

05

## Магнитная структура наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, А. Bingolbali<sup>2</sup>, N. Doğan<sup>3</sup>, Z. Yeşil<sup>4</sup>, M. Asiltürk<sup>5</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Department of Bioengineering, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey<sup>3</sup> Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Kocaeli, Turkey<sup>4</sup> Department of Chemistry, Akdeniz University, Antalya, Turkey<sup>5</sup> Department of Materials Science & Engineering, Akdeniz University, Antalya, Turkey

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2019 г.

В окончательной редакции 11 июня 2019 г.

Принято к публикации 24 июня 2019 г.

Представлены мессбауэровские исследования магнитной структуры наночастиц (НЧ) феррита никеля ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Показано, что при уменьшении размеров кристаллитов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  до нановеличин происходит перераспределение ионов по неэквивалентным кристаллографическим положениям, что приводит к преобразованию структуры НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  от обратной шпинели к смешанной. Установлено, что в объеме НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  магнитные моменты ионов Fe упорядочены ферромагнитно (коллинеарно), тогда как в поверхностном слое НЧ они неколлинеарны (или скошены), что, возможно, вызвано фрустрацией моментов в поверхностном слое НЧ.

**Ключевые слова:** магнитные наночастицы (МНЧ), МНЧ феррита-шпинели, магнитная структура МНЧ, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48320.17920

Магнитные наноразмерные частицы (МНЧ) обладают свойствами, отличающимися от свойств макрокристаллов, что открывает новые аспекты для широкого применения МНЧ [1–5]. Частицы ферритов шпинелей  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$  и др.) используются в различных областях [1], но наиболее важно их применение в биомедицине [1–3]. На основе МНЧ ферритов разрабатывается новая уникальная методика комбинированной терапии (тераностики), сочетающей диагностику, целевую доставку лекарств и лечение [3,4]. Такие возможности применения вызвали интенсивные исследования магнетизма МНЧ ферритов-шпинелей [1–4]. Одним из важных вопросов в изучении МНЧ ферритов является понимание природы формирования магнитной структуры.

Однако результаты исследований магнитной структуры МНЧ достаточно противоречивы. Так, утверждается, что неколлинеарность или скос спинов наблюдается во всем объеме МНЧ (см. [5] и ссылки там) или же только в области дефектов [6,7]. Используется модель типа ядро–оболочка, в которой ядро МНЧ упорядочено ферромагнитно, а в оболочке (поверхностном слое частицы) формируется спин-стекольное (см. [8] и ссылки там) либо неколлинеарное упорядочение спиновых магнитных моментов (см. [9] и ссылки там) или неколлинеарная структура не обнаружена [10]. Существование на поверхности МНЧ спин-стекольного слоя опровергается в [11]. Предполагается, что в МНЧ ферритов-шпинелей спиновые моменты ионов Fe скошены только в одной подрешетке (см. [5,12] и ссылки там) или же в обеих подрешетках (см. [13,14] и ссылки там). В [5,11] измене-

ние свойств МНЧ связалось с тем, что при уменьшении размеров кристаллитов происходит перераспределение катионов по тетра- и октаэдрическим узлам кристаллографической решетки. В работе [15] утверждается, что скос спинов формируется размерностью МНЧ. Понижение намагниченности МНЧ было объяснено как перераспределением катионов по окта- и тетраподрешеткам, так и скосом спиновых моментов [16]. Неоднозначность результатов исследований требует дальнейшего изучения магнитной структуры и роли поверхностного слоя в формировании фундаментальных свойств МНЧ.

