

12,05

## Структура и свойства наночастиц $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от количества ионов Co ( $0 \leq x \leq 1.0$ )

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, I.M. Obaidat<sup>2</sup>, В.Г. Семенов<sup>3</sup>, V. Narayanaswamy<sup>4</sup>, I.A. Al-Omari<sup>5</sup>,  
B. Issa<sup>4</sup>, И.В. Бурьяненко<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, United Arab Emirates University,  
Al-Ain 15551, UAE

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Department of Medical Diagnostic Imaging, College of Health Sciences, University of Sharjah,  
Sharjah, P.O. Box 27272, UAE

<sup>5</sup> Department of Physics, Sultan Qaboos University,  
P.O. Box 36, Muscat PC 123, Sultanate of Oman

<sup>6</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 26 февраля 2022 г.

Принята к публикации 10 марта 2022 г.

Изучены свойства магнитных наночастиц (МНЧ) ферритов-шпинелей  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (при  $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ), синтезированных методом химического соосаждения. Исследования синтезированных МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  проведены с использованием рентгеновской дифракции (РД), комбинационного рассеяния света и мессбауэровская спектроскопия. Результаты РД, рамановских и мессбауэровских исследований указывают, что полученные МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  являются однофазным. Из РД измерений установлено, что средние размеры кристаллитов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  составляют 34.86 nm для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) и при повышении концентрации Co уменьшаются до 14.99 nm для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 1.0$ ). Анализ мессбауэровских спектров показал, что средние размеры кристаллитов меняются от 25 nm для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) до 12 nm для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 1.0$ ). На спектрах комбинационного рассеяния МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в области  $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается расщепление линии  $\text{A}_{1g}$ , это означает, что исследуемые МНЧ обладают структурой обратной шпинели. Соотношение интенсивностей пиков  $\text{A}_{1g}$  (1) и  $\text{A}_{1g}$  (2) указывает на значительное перераспределение катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  между тетра- и октаэдрическими позициями в МНЧ феррита  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , что подтверждается мессбауэровскими данными. Данные мессбауэровской спектроскопии указывают, что синтезированные МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  состоят из крупных частиц, обладающих магнитным упорядочением, и мелких частиц находящихся в парамагнитной фазе. С повышением концентрации ионов Mn доля мелких частиц возрастает, что приводит к понижению температуры магнитного блокирования. Намагниченность насыщения МНЧ при  $x = 0.2$  ( $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) составляет 57.41 emu/g и этот образец, как было установлено в [V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H.O. Tekin, H. Hourshid, H. Kumar, A. Mallya, S. Sambasivam, I.M. Obaidat. *Nanomaterials* **11**, 1231 (2021)] имеет наибольшее значение удельной скорости поглощения. Как показали мессбауэровские исследования, это связано с тем, что эти частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии и температура магнитной блокировки этих МНЧ находится в области  $\sim 315 \text{ K}$ , наиболее приемлемой для лечения злокачественных опухолей методом магнитной гипертермии. Таким образом, синтезированные МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  являются перспективными для биомедицинских применений.

**Ключевые слова:** ферриты-шпинели  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , магнитная структура, суперпарамагнетизм, мессбауэровская спектроскопия, материалы для биомедицины.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52406.298

### 1. Введение

Существенные отличия свойств магнитных наночастиц (МНЧ) от их объемных аналогов и уникальность характеристик МНЧ привлекает огромный интерес исследователей как с точки зрения фундаментальных ис-

следований магнитных наночастиц [1–4], так и практических применений (см. например [5] и ссылки там), в том числе и использования в самых разных областях биомедицины [6–10].

Наиболее используемыми в биомедицине являются МНЧ магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), что обусловлено его био-

логической совместимостью. Однако биомедицинские применения магнетита ограничиваются его токсичностью из-за присутствия ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [6], а также слабыми магнитными характеристиками. Поиск новых магнитных частиц с более высокими и биосовместимыми характеристиками, причем без потери преимуществ, присутствующих у оксидов железа, привел исследователей к ферритам со структурой шпинели с общей формулой  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ , где  $\text{M}^{2+}$  двухвалентные ионы металлов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$  и др.) [4,8–11]. Эти ферриты шпинели (ФШ), по сравнению с магнетитом, обладают более высокими магнитными характеристиками и лучшей химической стойкости [10,11]. Источником формирования магнетизма ФШ являются суперобменные взаимодействия катионов в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позициях через ионы кислорода, это обмены А–В, а также В–В и А–А (см., например, [5,7]). Следовательно, магнитные свойства феррита шпинели связаны с распределением катионов по А- и В-позициям, разновидностями катионов, что определяется химическим составом ФШ. В результате обширных исследований МНЧ ФШ было установлено, что химический состав и методы синтеза значительно влияют не только на размеры частиц и структуру ФШ, но и на, электрические, оптические и магнитные свойства ФШ, как намагниченность, анизотропия, коэрцитивные и сверхтонкие поля [6,8–11]. Технологическими приемами и легированием ионами металлов можно управлять распределением ионов по неэквивалентным положениям кристаллической решетки, структурой поверхностного слоя, типом огранки частиц и, таким образом, изменять и адаптировать их физические свойства для различных целей и, следовательно, синтезировать МНЧ ФШ с требуемыми специфическими свойствами [8–22]. Для биологической совместимости МНЧ поверхности частиц ФШ, таких как  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , можно легко модифицировать и/или соответствующим образом функционализировать без ущерба для их способности управляться внешним магнитным полем и получать отличные материалы для усиления контрастности снимков магнитной резонансной томографии и лечения злокачественных опухолей магнитной гипертермией. Вышеперечисленные преимущества МНЧ ФШ, а также их меньшая токсичность, низкие значения намагниченности насыщения, высокая коррозионная стойкость, магнитокристаллическая анизотропия и магнитная восприимчивость, незначительная коэрцитивность а также высокая стабильность и коллоидная диспергируемость в физиологических жидкостях, делают МНЧ ФШ особенно перспективными для биомедицины [8–21].

Из ФШ большое внимание исследователей привлекают марганцевый ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) и кобальтовый ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ферриты благодаря их химической стабильности, каталитической активности, распространенности в природе, высокой удельной теплоемкости, низкой температуре плавления, которые могут быть адаптирова-

ны для различных применений [4,8,9,17–24]. Феррит  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  — хорошо известный магнитотвердый материал и благодаря высоким значениям магнитокристаллической анизотропии, коэрцитивности и магнитооптических коэффициентов, умеренной намагниченности насыщения, отличной химической стабильности и механической твердости применяется в различных областях, а также в биомедицине [20–24]. МНЧ ФШ  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  магнитомягкий материал с низкой магнитокристаллической анизотропией, представляют большой интерес благодаря биосовместимости ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , регулируемых магнитных свойств, превосходной химической стабильности [8,9,17–20,24]. О наночастицах  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , как о новом материале для магнитной гипертермии и МРТ-контрастирования, сообщалось в [25]. Важным преимуществом ферритов на основе  $\text{Mn}$  является то, что марганец может потребляться организмом человека в количестве 0.67–4.99 mg при средней необходимости 2.21 mg в день [26].

Однако высокая магнитокристаллическая анизотропия наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  препятствует получению необходимой для биомедицинских применений высокой начальной восприимчивости. С другой стороны, низкая магнитокристаллическая анизотропия МНЧ ФШ  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  обеспечивает эффективный способ снижения анизотропии частиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  путем создания твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в котором часть ионов  $\text{Co}^{2+}$  замещена ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . В результате было установлено, что свойствами твердых растворов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , объединяющих такие разные по характеристикам шпинели как  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , можно управлять в процессе их синтеза и получать однофазные смешанные твердые растворы  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , обладающие уникальными магнитными свойствами и широким спектром применений, в том числе и в биомедицине (например, МРТ, доставка лекарств, магнитная гипертермия) [9,10,14,15,27–37].

Так, было установлено, что намагниченность насыщения МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  максимальна при достижении  $x = 0.3$ , но понижается при дальнейшем повышении концентрациях  $\text{Mn}$  [38]. МНЧ  $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  способны эффективно разлагать загрязняющие вещества, чем чистый феррит кобальта [38,39]. Возможные технические применения ФШ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  изучались в [28,40].

Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованиям МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в полученных результатах имеются противоречия, как, например, в определении степени преобразования структуры (параметра инверсии) наночастиц. Опубликованные экспериментальные данные зачастую не согласуются. Имеет место широкий разброс данных о магнитных свойствах частиц, даже в случае МНЧ одинакового размера и состава. Такая широкая дисперсия обычно приписывается наличию распределений по размерам и форме, стехиометрических градиентов, межчастичных взаимодействий и структурных дефектов, которые сильно зависят от процедуры синтеза и их вклады трудно

определить. В применении МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  для магнитной гипертермии установлено, что аналогичные МНЧ могут демонстрировать сильные различия в их эффективности нагрева вследствие внутренних дефектов, связанных с методом синтеза или в результате различий локальной спиновой структуры. В этих случаях зависимость физических свойств от методов синтеза трудно объяснить, в том числе и потому, что необходимо сравнение магнитного отклика МНЧ, полученных разными методами, на основе всесторонней структурной и магнитной характеристики [10,23,39,40]. Таким образом, представляются целесообразными исследования МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  с использованием различных хорошо зарекомендовавших себя методов, как например, мёссбауэровская спектроскопия.

В настоящей работе представлены результаты изучения структурных и магнитных свойств МНЧ ФШ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$ , проведенных с целью развития исследований МНЧ для биомедицинских применений, начатых в работе [10].

## 2. Материалы и методы

### 2.1. Синтез МНЧ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ и $1.0$ )

Исследуемые МНЧ смешанного ФШ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , (где  $0 \leq x \leq 1.0$ ) были синтезированы простым методом соосаждения в водной среде, как это было описано [10]. Для синтеза каждого состава МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  необходимое расчетное количество солей  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3$  растворяли в 200 ml деионизированной воды. Полученную смесь нагревали до  $80^\circ\text{C}$  и в нее, с целью достижения pH до 12–13 каплями при постоянном перемешивании добавляли раствор 1 N NaOH. Смесь раствора прогревали при  $85^\circ\text{C}$  в течение 1 h и затем охлаждали до комнатной температуры. Синтезированные МНЧ фильтровали, а затем несколько раз промывали деионизированной водой, сушили под инфракрасной лампой и полученные частицы использовали для исследований. Состав МНЧ анализировали с помощью SEM-EDS, и было обнаружено, что состав полученных МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  согласуется с использованными компонентами для синтеза ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ ).

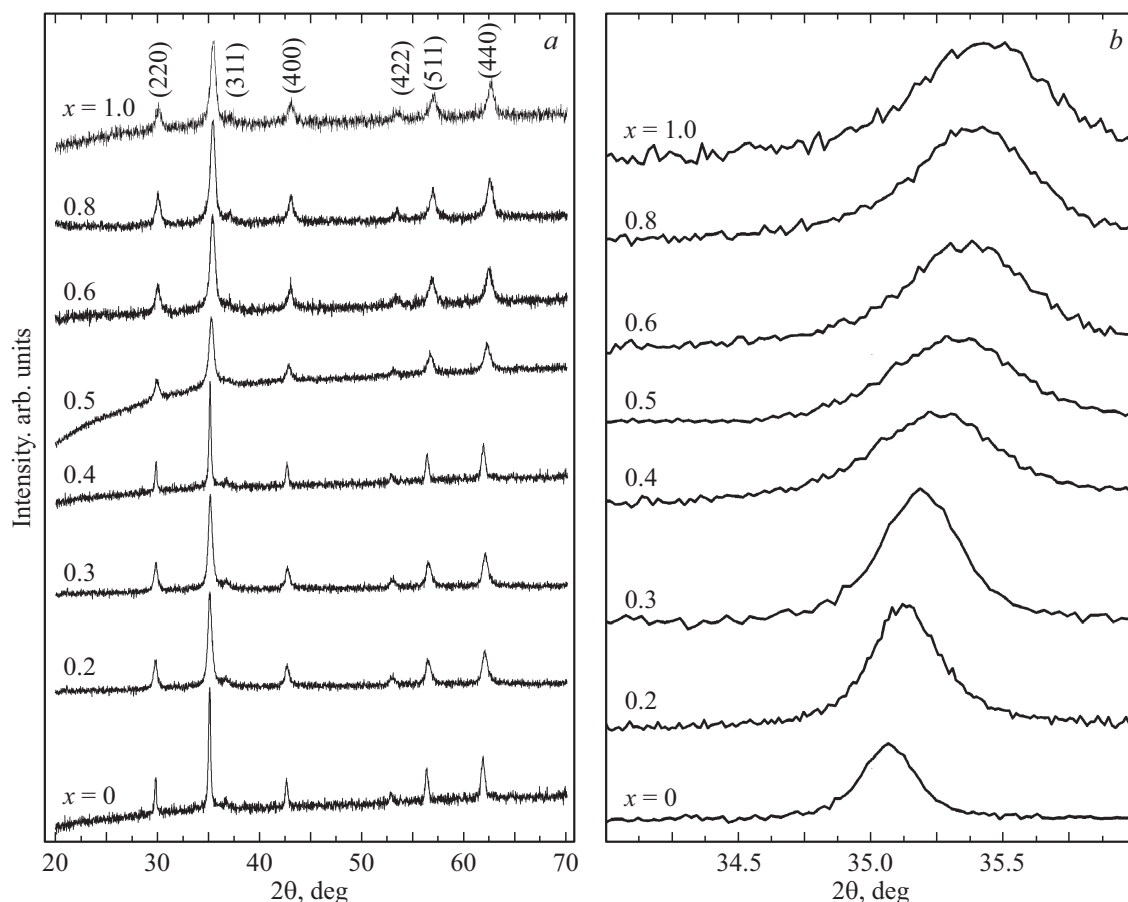
### 2.2. Методы характеристики МНЧ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Фазовый состав синтезированных МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и размеры кристаллитов определяли по профилю дифракции рентгеновских лучей с использованием порошкового дифрактометра XRD Shimadzu-6100 с излучением  $\text{Cu-K}\alpha$  и длиной волны 1.542 Å. Просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ) FEI Титан Themis 300 kV использовался для получения

изображений в светлом поле и изображений дифракции электронов на выбранных участках. Магнитные измерения в постоянном магнитном поле проводились с использованием магнетометра с вибрирующим образцом в системе измерителя Quantum Design. Рамановские спектры таблеток МНЧ получены с помощью спектрометра комбинационного рассеяния NOST, с использованием твердотельного лазера с диодной накачкой, работающего на длине волны 532 nm и детектора с зарядовой связью.

Эффективным методом исследований МНЧ, благодаря высокой чувствительности к ядерным сверхтонким взаимодействиям, является Мессбауэровская спектроскопия, позволяющая изучать зависимость свойств МНЧ от размера частиц, временного окна измерений и магнитной анизотропии [41–45]. Важным преимуществом мёссбауэровской спектроскопии является однозначная идентификация оксидов железа, имеющих очень близкие значения постоянных кристаллических решеток, что недоступно другим методикам. Поэтому мессбауэровская спектроскопия позволяет уверенно определять фазовое состояние, распределение ионов по неэквивалентным положениям, магнитную структуру и сверхтонкие взаимодействия в железосодержащих материалах [41–45]. Если время колебаний направления намагниченности МНЧ превышает  $10^{-8}$  s, то на МС наблюдается зеемановский секстиплет, указывающий на магнитоупорядоченное состояние вещества. Когда время флуктуации менее  $10^{-8}$  s, среднее по времени сверхтонкое поле, создаваемое магнитным моментом, становится равным нулю за время мёссбауэровских измерений и, следовательно, МС будет состоять из дублета или одиночной линии, что соответствует парамагнитному или суперпарамагнитному состоянию вещества.

Мёссбауэровские исследования магнитной структуры и фазового состояния синтезированных МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , проведены с помощью спектрометра с регистрацией гамма-квантов от источника  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  в геометрии пропускания через образец. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги  $\alpha\text{-Fe}$  толщиной 6  $\mu\text{m}$  при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных мёссбауэровских спектров (МС) МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  проводилась с помощью специализированной программы [46], описывающей спектральные линии пиками лоренцевской формы по методу наименьших квадратов. Расхождение теоретических значений параметров СТВ определяются из статистических отклонений. В процедуре минимизации функционала хи-квадрат ( $\chi^2$ ) в программе проводится поиск оптимальных значений параметров, а именно, ширины, интенсивностей и положений спектральных линий. Используя положения спектральных линий рассчитываются параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): IS — изомерный сдвиг мёссбауэровских линий, QS — квадрупольное расщепление,  $H_{\text{eff}}$  — эффективное магнитное поле.



