

УДК 549.731.13.057 : 544.178

**В.П. Иваницкий¹, А.Б. Брик¹, Н.А. Дудченко¹,
Э.В. Польшин², Е.А. Калиниченко¹, Ю.В. Карданец¹**

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, бульв. Вернадского, 36

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИСКУССТВЕННЫХ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

С помощью мессбауэровской спектроскопии исследован фазовый состав и кристаллохимические особенности катионов железа в сосуществующих фазах пяти образцов синтетических магнитных наночастиц, которые можно рассматривать в качестве аналогов биомagnetита. Мессбауэровские спектры образцов представлены неповторяющимся набором секстетов зеemanовского расщепления и дублетов квадрупольного расщепления суперпарамагнитной природы. Для одного из образцов получена и объяснена температурная зависимость концентрации ионов Fe^{3+} , которые находятся в суперпарамагнитном состоянии. Среди сосуществующих фаз зафиксированы магнетит, маггемит, гематит и гидротетит, содержащиеся в образцах в разных концентрациях.

Введение. Среди железосодержащих наноминеральных объектов особое место занимает биомagnetит, который образуется в результате жизнедеятельности живых организмов [2, 23]. Наночастицы, для которых используется термин "биомagnetит", представляют собой многофазные соединения различных оксидов и гидроксидов железа [2, 14, 16]. Биомagnetит, локализованный в бактериях, тканях насекомых, рыб, птиц и животных, а также в тканях мозга человека, наделен уникальными свойствами. Предполагают, что биомagnetит играет важную роль в процессах обработки и хранения информации, а также при ориентации биологических объектов в пространстве [2, 3, 14, 16].

Синтез аналогов биогенного магнетита и выяснение особенностей состояния железа в структуре составляющих его соединений открывают возможности для создания технических устройств обработки и хранения инфор-

мации с использованием принципов работы мозга. Совершенствование уже опробованных многочисленных технологий синтеза магнитных наночастиц [20, 22, 24] предполагает максимальное приближение условий синтеза к условиям формирования магнетита в живых объектах.

Цель работы — синтез наночастиц с заданными свойствами, которые можно было бы рассматривать как аналоги биомagnetита, а также исследование с помощью мессбауэровской спектроскопии их фазового состава, кристаллохимического состояния структурного железа в сосуществующих фазах и внутренних магнитных полей на ядрах железа.

Материалы и методы. Было изучено пять образцов, синтезированных следующим образом: обр. 1, 2 — методом соосаждения 4,0 мл 1 М раствора хлорида железа (III) и 1 мл 1 М сульфата железа (II) 1 М NH_4OH в водном растворе; обр. 3 и 5 — соосаждением 4,0 мл 1 М раствора хлорида железа (III) и 1 мл 2 М сульфата железа (II) 1 М NH_4OH в водном растворе; обр. 4 — соосаждением 4,0 мл 2 М раствора хлорида железа (III) и 1 мл 1 М суль-

© В.П. ИВАНИЦКИЙ, А.Б. БРИК, Н.А. ДУДЧЕНКО,
Э.В. ПОЛЬШИН, Е.А. КАЛИНИЧЕНКО,
Ю.В. КАРДАНЕЦ, 2012

фата железа (II) 1 М NH_4OH в водном растворе. Время реакции для обр. 1—4 составило 40, 22, 14 и 26 мин соответственно. Полученные магнитные наночастицы обр. 1—4 покрывали 4%-м γ -аминопропилтриэтоксисиланом. Для этого к суспензии наночастиц (50 мл) добавляли раствор: 2 мл γ -аминопропилтриэтоксисилана в 50 мл 0,05 М КОН. Суспензию обрабатывали ультразвуком, помещали в термостат и инкубировали при температуре 90 °С при слабом ультразвуковом озвучивании на протяжении 2,5 ч. Полученный продукт тщательно промывали 0,05 М КОН, водой и спиртом. Наночастицы обр. № 5, полученные после соосаждения, покрывали кремнеземом путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовой смеси. Для этого к суспензии наночастиц добавляли 10 мл этанола, 2 мл концентрированного NH_4OH и 3 мл ТЭОС (98 %) по каплям, медленно механически перемешивая. Гидролиз ТЭОС проводили на протяжении 20 ч при нормальных условиях. Полученный продукт тщательно промывали 0,25 М КОН, водой и спиртом. К суспензии полученных наночастиц в воде добавляли 0,1 г хитозана в 1%-й уксусной кислоте и 8,25 г карбамида и инкубировали на протяжении 2 ч при температуре 95 °С. Полученный продукт вновь тщательно промывали 0,25 М КОН, водой и спиртом.

Время реакции лимитировалось скоростью осаждения магнитных наночастиц. В данном случае скорость осаждения частиц определялась временем изменения рН среды: чем быстрее меняется рН, тем быстрее осаждаются частицы. То есть в реакции с меньшим временем протекания рН среды менялась быстрее, чем в реакции с большим временем протекания. Таким образом, в результате реакции образовывались разные фазы железосодержащих минералов.

Концентрация исходных солей железа также влияет на формирование различных железосодержащих фаз. Поэтому для исследования влияния концентрации на конечный продукт были выбраны методы синтеза с использованием разных концентраций солей железа.

Известно, что от вида противоиона зависит размер получаемых наночастиц. В наших предыдущих исследованиях было показано, что в случае использования сульфата двухвалентного железа образуются частицы размером до 50 нм, а хлорида двухвалентного железа — до

10 нм. Поскольку целью данной работы было получение наночастиц с заданными свойствами, в том числе с размером наночастиц приблизительно 50 нм, то в качестве противоиона был выбран сульфат-ион.

В качестве метода исследования синтезированных наночастиц использовали эффект Мессбауэра (ядерный гамма-резонанс) на ядрах ^{57}Fe , позволяющий идентифицировать фазовый состав синтезированных соединений, валентное состояние, координацию и магнитные свойства катионов железа в каждой из сосуществующих фаз. Мессбауэровские спектры (МС) получены на установке постоянных ускорений с использованием источника ^{57}Co в матрице хрома. Спектры снимали при комнатной температуре (296 К) и температуре кипения жидкого азота (77 К). Обработка спектров проведена с помощью метода наименьших квадратов по программе *Univem2*. Интенсивности линий поглощения в каждом секстете магнитного расщепления считались равными попарно 1—6, 2—5 и 3—4, а полуширины всех шести линий принимались одинаковыми. Изомерные сдвиги приведены по отношению к α -железу.