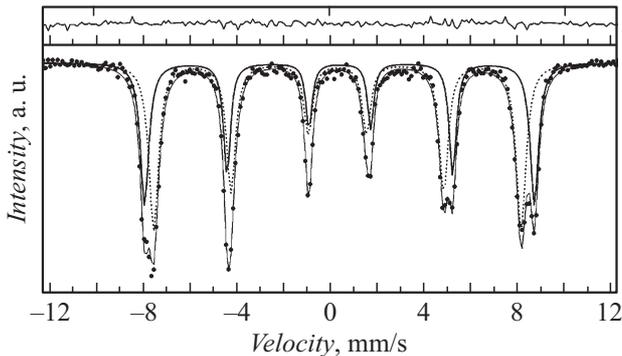
Целью настоящей работы является изучение свойств наночастиц феррита-шпинели  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  как наиболее перспективных для биомедицины [2,3,16–18]. МНЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  были синтезированы при сочетании двух методов: контролируемого осаждения и гидротермального [18]. Для изучения свойств синтезированных МНЧ использована мессбауэровская спектроскопия с наложением внешнего магнитного поля, параллельного пучку  $\gamma$ -квантов ( $H_{\parallel}$ ). Эта методика позволяет легко извлечь информацию о магнитной структуре МНЧ, ориентации спиновых магнитных моментов ионов Fe и распределении ионов Fe по неэквивалентным позициям, поскольку сверхтонкие поля ионов железа в неэквивалентных положениях параллельны и антипараллельны внешнему полю и это приводит к хорошему разрешению зеемановских секстиплетов (3С) (см., например, [16,17]) и возможности качественного анализа мессбауэровских спектров (МС).

МС наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , полученные при комнатной температуре ( $T_R$ ) без внешнего магнитного поля и в магнитном поле напряженностью 5.5 Т, параллельном

Параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из мессбауэровских спектров МНЧ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при комнатной температуре

	Г1, mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	$H_{eff}$ , T	$S$ , %
<i>B</i>	$0.37 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.02$	$51.60 \pm 0.03$	$40 \pm 1$
<i>A</i>	$0.49 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.01$	$-0.01 \pm 0.01$	$48.62 \pm 0.03$	$60 \pm 1$

Примечание. Г1 — ширины первых линий секстиплетов, IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление,  $H_{eff}$  — эффективное магнитное поле,  $S$  — площадь линии каждого секстиплета (в процентах от общей площади спектра). Изомерные сдвиги приведены относительно фольги  $\alpha$ -Fe.



**Рис. 1.** Мессбауэровский спектр магнитных наночастиц NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при комнатной температуре. Экспериментальные значения показаны точками, модельные — линиями. Над спектром приведена разность между экспериментальными и модельными значениями.

пучку  $\gamma$ -квантов ( $H_{\parallel}$ ), представлены на рис. 1 и 2 соответственно. МС, представленные на рис. 1, аналогичны приведенным в [9,10,14,19–22], а спектры, измеренные в поле  $H_{\parallel}$  (рис. 2), — показанным в [20,21]. Математическая обработка МС проведена по методу наименьших квадратов с использованием специализированной программы [23]. Наилучшее соответствие экспериментальному МС (рис. 1) получено при использовании модели из двух ЗС, принадлежащих ионам Fe<sup>3+</sup>, занимающим два неэквивалентных (тетра- (*A*) и окта- (*B*)) положения в структуре шпинели. Рассчитанные из МС (рис. 1) параметры сверхтонких взаимодействий, приведенные в таблице, согласуются с опубликованными данными (см., например, [9,19,20] и ссылки там). Величины изомерных сдвигов и квадрупольного расщепления ( $\Delta E$ ) свидетельствуют о высокоспиновом состоянии ионов железа (Fe<sup>3+</sup>). Ионов Fe в низкоспиновом состоянии (Fe<sup>2+</sup>) не обнаружено. Линий поглощения в области нуля скоростей не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии частиц в суперпарамагнитном состоянии. Изомерные сдвиги ионов железа, занимающих *A*-положения, меньше, чем для ионов Fe в *B*-подрешетке, из-за большей электронной плотности ионов Fe<sup>3+</sup> в *A*-подрешетке [16]. Линии секстиплетов (рис. 1) немного уширены, что указывает на то, что размеры исследуемых МНЧ чуть больше критического и они незначительно распределены по размерам. Сравнение МС с опубли-

кованными показало, что размеры исследуемых частиц NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> составляют  $\sim 52$  nm [9].

