

10,05

Зависимость свойств наночастиц CoFe_2O_4 от времени синтеза гидротермальным методом с поверхностно-активным веществом

© А.С. Камзин¹, В. Сальников²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2026 г.

В окончательной редакции 4 июня 2026 г.

Принята к публикации 6 июня 2026 г.

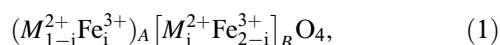
Изучено влияние длительности времени синтеза (8, 10 и 12 h) на структурные и магнитные свойства наночастиц CoFe_2O_4 , синтезированных гидротермальным способом с поверхностно-активным веществом додецилсульфатом натрия (sodium dodecyl sulfate — SDS). Анализ данных рентгеновской дифракции показал, что с увеличением времени синтеза размеры когерентных доменов возрастают от ~ 14 до 20 nm. Из мёссбауэровских исследований установлено, что синтезированные частицы имеют сложную магнитную структуру. На поверхности частиц существует слой, ориентация магнитных моментов в котором отклонена от направления моментов в объеме частиц (скошенная магнитная структура — СМС). Этот поверхностный слой, в свою очередь, окружен слоем парамагнитной фазы. Показаны перспективы целенаправленного формирования свойств наночастиц.

Ключевые слова: магнитные наночастицы (МНЧ) шпинели CoFe_2O_4 ; гидротермальный синтез, магнитная структура частиц, отклонение спинов, мёссбауэровская спектроскопия,

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63575.9920

1. Введение

Наноструктурированные ферриты-шпинели (ФШ) привлекают большой интерес исследователей как из-за фундаментального интереса к модуляции их магнитных свойств, так и из-за значимости их использования в различных областях: инженерия, очистка окружающей среды, биомедицина [1–5]. Эти материалы обладают гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой с общей формулой



где M^{2+} представляет собой двухвалентный катион металла (например, Fe^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+}), а i — степень инверсии [6]. Шпинели варьируются между двумя состояниями: нормальной структуры, где катионы M^{2+} занимают тетраэдрические (А) позиции, а катионы Fe^{3+} заполняют октаэдрические (В) позиции, и обратной, в которой катионы M^{2+} занимают позиции В, а катионы Fe^{3+} равномерно распределены между позициями А и В.

Распределение катионов по подрешеткам А и В зависит от ионных радиусов, характеристик связи и условий синтеза (от температуры, давления и пр.) [7]. Распределение катионов существенно влияет на намагниченность насыщения (M_s) потому, что величина M_s пропорциональна разнице между величинами магнитных моментов подрешеток А и В. Распределение катионов также влияет на магнитную анизотропию магнитных

наночастиц (МНЧ) шпинели вследствие зависимости одноионной анизотропии от распределения катионов по А, либо по В позициям [7,8]. При переходе в наноразмерную область физика ансамблей наночастиц зависит от эффекта размерности, приводящего к изменению структурных и электронных свойств в поверхностном слое частицы, как это было впервые предсказано [9].

Следовательно, формирование магнитных свойств наночастиц ФШ происходит сложными взаимодействиями множества эффектов, причем распределение катионов и магнитная структура поверхностного слоя являются ключевыми взаимосвязанными факторами. Значительное влияние поверхности на магнитные параметры МНЧ, впервые обнаруженное в [10,11], указывает на важность исследований структуры и свойств поверхности как с фундаментальной, так и в прикладной точек зрения [12,13].

Феррит кобальта (CoFe_2O_4) выделяется среди ФШ сравнительно высокими величинами $M_s \approx 90 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ и константы магнитокристаллической анизотропии ($K \approx 2 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$) [6]. Свойства МНЧ CoFe_2O_4 зависят от размера, морфологии частиц, а также от магнитных взаимодействий между частицами, заселенности катионами кристаллической структуры, поэтому для получения МНЧ CoFe_2O_4 с соответствующей микроструктурой и с заданными свойствами требуется строгий контроль технологии синтеза [5–8].

Для получения ФШ применяется множество методов, а именно, со-осаждение, золь-гель, твердофазный, элек-

трохимический, гидротермальный и др. [5–8,14]. Гидротермальный синтез (ГС), впервые осуществлен в 1845 г. (см. [14] и ссылки там). Последние два десятилетия методика ГС разрабатывается с целью понимания фундаментальных процессов при синтезе, а также влияния условий ГС на магнитные свойства и структуру CoFe_2O_4 . Так, гидротермальный метод становится одним из широко используемых для получения МНЧ ФШ [14–23]. Установлено, что увеличение времени гидротермальной реакции с использованием такого поверхностно-активного вещества (ПАВ), как арабская камедь, повышает размеры частиц [19]. При ГС МНЧ CoFe_2O_4 с использованием этанола получены МНЧ феррита кобальта с ограниченным изменением размера [20]. При ГС МНЧ CoFe_2O_4 с SDS величина pH значительно влияет на рост и магнитные свойства частиц [21–23]. Можно констатировать что метод ГС имеет такие преимущества, как возможность синтеза МНЧ с требуемой формой, и размером, высокой кристалличностью, постоянным составом и контролируемой дисперсностью частиц. Тем не менее, существуют недостатки метода ГС, как например, требуется точное соблюдение технологии синтеза, использование специализированного оборудования.