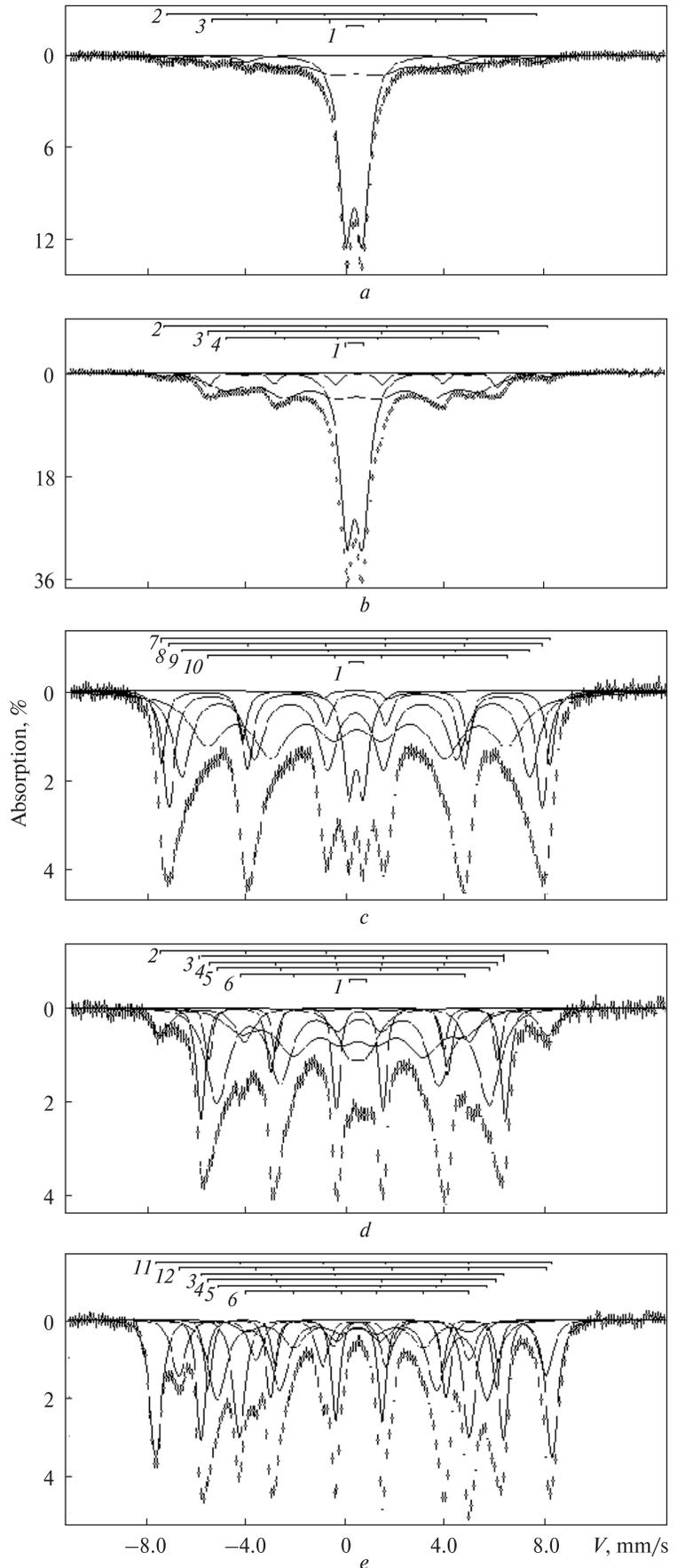
Экспериментальные результаты и их обсуждение. Мессбауэровские исследования при комнатной температуре. МС образцов при комнатной температуре показаны на рис. 1. Спектры первых четырех образцов носят релаксационный характер, линии поглощения магнитного расщепления уширены и асимметричны по ширине. На релаксационный характер спектров указывает некоторый их прогиб, большие значения полуширин линий поглощения и преобладающие для некоторых из выделенных секстетов интенсивности внутренних линий поглощения. Такое поведение спектров естественно связать с ультрадисперсностью частиц, наличием в них широкого профиля распределения по размерам и проявлением вкладов приповерхностных ионов. Эти же факторы указывают на связь дублетов квадрупольного расщепления с суперпарамагнитным (СПМ) состоянием части ионов железа в составе сосуществующих фаз ультрадисперсных частиц. Параметры всех образцов приведены в табл. 1. Площади дублетной компоненты для обр. 1—4 составили ~60, 44, 7 и 7 % соответственно. Значения изомерного сдвига дублетов изменялись от 0,33 до 0,43 мм/с, а квадрупольного расщепления от 0,58 до 0,72,

Рис. 1. МС синтетических магнитоупорядоченных наночастиц оксидов и гидроксидов железа при комнатной температуре: *a–e* — обр. 1–5 соответственно. Штрихами над спектрами показаны положения линий поглощения: *дублетов квадрупольного расщепления*: 1 — ионов Fe^{3+} в СПМ состоянии; *секстетов магнитного расщепления*: 2 — гематита, 3–6 — гетита, 7–10 — маггемита, 11, 12 — ионов Fe^{3+} в тетраэдрических (A), Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических (B) позициях структуры магнетита соответственно

Fig. 1. Mössbauer spectra of synthesised magnetic-ordered nanoparticles of iron oxides and hydroxides at room temperature: *a–e* — samples 1–5, correspondingly. Position of the absorption lines is shown by dash lines above the spectra: *doublet of quadrupole splitting*: 1 — Fe^{3+} ions in superparamagnetic state; *sextet of magnetic splitting*: 2 — attribute to haematite, 3–6 — goethite, 7–10 — maghemite, 11, 12 — Fe^{3+} ions in tetrahedral (A), Fe^{2+} and Fe^{3+} in octahedral (B) positions of magnetite structure, correspondingly

т. е. были характерными для ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии.

Спектр обр. 1 (рис. 1, *a*) аппроксимирован суммой двух уширенных секстетов магнитного расщепления и дублета квадрупольного расщепления. На основании сопоставления литературных данных [6, 8, 17, 22, 27] с полученными параметрами указанных секстетов, второй из них, более интенсивный (33,8 %) и описываемый большим значением квадрупольного расщепления (0,30 мм/с), может быть связан с резонансным поглощением ионов Fe^{3+} в структуре гетита. Большая полуширина линий поглощения этого секстета объясняется влиянием на состояние структурных октаэдрических катионов и их магнитные свойства размеров частиц, дефектности их развитой поверхности, отклонений от стехиометрии состава, которые ведут к нарушению антиферромагнитной структуры кристаллитов [26]. Причиной уширения также может быть образование неэквивалентных позиций ионов Fe^{3+} , вызванных об-



воднением структуры и образованием гидратированных разновидностей гетита — $\alpha\text{-FeOON} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6]. Ввиду низкой интенсивности этого секстета и проявления его в МС, имеющем релаксационный характер, разделение его на составляющие компоненты не проводилось. Да и сама проблема разрешения такого МС на составляющие, отстоящие друг от друга на расстоянии менее полуширины линии поглощения, относится к классу некорректных задач, не имеющих однозначного решения [12]. Более интенсивные вклады гетита в МС обр. 2, 4 и 5 разделены нами на два секстета для первого из них и четыре — для последующих двух. Заметим, что полуширины линий секстетов позволяют дальнейшее их деление, что, однако, не вносит существенных поправок в относительные содержания отдельных фаз. Значения внутренних магнитных полей $H_{\text{вн}}$ на ядрах ионов Fe^{3+} составили от 379 до 277 кЭ. Изменение их значений мо-

жет быть связано как с неэквивалентностью состояний ионов Fe^{3+} (влияние гидратации структуры [6]), так и с изменением размеров частиц [26]. Условия синтеза образцов допускают возможность обводнения структур образующих железосодержащих фаз. Известно [6], что в ранних мессбауэровских исследованиях гетитов, в которых авторами не был проведен анализ элементного состава образцов, стехиометрии Fe и H_2O , аппроксимацию МС проводили одним или двумя секстетами со значениями $H_{\text{вн}}$ от 389 до 282 кЭ.

