

05,12

Магнитные свойства и локальные конфигурации атомов ^{57}Fe в порошках CoFe_2O_4 и нанокompозитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$

© Ю.А. Федотова¹, В.Г. Баев¹, А.И. Лесникович², И.А. Милевич², С.А. Воробьева²¹ Национальный научно-учебный центр физики частиц и высоких энергий

Белорусского государственного университета,

Минск, Белоруссия

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета,

Минск, Белоруссия

E-mail: Julia@hep.by

(Поступила в Редакцию 15 июля 2010 г.)

Методами ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии исследованы состав и магнитные свойства порошков, выделенных из водных суспензий CoFe_2O_4 , и нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{поливиниловый спирт}$ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$) с содержанием феррита кобальта 10–30 wt.%. Определены катионные формулы полученных ферритов кобальта, выявлены различия образцов, синтезированных при температурах 72.5 и 82.5°C. Изучены особенности изменения агломерации частиц CoFe_2O_4 после введения в матрицу ПВС. Установлена корреляция определяемого методом ЯГР-спектроскопии распределения ионов железа в окта- и тетраэдрических положениях кристаллической решетки с результатами вибрационной магнитометрии.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х09Д-004).

1. Введение

Магнитные жидкости, содержащие ферро(ферри)-магнитные нанодисперсные частицы, или ферромагнитные коллоиды (ФМК), благодаря необычному сочетанию свойства магнетиков, жидкостей и коллоидных растворов являются чрезвычайно перспективными материалами. Они используются при создании магнитно-жидкостных уплотнений в химической промышленности в качестве магнитных смазок в процессах магнитного обогащения немагнитных материалов. Кроме того, ФМК применяют для визуализации структуры распределения постоянных магнитных полей и доменной структуры ферромагнетиков в качестве рабочей среды магнитоуправляемых поляризационных светофильтров, а также при создании гидромеханических преобразователей и излучателей звука. Дополнительным актуальным направлением является получение на основе ФМК нанокompозиционных структур феррит/полимер [1]. Материалы данного класса весьма перспективны для создания спинтронных устройств различного назначения.

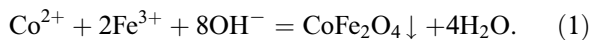
Одним из актуальных применений магнитных жидкостей является их использование в биологии и медицине. Так, ФМК могут выступать в качестве „курьеров“, обеспечивающих доставку лекарства или диагностического агента [2] в заданную область. Успешно опробован метод инкорпорирования магнитных жидкостей в опухолевые ткани, где последующее воздействие высокочастотным магнитным полем приводит к локальному разогреву и уничтожению раковых клеток (так называемая гипертермия) [3,4].

Магнитные свойства ФМК в значительной мере определяются их суперпарамагнитной природой, т.е. наличием суперпарамагнитной релаксации, проявляющейся в наноструктурированных системах с размером наночастиц менее 10 nm. Вместе с тем ряд особенностей свойств ФМК связан с наличием в них системы агрегатов определенного типа, появление которых, как правило, связывается с проявлением магнитодипольного взаимодействия между однодоменными наноразмерными частицами и воздействием магнитных полей. Кроме того, свойства ФМК во многом зависят от характеристик их составляющих: типа магнитной дисперсной фазы, применяемого стабилизатора и дисперсионной среды (жидкости-носителя) [1]. Наиболее распространенной магнитной фазой для биомедицинских применений являются оксиды железа, для которых экспериментально доказана биосовместимость и нетоксичность по отношению к живым тканям. Широко исследуются и ФМК на базе ферритов железа и кобальта, высокие значения намагниченности которых делают подобные материалы особенно привлекательными вследствие больших потерь на перемагничивание и соответственно большего их разогрева [5]. С точки зрения сочетания достаточного локального повышения температуры и сохранения окружающих биологических тканей наиболее перспективными являются ферриты кобальта [6].

Настоящая работа направлена на выяснение особенностей структурно-фазового состояния и магнитных свойств наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 , выделенных из водных суспензий и введенных в полимерную матрицу поливинилового спирта (ПВС).