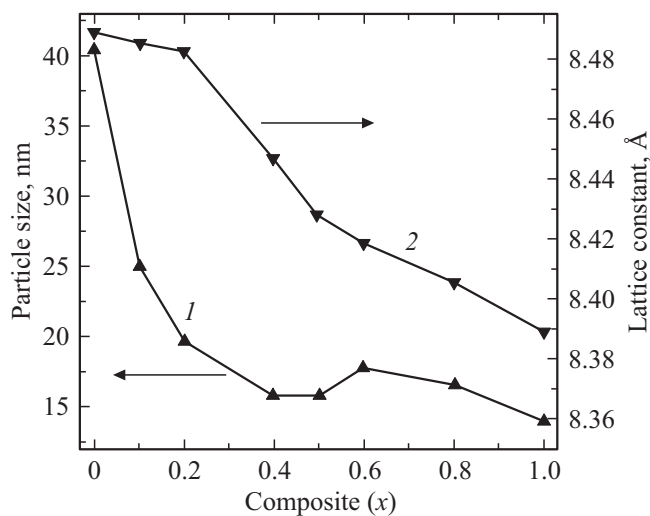
**Рис. 1.** *a* — рентгенограммы МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). *b* — изменение положения пика максимальной интенсивности (311) в зависимости от содержания кобальта.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Рентгеновские дифрактограммы МНЧ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и $1.0$ )

На рис. 1, *a* представлены рентгеновские дифрактограммы (РД) МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  при комнатной температуре. Полученные рентгеновские дифрактограммы аналогичны опубликованным в литературе для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в [19,22], для  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  в [11,14,32] и для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в [19]. Узкие ширины линий РД указывают на высокое качество кристаллизации частиц, а их положения свидетельствуют о формировании градецентрированной кубической структуры шпинели. На РД исследуемых образцах дополнительные пики, принадлежащие вторичным фазам, не обнаружены. Рассчитанные значения параметров элементарных ячеек для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  составляют 8.3891, а для  $\text{MnCoFe}_2\text{O}_4$  — 8.4889 Å, согласующиеся с величинами для объемных аналогов 8.391 Å в случае  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS № 22-1086) и 8.499 Å для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS № 10-0319). Рассчитанные величины постоянных решеток для твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  уменьшаются с повышением

количества ионов  $\text{Co}^{2+}$ , поскольку радиус иона  $\text{Co}^{2+}$  меньше, чем иона  $\text{Mn}^{2+}$ . Полученные величины параметра решетки для наночастиц  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (8.4889 Å) и



**Рис. 2.** Изменение размера кристаллитов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (1), постоянной решетки (2) в зависимости от содержания ионов  $\text{Co}(x)$ .

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (8.3891 Å) согласуются с данными работ (см., например [47]).

На рис. 1, *b* показаны положения РД линии максимальной интенсивности (311) в зависимости от концентрации Co. По мере повышения концентрации ионов Co положения линий РД смещаются в сторону более высокого угла дифракции, что также наблюдали в [14]. Ширины РД линии (рис. 1, *b*), принадлежащие  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , существенно меньше, чем для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , указывая на то, что средние размеры МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  меньше. Используя данные РД и формулу Шеррера были рассчитаны размеры кристаллитов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , показанные на рис. 2 в зависимости от концентрации Co. На рис. 2 видно, что средний размер кристаллитов  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  составляющий 34.86 nm, резко уменьшается при введении ионов Co и достигает для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  величины 14.99 nm. Наблюдаемое различие размеров частиц  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  можно объяснить разной скоростью диффузии ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в водной среде.

### 3.2. Рамановские спектры МНЧ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ и $1.0$ )

Рамановская спектроскопия является неразрушающим и высокоэффективным экспериментальным методом прямого изучения динамики решетки, структурных и колебательных свойств в различных типах материалов [48]. На рис. 3 показаны рамановские спектры (РС) синтезированных МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученные с помощью спектрометра с твердотельным лазером с длиной волны 532 nm и с регистрацией высокочувствительным полупроводниковым детектором с зарядовой связью. Мощность лазера оптимизировалась так, чтобы частицы феррита не окислялись с образованием фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [10].

От заселенности окта- и тетраэдрических позиций кристаллической структуры зависят положения линии и их интенсивности в РС, анализ которых показал следующее. Спектры комбинационного рассеяния света указывают обратную шпинельную структуру наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Для состава с  $x = 0$  наблюдается спектр, положения линий в котором совпадает с наблюдаемыми для ФШ  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [49].

На спектре состава  $x = 0.4$  наблюдается расщепление линии  $A_{1g}$ , которое еще больше увеличивается с повышением количества  $\text{Co}^{2+}$  в твердом растворе  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Это означает, что введение ионов  $\text{Co}^{2+}$  (при  $x \geq 0.2$ ) привело к перераспределению катионов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) в  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Анализ соотношения интенсивностей линий в спектрах для составов  $x = 1.0$  и  $0.8$  показал, что  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  равномерно распределены в тетраэдрических позициях, тогда как при  $x = 0.4$  и  $0.6$  отношения интенсивностей указывает на то, что в тетраэдрических позициях ионов  $\text{Fe}^{3+}$  меньше [10]. Это связано с тем, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  отдают предпочтение тетраэдрической позиции, вытесняя ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . На РС порошков  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наблюдается линия

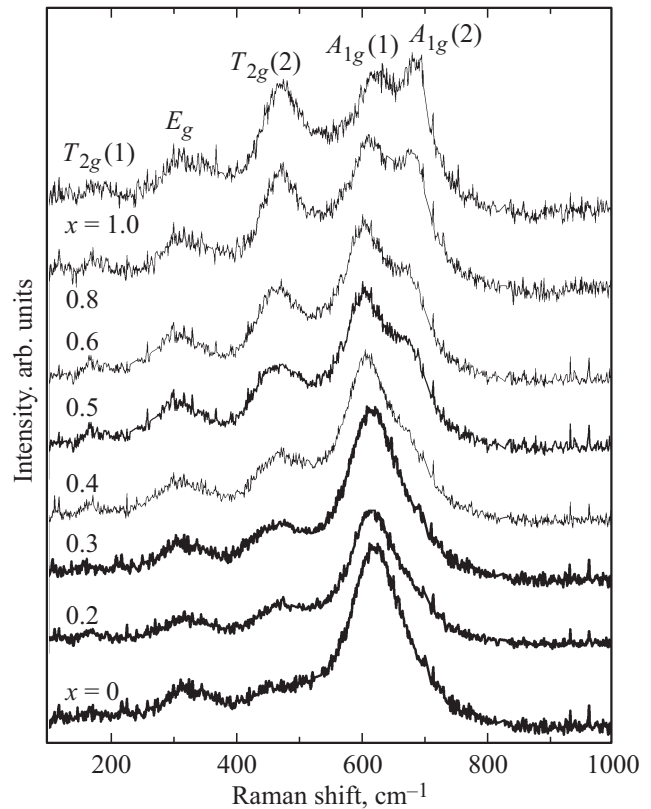
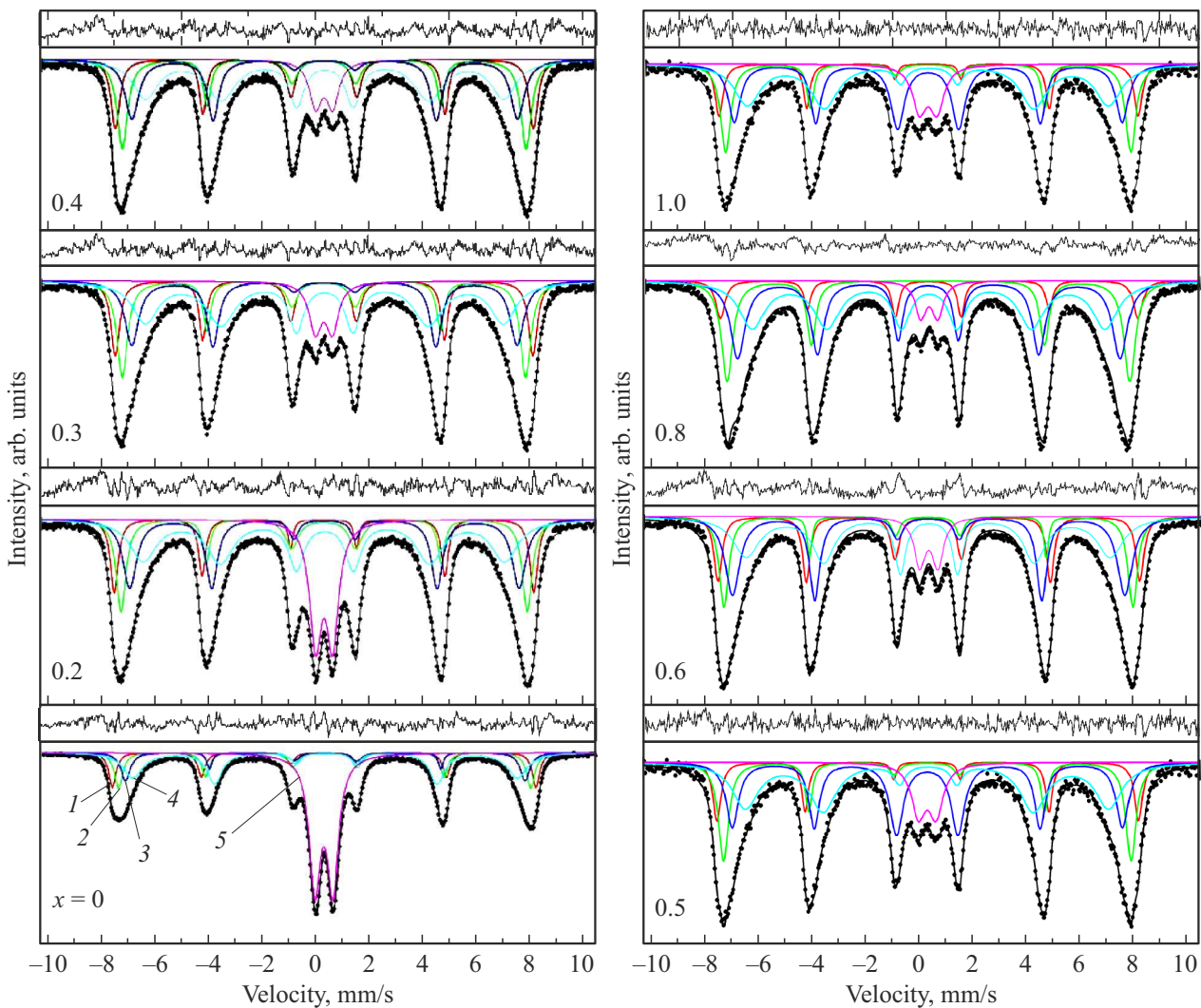