При математической обработке наилучшее соответствие экспериментальному МС (рис. 2), измеренному при  $T_R$  во внешнем магнитном поле ( $H_{\parallel}$ ), было получено при использовании модели, состоящей из четырех ЗС, два из которых относятся к ионам Fe в двух неэквивалентных (*A* и *B*) положениях в шпинелях. Интенсивности двух других ЗС существенно меньше; кроме того, на них (рис. 2) наблюдаются вторые и пятые линии ЗС, соответствующие переходам с  $\Delta m = 0$ , указывающим на то, что часть спиновых моментов образует некоторый угол с направлением приложенного поля  $H_{\parallel}$ . При обработке МС отношение интенсивностей вторых и первых линий ЗС не фиксировали с целью независимого определения угла скоса спинов.

Уменьшение размера кристаллов ферритов-шпинелей до нановеличин приводит к перераспределению катионов металлов по неэквивалентным подрешеткам. Степень преобразования структуры, или параметр инверсии ( $x$ ), можно оценить по соотношению площадей линий МС ионов Fe в тетра- ( $I_A$ ) и октаэдрических ( $I_B$ ) положениях [9,24]:

$$I_A/I_B = f_A/f_B \cdot x/(2-x), \quad (1)$$

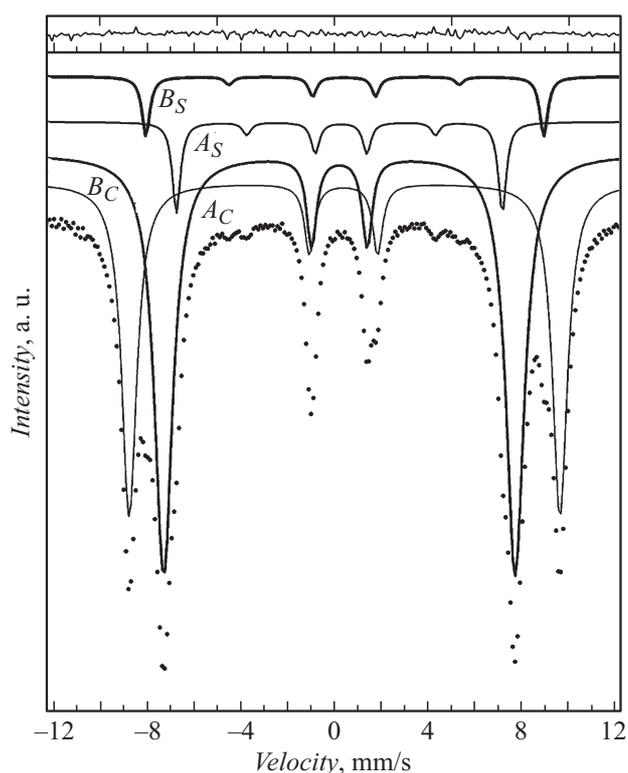
где  $f_A/f_B$  — безотдаточная доля, равная 0.94 при комнатной температуре [25]. Параметры инверсии, рассчитанные из МС (рис. 1 и 2), совпадают в пределах ошибки и равны  $0.70 \pm 0.05\%$  и  $0.73 \pm 0.03\%$  соответственно. Эти величины согласуются со значениями 0.72–0.80, приведенными для МНЧ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в [11,16,26,27], но отличаются от значений 0.86–1.25 (см. [9,28] и ссылки там).