2. Объекты и методики эксперимента

Водную суспензию нанодисперсного CoFe_2O_4 получали щелочным гидролизом солей трехвалентного железа Fe^{3+} и двухвалентного кобальта Co^{2+} согласно уравнению реакции



Для получения CoFe_2O_4 смесь водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по каплям приливали к водному раствору NaOH при интенсивном перемешивании в течение 50 min. При этом наблюдалось мгновенное образование суспензии темно-коричневого цвета. Реакция проводилась при температурах 72.5 и 82.5°C; температура поддерживалась постоянной в процессе всего синтеза (2 h) с точностью 2.5°C. Выбор температуры синтеза был обусловлен необходимостью получения образцов нанодисперсного феррита кобальта с максимальными магнитными характеристиками (коэрцитивность, намагниченность и т.д.) [7]. Для выделения порошков феррита кобальта полученные осадки отмывали декантацией и высушивали при температуре 90°C. Композиционные материалы на основе феррита кобальта и поливинилового спирта получали смешиванием водной суспензии феррита кобальта и водного раствора поливинилового спирта при той же температуре, при которой проводился синтез феррита кобальта (72.5 и 82.5°C), и перемешивали при указанной температуре в течение 1.5 h. Далее полученные смеси отливали на стеклянную подложку и высушивали при комнатной температуре на воздухе. В результате были получены образцы композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ с содержанием CoFe_2O_4 в образце от 10 до 30 wt.% с интервалом 5 wt.%.

Структурные свойства и фазовый состав образцов порошкообразного CoFe_2O_4 и пленок композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ исследовали методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии на изотопе ^{57}Fe по локальным конфигурациям железа. Измерения проводили с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (40 mCi) в геометрии на просвет при комнатной температуре. Обработка спектров проводилась с учетом гауссового распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах (H_{eff}) и квадрупольных расщеплений (QS) [8]. Значения изомерных сдвигов приведены относительно чистого железа $\alpha\text{-Fe}$. Используемая для интерпретации спектров ширина лоренцевой линии была фиксированной (0.28 mm/s).

Исследования магнитных свойств порошка CoFe_2O_4 и пленок $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ методом вибрационной магнетометрии выполняли на универсальной высокополевой измерительной системе фирмы Cryogenic при комнатной температуре в магнитных полях 0 ± 14 Т. Диапазон стабилизации поля — 10^{-4} Т. Значения намагниченности насыщения M_S определялись путем экстраполяции функции $M(H^{-1})$ при $1/H \rightarrow 0$, как это описано в [9].

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе LEO-906 с разрешением 0.1 nm при ускоряющем напряжении 100 kV. Образцы препарировали нанесением тонкой пленки суспензий CoFe_2O_4 или $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, с последующим высушиванием на воздухе. Перед препарированием образцов полученные суспензии диспергировали на ультразвуковом диспергаторе SONOREX RK-52 в течение 3 min.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия. ЯГР-спектры порошков, выделенных из суспензий CoFe_2O_4 (рис. 1), при комнатной температуре представляют собой суперпозицию двух зеемановских секстетов и двух дублетов, соответствующих ионам железа Fe^{3+} в ферромагнитном и суперпарамагнитном состоянии соответственно. Для наглядности значения интенсивности нормированы так, чтобы площади под результирующими линиями аппроксимации спектров были одинаковыми по величине. Параметры сверхтонкой структуры и ЯГР-спектров (H_{eff} , QS, IS), а также относительный вклад подспектров I приведены в таблице. Структура кристаллической решетки феррита кобальта представляет собой шпинель, где ионы железа Fe^{3+} и кобальта Co^{2+} могут занимать как тетраэдрические A -позиции, так и октаэдрические B -позиции. Каждому положению иона железа на ЯГР-спектрах соответствуют один дублет и один секстет с различными значениями H_{eff} и QS, что связано с наличием в образцах как ферромагнитных частиц, обладающих внутренним магнитным упорядочением, так и суперпарамагнитных [10]. С учетом того факта, что вероятность испускания/поглощения γ -квантов без отдачи f для A - и B -позиций при комнатной температуре различна ($f_A = 1.2f_B$), по относительному вкладу дублетов и секстетов в общий ЯГР-спектр (см. таблицу) были рассчитаны соотношения относительных вкладов в спектр ЯГР суперпарамагнитных и ферромагнитных частиц ($I_{\text{SPM}}/I_{\text{FM}}$). Для выделенного из суспензии порошка CoFe_2O_4 , полученного при 72.5°C, отношение $I_{\text{SPM}}/I_{\text{FM}}$ составило 0.63/0.37, а для CoFe_2O_4 , синтезированного при 82.5°C, — 0.38/0.62. Этот факт подтверждает ожидаемое увеличение ферромагнитного вклада в образцах с ростом температуры синтеза, что обусловлено изменением среднего размера частиц в большую сторону и подтверждает данные, описанные в [11].

