

## Наноконізпозити $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: синтез, кристалічна та магнітна мікроструктури, морфологія

В.О. Коцубинський\*, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, П.І. Колковський, Аль-Саєді Абдул Халек Заміл

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна*

(Одержано 02.11.2012; у відредагованій формі – 16.03.2012; опубліковано online 28.03.2013)

У роботі розглядається взаємозв'язок між умовами синтезу наноконізпозиту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і фазовим складом, морфологією, а також особливостями кристалічної і магнітної мікроструктур матеріалу.

**Ключові слова:**  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Суперпарамагнетизм, Месбауєрівська спектроскопія.

PACS numbers: 76.60.Jx, 81.07.Bc

### 1. ВСТУП

Особливе місце серед наносистем займають магнітні наноматеріали, сфера практичного використання яких охоплює пристрої запису інформації, магнітного охолодження, магнітні сенсори. Водночас з'являються нові перспективні напрями їх застосування, зокрема, контрольоване перенесення ліків [1] і генів, сепарація як біологічних об'єктів (віруси, бактерії) [2], так і забруднюючих навколишнє середовище речовин (видалення органічних відходів з води з подальшою їх каталітичною переробкою, де магнітні наночастинки виконують функції адсорбенту, носія і каталізатора) [3]. Перспективним є використання  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як гетерогенного каталізатора [4]. Багатообіцяючими є застосування нанодисперсних оксидів заліза у фотокаталітичних пристроях генерації водню [5]. Широкий спектр потенційних застосувань магнітних наноматеріалів є рушійною силою активного пошуку нових методів їх отримання з контролем фазового складу та морфології частинок. Залежність таких параметрів, як намагніченість і магнітна анізотропія, від розміру й морфології частинок, їх взаємодії з матрицею та ближнім кластерним оточенням дозволяють розробляти методики цілеспрямованої модифікації фізичних властивостей магнітного матеріалу, базовані на змінах технологічних умов синтезу та постобробки.

### 2. ОДЕРЖАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Методи отримання нанодисперсних оксидів заліза

Класична методика синтезу наночастинок оксидів заліза [6, 7] полягає в осадженні кристалогідратів та гідрооксидів заліза безпосередньо із суміші розчинів хлоридів Fe<sup>2+</sup> і Fe<sup>3+</sup> в лужному середовищі з наступним термічним розкладом; морфологія частинок при цьому визначається умовами синтезу та наступної термообробки. Типовою є робота [8], в якій при взаємодії розчинів Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> та NaOH отримувалася суміш  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та  $\alpha$ -FeOOH (розміри частинок 40-50 нм). При

цьому, як правило, формуються глобулярні частинки розмірами 10-100 нм, хоча пропонуються [9] методи синтезу голкоподібних частинок  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шляхом розкладу  $\beta$ -FeOOH, отриманого швидким гідролізом 0,1 М FeCl<sub>3</sub> розчином 5 × 10<sup>-3</sup> М HCl. Пропонуються варіанти синтезу наночастинок  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шляхом розчинення FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в HCl при 100 °С [10]. У роботі [11] відпал отриманого методом осадження  $\gamma$ -FeOOH при 250 °С впродовж 2 год. дозволив отримати ультрадисперсний монофазний  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Авторами [12] методом хімічної копреципітації розчинів FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O та FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O отримано суперпарамагнітні наночастинки  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> діаметром 3-5 нм.

Розроблено методики темплатного синтезу в мікрокраплях води, стабілізованих у рідинних емульсіях з використанням поверхнево-активних речовин та гідрофобного агента, де реалізується просторово-обмежене осадження гідратованих оксидів заліза. Перевагами методу є можливість керування складом і середнім розміром частинок та отримання монодисперсних матеріалів з достатньо вузьким розподілом частинок за розмірами [13]. При цьому розмір частинок може становити 10-70 нм, а їх морфологія контрольовано варіюватися [14]. Відомі методи синтезу наночастинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розмірами 5-10 нм шляхом розкладу Fe(CO)<sub>5</sub> в діоктиловому ефірі в присутності ПАР, що запобігає агрегації та преципітації частинок. Температура фазового переходу  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить 350-400 °С, проте  $\gamma$ -форма може бути стабілізована шляхом включення наночастинок в полімерну, скляну чи керамічну матрицю [15]. У ряді робіт пропонуються способи отримання наночастинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхні Fe-підкладки під час швидкого окислення в процесі лазерного опромінення. Оксиди Fe на поверхні металевих наночастинок отримують також методом конденсації після хімічного розкладу парів Fe(CO)<sub>5</sub> [16]. Авторами [17] нанопорошок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> було синтезовано висушуванням преципітатів  $\gamma$ -FeOOH, отриманих у результаті взаємодії розчинів Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiOH та Li<sub>2</sub>O. Дендрити  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезувалися в роботі [18] гідротермальним розкладом K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

\* v\_kotsuybysky@mail.ru

## 2.2 Синтез нанокompозиту $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

При одержанні  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водний розчин Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O вводили в розчин моногідрату лимонної кислоти зі швидкістю дозування 0,5 мЛ/с. Осаджений гідрат цитрату заліза відділяли від дисперсійного середовища й упродовж семи діб висушували на повітрі при температурі 60 °С. Одержаний аерогель прожарювали при температурах 200, 300, 400 °С впродовж 1 год. При цьому відбувалися реакції деструкції C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Fe·3H<sub>2</sub>O з утворенням оксидів заліза у вигляді суміші  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причому виділення вуглекислого газу та водяної пари спричиняло формування пористого матеріалу з розвинутою питомою поверхнею. Встановлювався вплив на фазовий склад та магнітну мікроструктуру отриманих матеріалів мольного співвідношення між Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O та C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O для чого було синтезовано 4 серії зразків.