Различия в числе разрешаемых секстетов и их параметрах могут быть также связаны с неоднородностью магнитной и кристаллической структур самих частиц [5]. Предполагается, что ионы железа, расположенные ближе к поверхности ультрадисперсных частиц, описываются секстетами с меньшими значениями внутренних магнитных полей ($H_{\text{вн}}$) по сравнению с ионами глубинных слоев. При этом

Таблица 1. Параметры МС синтезированных образцов при комнатной температуре

Table 1. Parameters of Mössbauer spectra of synthesised samples at room temperature

Номер образца	Фаза	Положение иона	$H_{\text{вн}}$, кЭ	И.С.	К.Р.	Γ	S , %	
1	Гематит	Fe^{3+}	464	0,26	0,13	0,85	5,9	
	Гетит	Fe^{3+}	343	0,26	0,30	1,94	33,8	
	СПМ	Fe^{3+}	0	0,33	0,68	0,63	60,3	
2	Гематит	Fe^{3+}	478	0,30	0,16	0,64	2,2	
	Гетит	1 Fe^{3+}	365	0,35	0,21	0,65	8,9	
		2 Fe^{3+}	340	0,38	0,36	0,41	7,9	
		3 Fe^{3+}	293	0,31	0,14	1,36	35,2	
	СПМ	Fe^{3+}	0	0,31	0,62	0,62	45,8	
3	Маггемит	1 Fe^{3+}	484	0,33	0,02	0,40	8,4	
		2 Fe^{3+}	464	0,33	0,01	0,54	19,0	
		3 Fe^{3+}	433	0,33	0,01	0,88	30,1	
		4 Fe^{3+}	373	0,40	0,04	1,67	35,3	
	СПМ	Fe^{3+}	0	0,37	0,58	0,49	7,2	
	4	Гематит	Fe^{3+}	483	0,33	0,12	0,91	9,8
		Гетит	1 Fe^{3+}	379	0,36	0,25	0,42	13,0
2 Fe^{3+}			360	0,37	0,26	0,36	12,3	
3 Fe^{3+}			339	0,36	0,25	1,05	33,6	
4 Fe^{3+}			279	0,33	0,22	1,59	24,2	
СПМ	Fe^{3+}	0	0,43	0,72	1,14	7,1		
5	Магнетит	Fe^{3+}	493	0,31	0,02	0,57	27,8	
		Fe^{2+}	457	0,65	0,01	0,66	13,0	
	Гетит	1 Fe^{3+}	376	0,36	0,24	0,42	13,4	
		2 Fe^{3+}	358	0,37	0,27	0,38	13,4	
		3 Fe^{3+}	335	0,36	0,24	0,87	23,8	
		4 Fe^{3+}	277	0,40	0,05	1,06	8,6	

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3: $H_{\text{вн}}$ — внутреннее магнитное поле на ядре железа; И.С. — изомерный сдвиг; К.Р. — квадрупольное расщепление; Γ — полуширина линий поглощения; S — относительная площадь компоненты. Ошибка измерения $H_{\text{вн}}$ — ± 5 кЭ, И.С., К.Р., Γ — $\pm 0,03$ мм/с, S — ± 5 %.

между ядром частицы и ее поверхностным слоем располагается переходный слой толщиной 25–35 Å, в котором по мере приближения к поверхности $H_{\text{вн}}$ понижается. Суммарная толщина переходного и поверхностного слоев — около 40 Å.

Из мессбауэровских исследований различных частиц α -FeOOH при комнатной температуре известно о существовании корреляции между размерами частиц и значениями $H_{\text{вн}}$ на ядрах магнитоупорядоченных ионов железа. Показано [26], что частицы <200 Å характеризуются дублетом квадрупольного расщепления с параметрами, близкими к полученным нами, а МС частиц 200–850 и >2000 Å описываются секстетом магнитного расщепления с $H_{\text{вн}} = 360$ и 381 кЭ соответственно. В МС, полученных при температуре жидкого азота, указанные значения $H_{\text{вн}}$ увеличиваются до 491 и 501 кЭ соответственно. Эти данные позволяют судить о возможном существовании в изученных нами продуктах синтеза широкого профиля распределения частиц по размерам.

Отметим, что в МС обр. 1, 2 и 4 (рис. 1, *a*, *b*, *d*; табл. 1) среди нескольких секстетов выделено по одному низкоинтенсивному. Они характеризуются максимальными значениями $H_{\text{вн}}$, равными 464, 478 и 483 кЭ и значениями относительной площади ~6, 2 и 10 % соответственно. Значения квадрупольного расщепления (К.Р.) свидетельствуют, что отвечающей за резонансное поглощение структуре свойственно отклонение от кубической симметрии, характерной для шпинельных структур — магнетита и маггемита (~0 мм/с). Они больше тяготеют к таковым для гематита (~0,17 мм/с), структуре которого свойственно искажение координационного октаэдрического окружения катионов Fe^{3+} . Приведенные значения $H_{\text{вн}}$ находятся в пределах их изменения для мелкодисперсного гематита [8, 22, 25]. Исходя из приведенной информации, рассматриваемые секстеты мы предположительно связали с резонансным поглощением Fe^{3+} в структуре гематита.

Напомним, что гидрогетит обладает слабыми ферромагнитными свойствами, проявление которых связывают с неоднородностями, вносимыми в структуру дополнительной водой, но отнюдь не ее концентрацией [1]. Слабый ферромагнетизм обусловлен нарушением этими неоднородностями коллинеарности спи-

нов Fe^{3+} и появлением нескомпенсированных магнитных моментов. Суммарная изменчивость ферромагнитных свойств гидрогетита определяется не только влиянием степени структурных неоднородностей, но и концентрацией магнитных продуктов дегидратации структуры и текстурными особенностями частиц. Нарушение коллинеарности спинов структурными дефектами и проявление слабого ферромагнетизма свойственно и другим антиферромагнетикам, в частности гематиту. Именно этими свойствами антиферромагнетиков — гематита и гетита, входящими в состав обр. 1, 2 и 4, объясняются низкие значения их намагниченности насыщения (~10 А · м²/кг), по сравнению с обр. 3 и 5 (55 А · м²/кг), содержащими в своем составе ферримагнетики маггемит и магнетит. Идентификацию МС обр. 3 и 5 проводили с использованием наших подходов применительно к наночастицам подобного состава [8, 10, 23] (рис. 1, *c*, *e*; табл. 1). Среди сосуществующих фаз установлены магнитоупорядоченный маггемит и СП фаза (обр. 3), магнетит и гетит (обр. 5). Параметры данного гетита подобны таковым гетита обр. 4.