Следует отметить, что полученные значения сверхтонкого магнитного поля на ионах железа Fe^{3+} для порошков CoFe_2O_4 (см. таблицу) меньше, чем для массивного CoFe_2O_4 (51.2 Т для положения A и 55.0 Т для положения B) [12]. Уменьшение значений H_{eff} свидетельствует о меньшей степени кристаллизации феррита кобальта в синтезированных порошках по сравнению с

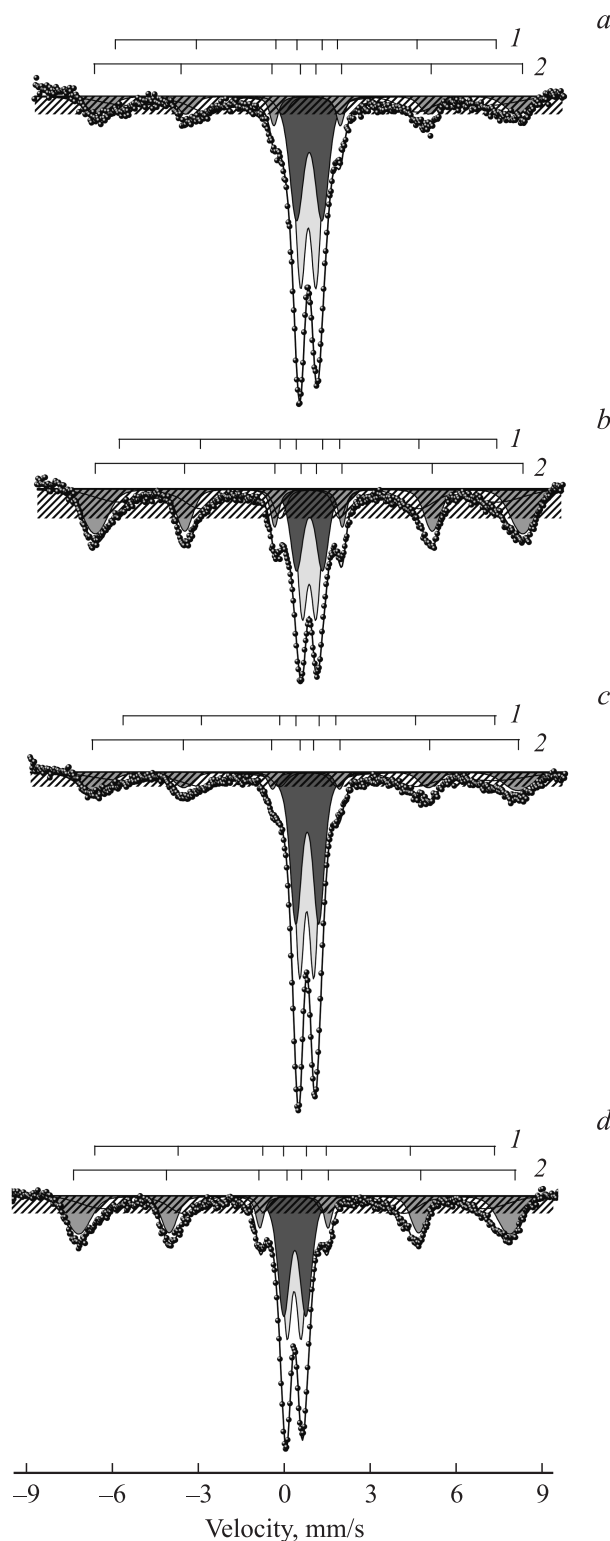


Рис. 1. ЯГР-спектры при комнатной температуре порошков, выделенных из суспензий CoFe_2O_4 , синтезированных при температурах 72.5 (a) и 82.5°C (b), и нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ (10 wt.%), полученных при 72.5 (c) и 82.5°C (d). 1 — подспектры, соответствующие ионам железа в A-подрешетке, 2 — ионам железа в B-подрешетке.