## 2.3 Експериментальні методи

Рентгенографування дослідних зразків проводили з допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Месбауерівські дослідження проведено з використанням спектрометра MS-1104Em, ширина лінії металічного  $\alpha$ -Fe становила 0,29 мм/с, калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно  $\alpha$ -Fe.

Спектри поглинання в інфрачервоному діапазоні 500-4000 см<sup>-1</sup> отримували на фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet.

Електронно-мікроскопічні дослідження здійснено за допомогою скануючого мікроскопа (прилад JSM-6490 LV JEOL, прискорююча напруга 30 keV).

## 3. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Виявлено, що матеріали всіх серій є сумішами оксидів  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1, рис. 1). Фазовий

склад матеріалів визначається молярним співвідношенням між прекурсорами при синтезі. На рентгенограмах усіх зразків після відпалу при 200-300 °С зафіксовано гало, яке свідчить про наявність у матеріалі рентгеноаморфної складової. Зразок № 3 після прожарювання при 200 °С залишався рентгеноаморфним, проте після відпалу при 300 °С співвідношення фаз  $\alpha$ - та  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дорівнює 88:12, в той час як для зразка № 2 термообробка при тих же умовах не приводить до суттєвої зміни співвідношення вмісту  $\alpha$ - та  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для всіх досліджуваних систем спостерігається монотонне зростання усереднених за об'ємом розмірів ОКР  $\langle D \rangle$  для обох фаз при зростанні температури відпалу.

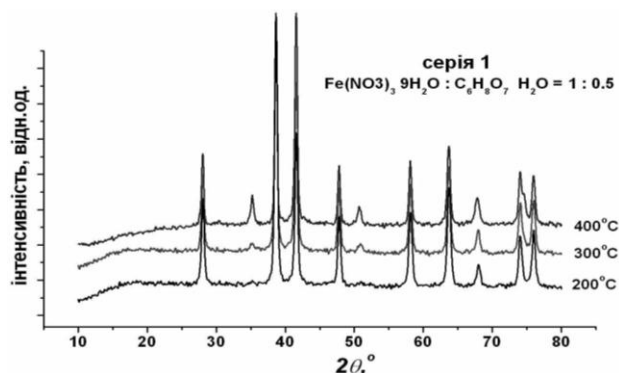


Рис. 1 – Дифрактограми матеріалів серії № 1 після відпалу при температурах 200, 300 та 400 °С

Розміри ОКР для частинок, синтезованих рідкофазним методом при відносно невеликих температурах термообробки, можна вважати близькими до розмірів окремих кластерів наносистеми  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розміри частинок  $\alpha$ -фази (270–390 Å) для всіх систем приблизно в 3 рази перевищують розміри частинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65-170 Å).

Таблиця 1 – Фазовий склад та структурні параметри нанокompозитів

№ серії	А : В, моль	Структурні параметри	Температура відпалу, °С					
			200		300		400	
			$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1 : 0,5	склад, %	91 ± 3	9 ± 1	96 ± 3	4 ± 1	100	0%
		a, Å	5,033	8,347	5,033	8,347	5,033	-
		c, Å	13,748	25,034	13,748	25,035	13,748	
		$\langle D \rangle$ , Å	270	160	340	-	600	
2	1 : 1	склад, %	53 ± 7	47 ± 3	51 ± 7	48 ± 3	93 ± 3	7 ± 1
		a, Å	5,029	8,341	5,031	8,341	5,033	8,344
		c, Å	13,747	25,034	13,752	25,034	13,750	25,033
		$\langle D \rangle$ , Å	260	60	260	60	320	100
3	1 : 4	склад, %	Рентгеноаморфний		88±2	12 ± 1	100	0
		a, Å			5,034	8,345	5,033	-
		c, Å			13,751	25,034	13,750	
		$\langle D \rangle$ , Å			315	128	350	
4	1 : 12	Склад, %	57 ± 5	43 ± 2	83 ± 4	12 ± 1	100	7 ± 1
		a, Å	5,033	8,359	5,034	8,345	5,033	8,344
		c, Å	13,743	25,036	13,751	25,035	13,750	25,0341
		$\langle D \rangle$ , Å	390	140	270	128	350	100

A : B = Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O

Спектроскопія в ІЧ-діапазоні зафіксувала на поверхні частинок усіх систем сорбовану воду (рис. 2). Смуга поглинання з максимумом в околі 3415-3420 см<sup>-1</sup> зумовлена коливними модами валентних зв'язків О-Н гідроксильних груп та молекул води.

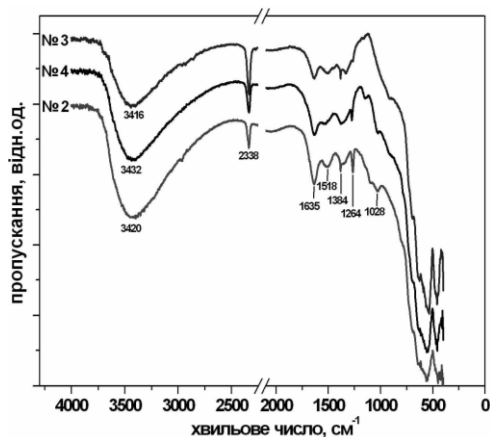


Рис. 2 – ІЧ-спектри пропускання матеріалів серій №2, 3 та 4 після відпаду при температурі 300 °С