Средний угол скоса ( $\theta$ ) магнитных моментов рассчитывается из отношения площадей второй и пятой ( $I_{2,5}$ ) к площадям первой и шестой ( $I_{1,6}$ ) линий секстиплета (см., например, [24]):

$$\theta = 90^\circ - \arcsin\{[3(I_{2,5}/I_{1,6})/2]/[1 + 3(I_{2,5}/I_{1,6})/4]\}^{1/2}. \quad (2)$$

Рассчитанный из интенсивностей линий МС (рис. 2) по формуле (2) угол скоса  $\theta$  магнитных моментов, занимающих как октаэдрические, так и тетраэдрические положения, составил  $25^\circ$ .

Для сравнения были проведены мессбауэровские измерения на макрокристаллах NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при комнатной температуре как в отсутствие внешнего магнитного



**Рис. 2.** Мессбауэровский спектр магнитных наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  при комнатной температуре во внешнем магнитном поле напряженностью 5.5 Т, ориентированном параллельно направлению  $\gamma$ -излучения. Экспериментальные значения показаны точками, модельные — сплошными линиями.  $A_C$  и  $B_C$  — зеемановские секстиплеты, принадлежащие ионам Fe, занимающим положения в ядре,  $A_S$  и  $B_S$  — зеемановские секстиплеты, принадлежащие ионам Fe в оболочке наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Над спектром приведена разность между экспериментальными и модельными значениями.

поля, так и во внешнем поле. Полученные МС макрокристаллов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (здесь не показаны) аналогичны приведенным для макрокристаллов в [24,29]. Рассчитанные из экспериментальных МС макрокристаллов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  параметры инверсии составили 0.99(5), что согласуется с данными работ [26,29,30] для макрокристаллов, а угол скоса спиновых моментов ( $\theta$ ) равен нулю. Следовательно, макроскопические кристаллы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  обладают структурой обратной шпинели и магнитные моменты упорядочены коллинеарно.

Таким образом, мессбауэровские исследования наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (в сравнении с объемными кристаллами) во внешнем магнитном поле напряженностью 55 кОе и без него показали, что в МНЧ магнитные моменты отклонены от направления внешнего магнитного поля на угол, равный  $\sim 25^\circ$ , что указывает на неколлинеарное (или скошенное) состояние спиновых магнитных моментов ионов Fe, занимающих как тетра-, так и октаэдрические положения. Площадь ЗС, указывающих на коллинеарность моментов, существенно превышает

площадь секстиплетов, принадлежащих скошенным спиновым моментам, и можно предположить, что скос спиновых моментов наблюдается у ионов Fe, расположенных в поверхностном слое МНЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Причиной скоса является то, что у ионов Fe, расположенных в поверхностном слое частицы, часть магнитных соседей отсутствует, и это приводит к фрустрации их спиновых моментов и неколлинеарному (скошенному) состоянию спинов, тогда как в объеме частицы моменты коллинеарны. Дополнительным источником неколлинеарности спинов может являться низкая симметрия поверхностных атомов, приводящая к сильной локальной анизотропии [24]. Коэффициент инверсии  $x$ , равный  $\sim 0.70$ , указывает на преобразование структуры наночастиц феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  от обратной шпинели к смешанной. Методом МС с регистрацией  $\gamma$ -квантов скос магнитных моментов в макрокристаллах  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  не обнаружен. Прямые доказательства различий магнитной структуры объема и поверхностного слоя макрокристаллов можно получить только с помощью метода одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии [31], с использованием которого было показано существование скошенной структуры в макрокристаллах гексагональных ферритов [32].

