koo K.N., Ismail A.F., Othman M.H.D. et al.* // *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 2019. V. 15. № 1. P. 23.
23. *Salihov S.V., Ivanenkov Y.A., Krechetov S.P. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 394. P. 173.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.012>
24. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489. P. 178.  
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
25. *Fadeev M.S., Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V. et al.* // *Colloids Surf. A*. 2020. V. 603. P. 125178.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125178>
26. *Rusakov V.S., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12 (23). P. 4121.  
<https://doi.org/10.3390/nano12234121>
27. *Verwey E.J.W.* // *Nature*. 1939. V. 144. P. 327.  
<https://doi.org/10.1038/144327b0>
28. *Yang J.B., Zhou X.D., Yelon W.B. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 7540.  
<https://doi.org/10.1063/1.1669344>
29. *Jones D.H., Srivastava K.K.P.* // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. № 11. P. 7542.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7542>