В настоящей работе была поставлена задача, исследовать зависимость морфологии, магнитных свойств и структуры магнитных наночастиц МНЧ ФШ CoFe_2O_4 от длительности времени гидротермальной реакции в присутствии анионного ПАВ SDS.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Материалы, а именно, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$), NaOH ($\geq 98\%$), додецилсульфат натрия (sodium dodecyl sulfate — SDS; $\geq 98\%$) были приобретены в ЛенРеактиве, г. Санкт-Петербург, Россия. Кроме того, использовалась дистиллированная вода ($\text{d-H}_2\text{O}$).

2.2. Гидротермальный метод синтеза МНЧ CoFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@SDS}$

Как описано выше, метод и технология синтеза определяет химические и физические характеристики получаемых МНЧ шпинелей. Поэтому, несмотря на упомянутые выше недостатки, для синтеза МНЧ CoFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@SDS}$ (далее CFO и CFO@SDS соответственно) был выбран гидротермальный метод [14], модифицированный в [23]. С помощью магнитного перемешивания нитраты кобальта (4.5 mmol) и SDS (9 mmol) полностью растворяли в дистиллированной воде $\text{d-H}_2\text{O}$. В полученный раствор добавлялся до полного растворения нитрат железа (9 mmol). Раствор 67.5 mmol NaOH подмешивался в 27 ml воды и реакция в автоклаве проводилась при температуре 150 °C (заполнение 40.5% объема). Частицы CFO были получены при синтезе в течении 8 h,

а частицы CFO@SDS синтезировались в течении 8, 10 и 12 h. Полученные порошки, промытые водой и этанолом, затем высушенные, обозначены как CFO-8, CFO-10 и CFO-12, где цифра означает длительность синтеза. Порошок шпинели CFO без добавления SDS, обозначенный как CFO, был синтезирован для выявления изменений свойств при синтезе CFO с ПАВ SDS.

3. Экспериментальные методики

3.1. Рентгеновская диффрактометрия МНЧ CoFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@SDS}$

Рентгеновский дифрактометр Rigaku Dmax 2200, с излучением $\text{Cu-K}\alpha$ на длине волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ (при 40 kW и 35 mA) использован в диапазоне углов дифракции от 10° до 90° (с шагом сканирования 0.02°) для установления кристаллической структуры и фазового состава синтезированных частиц. Магнитные характеристики синтезированных МНЧ (намагниченность насыщения (M_s), коэрцитивное поле (H_c) и остаточная намагниченность (M_r)) были измерены с помощью системы Quantum Design Model 6000.

3.2. Мёссбауэровская спектроскопия синтезированных МНЧ CoFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@SDS}$

Уникальным инструментом, используемым для характеристики магнитных наночастиц является мёссбауэровская спектроскопия (МСП), основанная на резонансном поглощении γ -квантов. В МСП ионы ^{57}Fe являются двойным зондом для изучения, как структуры, так и магнитных свойств на локальном уровне [24–26]. Благодаря высокой селективности МСП к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} и к окружению атомов Fe, извлекается информация о структуре, валентном состоянии, стехиометрии, типах координации, магнитного упорядочения, фазовых переходах и фазовых компонентах. Оксиды железа, имеющие очень близкие значения параметров кристаллических решеток, определяются однозначно, что недоступно другим методикам. Важным является возможность использования МСП для изучения эффектов на поверхности как макрокристаллов [26,27], так и МНЧ [28,29].

Для мёссбауэровских исследований синтезированных МНЧ использовался спектрометр с регистрацией в геометрии пропускания через образец γ -квантов, излучаемых источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ активностью 50 mCi. Для предотвращения воздействия окружающей атмосферы эффект Мёссбауэра измерялся на образце, упакованном в пластиковый контейнер. Движение источника γ -квантов ^{57}Co в доплеровском модуляторе спектрометра управлялось опорным сигналом треугольной формы для задания скорости смещения источника с постоянным ускорением. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 6 μm при комнатной температуре.

Математическая обработка экспериментальных мёсбауэровских спектров (МС) МНЧ CFO и CFO@SDS проводилась с помощью специализированной программы [30], описывающей спектральные линии пиками Лоренцевской формы по методу наименьших квадратов. Расхождение теоретических от экспериментальных значений МС определяются из статистических отклонений. Для минимизации функционала χ^2 в программе проводится поиск оптимальных значений параметров, а именно, ширины, интенсивностей и положений спектральных линий. По положениям спектральных линий, рассчитываются параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): IS — изомерный сдвиг мёсбауэровских линий, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле.

4. Результаты экспериментов и их анализ

4.1. Обсуждение результатов рентгеновских дифракционных исследований

Рентгеновские дифрактограммы (РД) синтезированных наночастиц, представленные на рис. 1, соответствуют, в пределах чувствительности прибора, кубической шпинельной структуре (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) без вторичных фаз. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по методу Шеррера [31], возрастает с увеличением времени синтеза от 14 ± 2 nm (время синтеза 8 h) до 20 ± 3 nm (время синтеза 12 h). Параметр решетки при этом уменьшается от 8.395 ± 0.004 Å до 8.366 ± 0.002 Å.

4.2. Экспериментальные мёсбауэровские спектры МНЧ CoFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@SDS}$ и их анализ

Мёсбауэровские спектры (МС) МНЧ CFO и CFO@SDS , полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 2. Следует отметить, что спектры МНЧ CFO комнатной температуры аналогичны наблюдаемым в [32–39] для частиц CoFe_2O_4 , но существенно отличаются от МС макроскопических кристаллов (см. [40] и ссылки там). Как видно на рис. 2, МС состоят из широких линий ЗС, на фоне которых в области нулевых скоростей наблюдаются линии дублета. Анализ экспериментальных МС МНЧ CFO и CFO@SDS проводился подгонкой модельных МС к экспериментальным по программе [30]. Используя положения спектральных линий в МС по скоростной шкале, были рассчитаны параметры СТВ: изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные поля (H_{eff}), представленные в таблице, где также приведены ширины и интенсивности спектральных линий.