Максимальна ширина цієї смуги спостерігається для зразка серії № 2 з максимальним вмістом  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Характерною для всіх зразків є смуга з максимумом при 2338 см<sup>-1</sup>, яку можна приписати коливанням зв'язків в адсорбованому СО<sub>2</sub> [19]. Смуга з максимумом при 1634 см<sup>-1</sup> є характерною для  $\gamma$ -FeOOH і загалом типовою для деформаційних коливних мод зв'язку О-Н адсорбованої води на поверхні оксидів заліза [20]. У спектрах зразків серій 2 та 4 присутні смуги з максимумами в околі 1024, 549, 472-478 см<sup>-1</sup>, що також є характерним для  $\gamma$ -FeOOH. Смуга при 1384 см<sup>-1</sup> є результатом деформаційних коливань зв'язків COO-Fe<sup>3+</sup> [19]. Смуга в околі 535-550 см<sup>-1</sup> пов'язана з коливаннями зв'язку О-Fe [15], максимум поглинання на 453 см<sup>-1</sup> відповідає коливним модам зв'язків октаедрично-координований Fe<sup>3+</sup>-ОН. Смути при 549, 458 см<sup>-1</sup> є характерними для  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 693, 632 см<sup>-1</sup> – для  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальною неоднорідністю за об'ємним та поверхневим складом володіє серія № 2. Для зразків серій № 2 та № 4 відпалених при температурі 300 °С можна вважати доведеною присутність рентгеноаморфної фази  $\gamma$ -FeOOH.