Вид и параметры МС магнетита обр. 5 характерны для ультрадисперсных его частиц. Известно [10], что соотношение интенсивностей линий поглощения секстетов резонансного поглощения ионов железа в *B*- и *A*-подрешетках структуры Fe_3O_4 характеризует степень делокализации электронов, участвующих в электронном обмене между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в *B*-позициях по схеме Вервея. При некоторой температуре, называемой температурой Вервея (T_B), электронный обмен "замораживается" и магнетит переходит из металлического состояния в диэлектрическое. Аналогичный эффект исключения электронов из обмена между разновалентными ионами железа в *B*-подрешетке наблюдается также с уменьшением размера частиц магнетита [10]. Для магнетита со средним диаметром частиц 200 Å имеет место диэлектрическое состояние, при котором соотношение площадей секстетов S_B/S_A в МС понижается до значения 0,5 для стехиометрического магнетита и несколько меньше для его окисленных разновидностей. При этом S_B (секстет с меньшим значением $H_{\text{вн}}$) диагностируется как поглощение на ядрах ионов Fe^{2+} в *B*-позициях, а S_A (секстет с большим значением $H_{\text{вн}}$) — ионов Fe^{3+} в *A*- и *B*-позициях. Исследование температур-

ной зависимости S_B/S_A разноразмерных частиц магнетита в диапазоне 90–300 К показало [10], что с уменьшением размеров частиц T_B повышается по сравнению с ее значением для массивного обр. (120 К). Для частиц со средним диаметром $D_{cp} = 200 \text{ \AA}$ она составляет $\sim 300 \text{ К}$. При этом при $T = 300 \text{ К}$ наблюдается уменьшение значения намагниченности насыщения в четыре раза. Соотношение S_B/S_A при этом уменьшилось до значения $0,6 \pm 0,2$, по сравнению с его значением $1,7 \pm 0,3$ для частиц с $D_{cp} = 2200$ и 3500 \AA . В нашем случае соотношение $S_B/S_A = 0,464$, что несколько меньше значения для стехиометрического магнетита и может быть связано с некоторым окислением ионов Fe^{2+} в *B*-позициях. Мессбауэровское исследование обр. 5 при температуре жидкого азота (см. ниже) показало температурную стабильность соотношения $S_B/S_A = 0,487$. Это подтверждает достоверность нашей идентификации секстетов резонансного поглощения в МС магнетита (секстеты 11 и 12 на рис. 1, *e* и 2, *e*).

Отметим, что обр. 1 и 2 синтезированы с использованием близких технологий, включающих соосаждение исходных продуктов, покрытие полученных наночастиц 4 %-м γ -аминопропилтриэтоксисиланом и обработку суспензии ультразвуком. Различались они только по времени, затраченному на реакции соосаждения исходных компонентов. Для первого из них оно составило 40, для второго — 22 мин. МС этих образцов (рис. 1, *a*, *b*) отражают аналогичный фазовый состав, но различаются по относительному вкладу магнитной (39,7 и 56,4 %) и парамагнитной компонент (60,3 и 43,6 %). Различия в структуре МС этих образцов естественно связать с разницей во времени реакции соосаждения реагирующих компонентов и влиянием на время релаксации магнитного момента. Это влияние обусловлено отличиями в формировании магнитных наночастиц разной формы и размеров, дисперсности, а также плотности упаковки атомов железа в них, что широко освещено в литературе [1, 5, 9 и др.]. В многообразии причин, влияющих на время релаксации магнитного момента наночастиц, существенный вклад вносит и ультразвуковая обработка получаемых суспензий. Парамагнитный дублет разной относительной интенсивности присутствует только в МС первых четырех из пяти изученных образцов, которые в процессе син-

теза были подвергнуты ультразвуковой обработке. Вероятно, роль обработки суспензий малыми ультразвуковыми нагрузками состояла в уменьшении плотности упаковки осаждаемых наночастиц, определяющей энергию магнитного межчастичного взаимодействия. Последняя существенно влияет на время релаксации магнитного момента частиц (τ). Аналитическое выражение для τ с учетом энергии магнитного межчастичного взаимодействия можно записать в виде [5]:

$$\tau = 1/f_0 \cdot \{\exp[(KV + \mu H)/kT]\}, \quad (1)$$

где f_0 — некоторый частотный фактор, слабо зависящий от размеров частиц, температуры и магнитокристаллической анизотропии; K — константа анизотропии; V — объем частицы; μ — магнитный момент частиц; H — некоторое магнитное поле, действующее на выделенную частицу со стороны окружающих ее частиц и зависящее от размера, формы частиц, межчастичного расстояния и температуры (T); k — постоянная Больцмана. Расчеты показывают, что энергия межчастичного магнитного взаимодействия μH может быть сравнима с тепловой. Поэтому значение этого параметра может существенно влиять на время релаксации магнитного момента и форму МС. Критерий наблюдения СПМ компоненты в МС — частота ларморовской прецессии ядерного спина во внутреннем магнитном поле меньше частоты спин-решеточной релаксации, т. е. частоты смены ориентации или знака результирующего электронного спина. Существование некоторого распределения частиц по размерам, анизотропии формы и межчастичного магнитного взаимодействия вызывает одновременное проявление в МС магнитной и парамагнитной компонент в некотором температурном интервале, близком к температуре блокировки.