описанными ранее в литературе массивными образцами. В исследованных образцах наблюдается увеличение значений полей H_{eff} ионов железа Fe^{3+} для подрешеток A и B с ростом температуры синтеза порошков CoFe_2O_4 , что может быть связано с увеличением как размера ферромагнитных частиц, так и степени совершенства их кристаллической структуры.

По относительным вкладам I-секстетов в суммарный ЯГР-спектр была рассчитана степень инверсии (обращенности) шпинели феррита кобальта x , которая определяет его катионную формулу $\text{Fe}_x^{3+}\text{Co}_{1-x}^{2+}[\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ [13]. Значения x были получены по формуле

$$x = \frac{2k}{1+k}, \quad (2)$$

где k — отношение количества ионов Fe^{3+} в A-подрешетке к количеству ионов Fe^{3+} в B-подрешетке, рассчитанное из относительных вкладов I в спектр ЯГР соответствующих секстетов с учетом соотношения $f_A = 1.2f_B$. Для феррита кобальта, синтезированного при 72.5°C, величина степени инверсии x , рассчитанная по формуле (2), составила 1.0, а для CoFe_2O_4 , синтезированного при 82.5°C — $x = 0.8$. Таким образом, было установлено, что для выделенных из суспензии порошков CoFe_2O_4 характерна обратная (обращенная) шпинель. Соответственно были определены катионные формулы: $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Fe}_{0.8}^{3+}\text{Co}_{0.2}^{2+}[\text{Co}_{0.8}^{2+}\text{Fe}_{1.2}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ для порошков CoFe_2O_4 , синтезированных при температурах 72.5 и 82.5°C.

С целью исследования модификации структуры и магнитных свойств частиц CoFe_2O_4 после введения в полимерную матрицу методом ЯГР-спектроскопии были исследованы нанокompозиты феррит/полимер — пленки $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, содержащие от 10 до 30 wt.% CoFe_2O_4 , полученные при 72.5 и 82.5°C. Регистрируемые ЯГР-спектры нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, как и в случае порошков, выделенных из суспензий CoFe_2O_4 , также могут быть представлены как суперпозиция двух секстетов и двух дублетов (рис. 1). Вместе с тем введение в полимерную матрицу привело к некоторым изменениям соотношения вкладов SPM- и FM-фракций в спектры (I_{SPM} и I_{FM} соответственно), а также значений H_{eff} для нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$. Отметим, что значения I_{SPM} и I_{FM} связаны между собой простым равенством $I_{\text{SPM}} + I_{\text{FM}} = 100\%$. Обнаруженные изменения I_{FM} проиллюстрированы на рис. 2 на примере образцов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ и порошков CoFe_2O_4 , полученных при температуре 82.5°C. Как следует из рис. 2, для нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ наблюдается снижение I_{FM} на 20–30%, которое сопровождается увеличением значений H_{eff} на $\sim 5\%$ по сравнению с исходным порошком, выделенным из суспензии CoFe_2O_4 . В нанокompозитах, полученных при 82.5°C, значения H_{eff} для ионов железа в A- и B-подрешетках монотонно возрастали с увеличением концентрации CoFe_2O_4 (вставка на рис. 2). В то же время значения вклада ферромагнитной фракции

Результаты аппроксимации ЯГР-спектров порошков, выделенных из суспензий CoFe_2O_4 , и композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, полученных при температурах 72.5 и 82.5°C (изомерный химический сдвиг IS указан относительно $\alpha\text{-Fe}$)

Образец	Фракция	Положение иона Fe^{3+}	IS, ± 0.01 mm/s	QS, ± 0.01 mm/s	H_{eff} , ± 0.03 T	Вклад I , $\pm 1\%$
Порошок, выделенный из суспензии CoFe_2O_4 при температуре 72.5°C	SPM	A	0.35	0.88	—	29
	SPM	B	0.32	0.53	—	34
	FM	A	0.38	-0.04	38.6	20
	FM	B	0.30	0.02	44.7	17
Порошок, выделенный из суспензии CoFe_2O_4 при температуре 82.5°C	SPM	A	0.34	0.90	—	17
	SPM	B	0.33	0.47	—	21
	FM	A	0.33	-0.02	40.4	27
	FM	B	0.32	0.01	45.9	35
Композит $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ (10 wt.%), полученный при температуре 72.5°C	SPM	A	0.34	0.79	—	30
	SPM	B	0.33	0.49	—	33
	FM	A	0.31	0.01	39.1	16
	FM	B	0.31	0.02	45.0	20
Композит $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ (10 wt.%), полученный при температуре 82.5°C	SPM	A	0.35	0.78	—	26
	SPM	B	0.33	0.49	—	25
	FM	A	0.31	0.01	41.5	21
	FM	B	0.32	0.01	46.6	28

в пределах погрешности не зависели от содержания осажденных в полимерной матрице частиц феррита кобальта.