Рис. 3. Рамановские спектры МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) (соответствие пиков отмечены на рисунке).

при  $292 \text{ cm}^{-1}$ , отсутствующая на спектрах шпинелей  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [50]. На спектрах исследуемых МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  линии при  $292 \text{ cm}^{-1}$  не наблюдается, и это позволяет уверенно утверждать, что в исследуемых МНЧ фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  отсутствует, а также отсутствуют линии, указывающие на существование других примесных фаз. Следует отметить, что полученные РС МНЧ и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 3) аналогичны приведенным в [49] и [48,51] соответственно.

### 3.3. Мёссбауэровская спектроскопия МНЧ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Важную информацию о фазовом составе, локальных электронных конфигурациях, магнитных взаимодействиях и явлениях магнитной релаксации наноразмерных систем может предоставить мёссбауэровская спектроскопия. Экспериментальные мёссбауэровские спектры (МС)  $^{57}\text{Fe}$  МНЧ феррита  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , зарегистрированные при комнатной температуре, показаны на рис. 4. Экспериментальные значения показаны на рис. 4 точками, а модельные спектры, полученные при математической обработке экспериментальных МС с использованием программы [46], изображены сплошными линиями. Хорошее соответствие использованных моделей экспериментальным МС МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  подтверждается минимальными величинами разности



**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученные при комнатной температуре. Точками изображены экспериментальные величины, а модельные секстиплеты показаны сплошными цветными линиями. Подрешетки А обозначены цифрой 1, подрешетки В1, В2 и В3 — 2, 3 и 4, соответственно, дублет — 5 (в соответствии с цветами).

между модельными и экспериментальными значениями, показанными над каждым спектром, а также величинами  $\chi^2$ , находящимися в пределах 1.0–1.2. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), рассчитанные на основании положений зеемановских линий в МС МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , представлены в таблице. Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно металлической фольги  $\alpha\text{-Fe}$ . Примесные фазы оксидов железа должны проявляться на МС  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в виде дополнительных зеемановских секстиплетов (ЗС) или дублетов с отличающимися параметрами СТВ. Предел обнаружения вторичной фазы составляет около 1–3 at.% железа и любую фазу даже с таким количеством железа можно легко определить из МС. Анализ экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  не показал дополнительных линий, следовательно, примесные фазы в исследуемых МНЧ отсутствуют, что совпадает с результатами РД и рамановских исследований.

МС МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 4), существенно отличаются по форме от спектров макроскопических кристаллов (например, [14,52–56]). Как видно на рис. 4, экспериментальные МС состоят из широких линий ЗС, на фоне которых при понижении количества ионов  $\text{Co}$ , в области нулевых скоростей наблюдаются линии дублета, интенсивность которых растет с повышением концентрации ионов  $\text{Mn}$ . Следует отметить, что полученные МС МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 4) аналогичны наблюдаемым при  $x = 0$  (для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) в [8,18,19], при  $x = 1.0$  (для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) в [57], а также для частиц  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в [4,9,18,58].

Мессбауэровская спектроскопия позволяет надежно идентифицировать спектральные линии, принадлежащие ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , по их химическим сдвигам, составляющим  $\sim 0.2\text{--}0.5\text{ mm/s}$  для  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\sim 0.9\text{--}1.1\text{ mm/s}$  для  $\text{Fe}^{2+}$  [59]. Однако, в случае МНЧ ферритов шпинелей, величины IS, принадлежащие ионам железа в

Значения ширин первых и шестых линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей ( $H_{\text{eff}}$ ) и площадей зеемановских секстиплетов (S) для ионов Fe в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) позициях и дублетов (D) в МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от количества ионов  $\text{Co}(x)$

| X   | Components | G (mm/s)     | IS (mm/s)    | QS (mm/s)     | $H_{\text{eff}}$ (Т) | S (%) |
|-----|------------|--------------|--------------|---------------|----------------------|-------|
| 1.0 | A          | 0.341±/0.033 | 0.339±/0.004 | 0.035±/0.008  | 48.85±/0.06          | 10    |
|     | B1         | 0.453±/0.042 | 0.309±/0.003 | 0.018±/0.006  | 47.27±/0.05          | 18    |
|     | B2         | 0.632±/0.061 | 0.319±/0.002 | 0.001±/0.005  | 45.24±/0.08          | 28    |
|     | B3         | 1.154±/0.043 | 0.334±/0.005 | 0.023±/0.010  | 42.05±/0.18          | 41    |
|     | D1         | 0.631±/0.064 | 0.334±/0.013 | 0.662±/0.032  | –                    | 4     |
| 0.8 | A          | 0.391±/0.033 | 0.329±/0.003 | 0.028±/0.007  | 48.35±/0.07          | 9     |
|     | B1         | 0.512±/0.037 | 0.309±/0.002 | 0.013±/0.004  | 46.62±/0.04          | 20    |
|     | B2         | 0.670±/0.050 | 0.324±/0.002 | 0.022±/0.004  | 44.26±/0.07          | 31    |
|     | B3         | 1.134±/0.033 | 0.338±/0.005 | 0.024±/0.009  | 40.87±/0.14          | 36    |
|     | D1         | 0.478±/0.020 | 0.348±/0.005 | 0.630±/0.011  | –                    | 4     |
| 0.6 | A          | 0.361±/0.014 | 0.330±/0.001 | 0.019±/0.003  | 48.64±/0.03          | 17    |
|     | B1         | 0.426±/0.021 | 0.313±/0.002 | 0.013±/0.003  | 47.15±/0.03          | 15    |
|     | B2         | 0.665±/0.028 | 0.328±/0.002 | 0.011±/0.003  | 45.24±/0.04          | 28    |
|     | B3         | 1.190±/0.031 | 0.332±/0.004 | 0.028±/0.007  | 42.00±/0.12          | 33    |
|     | D1         | 0.500±/0.012 | 0.337±/0.003 | 0.674±/0.007  | –                    | 7     |
| 0.5 | A          | 0.353±/0.045 | 0.331±/0.004 | 0.020±/0.009  | 48.66±/0.09          | 17    |
|     | B1         | 0.455±/0.071 | 0.317±/0.005 | 0.017±/0.009  | 47.05±/0.09          | 18    |
|     | B2         | 0.561±/0.092 | 0.329±/0.004 | 0.004±/0.009  | 45.03±/0.14          | 25    |
|     | B3         | 1.160±/0.066 | 0.342±/0.010 | 0.042±/0.019  | 41.93±/0.28          | 34    |
|     | D1         | 0.633±/0.041 | 0.328±/0.009 | 0.656±/0.020  | –                    | 9     |
| 0.4 | A          | 0.387±/0.013 | 0.323±/0.001 | 0.018±/0.002  | 48.43±/0.03          | 17    |
|     | B1         | 0.472±/0.024 | 0.323±/0.002 | 0.011±/0.003  | 46.79±/0.03          | 20    |
|     | B2         | 0.621±/0.035 | 0.344±/0.002 | 0.002±/0.003  | 44.69±/0.05          | 21    |
|     | B3         | 1.117±/0.023 | 0.348±/0.003 | 0.012±/0.006  | 41.53±/0.10          | 35    |
|     | D1         | 0.554±/0.013 | 0.328±/0.003 | 0.638±/0.007  | –                    | 7     |
| 0.3 | A          | 0.387±/0.013 | 0.323±/0.001 | 0.018±/0.002  | 48.43±/0.03          | 17    |
|     | B1         | 0.472±/0.024 | 0.323±/0.002 | 0.011±/0.003  | 46.79±/0.03          | 20    |
|     | B2         | 0.620±/0.035 | 0.344±/0.002 | 0.002±/0.003  | 44.69±/0.05          | 21    |
|     | B3         | 1.118±/0.023 | 0.348±/0.003 | 0.012±/0.006  | 41.53±/0.10          | 35    |
|     | D1         | 0.554±/0.013 | 0.328±/0.003 | 0.638±/0.007  | –                    | 7     |
| 0.2 | A          | 0.345±/0.021 | 0.320±/0.002 | -0.017±/0.004 | 48.60±/0.05          | 12    |
|     | B1         | 0.436±/0.043 | 0.328±/0.003 | -0.017±/0.005 | 47.06±/0.06          | 18    |
|     | B2         | 0.620±/0.054 | 0.344±/0.003 | -0.000±/0.005 | 45.11±/0.09          | 21    |
|     | B3         | 1.181±/0.043 | 0.345±/0.005 | 0.036±/0.010  | 41.88±/0.19          | 33    |
|     | D1         | 0.537±/0.009 | 0.339±/0.002 | 0.635±/0.004  | –                    | 16    |
| 0.0 | A          | 0.315±/0.012 | 0.318±/0.003 | -0.005±/0.006 | 49.80±/0.03          | 12    |
|     | B1         | 0.360±/0.029 | 0.345±/0.002 | 0.006±/0.004  | 47.69±/0.04          | 15    |
|     | B2         | 0.420±/0.031 | 0.361±/0.003 | -0.005±/0.006 | 46.23±/0.04          | 10    |
|     | B3         | 0.892±/0.021 | 0.375±/0.003 | 0.029±/0.005  | 42.51±/0.09          | 25    |
|     | D1         | 0.254±/0.035 | 0.478±/0.006 | 0.709±/0.008  | –                    | 2     |
|     | D2         | 0.498±/0.004 | 0.318±/0.004 | 0.672±/0.001  | –                    | 35    |

высокоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , как правило, находятся в пределах 0.3–0.6 mm/s. Более высокие значения химических сдвигов (от 0.9 до 1.1 mm/s), принадлежащие ионам Fe в низкоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{2+}$  [59], отсутствуют. Как видно из таблицы, величины IS находятся в пределах 0.3–0.5 mm/s. Это означает, что

в исследуемых МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  имеются только ионы железа в высокоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Поэтому, принадлежность секстиплетов, наблюдаемых на МС  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 4), к ионам железа, занимающим А- и В-подрешетки определялась по величине эффективных магнитных полей потому, что хорошо известно в

ферритах-шпинелях  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (где  $\text{M}$  — ионы металлов) сверхтонкое магнитное поле ионов  $\text{Fe}$  в узлах  $\text{A}$  больше чем в узлах  $\text{B}$  [14,52–56].

Удовлетворительное описание по критерию  $\chi^2$  МС МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , была получена с использованием четырех ЗС и дублета. Первый секстиплет с максимальной величиной эффективного магнитного поля, соответствует ионам  $\text{Fe}$ , занимающим тетраэдрические  $\text{A}$ -позиции, а три других, обозначенные как  $\text{B1}$ ,  $\text{B2}$  и  $\text{B3}$ , к ионам  $\text{Fe}$  в октаэдрических  $\text{B}$ -положениях. Формирование таких спектров в ферритах шпинелей наблюдали в [60–62] и впервые объяснили случайными распределениями катионов в  $\text{A}$ -подрешетке. Наличие трех различных катионов (железа, кобальта и марганца) в исследуемых образцах значительно увеличивает шансы случайного распределения этих катионов, что приводит к формированию нескольких различающихся по заселенностям октаэдрических позиций. Величины сверхтонких полей  $\text{A}$ -подрешетки ФШ зависят от количества катионов в другой, а именно, в  $\text{B}$ -подрешетке. Эти катионы, через суперобменное взаимодействие  $\text{A-B}$ , определяют сверхтонкие поля ионов  $\text{A}$ -позиций, имеющих двенадцать ближайших соседей в  $\text{B}$ -позициях, и, следовательно, меньше зависящих от случайного распределения катионов в  $\text{B}$ -узлах. Но, для  $\text{B}$ -позиций ближайшими соседями являются только шесть катионов в  $\text{A}$ -позициях, и случайное распределение катионов по этим положениям существенно больше влияет на сверхтонкие поля ионов  $\text{Fe}$   $\text{B}$ -подрешетки. Другими словами, изменение в распределении катионов по  $\text{B}$ -позициям только на  $1/12$  часть влияет на  $\text{A}$ -положения, тогда как изменение в распределении катионов по  $\text{A}$ -позициям приводит к изменениям в  $\text{B}$ -подрешетке на  $1/6$  [62].

Таким образом, ЗС с наибольшими эффективными полями принадлежат ионам железа, занимающим в кристаллической решетке МНЧ ФШ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  подрешетку  $\text{A}$ , другие секстиплеты относятся к ионам  $\text{Fe}$  в  $\text{B}$ -положениях. Секстиплет  $\text{B3}$  с наименьшими значениями сверхтонкого поля и большими ширинами линий также возникает из-за случайного распределения ионов. Кроме того, в наночастицах большое соотношение поверхности к объему приводит к значительному повышению роли ионов железа, расположенных в поверхностном слое частиц. Поэтому, в секстиплет  $\text{B3}$  возможен вклад поверхностных ионов  $\text{Fe}$ , имеющих меньшее количество магнитных связей [29] и/или скошенного состояния их магнитных моментов [62–64].

Как видно на рис. 4 при  $x = 1.0$  на фоне ЗС наблюдаются линии небольшой интенсивности в области нуля скоростей, принадлежащие квадрупольному дублету. Интенсивность дублетов повышается с увеличением количества ионов  $\text{Mn}$ . При  $x = 0$  ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) наблюдается два дублета, суммарная площадь которых достигает 37% от всей площади спектральных линий. Формирование на МС зеемановских и дублетных линий

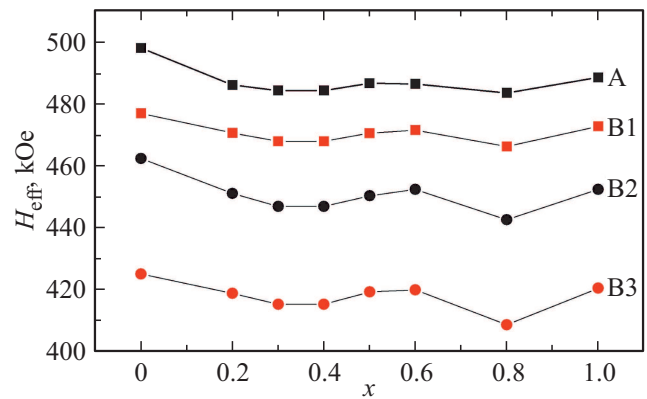


Рис. 5. Зависимости эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, занимающих различные подрешетки в МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в зависимости от величины замещения ионами  $\text{Co}$ .

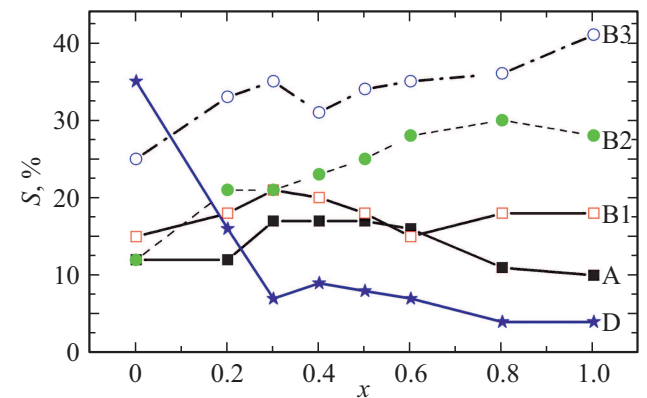


Рис. 6. Зависимости площадей спектральных линий различных подрешеток в МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в зависимости от величины замещения.