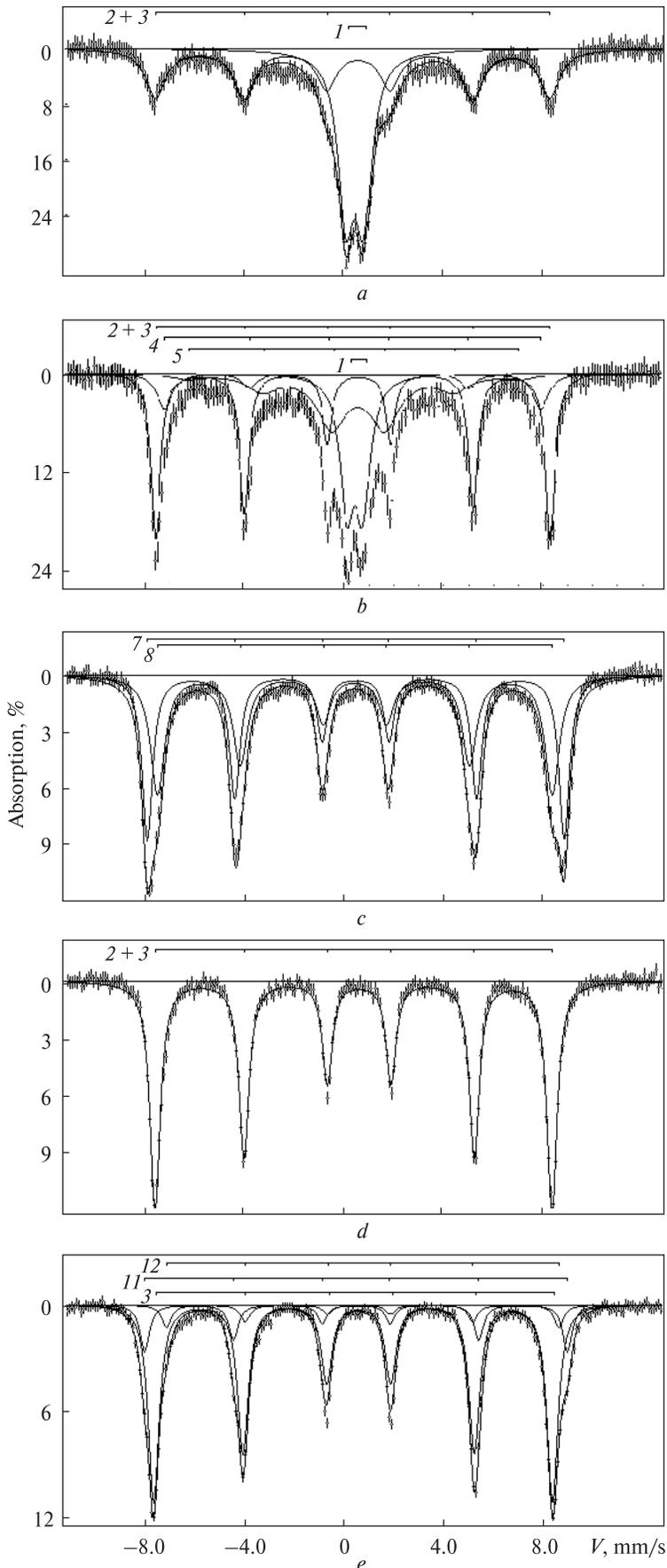
Обработка продуктов синтеза (обр. 1–4) ультразвуком сопровождалась появлением в их МС совместно с магниторасщепленной компонентой СПМ компоненты. Однако при равном времени обработки всех четырех образцов интенсивность СПМ компоненты индивидуальна для каждого из спектров. Вероятно, условия синтеза образцов оказали доминирующее индивидуальное влияние на номенклатуру образуемых фаз, размеры и форму частиц, состояние атомов железа в структурах составляющих фаз. Различия в номенклатуре

Рис. 2. МС синтетических магнитоупорядоченных наночастиц оксидов и гидроксидов железа при температуре жидкого азота: а–е — обр. 1–5 соответственно. Штрихами над спектрами показаны положения линий поглощения соответственно нумерации, принятой на рис. 1

Fig. 2. Mössbauer spectra of synthesised magnetic-ordered nanoparticles of iron oxides and hydroxides at temperature of liquid nitrogen: а–е — samples 1–5, correspondingly. Position of the absorption lines is shown by dash lines above the spectra, according to the numbering of Fig. 1

фаз, их конституции и физико-химических свойствах синтезированных соединений обусловили неидентичный отклик соединений на ультразвуковые нагрузки. Возможно, изменение физико-химических свойств под влиянием ультразвуковой обработки преимущественно сводится к изменению энергии решетки кристаллов и энергии межчастичного магнитного взаимодействия (μH) за счет изменения плотности упаковки наночастиц.

Мессбауэровские исследования при температуре жидкого азота. МС изученных образцов при температуре 77 К показаны на рис. 2, а их параметры приведены в табл. 2. Сравнение МС, полученных при температурах экспозиции комнатной и жидкого азота, показывает, что понижение температуры вызывает частичное уменьшение интенсивностей линий парамагнитных дублетов для обр. 1, 2 и полное их сворачивание для обр. 3, 4 при одновременном повышении интенсивностей линий секстетов магнитного расщепления. Трансформация магнитных компонент сопровождается сужением и симметризацией линий поглощения, увеличением и сближением значений магнитных расщеплений для секстетов всех фаз. Эти изменения соответствуют закономерностям поведения МС как массивных образцов оксидов и гидроксидов железа при понижении температуры их



экспозиции [13], так и нанодисперсных, для которых наблюдается проявление суперпарамагнетизма [5, 9, 11, 15, 21, 25, 26].

Сужение и симметризация суммарных резонансных линий секстетов вызвали необходимость аппроксимации МС меньшим числом составляющих компонентов (см. рис. 2 и табл. 2). Указанные низкотемпературные изменения не позволили выделить индивидуальный низкоинтенсивный вклад гематита в суммарные МС обр. 1, 2 и 4, проявление которого в спектрах, снятых при комнатной температуре, было более очевидным. Предполагаем, что его вклад в МС обеих температурных экспозиций по величине остается неизменным. Этот вклад в низкотемпературные МС суммируется с вкладами основных магнитных фаз и отражен в интенсивностях секстетов, описываемых максимальными значениями внутренних магнитных полей на ядрах железа $H_{\text{вн}}$. Изменения, наблюдаемые для обр. 1—4, могут быть интерпретированы с точки зрения явления суперпарамагнетизма.

Известно, что с уменьшением размеров частиц магнитоупорядоченных веществ под действием тепловых флуктуаций происходит релаксация магнитных моментов, приводящая к исчезновению намагниченности и переходу вещества в СПМ состояние. Для однодоменных одноосных частиц в отсутствие внешнего магнитного поля время релаксации магнитных моментов изменяется по закону [11, 15]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(KV/kT), \quad (2)$$

где обозначения соответствуют таковым из

уравнения (1), а значение τ_0 порядка 10^{-9} с. Справедливость уравнения (2) для данного объема частиц достигается при некоторой температуре, называемой температурой блокировки. С уменьшением размеров частиц или повышением температуры тепловые флуктуации магнитного момента приводят к разрушению сверхтонкой структуры (СТС) в МС, что сопровождается уширением линий и постепенным их размыванием с трансформацией СТС в парамагнитный дублет [21]. Понижение же температуры при неизменных размерах частиц вызывает снижение относительного вклада дублетной компоненты и соответствующее увеличение вклада компоненты СТС, сопровождаемое уменьшением размытости линий и их сужением. Эти изменения наблюдаются для низкотемпературных МС обр. 1—4 и аналитически могут быть описаны уравнением (2).

МС обр. 5 аппроксимирован суммой двух секстетов, связанных с резонансным поглощением на ядрах железа в тетра- и октаэдрических позициях структуры магнетита, и одного секстета — гетита (рис. 2; табл. 2). Суммы площадей секстетов магнетита (23,2 %) и гетита (76,8 %) в низкотемпературном МС существенно отличаются от таковых в МС, полученном при комнатной температуре для магнетита (40,8 %) и гетита (59,2 %). Различия могут быть объяснены увеличением вероятности безфонных процессов (f) для гетита с понижением температуры экспозиции. Величина f зависит от среднеквадратичной амплитуды

Таблица 2. Параметры МС синтезированных образцов при температуре жидкого азота
Table 2. Parameters of Mössbauer spectra of synthesised samples at liquid nitrogen temperature