Следует отметить, что, как правило, увеличение H_{eff} отражает рост среднего размера частиц материала (в данном случае — CoFe_2O_4) либо упорядочение кристаллической решетки CoFe_2O_4 . Однако наблюдаемый исходя из обработки ЯГР-спектров рост вклада SPM-фракции I_{SPM} в образцах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ по сравнению с исходными суспензиями, скорее, должен свидетельствовать о снижении среднего размера нано-

частиц CoFe_2O_4 в нанокompозите. Отметим также, что температура синтеза порошка CoFe_2O_4 и приготовления нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ 82.5°C значительно ниже температуры рекристаллизации феррита кобальта ($\sim 900^\circ\text{C}$) [14].

Предположительным объяснением наблюдаемых различий структуры порошков CoFe_2O_4 и нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ могут служить особенности агломерации (перераспределения) наночастиц CoFe_2O_4 в образцах обоих типов. Мы предполагаем, что в процессе высушивания суспензий CoFe_2O_4 формируются агломераты, состоящие из достаточно крупных FM-частиц CoFe_2O_4 и соответствующих суперпарамагнитных наночастиц. Рост I_{SPM} и увеличение значений H_{eff} в $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ по сравнению с порошком CoFe_2O_4 связаны с распадом указанных агломератов в процессе введения наночастиц в матрицу ПВС и последующего высушивания. Таким образом, отделение SPM-наночастиц от более крупных FM-частиц, с одной стороны, приводит к росту вклада SPM-фракции I_{SPM} , а с другой — к увеличению степени совершенства кристаллической структуры указанных крупных частиц. Следует также отметить, что увеличение значений поля сверхтонкого расщепления H_{eff} в нанокompозитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ по сравнению с порошком CoFe_2O_4 наблюдалось и для образцов, полученных при 72.5°C, однако эти изменения были сравнимы с погрешностью определения значений H_{eff} (порядка 2%).

Если предположить, что значение намагниченности линейно зависит от вклада ферромагнитной фракции в образце, то с учетом изменения значения I_{FM} намагниченность в порошках CoFe_2O_4 и нанокompозитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, полученных при температуре 82.5°C, будет соответственно в 1.68 ± 0.03 и 1.42 ± 0.03 раз

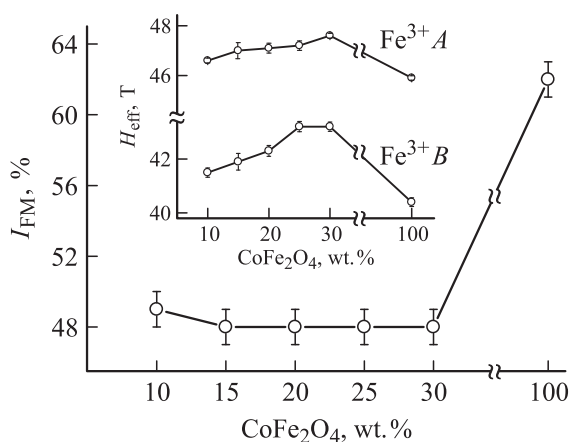


Рис. 2. Зависимость ферромагнитного вклада I_{FM} в ЯГР-спектры феррита кобальта в нанокompозитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, полученных при температуре 82.5°C, от содержания CoFe_2O_4 . На вставке представлена зависимость значений сверхтонкого магнитного поля H_{eff} для ионов Fe^{3+} в подрешетках A и B от содержания CoFe_2O_4 .