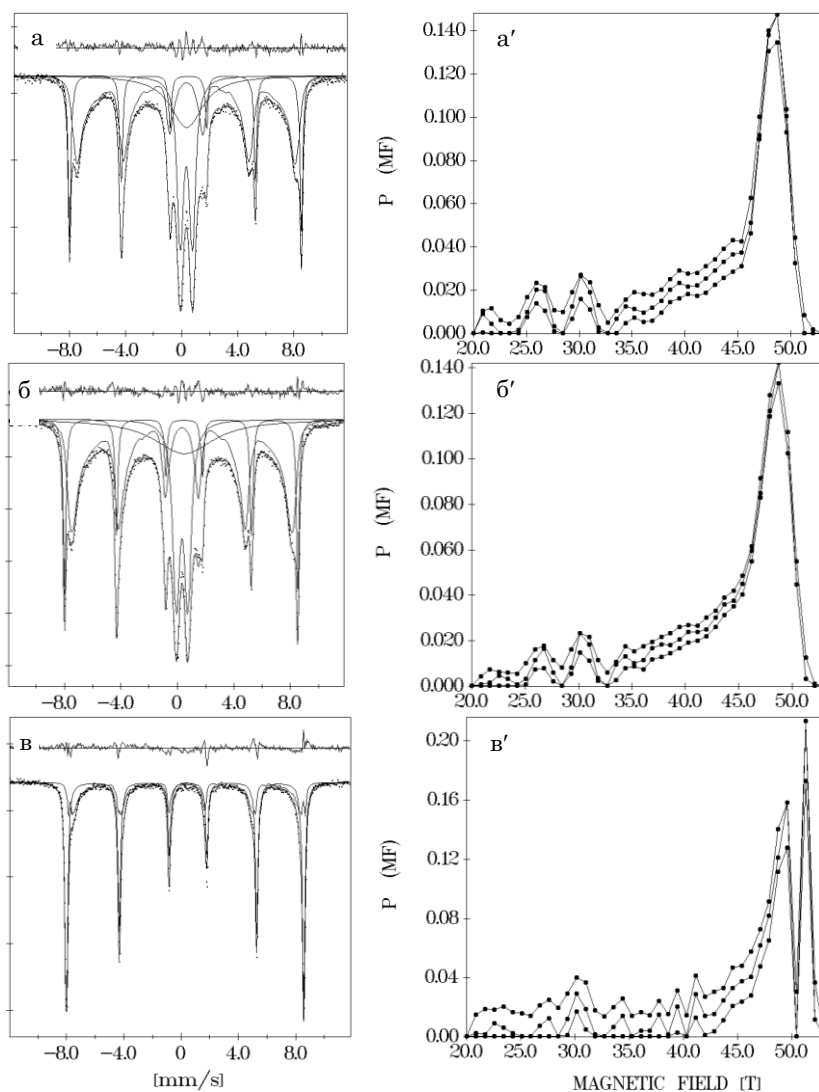


Рис. 3 – Мессбауерівські спектри зразків  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> серії №2 після відпаду при температурах 200 (а), 300 (б) та 400 (в) °С; поряд показані функції розподілу величини ефективного магнітного поля на ядрах <sup>57</sup>Fe, які входять у склад фази  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Месбауерівські спектри зразків системи №2, отримані при кімнатній температурі (рис. 3а, б, в), відображають зміни параметрів надобмінної взаємодії в матеріалі при відпалі внаслідок зміни дефектності його структури, впливу поверхневих та розмірних ефектів. Поставити в чітку відповідність окремо виділеній компоненті спектра ядра  $^{57}\text{Fe}$  в складі фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в тетра- чи октакоординації не виявляється можливим. Порушення непрямої обмінної взаємодії внаслідок дефектності структури частинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та, у першу чергу, вплив поверхневих ефектів спричиняє появу магніто-нееквівалентних позицій заліза з меншими значеннями ефективних магнітних полів аж до появи іонів заліза в парамагнітному стані, розширення ліній спектру та їх асиметрію. При апроксимації експериментального спектру було використано методику [21], що дозволило відновити функцію розподілу надтонкого поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в структурі  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 3а', б', в'). Виявлено, що розподіл імовірності величин надтонкого поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , що належать магнітовпорядкованій частині фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , для зразка серії № 2 після відпалу при 200 та 300 °С, має гладкий характер, який порушується для зразка, відпаленого при 400 °С. Близьке до 0 ( $-0,005 \pm 0,002$  мм/с) значення квадрупольного розщеплення даної складової спектру є підтвердженням її відповідності резонансному поглинанню ядрами  $^{57}\text{Fe}$  в кубічній фазі дефектної шпінелі  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для зразка серії № 2 збільшення температури відпалу веде до зростання величини  $\langle N_{\text{ef}} \rangle$  складової з максимальним ефективним полем; водночас відносний вміст цієї компоненти зменшується. Порівнюючи дані месбауерівської спектроскопії та рентгенофазового аналізу, можна стверджувати що саме ця частина нанокompatитної системи буде рееструватися як рентгенокристалічна фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  після відпалу при 200 та 300 °С. Дві інші магнітовпорядковані компоненти, очевидно, є результатом резонансного поглинання ядрами  $^{57}\text{Fe}$  з дефектним кисневим оточенням у приповерхневих областях кластерів; цій частині може бути поставлене у відповідність резонансне поглинання ядрами  $^{57}\text{Fe}$ , що належать слабко кристалічним частинкам  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з порушеним магнітним впорядкуванням, оточених рентгеноаморфними суперпарамагнітними наночастинками  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Зростання величини  $N_{\text{ef}}$  в рентгенокристалічних частинках  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при збільшенні температури відпалу пов'язане з їх укрупненням. Водночас ріст  $\langle N_{\text{ef}} \rangle$  є наслідком зростання внутрішніх тисків у нанокompatиті при спіканні, що спричиняють зменшення довжини зв'язку Fe-O. В цьому випадку зміни  $N_{\text{ef}}$  зумовлюються деформаційно індукованим перерозподілом спінової густини електронів s-оболонки іона  $\text{Fe}^{3+}$ . Для всієї групи позицій  $^{57}\text{Fe}$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  зафіксовані значення ізомерних зсувів  $\delta$ , які знаходяться у межах 0,32–0,33 мм/с, що відповідає даним [22]. Зафіксовані значення квадрупольного розщеплення  $\Delta$  та ізомерного зсуву  $\delta$  для фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  є характерними для мікрокристалічного гематиту при температурах, вищих від переходу Моріна [23]; тенденція до зрушення резонансної лінії відповідає укрупненню частинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Для наночастинок магнетиків застосовна модель Нееля, згідно з якою, при розмірах кристаліта близько 10 нм, в результаті теплових флуктуацій спостерігаються осциляції магнітного моменту стосовно напрямків осей легкого намагнічування, що приводить до нульової величини середнього значення ефективного поля на ядрі  $^{57}\text{Fe}$  (суперпарамагнетизм) [24]. Монодоменна частинка буде фіксуватися методом месбауерівської спектроскопії як парамагнітна, якщо час релаксації магнітного моменту  $\tau_r$  буде меншим за час життя збудженого стану месбауерівського ядра  $^{57}\text{Fe}$   $\tau_p$ , який дорівнює  $1,41 \times 10^{-7}$  с. Час релаксації  $\tau_r$  розраховується як:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{VK}{kT}\right),$$

де  $\tau_0$  – незалежний від температури характеристичний час,  $V$  – об'єм частинки,  $K$  – константа анізотропії. Форма месбауерівського спектра системи залежить від співвідношення між характерними часами  $\tau_r$  та  $\tau_p$ . Оскільки значення  $\tau_r$  залежить від об'єму частинки, то слід очікувати, що при значеннях  $\tau_r \leq \tau_p$  в месбауерівському спектрі буде спостерігатися співіснування центрального парамагнітного дублета з надтонкою структурою.

Таким чином, частинки різного об'єму  $V_i$  формально володіють різними значеннями точки Нееля  $T_{NV}$ , що відрізняються від  $T_N$  масивного зразка; чим меншим є  $V_i$ , тим нижчою є  $T_{NV}$ , але завжди  $T_{NV} \leq T_N$ . Згідно з даними огляду [13], для сферичної частинки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  критичний діаметр переходу в монодомений стан становить 166 нм, проте ці дані явно завищені. В огляді [25] оцінка критичного розміру переходу здійснювалася за формулою:

$$r_c \approx 9 \frac{(AK)^{0.5}}{\mu_0 M_s^2},$$

де  $A$  – константа обмінної взаємодії,  $M_s$  – намагніченість насичення; для наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   $r_c$  за цими даними становить близько 30 нм.

Суперпарамагнітна складова зразків методом месбауерівської спектроскопії фіксувалася у вигляді двох дублетних компонент спектру з близькими значеннями  $\delta = 0,34\text{--}0,36$  мм/с і різними значеннями квадрупольного розщеплення  $\Delta$ , яке визначається симетрією ближнього оточення ядра  $^{57}\text{Fe}$ . Дублетну компоненту месбауерівських спектрів з  $\Delta_1 = 0,88$  мм/с можна поставити у відповідність до резонансного поглинання у кластерах  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , які перебувають у напруженому стані внаслідок спікання. Результатом внутрішніх напруг є деформаційні ефекти в ґратці магеміту, порушення кубічної симетрії та виникнення відмінного від нуля градієнта електричного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Зафіксовані значення  $\Delta_1 = 0,88$  мм/с та  $\delta = 0,34$  мм/с свідчать про високоспіновий стан іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , поглинання ядрами яких формує дублетну частину спектрів [26]. Невеликий вклад у цю компоненту, ймовірно, робить поглинання у фазі  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Згідно з даними [22], параметри спектру парамагнітного при кімнатній температурі  $\gamma\text{-FeOOH}$  становлять  $\delta = 0,39$  мм/с,  $\Delta = 0,54$  мм/с із зростанням