Номер образца	Фаза	Положение иона	$H_{\text{вн}}$, кЭ	И.С.	К.Р.	Г	S, %
				мм/с			
1	Гематит + гетит СПМ	Fe^{3+}	490	0,45	0,23	0,98	52,9
		Fe^{3+}	0	0,44	0,70	0,76	47,5
2	Гематит + гетит СПМ	1 Fe^{3+}	491	0,46	0,23	0,43	42,5
		2 Fe^{3+}	469	0,46	0,26	0,73	9,8
		3 Fe^{3+}	410	0,45	0,22	1,42	26,2
		Fe^{3+}	0	0,44	0,63	0,66	21,5
3	Маггемит	1 Fe^{3+}	520	0,45	0,01	0,51	50,5
		2 Fe^{3+}	492	0,42	0,00	0,70	49,5
4	Гематит + гетит	Fe^{3+}	495	0,47	0,23	0,49	100,0
5	Магнетит Гетит	Fe^{3+}	526	0,47	0,01	0,45	15,6
		Fe^{2+} ^{A+B}	488	0,67	0,15	0,46	7,6
		Fe^{3+} ^B	497	0,46	0,22	0,53	76,8

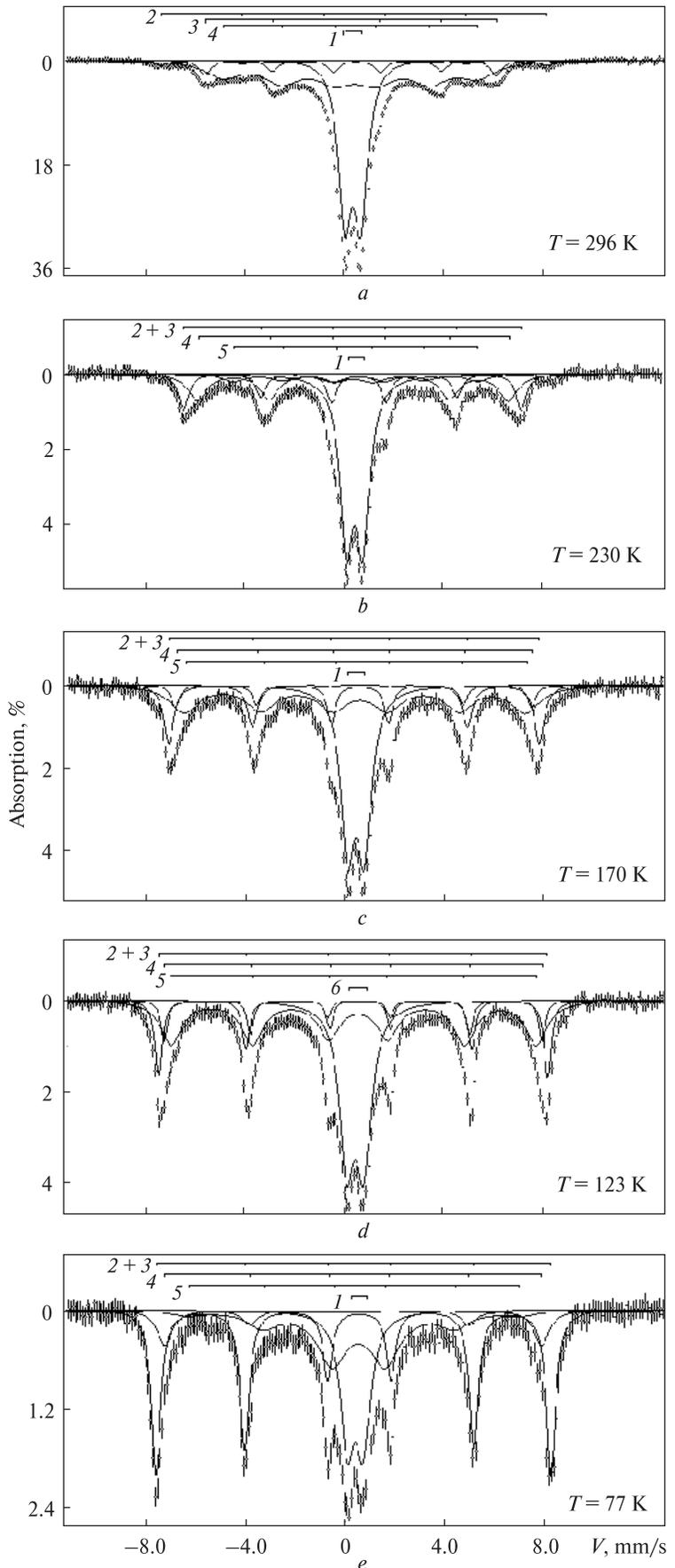
Рис. 3. МС обр. 2 при разных значениях температуры экспозиции. Штрихами над спектрами показано положение линий поглощения: 1 — дублета квадрупольного расщепления ионов Fe^{3+} в СПМ состоянии; секстетов магнитного расщепления ионов Fe^{3+} в структурах: 2 — гематита, 3–5 — гетита

Fig. 3. Mössbauer spectra of sample 2 at different temperatures of exposure. Position of the absorption lines is shown by dash lines above the spectra: 1 — doublet of quadruple splitting of Fe^{3+} ions in superparamagnetic state; sextets of magnetic splitting of Fe^{3+} ions in the structure of: 2 — haematite, 3–5 — goethite

литуды колебаний резонансного ядра в направлении излучения гамма-квантов [4, 13] и увеличивается с понижением амплитуды. Полагаем, что замораживание воды, входящей в структуру гидрогетита, с понижением температуры измерений до 77 К приводит к уменьшению амплитуды колебаний ядра и к росту величины f . На практике для оценки последней используется интенсивность поглощения (площадь под кривой поглощения), которая пропорциональна величине f и концентрации резонансных ядер на единицу площади образца. Согласно данным [7], относительные эффекты поглощения для магнетита, гематита и гетита при комнатной температуре составляют 3,8, 3,0 и 3,9 соответственно, т. е. близки для первого и третьего из названных минералов.

Соотношение площадей линий секстетов магнитного расщепления магнетита при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота меняется незначительно, что свидетельствует о высокой температуре Вервея для магнетита, входящего в состав обр. 5.

Увеличенное значение К.Р. для секстета В магнетита свидетельствует об отклонении его структуры от кубической симметрии. Бо-



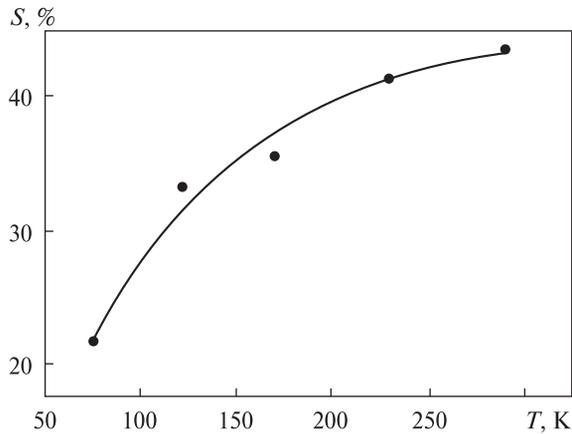


Рис. 4. Зависимость площади квадрупольного дублета ионов Fe^{3+} в СПМ состоянии от температуры экспозиции обр. 2

Fig. 4. Dependence of quadrupole doublet square of Fe^{3+} ions in superparamagnetic state from exposure temperature of sample 2