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Handbook of nanomaterials properties / Eds B. Bhushan, D. Luo, S.R. Schricker, W. Sigmund, S. Zauscher. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. 1464 p.
- [2] Clinical applications of magnetic nanoparticles / Ed. N.T.K. Thanh. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018. 495 p.
- [3] Malik A., Butt T.T., Zahid S., Zahid F., Waqar S., Rasool M., Qazi M.H., Qazi A.M. // J. Nanotechnol. 2017. V. 2017. P. 1098765 (1–8).
- [4] Sonali, Viswanadh M.K., Singh R.P., Agrawal P., Mehata A.K., Pawde D.M., Narendra, Sonkar R., Muthu M.S. // Nanotheranostics. 2018. V. 2. P. 70–86.
- [5] Pandey B., Litterst F.J., Baggio-Saitovitch E.M. // J. Magn. Mater. 2015. V. 385. P. 412–417.
- [6] Linderoth S., Hendriksen P.V., Bødker F., Wells S., Davies K., Charles S.W., Mørup S. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 6583–6585.
- [7] Serna C.J., Bødker F., Mørup S., Morales M.P., Sandiumenge F., Veintemillas-Verdaguer S. // Solid State Commun. 2001. V. 118. P. 437–440.
- [8] Rechenberg H.R., Sousa E.C., Depuyrot J., Sousa M.H., Aquino R., Tourinho F.A., Perzyns R. // Hyperfine Interact. 2008. V. 184. P. 9–14.
- [9] Jacob J., Khadar M.A. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 114310 (1–10).
- [10] Beji Z., Ben Chaabane T., Smiri L.S., Ammar S., Fiévet F., Jouini N., Grenéche J.M. // Phys. Status Solidi A. 2006. V. 203. P. 504–512.

- [11] Chkoundali S., Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Molinié P., Danot M., Villain F., Grenéche J.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 4357–4372.
- [12] Choi E.J., Ahn Y., Song K.C. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 301. P. 171–174.
- [13] Shim J.H., Lee S., Park J.H., Han S.J., Jeong Y.H., Cho Y.W. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 064404 (1–4).
- [14] Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 184108 (1–6).
- [15] Parker F.T., Foster M.W., Margulies D.T., Berkowitz A.E. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 7885–7891.
- [16] Sepelak V., Baabe D., Mienert D., Schultze D., Krumeich F., Litterst F.J., Becker K.D. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 257. P. 377–386.
- [17] Sepelak V., Feldhoff A., Heitjans P., Bergmann I., Becker K.D. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 3057–3067.
- [18] Bingolbali A., Doğan N., Yesil Z., Asiltürk M. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 373. P. 222–225.
- [19] Inbanathan S.S.R., Vaithyanathan V., Chelvane J.A., Markandeyulu G., Bharathi K.K. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 353. P. 41–46.
- [20] Ahlawat A., Sathe V.G., Reddy V.R., Gupta A. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2049–2054.
- [21] Liu J.H., Wang L., Li F.S. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2573–2575.
- [22] Lassoued M.S., Dkhil B., Ammar S., Gadri A. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 124–133.
- [23] Семенов В.Г., Панчук В.В. Программа обработки мессбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [24] Sepelak V., Bergmann I., Feldhoff A., Heitjans P., Krumeich F., Menzel D., Litterst F.J., Campbell S.J., Becker K.D. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5026–5033.
- [25] De Grave E., Govaert A., Chambaere D., Robbrecht G. // Physica B. 1979. V. 96. P. 103–110.
- [26] Sepelak V., Baabe D., Becker K.D. // J. Mater. Synth. Proc. 2000. V. 8. P. 333–337.
- [27] Bajjal J.S., Kothari D., Phanjobam S., Prakash C. // Solid State Commun. 1989. V. 69. P. 277–280.
- [28] Mittal V.K., Chandramohan P., Bera S., Srinivasan M.P., Velmurugan S., Narasimhan S.V. // Solid State Commun. 2006. V. 137. P. 6–10.
- [29] Daniels J.M., Rosencwaig D.A. // Can. J. Phys. 1970. V. 48. P. 381–396.
- [30] Oliver S.A., Hamdeh H.H., Ho J.C. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 3400–3405.
- [31] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 7. С. 151–156.
- [32] Камзин А.С. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. В. 5(11). С. 1648–1663.