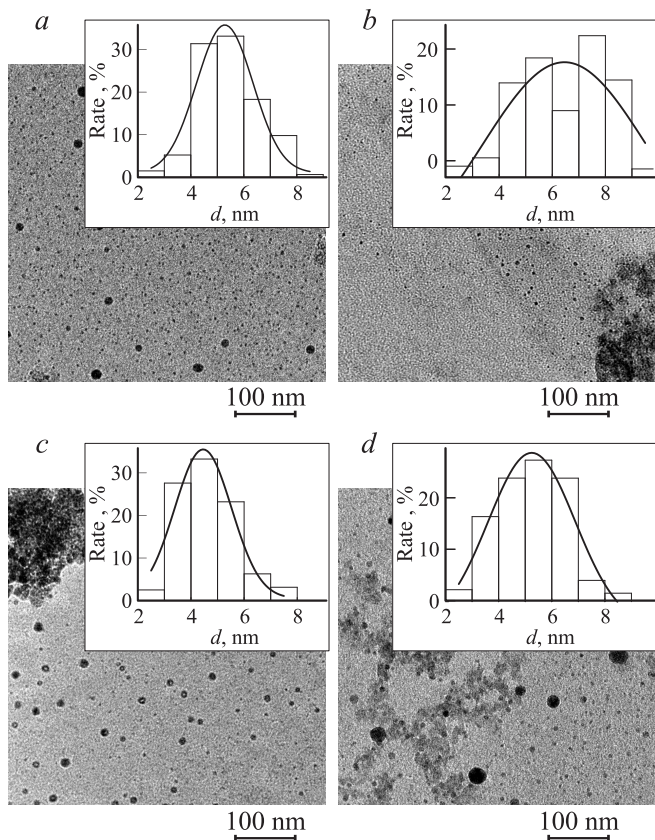


Рис. 3. Микрофотографии порошков суспензий CoFe_2O_4 , синтезированных при температурах 72.5 (a) и 82.5°C (b), и нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, полученных при 72.5 (c) и 82.5°C (d). На вставках представлены гистограммы распределения частиц по размерам.

больше, чем в образцах, полученных при температуре 72.5°C.

3.2. Просвечивающая электронная микроскопия. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 3) синтезированные образцы (порошки, выделенные из суспензий, и нанокompозиты) содержат наночастицы CoFe_2O_4 , характеризующиеся размером от 2 до 10 nm, а также их агломераты и отдельные крупные частицы (более 50 nm). Наличие в порошках, выделенных из суспензий CoFe_2O_4 , и композитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ агрегатов суперпарамагнитных частиц феррита кобальта подтверждает полученные ранее методом ЯГР-спектроскопии результаты. При этом средний диаметр наноразмерных частиц d для образцов, синтезированных при температурах 72.5 и 82.5°C, составляет 5.3 и 6.5 nm соответственно. Размер наночастиц феррита кобальта при введении в полимерную матрицу независимо от содержания CoFe_2O_4 составляет от 2 до 10 nm. Для частиц CoFe_2O_4 в матрице поливинилового спирта, полученных при 72.5 и 82.5°C, средний диаметр частиц d составляет 4.2–4.5 и 4.6–5.2 nm соответственно. Отметим, что на гистограммах, представленных на рис. 3, отображены результаты подсчета только

отдельных наночастиц (менее 50 nm), т.е. агломераты частиц не учитывались при расчете среднего диаметра частиц CoFe_2O_4 .

Полученные данные позволяют констатировать, что размер наночастиц CoFe_2O_4 определяется температурой синтеза: при увеличении температуры синтеза образуются более крупные частицы CoFe_2O_4 , что согласуется с литературными данными [7,15]. Введение CoFe_2O_4 в матрицу поливинилового спирта приводит к распаду агрегатов CoFe_2O_4 , образовавшихся на стадии синтеза в водной суспензии, при этом изменение содержания CoFe_2O_4 в композите от 10 до 30 wt.% незначительно влияет на размер частиц дисперсной фазы.

3.3. Вибрационная магнитометрия. Кривые намагниченности $M(H)$ порошка CoFe_2O_4 и нанокompозита $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, содержащего 10 wt.% CoFe_2O_4 , представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, намагниченность обоих образцов не выходит на насыщение при комнатной температуре даже в полях H порядка 100 kOe, что указывает на присутствие суперпарамагнитных наночастиц CoFe_2O_4 . Вместе с тем нали-