$\Delta$  при зменшенні розмірів частинок та зниженні температури. Нульове значення квадрупольного розщеплення для другої дублетної складової визначається кубічною симетрією структури частинок, що перебувають у недеформованому стані. Значна ширина цієї компоненти визначається наявністю неперервного розподілу значень ізомерного зсуву навколо середнього значення  $\delta = 0,36$  мм/с, що є наслідком існування розкиду значень електронної густини на ядрах <sup>57</sup>Fe в частинках  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для уточнення фазового складу зразків було застосовано низькотемпературну месбауерівську спектроскопію (рис. 4). Використовуючи результати відновлення функції розподілу  $H_{ef}$  на ядрах <sup>57</sup>Fe, магнітвпорядкована частина спектрів апроксимувалася як суперпозиція чотирьох секстетів (один – результат поглинання ядрами <sup>57</sup>Fe в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, інші три – в  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та двох дублетних компонент.

Зниження температури, при якій відбувалася фіксація спектру, супроводжувалося лінійним зменшенням інтегральної інтенсивності дублетної компоненти з  $\Delta_2 = 0$  мм/с: якщо при кімнатній температурі її відносний вміст становить 23 %, то при температурі 88 К вона перестає фіксуватися.

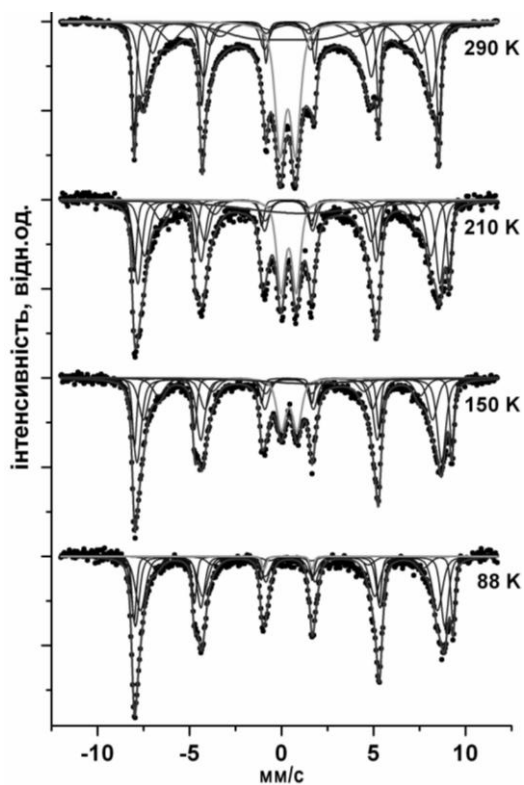


Рис. 4 – Месбауерівські спектри зразка серії № 2 отриманого відпалом при температурі 300 °С; поряд наведено температури, при яких реєструвалися спектри

Водночас спостерігається нелінійний спад відносного вмісту дублетної складової спектра з  $\Delta_1 = 0,88$  мм/с (рис. 4). При 88 К відносна інтегральна інтенсивність цієї компоненти не перевищує 2 %, проте її величина виходить за межі похибки вимірювань. Однозначно встановити фазову приналежність цієї частини матеріалу (парамагнітний

$\gamma$ -FeOOH чи суперпарамагнітні частинки  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $\tau_r \leq \tau_p$ ) в рамках даного дослідження не виявляється можливим.

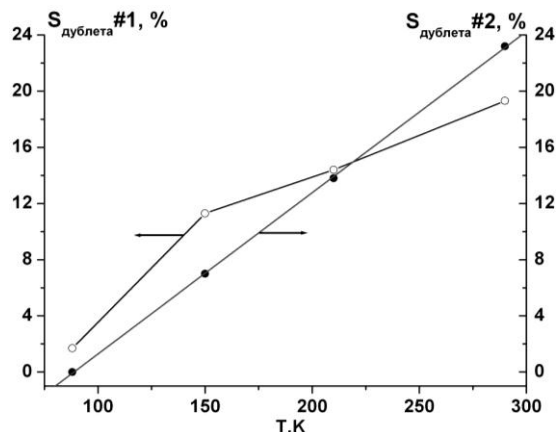


Рис. 5 – Температурна залежність відносного вмісту дублетних компонент №1 ( $\Delta = 0,88$  мм/с) та №2 ( $\Delta = 0$  мм/с) в месбауерівських спектрах зразка серії № 2

Константа магнітної анізотропії  $K$  для суперпарамагнітних частинок нанодисперсного оксиду  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (розмір частинок 6,5 нм, згідно із [27] становить  $1,2 \times 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>; припускається, що величина  $K$  визначається взаємодією між частинками. Для нанокластерів  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, локалізованих у порах сульфосмоли розміром близько 7 нм, зафіксовано значення  $K = 4,4 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, що також перевищує величину цього параметра для об'ємного зразка магеміту  $K_0 = 4,7 \times 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> [28]. Близькі значення  $K = (2,1 \pm 0,3) \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> отримано для частинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розміром 10 нм, синтезованих методом рідкофазного гідролізу в роботі [29]. У дрібнодисперсних системах звичайно спостерігається розподіл частинок за розмірами; прийнявши експериментальне значення 6,0 нм як мінімальний розмір частинки  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вважаючи, що при температурі реєстрації спектра 88 К відбувається припинення осциляцій магнітного моменту (рис. 4), було розраховано константу магнітної анізотропії. Оскільки існує невизначеність у значеннях  $\tau$ , які лежать у межах  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  с, то розраховане значення константи магнітної анізотропії знаходиться в межах  $(1,3-1,9) \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, що узгоджується з літературними даними.