Анализ МС исследуемых частиц основан на следующих фактах. Кристаллическая структура ферритов-шпинелей состоит из двух, А и В, неэквивалентных

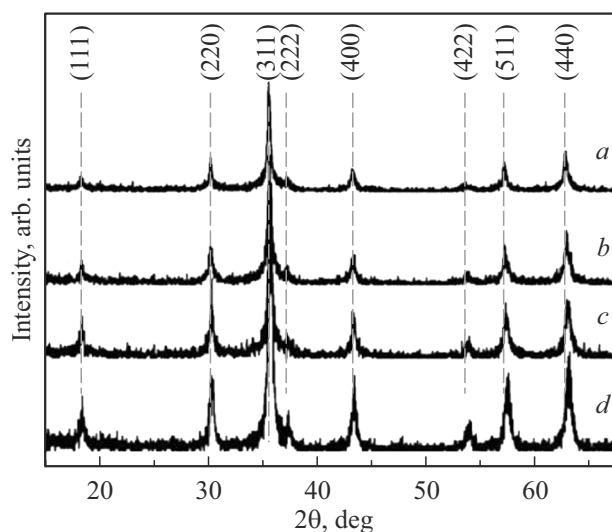


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры наночастиц (a) CoFe_2O_4 и (b, c, d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@SDS}$ при временах синтеза 8, 8, 10 и 12 h соответственно.

положений ионов железа. Следовательно МС ФШ должен состоять из двух ЗС, принадлежащих ионам железа в положениях А и В. Однако, на экспериментальных МС МНЧ ферритов шпинелей, в том числе и феррита кобальта (рис. 2, a) линии ЗС асимметрично уширены в сторону нуля скоростей. Для анализа такого МС феррита CoFe_2O_4 в [41,42] предложили использовать случайность распределения катионов по тетраэдрическим (А) узлам, приводящему к формированию нескольких отличающихся по заселенностям октаэдрических (В) позиций. Каждый ион Fe^{3+} в А положении в структуре шпинели имеет в ближайшем окружении 12 ионов Fe октаэдрических узлов и замещение их ионами Co, мало влияет на суперобменные взаимодействия и, следовательно, на величину эффективных полей H_{eff} . Тогда как, у иона Fe^{3+} в В узле в ближайшем окружении находится 6 ионов, поэтому замещение даже одного из них ионом Co^{2+} , вызовет значительное изменение суперобменных взаимодействий и величины H_{eff} . Таким образом МС CFO должен состоять из восьми ЗС, семь из которых принадлежат ионам железа в В положениях, ближайшими магнитными соседями которых являются 6, 5, 4, 3, 2, 1 и 0 магнитный ион, а восьмой ЗС относится к ионам Fe в А положениях. Исходя из этого, анализ экспериментальных МС (рис. 2, a) проводился с использованием разного количества модельных ЗС, а именно от восьми ЗС до четырех, и дублета. Наилучшее соответствие было получено при описании экспериментальных МС четырьмя ЗС и дублетом (см. рис. 2, a и таблицу). Разница между модельными и экспериментальными значениями, показанная над каждым спектром, является минимальной. Величина (χ^2), указывающая отклонения используемых моделей от экспериментальных МС, определяет точность подгонки. В наших случаях значения χ^2 находятся в пределах от 1.1 до 1.2, что означает хорошее