типично для суперпарамагнитной релаксации МНЧ и может быть объяснено с учетом двух популяций: одна основана на больших частицах, магнитные моменты в которых медленно флуктуируют и на МС наблюдается ЗС, а другая — на более мелких частицах с меньшим временем релаксации моментов, формирующих на МС квадрупольный дублет.

Величины  $\text{QS}$  (таблица) неэквивалентных позиций ионов железа в исследуемых МНЧ ФШ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в пределах погрешности эксперимента близки к нулю (кроме  $\text{IS}$  для дублетов), что свидетельствует о сохранении кубической симметрии между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и его окружением. Значение  $\text{QS}$  дублетов менее  $0.8 \text{ mm/s}$  указывает на то, что в МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  меньших размеров ионы  $\text{Fe}$  также находятся в высокоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в низкоспиновом состоянии величина  $\text{QS}$  существенно выше.

Изменение сверхтонкого магнитного поля ( $H_{\text{eff}}$ ) различных секстетов в зависимости от величины замещения



показано в таблице и на рис. 5. Как видно на рис. 6,  $H_{\text{eff}}$  ионов В подрешетки уменьшается при  $x = 0.2$ , и дальнейшее повышение количества  $Mn^{2+}$  приводит к незначительным изменениям, достигая максимального значения 49.80 Т при  $x = 0$ . Отсюда можно сделать вывод, что изменение намагниченности при введении примеси Mn обусловлено не только простым замещением ионов  $Fe^{3+}$  немагнитными ионами Mn, но и более сложным процессом.

В таблице представлены значения IS для ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических А- и октаэдрических В-позициях в МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  в зависимости от величины замещения. Как видно из таблицы, значения IS ионов Fe в В-положениях практически совпадают с IS для А ионов железа и не зависят от концентрации ионов Mn, что свидетельствует о нечувствительности s-электронов ионов  $Fe^{3+}$  к количеству Mn. Диапазон значений IS для А- и В-позиций находится в пределах 0.3–0.5 mm/s указывая, что в исследуемых ферритах железо находится в валентном состоянии  $Fe^{3+}$  с высокоспиновой конфигурацией.

Как видно из таблицы ширины линий секстиплетов ионов Fe в А-позициях практически не зависят от количества ионов Mn в твердом растворе, но их величины меньше, чем для ионов Fe в В-позициях для всего диапазона замещения ионами  $Co^{2+}$ . Ширины линии, соответствующие ионам в А- и В-подрешетках, увеличиваются у ионов в В узлах от 0.45 до 1.19 mm/s, а для подрешетки А варьируется в пределах от 0.31 до 0.39 mm/s. Повышение ширин линий ионов Fe в В-позициях может быть связано с распределением ионов  $Mn^{2+}$  в окружении ионов  $Fe^{3+}$ , занимающих В-позиции. Ширины линий дублетов находятся в пределах 0.48–0.63 mm/s (таблица), что близко к величинам 0.6 и 0.7 mm/s, полученным для дублета  $MnFe_2O_4$  в [9,65].

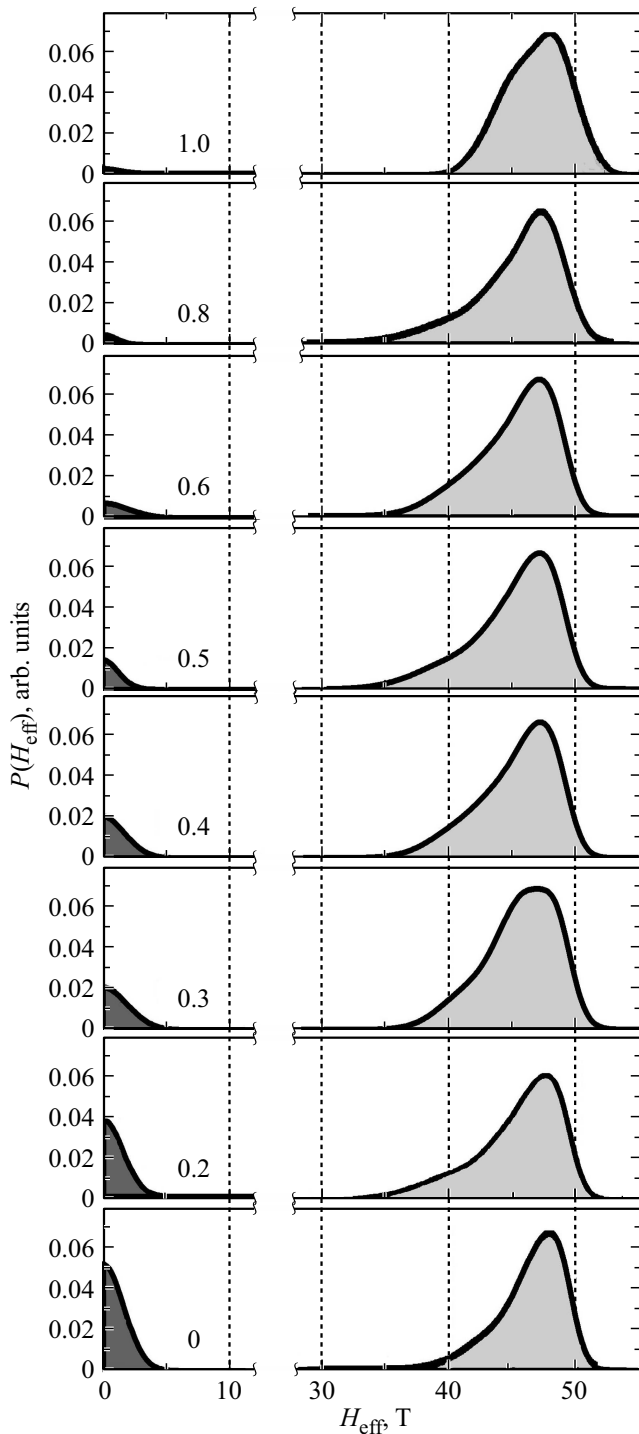
Зависимости площадей спектральных линий для МНЧ ФШ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  от величины замещения представлены в таблице и рис. 6, из которых видно, что площади линий секстиплетов В2 и В3 для  $MnFe_2O_4$  ( $x = 0$ ) меньше, чем для  $CoFe_2O_4$  ( $x = 1$ ). Возможное объяснение этому в том, что частицы  $CoFe_2O_4$  меньше размеров частиц  $MnFe_2O_4$  и вклад ионов Fe, расположенных в поверхностном слое частиц  $CoFe_2O_4$ , больше. Площадь дублета для  $MnFe_2O_4$  существенно больше, чем для  $CoFe_2O_4$ , что объясняется более низкой температурой магнитного блокирования частиц  $MnFe_2O_4$ , чем  $CoFe_2O_4$ .

По величинам площадей спектральных линий секстиплетов и дублетов в МС (рис. 4) было определено относительное количество магнитной и парамагнитной фаз (S) в исследуемых МНЧ. По мере увеличения количества ионов Mn, соотношение площадей линий секстиплетов и дублета в МС МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  уменьшается. Следовательно, с понижением содержания ионов Co значение температуры блокировки (ТВ) МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  понижается, но комнатной температуры при  $x = 0$  не достигает.

### 3.4. Функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$

Отсутствие четкого разрешения секстиплетов в МС исследуемых МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  существенно затрудняет использование четкой физической модели для описания таких спектров. Поэтому из экспериментальных МС МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  с помощью специализированной программы [46] были восстановлены функции вероятностей распределения эффективных магнитных полей ( $P(H_{\text{eff}})$ ), представленные на рис. 7. Полученные функции  $P(H_{\text{eff}})$ , отличаются от  $P(H_{\text{eff}})$  макрокристаллов ФШ, на которых наблюдаются только два максимума, принадлежащие ионам железа в двух неэквивалентных подрешетках. На функциях  $P(H_{\text{eff}})$  МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  (рис. 7) наблюдаются максимумы в двух областях  $H_{\text{eff}}$ : от 0 до 5 Т и от 32 до 53 Т. Область от 0 до 5 Т соответствует линиям дублета на МС, относящимся к доли частиц в парамагнитном состоянии и вероятность присутствия которых, как видно на рис. 7, возрастает по мере повышения количества ионов Mn в МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ . Кривые  $P(H_{\text{eff}})$ , наблюдаемые в области от 32 до 53 Т (рис. 7), относятся к линиям ЗС, но имеющим различные окружения. Разделение функций  $P(H_{\text{eff}})$  на две области (рис. 7) означает, что в синтезированных МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  существует две группы частиц: мелкие частицы, соответствующие  $H_{\text{eff}}$  в диапазоне от 0 до 5 Т и крупные МНЧ описываемые функциями  $P(H_{\text{eff}})$  в диапазоне 32 до 53 Т. Кривые, полученные для  $x = 0$  и  $x = 1.0$ , как видно на рис. 7, более узкие, чем остальные и распределены в области 30–53 Т. Кроме того, на кривой  $P(H_{\text{eff}})$  при  $x = 1.0$  можно выделить два максимума, принадлежащие ионам железа в А и В1 положениях. При величинах замещения в области  $x$  от 0.2 до 0.8 на функциях  $P(H_{\text{eff}})$  наблюдаются длинные „хвосты“ направленные в сторону уменьшения  $H_{\text{eff}}$ . Это означает, что при введении МНЧ ионов Co формируются неэквивалентные положения, связанные не только с изменением окружения резонансных ионов Fe, но имеют место вариации свойств всех окружающих ионов, что приводит к формированию целого ряда тетраэдрических координаций, с незначительно отличающимися параметрами.