Використовуючи отриману величину  $K$  та вважаючи, що зафіксовані значення відносного вмісту дублетної компоненти в месбауерівському спектрі пропорційні відносному вмісту частинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, часи релаксації для яких при даній температурі менші за  $\tau_p$ , було зроблено оцінку розподілу частинок за розмірами. Для частинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розмірами 4,5-7 нм відносний вміст частинок з розмірами 4,5-5,4 нм становить 43 %; 5,4-6,0 нм – 24 %; 6,0-7,0 нм – 33 %.

Якісним підтвердженням реальності оцінки розмірів частинок матеріалу є дані ГЧ-спектроскопії, згідно з якими для даного зразка спостерігаються широкі смуги поглинання в околі 450 та 550 см<sup>-1</sup>, характерні для  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з хаотично розподіленими катіонними вакансіями; зникнення надструктурного впорядкування цих вакансій відбувається при розмрах окремих частинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близько 5 нм [30].

Опис температурної залежності ефективного магнітного поля на ядрах заліза в частинці об'ємом  $V$  пропонується в роботі [29]:

$$H(V, T) = H_0(V, T) \left[ 1 - \frac{kT}{2KV} \right],$$

де  $H_0(V, T)$  – ефективне магнітне поле за відсутності флуктуацій магнітного моменту. Згідно з [31] вкладом поверхневої магнітної анізотропії можна знехтувати, тому, припустивши, що в усьому температурному інтервалі  $K$  лежить у межах  $(1,3-1,9) \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, з'являється незалежна можливість визначення розміру частинок.

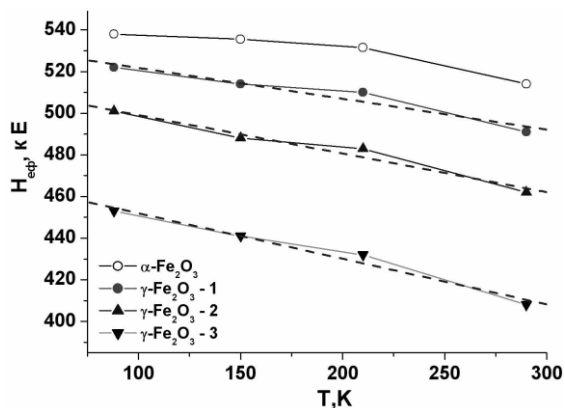


Рис. 6 – Температурні залежності ефективних магнітних полів для парціальних складових месбауерівських спектрів зразка серії № 2 отриманого відпалом при 300 °С

Відповідно до аналізу результатів лінійної апроксимації експериментальних залежностей  $H(T)$  (рис. 5), встановлено, що розмір частинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для досліджуваної системи лежить у межах 5,4-7,2 нм (сферичне наближення), що узгоджується з розрахунками, наведеними вище.

Зміна параметрів  $\delta$  та  $\Delta$  для фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з температурою реєстрації спектру має монотонно спадний характер (рис. 7а), що не узгоджується з даними, наведеними в [28], згідно з якими в близьких за складом нанокompatивних системах  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при температурі близько 120 К фіксуються стрибкоподібні магнітні переходи першого роду (для об'ємних зразків  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  температури Нееля становлять 856 і 965 К відповідно).

Перетворення магнітної надтонкої структури месбауерівських спектрів у парамагнітний дублет без зміщення чи уширення ліній повинні супроводжувати стрибкоподібними змінами квадрупольного розщеплення та ізомерного зсуву; відсутність таких стрибків у нашому випадку, ймовірно, визначається порівняно слабкою міжкластерною взаємодією, що встановлює відсутність колективних фазових переходів для всієї системи. Для фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  значення  $\Delta$  лежать у межах  $0,00 \pm 0,04$  мм/с для всіх температур реєстрації месбауерівських спектрів. Ізомерний зсув  $\delta$  всіх трьох компонент складових спектрів для фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  монотонно спадає із зростанням температури зйомки (рис. 7б). Зафіксоване значення  $\delta$  дублетної складової 2 спектра, отриманого при температурі  $T = 290$  К ( $\delta = 0,34$  мм/с), типове для наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Залежність  $\delta(T)$  для цієї компоненти характеризується максимумом в околі 150 К (рис. 7в), що визначається температурно-індукованими ефектами реорганізації кристалічної ґратки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