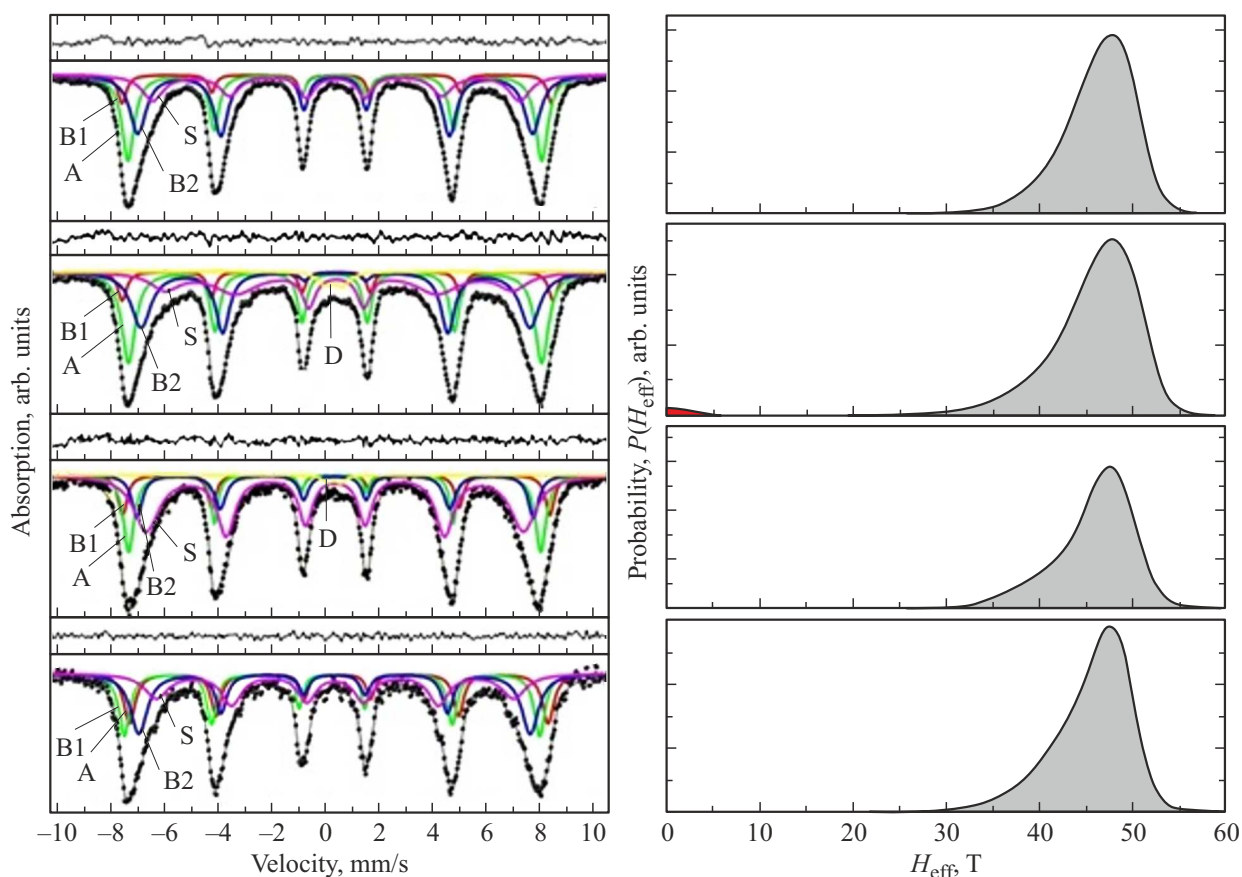


Рис. 2. Слева, мёсбауэровские спектры комнатной температуры МНЧ CoFe_2O_4 (1) и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ (2, 3 и 4) синтезированных при температуре 150°C с длительностями синтеза 8, 8, 10 и 12 h соответственно. Точками изображены экспериментальные значения, модельные сплошными линиями, разница между экспериментальными и модельными значениями показана над каждым спектром. Справа, кривые вероятностей распределения эффективных магнитных полей.

соответствие моделей экспериментальными спектрам и, следовательно, надежность использованной модели.

Валентность ионов Fe однозначно идентифицируются в МСП по их химическим сдвигам, находящимся в пределах от 0.2 до 0.5 mm/s и от 0.9 до 1.1 mm/s для Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно [29]. Из таблицы видно, что величины IS находятся в пределах 0.2–0.4 mm/s, указывая на то, что в исследуемых МНЧ CFO и $\text{CFO}@\text{SDS}$ присутствуют ионы Fe только в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} . Такое различие величин IS объясняется большей ковалентностью ионов Fe^{3+} в позиции A [43]. Ионы Fe^{3+} в октаэдрических положениях имеют с ионами O^{2-} большее пространственное разделение и меньшее перекрытие орбиталей, по сравнению с ионами Fe в тетраэдрических позициях, что приводит к более высоким значениям IS октаэдрических ионов.

Интенсивности линий ионов Fe B положений, соседствующих с 6-ю и 5-ю магнитными ионами в ближайшем окружении, достаточно велики, как это видно на МС (рис. 2, а и таблица). В [42] было показано, что в случае не полностью инвертированной шпинели CFO, линии ионов Fe в B позициях, в ближайшем окружении которых находятся три или менее магнитных иона, имеют

ничтожные интенсивности. Как видно из таблицы ионы Fe^{3+} и Co^{2+} занимают как A, так и B неэквивалентные положения, что указывает на не полное инвертирование синтезированных МНЧ ФШ. Следовательно, можно утверждать, что ионы Fe, занимающие B позиции с ближайшими соседями по 4, 3, 2 и 1 магнитных иона, дают очень маленький вклад в интенсивности и ширины линий S и этим вкладом можно пренебречь.

Ширины линий секстиплетов S существенно больше ширины линий (A) и [B] узлов, а величины H_{eff} понижены больше, чем наблюдаемые уменьшения полей для ионов Fe в A и B положениях. Аналогичные МС, представленные в ряде работ (см. [44,45] и ссылки там), объяснялись разными способами, но без привлечения влияния поверхности. Следует отметить, что на МС МНЧ CFO гораздо меньших размеров, чем описываемые здесь, наблюдается секстиплет, со значительно меньшей величиной эффективного поля и существенно большим значением ширины линий, что также объяснено принадлежностью этих ЗС ионами Fe поверхностного слоя [33]. Это оказалось возможным потому, что уменьшение размеров МНЧ приводит к увеличению интенсивности сигнала от поверхностного слоя частицы.

Рассчитанные из МС МНЧ CoFe_2O_4 (1) и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ комнатной температуры величины ширин первой и шестой линий (G) зеемановских секстиплетов, изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей H_{eff} и площадей линий (In) для ионов Fe, занимающих тетраэдрические (A) и октаэдрические (B) положения. D — дублет парамагнитной фазы, принадлежащий ионам Fe в поверхностном слое. B6 и B5 — принадлежат ионам Fe, занимающим B положения в окружении 6-и и 5-и ионов Fe соответственно; S — принадлежат ионам Fe, расположенным в поверхностном слое