Детальный анализ МС (рис. 4) и распределения полей  $P(H_{\text{eff}})$  показал, что для удовлетворительного описания МС  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  по критерию  $\chi^2$  необходимо использовать суперпозицию как минимум четырех парциальных зеемановских секстиплетов. Поэтому, для получения количественной информации о значениях параметров сверхтонких взаимодействий зеемановских секстиплетов и дублетов, экспериментальные МС МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  (рис. 4), и были обработаны по модели суперпозиции четырех парциальных секстиплетов и дублета. Некоторые различия в значениях  $H_{\text{eff}}$  (рис. 7) и величинами полей в таблице, является следствием существования разных координаций (типов) окружения атомов Fe в исследуемых МНЧ  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ . Таким



**Рис. 7.** Восстановленные из экспериментальных мессбауэровских спектров МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 4), с использованием программы [46], функции распределения  $P(H_{\text{eff}})$ .

образом, особенности функций  $P(H_{\text{eff}})$  (рис. 7), отражают сложную магнитную структуру исследуемых МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , которую нельзя объяснить только тем, что при введении ионов  $\text{Co}$  меняется распределение ионов, окружающих ионы железа, а необходимо также учитывать состояние ионов окружения.

Анализ экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и опубликованных результатов мессбауэровских исследований позволяет оценить размеры исследуемых МНЧ. Так в работах [9,18,19,24] представлены результаты мессбауэровских исследований МНЧ  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  размерами от 3 nm до 98 nm. Исследования МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  разных размеров представлены в [66–71], а в [27] приведены мессбауэровские данные для частиц  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  размерами 8 nm (для  $x = 0.1$ ) и 13 nm (для  $x = 0.5$ ). Сравнение МС данных с опубликованными позволяет сделать вывод, что размеры исследованных частиц  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  меняются от 25 nm до 12 nm при допировании ионами  $\text{Co}$  от  $x = 0$  до  $x = 1.0$ .

#### 4. Заключение

Впервые проведены систематические исследования МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в зависимости от концентрации ионов  $\text{Mn}$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ), синтезированных с использованием простого метода со-осаждения. Структурные и морфологические свойства МНЧ изучены с помощью рентгеновской дифракции (РД), просвечивающей электронной микроскопии, рамановской и мессбауэровской спектроскопии. Структурный РД анализ, а также данные рамановской и мессбауэровской спектроскопии подтверждают формирование однофазного феррита  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  с кубической обратной структурой феррита шпинели (пространственная группа  $\text{Fd}3\text{m}$ ), во всем диапазоне замещения ионами  $\text{Co}$ . Методом комбинационного рассеяния установлено, что МНЧ  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  имеют структуру нормальной шпинели и при допировании ионами  $\text{Co}^{2+}$  происходит перераспределение катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  между тетра- и октаэдрическими позициями и преобразование структуры в смешанный феррит. На основании рентгеновских дифракционных данных установлено, что средний размер кристаллитов  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) составляет  $\sim 35$  nm и частицы уменьшаются с повышением количества  $\text{Co}$  достигая  $\sim 15$  nm для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 1.0$ ). Данные мессбауэровской спектроскопии указывают, что размеры МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , уменьшаются в пределах от 12 до 25 nm при понижении величины замещения ионами  $\text{Co}$  от  $x = 1.0$  до  $x = 0$ , что незначительно отличается от результатов рентгеновской дифракции.

Мессбауэровские спектры МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  состоящие из зеемановского секстиплета с широкими линиями, на фоне которых наблюдается квадрупольный дублет, указывают на типичное суперпарамагнитное поведение МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Объяснение характера МС основано на модели двух популяций: одна — это крупные частицы, размеры которых больше критической величины, при этом магнитные моменты колеблются с частотой, меньше частоты ларморовской прецессии, и на МС наблюдаются зеемановские секстиплеты; другая популяция состоит из мелких частиц, размеры которых меньше критических и магнитные моменты колеблются

с частотой, больше частоты ларморовской прецессии, и вклад этих частиц в МС наблюдается в виде дублетных линий. Повышение в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  замещающих ионов Mn от  $x = 0$  до  $x = 1.0$  приводит к увеличению площади линий парамагнитного дублета от 4 до 35%, что указывает на понижение температуры магнитного блокирования в  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  до температуры немного выше комнатной.

Учитывая, что в работе [10] было установлено, что МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при  $x = 0.2$  ( $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) обладают высоким значением удельной скорости поглощения (важнейшего параметра для магнитной гипертермии), можно утверждать о важности и полезности полученных результатов при разработке высокоэффективных для магнитной гипертермии МНЧ путем оптимизации, состава твердых растворов наночастиц ферритов шпинелей.