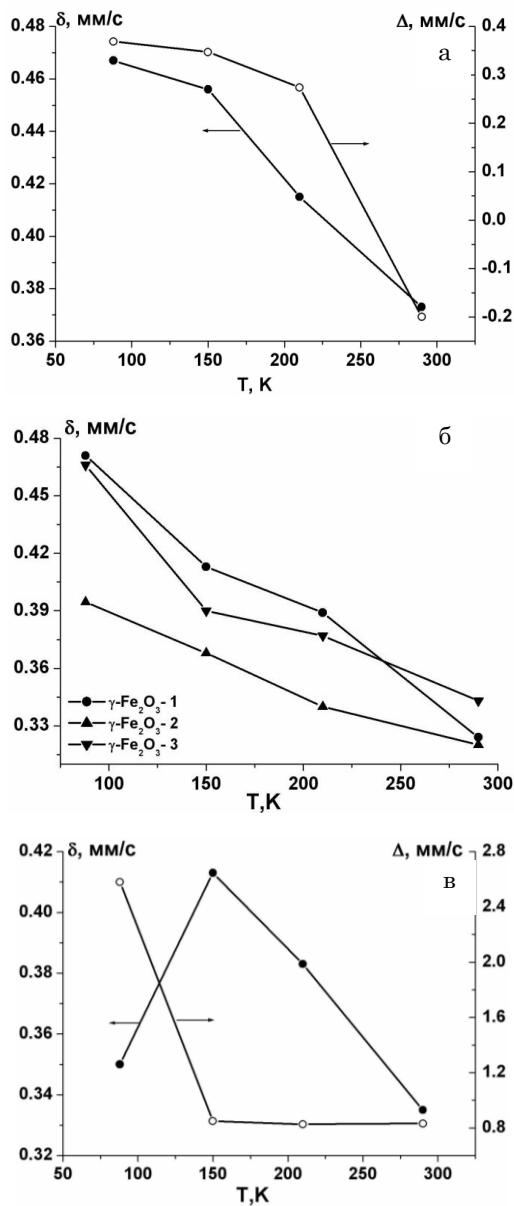


Рис. 7 – Температурні залежності ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення складової спектрів, що відповідає поглинанню фазами  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (а) та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (б) , а також дублетної складової спектрів (в) зразка серії № 2

Викликані цим зміни градієнта електричного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  знаходять відображення в температурній поведінці квадрупольного розщеплення, яке визначається в основному термічно індукованими змінами заселеності валентних оболонок месбауерівського атома.

Електронно-мікроскопічні дослідження виявляють пористу мікроструктуру зразків, що є результатом виділення продуктів розкладу цитрату заліза в процесі старіння-сушіння гелю та наступного відпалу (рис. 8). Виявлено, що ріст температури відпалу збільшує пористість матеріалу збільшення лінійних розмірів пор.

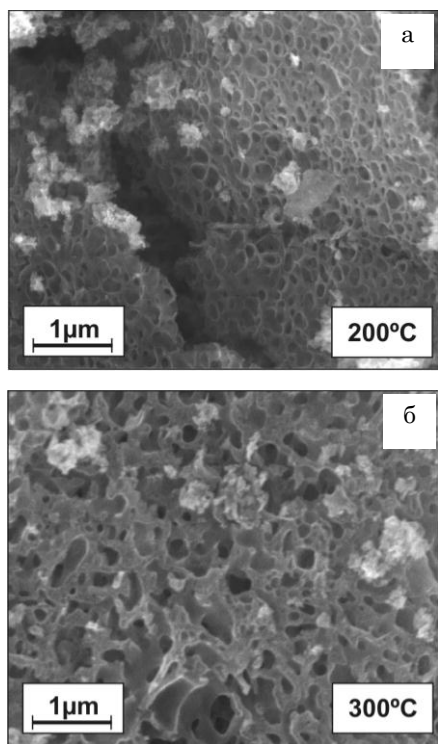


Рис. 8 – Зображення матеріалів серії №2, отриманих відпалом гелю при температурах 200 та 300 °С

Для серії № 1 зміни в композиції месбауерівських спектрів зразків, отриманих відпалом ксерогелю при різних температурах, узгоджуються з даними рентгеноструктурного аналізу. Порівняно із зразками серії № 2 частинки фази  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після відпалу при 200 °С є більшими, сумарний відносний вміст суперпарамагнітної компоненти спектра не перевищує 15-16 % при збереженні загальних закономірностей та величин характеристичних параметрів. Відпал при 300 °С повністю усуває дублетну частину спектрів при порівняно слабкій зміні розподілу ефективних полів на ядрах <sup>57</sup>Fe, які належать фазі  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Відпал при 400 °С ініціює перехід  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Значення квадрупольного розщеплення для компоненти з відносним вмістом 8,6 % є близьким до характерної величини  $\Delta$  для високотемпературної фази  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Принциповими відмінностями характеризуються матеріали серії № 3, зразок якої, отриманий відпалом при 200 °С, – рентгеноаморфний (табл. 1). Месбауерівський спектр цього зразка є суперпозицією двох квадрупольних дублетів, причому характер спектрів практично не змінюється для температур зйомки 88 К та 290 К (рис. 9).

Значення квадрупольного розщеплення для домінуючої частини спектра  $\Delta = 0,94-0,95$  мм/с відповідають величинам, зафіксованим для наночастинок  $\gamma$ -FeOOH [32]. Величина квадрупольного розщеплення другої компоненти однозначно свідчить про наявність у зразку тетракоординованих іонів Fe<sup>2+</sup>, які, найімовірніше, належать сполуці Fe(OH)<sub>2</sub>.

Відпал при 300 °С для зразків серії № 3 приводить до переходу системи  $\gamma$ -FeOOH / Fe(OH)<sub>2</sub> в композит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причому переважаючою фазою є гематит.

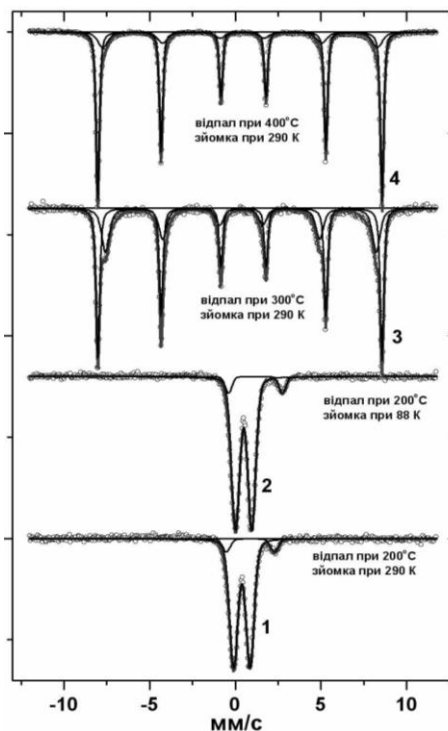


Рис. 9 – Месбауерівські спектри зразків серії № 3

#### 4. ВИСНОВКИ

Розроблено та апробовано метод рідкофазного синтезу нанокompозитного матеріалу  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із застосуванням як вихідних прекурсорів Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O та C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O з контролем температури висихання колоїдного розчину без допуску автовідпалу матеріалу. Метод характеризується технологічною простотою, низькою вартістю, можливістю контролю фазового складу та розмірів окремих частинок. Фазовий склад і морфологія отримуваних матеріалів залежать від молярних співвідношень прекурсорів при синтезі і наступної термообробки гелю. Перевагами методу є можливість отримання наночастинок оксидів заліза з розмірами < 10 нм.