льшие значения К.Р., зафиксированные также в [18, 19] при температуре жидкого азота, расцениваются как подкрепление допущения Вервея о снижении симметрии структуры магнетита при охлаждении его ниже температуры фазового перехода, при которой происходит замораживание электронного обмена между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Зависимость структуры МС и их параметров от температуры экспозиции. В связи с прослеживанием релаксационного характера МС четырех образцов и наличием в них магнитных и парамагнитных компонент нами на примере обр. 2 сделана попытка проследить трансформацию магнитной структуры составляющих фаз при понижении температуры экспозиции образца от комнатной до жидкого азота. Фиксированные значения температуры экспозиции составили 296, 230, 170, 123 и 77 К. С понижением температуры экспозиции прослеживается трансформация МС, связанная с уменьшением вклада парамагнитной компоненты и увеличением магнитной (рис. 3; табл. 3). Суммарные линии поглощения секстетов магнитного расщепления при этом сужаются, а определяющие их значения $H_{вн}$ увеличиваются. Такое поведение МС отражает переход вещества от СПМ к магнитоупорядоченному состоянию. Это явление связано с существованием некоторого профиля распределения наночастиц по объему и с увеличением времени релаксации их суммарных магнитных моментов с понижением температуры, что следует из уравнения (2).

Таблица 3. Параметры МС обр. 2 при разных значениях температуры экспозиции

Table 3. Parameters of Mössbauer spectra of sample 2 at different exposure temperatures

T, K	Фаза	Положение иона	$H_{вн},$ кЭ	И.С.	К.Р.	Г	S, %
				мм/с			
296	Гематит	Fe^{3+}	478	0,30	0,16	0,64	2,2
		Гетит	1 Fe^{3+}	365	0,35	0,21	0,65
		2 Fe^{3+}	340	0,38	0,36	0,41	7,9
		3 Fe^{3+}	293	0,31	0,14	1,36	35,2
	СПМ	Fe^{3+}	0	0,31	0,62	0,62	45,8
230	Гематит + гетит	1 Fe^{3+}	419	0,40	0,26	0,49	17,4
		2 Fe^{3+}	387	0,41	0,25	1,03	28,0
		3 Fe^{3+}	300	0,36	0,07	1,13	13,2
	СПМ	Fe^{3+}	0	0,38	0,65	0,61	41,4
	170	Гематит + гетит	1 Fe^{3+}	460	0,44	0,24	0,47
2 Fe^{3+}			442	0,43	0,26	0,40	11,6
		3 Fe^{3+}	424	0,46	0,22	1,41	35,9
СПМ		Fe^{3+}	0	0,41	0,66	0,64	35,4
123		Гематит + гетит	1 Fe^{3+}	483	0,45	0,24	0,35
	2 Fe^{3+}		468	0,46	0,25	0,50	14,2
		3 Fe^{3+}	447	0,46	0,20	1,09	34,3
	СПМ	Fe^{3+}	0	0,44	0,67	0,70	33,2
	77	Гематит + гетит	1 Fe^{3+}	491	0,46	0,23	0,43
2 Fe^{3+}			469	0,46	0,26	0,73	9,8
		3 Fe^{3+}	410	0,45	0,22	1,42	26,2
СПМ		Fe^{3+}	0	0,44	0,63	0,66	21,5

Изменение площади СПМ компоненты (S) МС обр. 2 в зависимости от температуры получения спектров (T) показано на рис. 4. Зависимость может быть описана экспоненциальным уравнением:

$$S = a \cdot \exp(-T/b) + c, \quad (3)$$

где значения постоянных $a = -56,237$, $b = 87,499$ и $c = 45,275$ при значении фактора корреляции $R = 0,978$.

Уравнение позволяет оценить температуру полного разрушения парамагнитной компоненты, при которой ее площадь достигает нулевого значения. Вычисленное значение этой температуры составило 39 К. Столь широкий температурный диапазон перехода парамагнитного дублета в секстет, т. е. трансформации СПМ состояния ионов Fe^{3+} в магнитоупорядоченное, может быть объяснен рядом возможных факторов (в том числе их суммарным воздействием), среди которых: 1) существование широкого профиля распределения частиц по размерам; 2) образование слабоупорядоченных кристаллической и магнитной структур на поверхности частиц, вероятно, связанных с нарушением трансляционной симметрии и дефектным характером поверхностного слоя, а также появлением новой фазы, отличной по физико-химическим свойствам от основной; 3) разброс плотности упаковки атомов железа в веществе.

Выводы. Пять ультрадисперсных образцов магнитоупорядоченных оксидов и гидроксидов железа синтезированы методом соосаждения разноконцентрированных водных растворов хлорида железа (III) и сульфата железа (II). Время реакции соосаждения и технология нанесения внешних покрытий были индивидуальны для каждого из образцов Суспензии четырех образцов при добавлении вещества покрытия инкубировали при слабомощной ультразвуковой обработке в течение 2,5 ч.

С помощью мессбауэровских исследований при значениях температуры экспозиции от комнатной до жидкого азота установлены фазовый состав синтезированных соединений, валентность, координация и магнитное состояние катионов железа в сосуществующих фазах.

Объяснены различия в характере МС образцов, определяемые условиями их синтеза и связанные с влиянием формы частиц, их размеров и межчастичного взаимодействия.

Установлено соответствие поведения МС при переходе температуры экспозиции от ком-

натной до жидкого азота закономерностям, наблюдаемым для ультрадисперсных частиц и описываемым явлением суперпарамагнетизма.

Изучена температурная зависимость трансформации дублета квадрупольного расщепления суперпарамагнитной природы в секстет магнитного расщепления для одного из образцов. Зависимость представлена аналитическим выражением в виде экспоненциального уравнения. Вычисленное согласно уравнению значение температуры полного разрушения дублетной компоненты и перехода ее в магнитоупорядоченную составило 39 К. Широкий диапазон температуры трансформации дублета в секстет, предположительно, объяснен влиянием ряда факторов, среди которых: 1) существование в образце широкого профиля распределения частиц по размерам; 2) образование слабоупорядоченных кристаллических и магнитных структур на поверхности частиц, связанных с нарушением трансляционной симметрии, дефектным характером поверхностного слоя.

Полученные результаты способствуют совершенствованию технологий синтеза магнитоупорядоченных наночастиц с заданными свойствами.

Работа выполнена в рамках научного проекта 7/11-Н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Багин В.И.* Температурные превращения минералов гидрогетит-сидеритового ряда в магнетизме осадочных пород : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М., 1979. — 40 с.
2. *Биогенный магнетит и магниторецепция.* Новое о биомагнетизме : Пер. с англ. / Под ред. Дж. Киршвинка, Д. Джонса, Б. Мак-Фаддена. — М. : Мир, 1989. — 907 с.
3. *Брик А.Б., Шпак А.П., Розенфельд Л.Г. и др.* Свойства магнитоупорядоченных минеральных включений, локализованных в тканях мозга // *Материалы четвертого междунар. минерал. сем. "Теория, история, философия и практика минералогии"*. — Сыктывкар, 2006. — С. 24–25.
4. *Вертхейм Г.* Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. — М. : Мир, 1966. — 172 с.
5. *Вознюк П.О.* Исследование высокодисперсных магнитоупорядоченных систем методом ядерного гамма-резонанса : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1974. — 25 с.

6. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразабаева Т.К. Исследование эффекта Мессбауэра в гидрогетите // Кристаллография. — 1970. — **21**, № 4. — С. 774—781.
7. Гольданский В.И., Даленко А.В., Егиозаров Б.Г. Гамма-резонансные методы и приборы для фазового анализа минерального сырья. — М. : Атомиздат, 1974. — 144 с.
8. Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. та ін. Особливості кристалохімічного стану катіонів заліза в синтетичних магнітовпорядкованих наночастинках оксидів і гідроксидів заліза за даними мессбауерівської спектроскопії // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 3—10.
9. Калиниченко Е.А. Влияние формы и размеров наночастиц магнетита на время релаксации магнитного момента // Там же. — **33**, № 2. — С. 42—48.
10. Крупянский Ю.С., Суздаев И.П. Размерные эффекты в малых частицах Fe_3O_4 // ЖЭТФ. — 1974. — **67**, № 2 (8). — С. 736—743.
11. Суздаев И.П. О суперпарамагнетизме ультрамалых частиц антиферромагнетиков // ФТТ. — 1970. — **12**, № 4. — С. 988—990.
12. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. — М., 1979. — 285 с.
13. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского, Л.М. Крижанского, В.В. Храпова. — М. : Мир, 1970. — 502с.
14. Шпак А.П., Розенфельд Л.Г., Брик О.Б. та ін. Магнітний резонанс магнітовпорядкованих частинок у тканинах мозку // Фізіол. журн. — 2005. — **51**, № 5. — С. 16—22.
15. Ayoub N., Kobeissi M.A., Chantrell R.W. et al. Magnetic and Mössbauer studies of finely dispersed iron particles // J. Phys. F : Met. Phys. — 1985. — **15**, No 10. — P. 2229—2235.
16. Brik A. B. Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nanoscale particles of organic and mineral components of biominerals // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2002. — **24**, No 5/6. — P. 29—39.
17. Dudchenko N.O., Ivanitsky V.P., Brik A.B. Saturation magnetization and phase composition of synthesised magnetic nanoparticles // Proc. of 1st Intern. Conf. "Nanomaterials : Applications and Properties (NAP-2011)". — Alushta, 2011. — P. 176—180.
18. Evans B.J., Haffner S.S. Fe^{57} Hyperfine Fields in magnetite (Fe_3O_4) // J. Appl. Phys. — 1969. — **40**, No 3. — P. 1411—1413.
19. Ito A., Ono K., Ishicawa Y. A study of the low temperature transition in magnetite // J. Phys. Soc. Japan. — 1963. — **18**, No 10. — P. 1465—1473.
20. Laurent S., Forge D., Port M. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // Chem. Rev. — 2008. — **108**, No 6. — P. 2064—2110.
21. Schuele W.J., Shtrikman S., Traves D. Observation of superparamagnetism by the Mössbauer Effect // J. Appl. Phys. — 1965. — **36**, No 3 (pt. 2). — P. 1010—1011.
22. Shpak A.P., Brik A.B., Dudchenko N.O. et al. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesised by different technologies // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2010. — **32**, No 1. — P. 5—13.
23. Shpak A.P., Brik A.B., Karbovskiy V.L., Rozenfeld L.G. Properties of nanoscale particles on the basis of metals localized into biological tissues // Progr. Phys. Metals. — 2003. — **4**, No 4. — P. 303—336.
24. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. et al. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles : Handbook of Magnetic Materials. — Amsterdam : Elsevier, 2006. — 403 p.
25. Van der Kraan A.M. Mössbauer effect studies of surface ion of ultrafine $\alpha-Fe_2O_3$ particles // Phys. status solidi (A). — 1973. — **18**, No 1. — P. 215—226.
26. Van der Kran A.M., Van Loef J.J. Superparamagnetism in submicroscopic $\alpha-FeOOH$ particles observed by the Mössbauer effect // Phys. Lett. — 1966. — **20**, No 6. — P. 614—616.
27. Van der Woude, Dakker A.J. Mössbauer effect in $\alpha-FeOOH$ // Phys. status solidi (B). — 1966. — **13**, No 1. — P. 181—193.

Поступила 01.12.2011

В.П. Іваницький, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, Е.В. Польшин, О.А. Калініченко, Ю.В. Карданець

МЕССБАУЕРІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ СИНТЕТИЧНИХ МАГНІТОВПОРЯДКОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК

За допомогою мессбауерівської спектроскопії досліджено фазовий склад і кристалохімічні особливості катіонів заліза у фазах, що співіснують, п'яти зразків синтетичних магнітних наночастинок, які можна розглядати як аналоги біомагнетиту. Мессбауерівські спектри зразків — це індивідуальний для кожного із них набір секстетів зеєманівського розщеплення та дублетів квадрупольного розщеплення суперпарамагнітної природи. Для одного зі зразків визначено температурну залежність концентрації іонів Fe^{3+} , що перебувають в суперпарамагнітному стані. Серед фаз, що співіснують, зафіксовані магнетит, магеміт, гематит та гідрогетит, різну кількість яких вміщують досліджені зразки.

V.P. Ivanitsky, A.B. Brik, N.O. Dudchenko, E.V. Polshin, E.A. Kalinichenko, Yu.V. Kardanets

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF SYNTHETIC MAGNETIC-ORDERED NANOPARTICLES

Five ultradisperse samples of magnetic-ordered iron oxides and hydroxides were synthesised by the method of coprecipitation using different concentrations of iron chloride (III) and iron sulfate (II). Samples differs from each other by co-precipitation time and technology of covering. Covering was carried-on under weak ultrasound treatment

during 2.5 h. Phase composition of synthesised compounds, valence state of iron cations, their coordination and magnetic state in coexisting phases were determined by Mössbauer studies at different exposure temperature from room temperature to liquid nitrogen temperature.

Differences in character of Mössbauer spectra of samples, that are determined by synthesis conditions and related to nanoparticles form, size and interparticle interaction, were explained. It was suggested, that role of weak ultrasound treatment, probably, associated with change of packing density of iron atoms in precipitating particles and determines the energy of interparticle interaction. Correspondence of Mössbauer spectra behaviour when changing the exposition temperatures from room temperature to temperature of liquid nitrogen to regularities, observed for ultradisperse particles and described by superparamagnetism effects, was established.

Temperature dependence of transformation of quadrupole splitting doublet, which is of superparamagnetic origin, into sextet of magnetic splitting, for sample 2, was studied. The dependence was expressed by analytical expression as exponential equation. Calculated value of temperature of doublet component complete disruption and its transition to magnetic-ordered component was 39 K. Wide temperature range of transformation of doublet to sextet, probably, could be explained by the influence of some factors: 1) wide range of particles size distribution in the sample; 2) formation of weakly-ordered crystal and magnetic structures on the surface of nanoparticles, that are connected with irregularity in translational symmetry and imperfect character of surface layer.

The results of this work would promote the improvement of synthesis technologies of magnetic-ordered nanoparticles with predetermined properties.