Sample	Component	G (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H_{eff} (T)	In (%)
CoFe_2O_4 -10	B6	0.379+/-0.015	0.373+/-0.002	-0.030 + /-0.005	49.632+/-0.022	9.07
	A	0.555+/-0.017	0.296+/-0.001	-0.034 + /-0.002	47.821+/-0.021	31.32
	B5	0.733+/-0.038	0.325+/-0.001	-0.004 + /-0.003	45.594+/-0.053	37.19
	S	0.949+/-0.026	0.358+/-0.003	-0.012 + /-0.006	42.409+/-0.102	22.42
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ -8	B6	0.400+/-0.036	0.376+/-0.006	-0.053 + /-0.011	49.786+/-0.052	8.89
	A	0.610+/-0.031	0.301+/-0.002	-0.018 + /-0.004	47.757+/-0.039	32.757
	B5	0.890+/-0.062	0.320+/-0.004	-0.008 + /-0.007	44.945+/-0.099	29.07
	S	1.297+/-0.110	0.404+/-0.012	-0.098 + /-0.024	40.192+/-0.287	26.64
	D	0.663+/-0.123	0.278+/-0.024	0.625 + /-0.056	—	2.64
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ -10	B6	0.416+/-0.048	0.348+/-0.007	-0.027 + /-0.014	49.379+/-0.090	12.15
	A	0.457+/-0.076	0.292+/-0.004	-0.029 + /-0.007	47.615+/-0.077	19.00
	B5	0.481+/-0.084	0.319+/-0.007	-0.007 + /-0.014	45.838+/-0.171	17.66
	S	1.148+/-0.050	0.324+/-0.006	0.016 + /-0.011	43.602+/-0.129	50.05
	D	0.433+/-0.134	0.293+/-0.046	0.512 + /-0.075	—	1.13
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ -12	B6	0.514+/-0.059	0.446+/-0.017	-0.052 + /-0.032	48.375+/-0.128	23.20
	A	0.485+/-0.047	0.218+/-0.011	0.000 + /-0.021	48.010+/-0.102	20.87
	B5	0.755+/-0.111	0.312+/-0.007	-0.003 + /-0.014	45.224+/-0.219	27.78
	S	1.056+/-0.116	0.336+/-0.013	-0.000 + /-0.026	41.312+/-0.309	28.15

При переходе от макрокристаллов к МНЧ значительно возрастает соотношение поверхность/объем. На поверхности находятся примерно 0.15 %, 20 % и 60 % атомов состава в частицах диаметром 1 μm , 6 nm и 1.6 nm соответственно [46]. Следовательно, роль поверхности в формировании МС существенно увеличивается [47–49]. Поверхность разрывает суперобменные связи, что понижает эффективные поля в поверхностном слое и намагниченность частицы в целом. Ширины линий секстиплета S существенно больше потому, что поверхность разрушает кристаллографическую структуру приповерхностного слоя и ионы железа поверхностного слоя теряют специфические структурные свойства.

Таким образом, на поверхности частиц возникает анизотропия, теоретически предсказанная Л. Неелем в 1954 г. [9], получившая косвенное подтверждение из измерений намагниченности насыщения МНЧ [10,11]. Значительное влияние поверхности на магнитные параметры МНЧ указывает на важность исследований структуры и свойств поверхностного слоя как с фундаментальной, так и в прикладной точек зрения.

В последующих работах, сделано предположение существования в МНЧ поверхностного слоя, в котором

ориентация моментов отклоняется от направления в объеме частицы и формируется скошенная спиновая структура (ССС) [12,13]. Предположение существования слоя СМС было поддержано Мёссбауэровскими исследованиями в сильных внешних магнитных полях (ВМП) [12]. Однако, доказательства существования слоя со СМС мёссбауэровскими данными в сильных ВМП, подвергается дискуссиям. Также отмечается, что отклонение спинов не является уникальным свойством, принадлежащим поверхностному слою, а имеет объемный характер [50–52]. В связи с этим, поверхностные эффекты в наночастицах вместе с происхождением угла отклонения спинов широко обсуждаются в литературе [53–57].

Первые прямые доказательства существования слоя со СССР на поверхности макрокристаллов Fe_3BO_6 , BaM ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), а также $\text{MAFe}_{12}\text{O}_{19}$, (где $M = \text{Ba}$ или Sr , $A = \text{Sc}$ или Al) были представлены в (см. [27,58,59] и ссылки там). В работах [27,58,59] такой поверхностный слой был назван „переходным“ в соответствии с терминологией тех лет [60]. Результаты, представленные в [27,58,59], были получены с помощью нового уникального метода „Одновременная гамма, рентгеновской и электронной мёссбауэровской спектроскопии“

(ОГРЭМС) предложенного и реализованного в [61,62]. Уникальность метода ОГРЭМС заключается в разработанном новом трехкамерном детекторе [61,62], позволяющем одновременно регистрировать гамма-кванты, рентгеновское характеристическое излучение и конверсионные электроны, несущие информацию об объеме кристалла и поверхностных слоях наноразмерных толщин соответственно. Полученная трехкамерным детектором информация позволяет напрямую сравнивать свойства объема и поверхностного слоя макрокристаллов [27,58,59]. Позже метод ОГРЭМС был назван „Simultaneous Triple Radiation Mossbauer Spectroscopy“ (STRMS) [63,64].

Наблюдаемый слой со ССС на поверхности макрокристаллов [27,58,59] должен сохраняться и при их измельчении. Первые прямые экспериментально обоснованные доказательства существования на поверхности МНЧ слоя со ССС были получены из МС, снятых без использования высоких ВМП в геометрии пропускания гамма-квантов через образцы МНЧ [65–67].