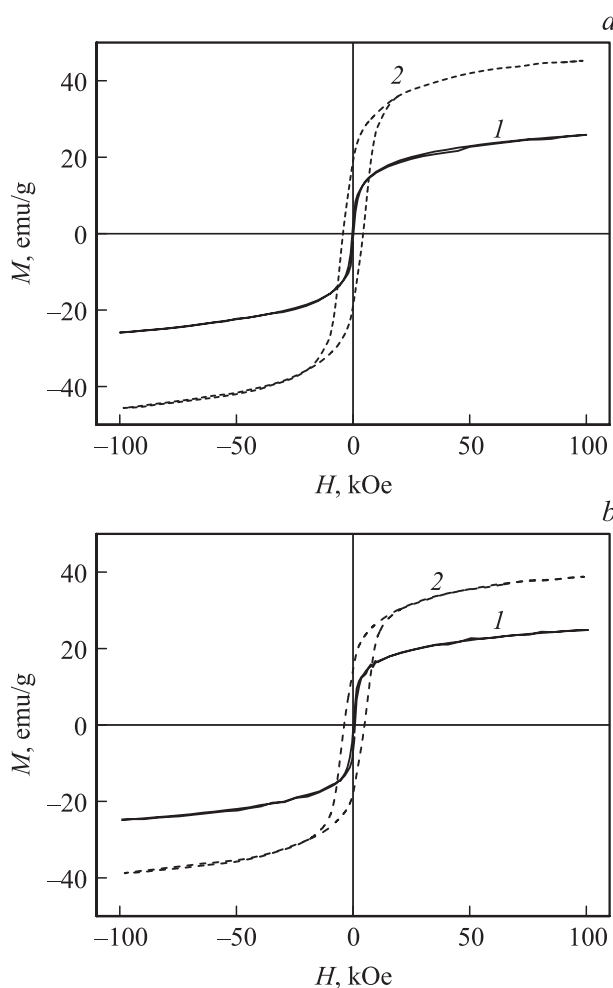


Рис. 4. Кривые намагниченности $M(H)$ при комнатной температуре порошка CoFe_2O_4 (a) и нанокompозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$ (b), полученных при температурах 72.5 (1) и 82.5°C (2).

чие петли гистерезиса свидетельствует о присутствии также и более крупных частиц CoFe_2O_4 или агломераций ферромагнитно-взаимодействующих наночастиц. Это коррелирует с результатами ЯГР-спектроскопии, которые подтвердили присутствие в образцах SPM- и FM-фракций в соотношении, зависящем от типа образцов и температуры их синтеза. В случае порошков CoFe_2O_4 и нанокомпозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, полученных при температуре 72.5°C , коэрцитивность образцов составила порядка 340 Ое. Для образцов, синтезированных при температуре 82.5°C , значение коэрцитивности возросло до 4300 Ое. Это согласуется с ростом ферромагнитного вклада в подобных образцах, который обнаружен методом ЯГР-спектроскопии (см. таблицу).

С помощью экстраполяции функций $M(H^{-1})$ при $H^{-1} \rightarrow 0$ были получены значения намагниченности M_S . Для порошков суспензий феррита кобальта и композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, синтезированных при температуре 82.5°C , значения M_S были большими (50.2 и 41.7 emu/g) по сравнению с полученными при 72.5°C (30.3 и 26.9 emu/g). Это сравнимо с предсказанным ранее увеличением намагниченности для порошков, выделенных из суспензий, в 1.68 раз, связанным с ростом вклада ферромагнитной фракции, который рассчитывался по данным аппроксимации ЯГР-спектров. Значения M_S , характерные для нанокомпозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПВС}$, были меньше по величине, чем в случае порошков CoFe_2O_4 , что подтверждает снижение фракции I_{FM} в процессе введения наночастиц CoFe_2O_4 в матрицу поливинилового спирта (рис. 2).

4. Заключение

Таким образом, установлено, что с увеличением температуры синтеза суспензий феррита кобальта с 72.5 до 82.5°C возрастают содержание ферромагнитной фракции, определяемое по относительному вкладу зеемановских секстетов в ЯГР-спектр, и средний размер наночастиц, определенный по результатам ПЭМ. Увеличение вклада ферромагнитной фракции в порошках, выделенных из суспензий, подтверждается ростом значений намагниченности насыщения M_S и коэрцитивности, определяемых по данным вибрационной магнитометрии. Для порошков CoFe_2O_4 по относительным вкладам в суммарный ЯГР-спектр секстетов, соответствующих ионам железа Fe^{3+} в тетраэдрических (*A*-позиции) и октаэдрических (*B*-позиции) положениях кристаллической решетки, рассчитана степень инверсии (обращенности) шпинели феррита кобальта и определена соответствующая катионная формула. Значение степени инверсии шпинели феррита кобальта составило: в порошке CoFe_2O_4 , синтезированном при 72.5°C , $x = 1.0$ ($\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$), а для порошка, синтезированного при 82.5°C , $x = 0.8$ ($\text{Fe}_{0.8}^{3+}\text{Co}_{0.2}^{2+}[\text{Co}_{0.8}^{2+}\text{Fe}_{1.2}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$). Полученные значения свидетельствуют о том, что для син-

тезированных порошков CoFe_2O_4 характерна обратная шпинель.