### Благодарности

I.M. Obaidat, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa выражают благодарность Университету Шарджи и Исследовательской академии Шарджи за грант № 2101050262 на совместные исследования.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Author Chaudhery Mustansar Hussain. Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands (2018). 709 с.
- [2] Z. Kai, J. Yanmin, X. Junjie, Y. Ziyu, G. Song, H. Yanglong. Acc. Chem. Res. **51**, 404 (2018).
- [3] S. Dey, S.K. Dey, K. Bagani, S. Majumder, A. Roychowdhury, S. Banerjee, V.R. Reddy, D. Das, S. Kumar. Appl. Phys. Lett. **105**, 063110 (2014).
- [4] B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, G. Concas, M.S. Fernandez, A. Talone, G. Muscas, D. Peddis. Beilstein J. Nanotechnol. **10**, 856 (2019).
- [5] A. Kaur, G.K. Bhargava. Mater. Today: Proc. **37**, 3082 (2021).
- [6] Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles / Ed. Nguyen T.K. Thanh. CRC Press. Taylor & Francis Group. (2018). P. 495.
- [7] L. Peixoto, R. Magalhaes, D. Navas, S. Moraes, C. Redondo, R. Morales, J.P. Araujo, C.T. Sousa. Appl. Phys. Rev. **7**, 011310 (2020).
- [8] M.M. Cruz, L.P. Ferreira, b, J. Ramos, S.G. Mendo, A.F. Alves, M. Godinho, M.D. Carvalho. J. Alloys Comp. **703**, 370 (2017).
- [9] K. Islam, M. Haque, A. Kumar, A. Hoq, F. Hyder, S.M. Hoque. Nanomaterials **10**, 2297 (2020).
- [10] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H.O. Tekin, H. Khourshid, H. Kumar, A. Mallya, S. Sambasivam, I.M. Obaidat. Nanomaterials **11**, 1231 (2021).
- [11] X. Wang, X. Kan, X. Liu, S. Feng, G. Zheng, Z. Cheng, W. Wang, Z. Chen, C. Liu. Mater. Today Commun. **25**, 101414 (2020).
- [12] E. Umut. J. Hittite. Sci. Eng. **6**, 243 (2019).
- [13] A.C. Камзин, А.А. Валиуллин, A. Bingolbali, N. Dogan. ФТТ **62**, 1091 (2020).
- [14] S.P. Yadav, S.S. Shinde, Pramod Bhatt, S.S. Meena, K.Y. Rajpure. J. Alloys Comp. **646**, 550 (2015).
- [15] K.M. Srinivasamurthy, V.J. Angadi, S.P. Kubrin, S. Matteppanavar, D.A. Sarychev, P. Mohan Kumar, H.W. Azale, B. Rudraswamy. Ceram. Int. **44**, 9194 (2018).
- [16] A. Lassoued, M.S. Lassoued, F. Karolak, S. Garcia-Granda, B. Dkhil, S. Ammar, A. Gadri. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **28**, 18480 (2017).
- [17] S.V. Bhandare, R. Kumar, A.V. Anupama, H.K. Choudhary, V.M. Jali, B. Sahoo. J. Magn. Magn. Mater. **433**, 29 (2017).
- [18] A. Yang, C.N. Chinnasamy, J.M. Greneche, Y. Chen, S.D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V.G. Harris. Nanotechnology **20**, 185704 (2009).
- [19] C. Pereira, A.M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M.P. Fernández-García, A. Guedes, P.B. Tavares, J.-M. Grenéche, J.P. Araújo, C. Freire. Chem. Mater. **24**, 1496 (2012).
- [20] F.G. da Silva, J. Depeyrot, A.F.C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, D. Peddis. J. Nanosci. Nanotechn. **19**, 4888 (2019).
- [21] T. Dippong, E.A. Levei, O.C. Goga, D. Toloman, G. Borodi. J. Thermal Anal. Calorimetry **136**, 1587 (2019).
- [22] A. Manohar, D.D. Geleta, C. Krishnamoorthi, J. Lee. Ceram. Int. **46**, 28035 (2020).
- [23] S. Gandhi, S. Issar, A.K. Mahapatro, I. Roy. J. Mol. Liquids **310**, 113194 (2020).
- [24] G. Lavorato, M. Alzamora, C. Contreras, G. Burlandy, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch. Part. Syst. Charact. **1900061** (2019).
- [25] C.R. Alves, R. Aquino, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski. J. Mater. Sci. **42**, 2297 (2007).
- [26] R.M. Tripathi, S. Mahapatra, R. Raghunath, V.N. Sastry, T.M. Krishnamoorthy. Sci. Total. Environ. **250**, 43 (2000).
- [27] J.Z. Msomi, H.M.I. Abdallah, T. Moyo, A. Lancok. J. Magn. Magn. Mater. **323**, 471 (2011).
- [28] E. RanjithKumar, A.S. Kamzin, K. Janani. J. Magn. Magn. Mater. **417**, 122 (2016).
- [29] M.I.A.A. Maksoud, G.S. El-Sayyad, M.A. Elkodous, A.S. Awed. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **31**, 9726 (2020).
- [30] E. Zachanowicz, A. Zięcina, P.A. Mikołajczyk, K. Rogacki, M. Maćecka, K. Marycz, M. Marędzia, B. Poźniak, M. Nowakowska, M. Tikhomirov, J. Miller, R.J. Wiglusz, R. Pązik. Eur. J. Inorg. Chem. **34**, 5315 (2016).
- [31] C.J. Prabagar, S. Anand, M. Asisi Janifer, S. Pauline. Mater. Today: Proc. **47**, 2013 (2021).
- [32] W.S. Sarifuddin, U.B. Purnama. J. Phys. Theor. App. **4**, 36 (2020).
- [33] M.S. Angotzi, V. Marni, D. Zákutná, D. Kubániová, C. Cara, C. Cannas. J. Phys. Chem. C **125**, 20626 (2021).
- [34] P. Vlazan, I. Miron, P. Sfirloaga. Ceram. Int. **41**, 3760 (2015).
- [35] S.F. Nasrin, U.Z. Chodhury, S.M. Hoque. J. Magn. Magn. Mater. **479**, 126 (2019).
- [36] R. Jabbar, S.H. Sabeeh, A.M. Hameed. J. Magn. Magn. Mater. **494**, 165726 (2020).
- [37] I.M. Obaidat, V. Narayanaswamy, S. Alaabed, S. Sambasivam, C.V.V.M. Gopi. Princip. Magn. Hyperthermia. Magnetochemistry **5**, 67 (2019).
- [38] S.P. Yadev, S.S. Shinde, A.A. Kadam, K.Y. Rajpure. J. Semiconductor. **34**, (2013).

- [39] A. Maksoud, G. El-Sayyad, A. Ashour, A. El-Batal, M. El-sayed. *J. Microbial Phatogenesis* **127**, 144 (2019).
- [40] W.S. Sarifuddin, U.B. Purnama. *AIP Conf. Proc.* **2202**, 020024-1 (2019).
- [41] N.N. Greenwood, T.G. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd., London (1971).
- [42] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. *Modern Trends in Nanoscience*. Editura Academiei Romane, Bucharest (2013). V. 197.
- [43] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 1919 (2020).
- [44] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, В.С. Козлов, Е.В. Воронина, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **63**, 807 (2021).
- [45] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, В.С. Козлов, Е.В. Воронина, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **63**, 900 (2021).
- [46] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [47] C.V. Ramana, Y.D. Kolekar, K.K. Bharathi, B. Sinha, K. Ghosh. *J. Appl. Phys.* **114**, 183907 (2013).
- [48] H.S. Mund, B.L. Ahuja. *Mater. Res. Bull.* **85**, 228 (2017).
- [49] R.M. Freire, T.S. Ribeiro, I.F. Vasconcelos, J.C. Denardin, E.B. Barros, Giuseppe Mele, L. Carbone, S.E. Mazzetto, P.B.A. Fachine. *J. Nanopart. Res.* **15**, 1616 (2013).
- [50] H. Mansour, H. Letifi, R. Bargougui, S. De Almeida-Didry, B. Negulescu, C. Autret, A. Gadri, S. Ammar. *Appl. Phys. A* **123**, 787 (2017).
- [51] W. Wang, Zui Ding, Xiruo Zhao, Sizhu Wu, Feng Li, Ming Yue, J. Ping Liu. *J. Appl. Phys.* **117**, 17A328 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4917463>
- [52] G.R. Patta, V. Chitti Babu, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **100**, 310 (2021).
- [53] M. De Marco, X.W. Wang, R.L. Snyder, J. Simmens, S. Bayya, M. White, M.J. Naughton. *J. Appl. Phys.* **73**, 6287 (1993).
- [54] M. Atif, R. Sato Turtelli, R. Grössinger, M. Siddique, M. Nadeem. *Ceram. Int.* **40**, 471 (2014).
- [55] G. Datt, C. Kotabage, S. Datar, A.C. Abhyankar. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 26431 (2018).
- [56] M.F. Etier, V.V. Shvartsman, F. Stromberg, J. Landers, H.W. Doru, C. Lupascu. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1398**, 1 (2012). DOI: 10.1557/opl.2012.699
- [57] T. Tatarchuk, M. Liaskovska, V. Kotsyubynsky, M. Bououdina. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **672**, 54 (2018).
- [58] H.M.I. Abdallah, T. Moyo, J.Z. Msomi. *J. Phys: Conf Ser.* **217**, 012141 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/217/1/012141
- [59] S.B. Singh, Ch. Srinivas, B.V. Tirupanyam, C.L. Prajapat, M.R. Singh, S.S. Meena, Pramod Bhatt, S.M. Yusuf, D.L. Sastry. *Ceram. Int.* **42**, 19188 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.081>
- [60] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **39**, 1204 (1968).
- [61] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- [62] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen. *Comprehensive Nanosci. Technology* **1**, 437 (2011).
- [63] S. Mørup, E. Brok, C. Frandsen. *J. Nanomaterials ID* 720629 (2013).
- [64] W. Baaziz, B.P. Pichon, S. Fleutot, Y. Liu, C. Lefevre, J-M. Greneche, M. Toumi, T. Mhiri, S. Begin-Colin. *J. Phys. Chem. C* **118**, 3795 (2014).
- [65] I. Sharifi, H. Shokrollahi. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 2397 (2012).
- [66] Y. Shi, J. Ding, H. Yin. *J. Alloys Comp.* **308**, 290 (2000).
- [67] S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj. *J. Phys. Chem. C* **113**, 590 (2009).
- [68] Y. Kim, D. Kim, C.S. Lee. *Physica B* **337**, 42, (2003).
- [69] M. Liu, M. Lu, L. Wang, S. Xu, J. Zhao, H. Li. *J. Mater. Sci.* **51**, 5487 (2016).
- [70] W.J. Schuele, S. Shtrikman, D. Treves. *J. Appl. Phys.* **36**, (Pt. 2), 1010 (1965).
- [71] B.D. Kovacheva, T. Ruskov, P. Krystev, S. Asenov, N. Taney, I. Mönch, R. Koseva, U. Wolff, T. Gemming, M. Markova-Velichkova, D. Nihtianova, K.-F. Arndt. *Bulgarian Chem. Comm.* **44**. Proc. of the 3-rd National Crystallographic Symposium (2012). P. 90–97.

Редактор Т.Н. Василевская