Таким образом, наблюдаемый на МС секстиплет S объясняется вкладом ионов железа, расположенных в поверхностном слое частицы. Принадлежность других ЗС ионам Fe, занимающим положения в объеме частиц, подтверждается нулевыми величинами квадрупольных расщеплений этих ЗС, соответствующих кубической структуре ФШ объема частиц, где нет нарушения кубической структуры.

4.3. Причины формирования в мёссбауэровских спектрах линий дублета

Примесные фазы оксидов железа проявляются на МС в виде дополнительных ЗС или дублетов с параметрами СТВ отличающимися от основных. Предел обнаружения вторичной фазы составляет 3–5 at.% железа. Анализ экспериментальных МС (рис. 2) показал, что на фоне ЗС в области нуля скоростей на МС МНЧ, синтезированных в течении 8 и 10 h наблюдаются дублеты интенсивностью $\sim 2\%$ и $\sim 1\%$ соответственно. При увеличении времени синтеза до 12 h дублет исчезает.

Структура ФШ кубическая, для которой градиент электрического поля (ГЭП) отсутствует и квадрупольное расщепление близко к нулю, как это видно по величинам QS для линий B6, A и B5, принадлежащих ионам железа, занимающим положения в объеме частиц. Появление на МС дублетов с большими величинами QS (рис. 2, a) указывает на нарушение кубической симметрии. Причиной такого нарушения может быть только поверхность, которая приводит к формированию ненулевого градиента электрического поля, создающего квадрупольное расщепление. Отсюда следует, что дублет принадлежит ионам Fe, находящимся в парамагнитном состоянии и расположенным в поверхностном слое, окружающем слой S. С повышением времени синтеза МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ размеры частиц возрастают, соотношение поверхность/объем уменьшается, интенсивность линий дублета понижается и они перестают наблюдаться на фоне сигнала от объема частицы.

4.4. Анализ функций распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ в МНЧ CoFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$

На МС (рис. 2) отсутствует разрешением зеемановских секстиплетов вследствие локальных неоднородностей из-за распределения катионов. Для расчетов кривых распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ наиболее достоверным является использование функции Voigt в качестве спектральной линии, вместо малоэффективной линии Лоренца, что и было реализовано в программе [30]. Функции вероятностей распределения $P(H_{\text{eff}})$, восстановленные из экспериментальных МС с помощью программы [30], показаны на рис. 2, b.

Детальный анализ МС (рис. 2, a) и распределения полей $P(H_{\text{eff}})$ показал, что для удовлетворительного описания МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ по критерию χ^2 необходимо использовать суперпозицию парциальных ЗС и дублетов. Это и было проведено для получения количественной информации о величинах параметров сверхтонких взаимодействий.

Кривые, наблюдаемые в области полей до 8 Т для образцов, синтезированных в течении 8 и 10 h, указывают на парамагнитное состояние ионов Fe, расположенных в поверхностном слое частиц. При увеличении времени синтеза до 12 h, парамагнитный дублет исчезает. Это можно объяснить либо кристаллизацией частиц, либо увеличением размеров частиц, когда интенсивность линий спектра от объема частиц значительно возрастает и спектр от поверхностного слоя „теряется“ на его фоне.

В области эффективных полей от 30 до 55 кОе функции $P(H_{\text{eff}})$ асимметричны и имеют длинные „хвосты“ направленные в сторону уменьшения H_{eff} . Это подтверждает формирование в исследуемых МНЧ неэквивалентных положений, связанных не только с изменением окружения резонансных ионов Fe, но также с вариациями свойств всех окружающих ионов, что приводит к формированию ряда тетраэдрических координаций, с незначительно отличающимися параметрами. Образцы CFO без SDS, и CFO@SDS-12 обладают более узким распределением H_{eff} . Увеличением времени синтеза вид кривых $P(H_{\text{eff}})$ меняется, что указывает на изменение распределения ионов железа по подрешеткам.

5. Заключение

Гидротермальным методом с поверхностно-активным веществом (ПАВ) синтезированы МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$. Для сравнения были также получены частицы CoFe_2O_4 без использования ПАВ. Исследованы зависимости морфологии, магнитных свойств и структуры полученных МНЧ от длительности времени гидротермальной реакции, знания которых важны для практических применений, а именно, для очистки окружающей среды (сорбция красителей), в биомедицине (магнитная гипертермия и др.)

Рентгеновские дифракционные и мёссбауэровские исследования показали, что синтезированные МНЧ од-

нофазны и не имеют посторонних примесей. Длительность синтеза увеличивает размер кристаллитов, что свидетельствует об улучшении кристалличности. Мёссбауэровская спектроскопия указывает, что длительность времени синтеза приводит к перераспределению ионов по неэквивалентным положениям: доля ионов Fe^{3+} , расположенных в октаэдрических позициях с неполной координацией (пять кислородных соседей), уменьшается, в то время как популяция полностью координированных октаэдрических позиций (шесть соседей) увеличивается.

Данные мёссбауэровской спектроскопии указывают, что магнитная структура исследуемых частиц представляет собой сложную картину. Объемная часть МНЧ, являющееся антиферромагнитным (АФМ) ядром, окружено поверхностным слоем, в котором магнитные моменты ориентированы под углом к направлениям моментов в объеме частиц, образуя скошенную спиновую структуру (ССС). Поверхностный слой со СССР, в свою очередь, окружен слоем из ионов Fe в парамагнитном состоянии. Обменная связь на границе раздела ядра и оболочки приводит к явлению, называемому „обменным смещением“, которое в последние годы вызывает значительный интерес благодаря своим важным потенциальным применениям в различных устройствах [68,69].