После диспергирования частиц CoFe_2O_4 в матрице поливинилового спирта при температуре 82.5°C методом ЯГР-спектроскопии наблюдалось увеличение вклада суперпарамагнитной фазы на 20–30% при одновременном увеличении значений сверхтонкого магнитного поля H_{eff} на ионах Fe^{3+} в тетра- и октаэдрических положениях кристаллической решетки. Полученный результат объясняется распадом в процессе получения композита агломератов, состоящих из достаточно крупных FM-частиц CoFe_2O_4 и соответствующих суперпарамагнитных наночастиц, которые образовались на стадии синтеза суспензии CoFe_2O_4 . Распад этих агломератов в процессе их введения в полимерную матрицу приводит к росту значений сверхтонкого магнитного поля вследствие увеличения степени совершенства кристаллической структуры указанных крупных частиц. При этом рост значения I_{SPM} будет обусловлен отсоединением суперпарамагнитных частиц от упомянутых агломератов. Предложенное объяснение подтверждается данными ПЭМ. При этом методом вибрационной магнитометрии установлено уменьшение значений намагниченности насыщения после введения частиц CoFe_2O_4 в матрицу поливинилового спирта, что также коррелирует с результатами ЯГР-спектроскопии.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что относительно небольшие изменения условий синтеза частиц CoFe_2O_4 методом щелочного гидролиза солей трехвалентного железа Fe^{3+} и двухвалентного кобальта Co^{2+} (разница в температуре синтеза, составляющая 10°C , дополнительный прогрев и условия осаждения в полимерной матрице) приводят к существенным изменениям свойств образцов CoFe_2O_4 (вклад суперпарамагнитной фракции, степень инверсии шпинели, средний размер наночастиц, коэрцитивность, намагниченность насыщения), что необходимо учитывать при разработках практически важных материалов, особенно предназначенных для медицинских применений.

Список литературы

- [1] И.Н. Захарова, А.М. Шипишин, Е.Н. Школьников, В.И. Николаев. В сб.: Тр. 9-й Междунар. конф. по магнитным жидкостям. Плес (2000). С. 126.
- [2] C. Alexiou, R. Jurgons, R. Schmid, A. Hilpert, C. Bergemann, F. Parak, H. Iro. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 389 (2005).
- [3] I. Skumiel. *J. Magn. Magn. Mater.* **307**, 85 (2006).
- [4] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix. *J. Magn. Magn. Mater.* **255**, 118 (2001).
- [5] B.A. Hutten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, K. Wojcyskowski, P. Jutzi. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 93 (2005).
- [6] D.-H. Kim, S.-H. Lee, K.-N. Kim, K.-M. Kim, I.-B. Shim, Y.-K. Lee. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 320 (2005).

- [7] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou. *Mater. Lett.* **60**, 3548 (2006).
- [8] D.G. Rancourt, J.Y. Ping. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **58**, 85 (1991).
- [9] S.R. Ahmed, S.B. Ogale, G.C. Papaefthymiou, R. Ramesh, P. Kofinas. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1616 (2002).
- [10] S. Morup, J.A. Damesic, H. Topsol. *Applications of Moessbauer spectroscopy*. Academic, N.Y. (1980). V. II. 439 p.
- [11] Y.I. Kim, D. Kim, C.S. Lee. *Physica B* **337**, 42 (2003).
- [12] G.A. Sawatzky, F. van Der Woude, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **39**, 1204 (1968).
- [13] Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев. *Основы физики и технологии оксидных полупроводников*. Изд-во ТГТУ, Тамбов (2002). 80 с.
- [14] B.W. Samaila, H. Mansor, D.W.Y. Wan, A. Zulkify. *J. Appl. Sci. Res.* **5**, 1440 (2009).
- [15] L.A. Garcia-Cerda, M.U. Escareno-Castro, M. Salazar-Zertuche. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 808 (2007).