Таким образом, представлены прямые доказательства сложности магнитной структуры исследуемых частиц, что представляет собой фундаментальный научный и практический интерес. Синтезированные МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SDS}$ перспективны, как для гипертермической терапии злокачественных опухолей даже при низкой концентрации частиц в магнитной жидкости, а также для очистки окружающей среды.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных связей, которые могли бы повлиять на результаты работы, представленной в настоящей статье.

Список литературы

- [1] A. Ali, T. Shah, R. Ullah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z. Tan, Y. Rui. *Front. Chem.* **9**, 629054 (2021). <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>.
- [2] S. Wang, J. Xu, W. Li, S. Sun, S. Gao, Y. Hou, *Chem. Rev.* **122**, 5411 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00370>.
- [3] J.G. Ovejero, A. Mayoral, M. Cañete, M. García, A. Hernando, P. Herrast. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 1533 (2019). doi:10.1166/jnn.2019.15313
- [4] M. Suna, X. Hana, S. Chen. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **91**, 367 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.005>
- [5] M.A. Kashi, K. Heydaryan. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **34**, 2255 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11676-0>.
- [6] F.G. d. Silva, J. Depeyrot, A.F.C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, D. Peddis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 4888 (2019). doi:10.1166/jnn.2019.16877
- [7] K.R. Sanchez-Lievanos, J.L. Stair, K.E. Knowles. *Inorg. Chem.* **60**, 7, 4291 (2021).
- [8] M. Baričić, P. Maltoni, G. Barucca, N. Yaacoub, A. Omelyanchik, F. Canepa, R. Mathieu, D. Peddis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 7, 6325 (2024). DOI: 10.1039/d3cp06029b.
- [9] L. Neel. *J. Phys. Rad.* **15**, 4, 225 (1954).
- [10] R.H. Kodama and A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **59**, 9, 6321 (1999).
- [11] R.H. Kodama. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- [12] J.M. D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
- [13] S. Jovanović, N. Yaacoub, S. Slimani, M.M. Kržmanc, M. Vukomanović, M. Spreitzer, D. Peddis, A. Omelyanchik. *J. Chem. Phys.* **161**, 124712 (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0226884>.
- [14] H.L. Andersen, M. Christensen. *Nanoscale* **7**, 3481 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4nr06937d>.
- [15] H.L. Andersen, C. Granados-Mirallas, K.M.Ø. Jensen, M. Saur-Múzquiz, M. Christensen. *ACS Nano* **18**, 9852 (2024). <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c08772>.
- [16] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Otoničar, J.H. Jeon, D. Suvorov. *J. Alloys Compd.* **589**, 271 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.217>.
- [17] K.M.O. Jensen, H.L. Andersen, C. Tyrsted, E.D. Bøjesen, A.C. Dippel, N. Lock, S.J.L. Billinge, B.B. Iversen, M. Christensen. *ACS Nano* **8**, 10704 (2014). <https://doi.org/10.1021/nn5044096>.
- [18] R. Jabbar, S.H. Shahatha, N.K. Taieh, B. Magid, A.F. Showar. *Ceramic Internat.* **17**, 31114 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.417>.
- [19] N.M. Refat, M.Y. Nassar, S.A. Sadeek. *RSC Adv.* **12**, 25081 (2022). <https://doi.org/10.1039/d2ra03345c>.
- [20] Z. Ding, W. Wang, Y. Zhang, F. Li, J.P. Liu. *J. Alloys Compds.* **640**, 362 (2015). 10.1016/j.jallcom.2015.04.020
- [21] M. Vadivel, R.R. Babu, M. Arivanandhan, K. Ramamurthi, Y. Hayakawa. *RSC Adv.* **5**, 27060 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ra01162k>.
- [22] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, 2nd ed. William Andrew (2013). <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20354-0>.
- [23] V. Salnikov, V. Kolesnikova, A. Kamzin, A. Nikitin, N. Perov, A. Omelyanchik, V. Rodionova. *J. Am. Ceram. Soc.* **109**, 70613 (2026). <https://doi.org/10.1111/jace.70613>
- [24] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsøe. In: *Mossbauer spectroscopy applications*. Ed. R.L. Cohen. Academic, N.Y. (1990). P. 1.
- [25] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. *Modern Trends in Nanoscience*. Editura Academiei Romane, Bucharest (2013). V. 1976.
- [26] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 9, 543 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *JETP Lett.* **57**, 9, 557 (1993)].
- [27] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **104**, 4, 3489 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *ZETP* **77**, 4, 658 (1993)].
- [28] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 11, 1919 (2020). (Часть II) DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50071.062. [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2167 (2020). (Part II) DOI: 10.1134/S1063783420110153].
- [29] А.С. Камзин, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, И.В. Бурьяненко. *ФТТ*, **64**, 10, 1570 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53107.391. [A.S. Kamzin, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **64**, 10, 1559 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391].

- [30] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мессбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [31] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Gesell* **2**, 98 (1918).
- [32] Y. Kim, D. Kim, C. Lee. *Physica B* **337**, 42 (2003).
- [33] Y. Ceden-Mattei, O. Perales-Perez, O.N.C. Uwakweh. *Mater. Chem. Phys.* **132**, 999 (2012). doi:10.1016/j.matchemphys.2011.12.049.
- [34] S. Ayyappan, John Philip, and Baldev Raj. *J. Phys. Chem. C* **113**, 590 (2009).
- [35] M. Ristic, S. Krehula, M. Reissner, M. Jean, B. Hannoyer, S. Musi. *J. Molecular Struct.* **1140**, 32 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.067>.
- [36] E. Manova, B. Kunev, D. Paneva, I. Mitov, L. Petrov, C. Estournes, C. D'Orléans, J.-L. Rehspringer, M. Kurmoo. *Chem. Mater.* **16**, 5689 (2004).
- [37] T. Tatarchuk, M. Liaskovska, V. Kotsyubynsky, M. Bououdina. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **672**, 54 (2018).
- [38] W.B. Dlamini, J.Z. Msomi, T. Moyo. *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 78 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.066>.
- [39] S.R. Naik, A.V. Salker, S.M. Yusuf, S.S. Meena. *J. Alloys Compd.* **566**, 54 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.163>.
- [40] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 6, 712 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52406.298. [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **64**, 714 (2022).
- [41] G.A. Sawatzky, F.V. Der Woude, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **39**, 1204 (1968).
- [42] G.A. Sawatzky, F.V. Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- [43] F.K. Lotgering, A.M.V. Diepen. *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 565 (1977), [https://doi.org/10.1016/00223697\(77\)90221-9](https://doi.org/10.1016/00223697(77)90221-9).
- [44] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 10, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49928.056 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Solid State* **62**, 10, 1933 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420100157
- [45] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 11, 1919 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50071.062 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2167 (2020). (Part II) DOI: 10.1134/S1063783420110153].
- [46] B. Issa, I. Obaidat, B. Albiss, Y. Haik. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 21266 (2013). <http://www.mdpi.com/1422-0067/14/11/21266>.
- [47] S. Mørup, F. Bødker, P.V. Hendriksen, S. Linderth. *Phys. Rev. B* **52**, 287 (1995).
- [48] T. Muthukumar, S.S. Pati, L.H. Singh, A.C. de Oliveira, V.K. Garg. *J. Philip. App. Nanosci* **8**, 593 (2018). <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0715-y>.
- [49] M.I.A.A. Maksoud, A. El-Ghandour, G.S. El-Sayyad, R.A. Fahim, A.H. El-Hanbal, M. Bekhit, E.K. Abdel-Khale, H.H. El-Bahnasawy, M.A. Elkodous, H. Ashour, A.S. Awed. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 3709 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01523-8>.
- [50] A.H. Morrish, K. Haneda. *J. Magn. Magn. Mater.* **35**, 105 (1983). doi:10.1016/03048853(83)9046877.
- [51] M.P. Morales, C.J. Serna, F. Bodker, S. Morup. *J. Phys. Condens. Matter.* **9**, 5461 (1997). doi: 10.1088/095378984/9/25/013.
- [52] S. Kubickova, D. Niznansky, M.P. Morales, G. Salas G, J. Vejpravova. *J. Appl. Phys. Lett.* **104**, 223105 (2014). doi:10.1063/1.4881331.
- [53] S. Mørup. *Hyperfine Interact.* **60**, 959 (1990). doi:10.1007/BF02399910.
- [54] In: *Magnetic Spinels — Synthesis, Properties and Applications*. Ed. M.S. Seehra Ch. 1 B. Pacakova, S. Kubickova, A. Reznickova, D. Niznansky, J. Vejpravova. *Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism*. (2017) DOI: 10.5772/66074.
- [55] S. Mørup, E. Brok, C. Frandsen. *J. Nanomater.* **2013**, 720629 (2013). doi:10.1155/2013/720629.
- [56] J.L. Dormann, E. Tronc. In: Prigogine I, Rice SA, editors. *Adv. Chem. Phys. Vol. 98*. 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA; 1997.
- [57] D.A. Garanin, H. Kachkachi. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 65504 (2003). doi:10.1103/PhysRevLett.90.065504.
- [58] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. *ФТТ* **41**, 10, 1806 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik. *Phys. Solid State* **41**, 10, 1658 (1999).]
- [59] А.С. Камзин. *ЖЭТФ* **116**, 5, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. *JETP* **89**, 5, 891 (1999).]
- [60] Г.С. Кричик, В.Е. Зубов. *ЖЭТФ* **69**, 2, 707 (1975).
- [61] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. In: *Int. Conf. USSR. Proceed. Part II*, 271 (1988).
- [62] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *Письма в ЖТФ* **16**, 6, 38 (1990). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *Sov. Tech. Phys. Lett.* **6**, 6, 417 (1990).]
- [63] F. Schaaf, U. Gonser. *Hyperfine Interact.* **57**, 1–4, 2101 (1990).
- [64] U. Gonzer, P. Schaaf, F. Aubertin. *Hyperfine Interact.* **66**, 1–4, 95 (1991).
- [65] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49928.056. [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Sol. State*, **62**, 1933 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420100157].
- [66] А.С. Камзин, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 1570 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53107.391. [A.S. Kamzin, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. *Phys. Sol. State*, **64**, 1550 (2022), DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391]
- [67] А.С. Камзин, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина. *ФТТ* **66**, 1228 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58399.74. [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, L.S. Kamzina. *Phys. Sol. State*. **66**, 1183 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.07.58996.74].
- [68] P.M. Rajaitha, S. Hajra, M. Sahu, K. Mistewicz, B. Toron, R. Abolhassani, S. Panda, Y.K. Mishra, H.J. Kim. *Mater. Today Chem.* **23**, 100692 (2022).
- [69] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, E.V. Eremin, M.S. Molokeev, A.V. Shabanov, O.B. Romanova, A.M. Kharko. *J. Alloys Compd.* **958**, 170445 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170445>.

Редактор Ю.Э. Кумаев