Отриманий матеріал можна представити як композит, що складається з кластерів  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оточених нанопористими частинками  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Відповідно до аналізу даних рентгеноструктурного аналізу та месбауерівської спектроскопії розмір частинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для отриманих систем лежить у межах 5-7 нм.

Експериментально розраховано константу магнітної анізотропії для наночастинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –  $K = (1,3-1,9) \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Вважаючи, що зафіксовані значення відносного вмісту дублетної компоненти в месбауерівському спектрі пропорційні відносному вмісту частинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, часи релаксації для яких при даній температурі менші за час життя збудженого стану месбауерівського рівня, проведено оцінку розподілу частинок за розмірами.

#### ПОДЯКА

Робота виконана в рамках виконання проекту «Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза» № 0112U001659 (Міністерство освіти і науки України).

**Наноккомпозити  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
синтез, кристаллическая и магнитная микроструктура, морфология**

В.О. Коцюбинский, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, П.И. Колковский, Аль-Саеди Абдул Халеке Замил

*Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,  
ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина*

В работе рассматривается взаимосвязь между условиями синтеза наноккомпозитов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и фазовым составом, морфологией, а также особенностями кристаллической и магнитной микроструктур этих материалов.

**Ключевые слова:**  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Суперпарамагнетизм, Мессбауэровская спектроскопия.

**Nanocomposite Materials  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
Synthesis, Crystal and Magnetic Microstructure, Morphology**

V.O. Kotsyubynsky, V.V. Mokliak, A.B. Grubiak, P.I. Kolkovsky, Al-Saedi Abdul Halek Zamil

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The paper studies the relationship between the synthesis conditions of nanocomposites  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the phase composition, morphology, crystal and magnetic microstructures of these materials.

**Keywords:**  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Superparamagnetic, Mossbauer spectroscopy.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik, M. Mashlan, I. Markova, D. Jancik, M. Sebela, H. Bartonkova, V. Bellesi, P. Novak, D. Petridis, *Biomaterials* **30**, 2855 (2009).
2. I. Safarik, M. Safarikova, *China Part.* **5**, 19 (2007).
3. L.-S. Zhong, J.-S. Hu, H.-P. Liang, *Adv. Mater.* **18**, 2426 (2006).
4. C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2343 (2010).
5. K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7436 (2010).
6. J. E. Hamann, J. Restrepo, *Rev. Colomb. Fisica* **37** No 2, 367 (2005).
7. M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna, *J. Mater. Res.* **7**, 2538 (1992).
8. Y. Soo Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.* **8**, 2209 (1996).
9. S. Music, G. P. Santana, G. Smit, V. K. Garg, *Croat. Chem. Acta* **72**, No1, 87 (1999).
10. S. Music, S. Krehula, S. Popovic, *Mater. Lett.* **58**, 444 (2004).
11. T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, C. M. van Kats, A. P. Philipse, *J. Colloid Interf. Sci.* **249**, 346 (2002).
12. О. С. Петрова, Е. А. Гудилин, А. Е. Чеканова, Ю. Д. Третьяков, М. Фишлер, У. Симон, *Конференция молодых ученых*, 100 (Киев: Новые материалы и технологии: 2006).
13. S.-J. Leea, J.-R. Jeongb, S.-Ch. Shinb, J.-Ch. Kimc, J.-D. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 147 (2004).
14. С. П. Губин, Ю. А. Кошкарков, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии* **74** No6, 539 (2005).
15. L. Guo, Z. Wu, T. Liu, Sh. Yang, *J. Physica E* **8**, 199 (2000).
16. X. Zeng, Z. Wang, Y. Liu, M. Ji, *Appl. Phys. A* **80**, 581 (2005).
17. S. Komaba, Y. Ota, H. Chigiri, N. Kumagai, [www.electrochem.org/dl/ma/206/pdfs/0589.pdf](http://www.electrochem.org/dl/ma/206/pdfs/0589.pdf).
18. M. Cao, T. Liu, S. Gao, G. Sun, X. Wu, Ch. Hu, Z. L. Wang, *Cheminform* **36** No 41, (2005).
19. T.M. El-Akkad, *Thermochim. Acta* **37**, 269 (1980).
20. L. Jianping, Q. Longzhen, Q. Baojun, *J. Nanotech.* **15**, 1576 (2004).
21. J. Hesse, A. Rübartsch, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **7**, 526 (1974).
22. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський, Р.В. Ільницький, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин, *Фізика і хімія твердого тіла* **8** No 1, 109 (2007).
23. О. С. Петрова, А.Е. Чеканова, Е. А. Гудилин, Д.Д. Зайцев, Г.П. Муравьева, Ю.В. Максимов, Ю.Д. Третьяков, *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. **45** No 1, 70 (2007).
24. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
25. S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 013001 (2009).
26. *Физические основы мессбауэровской спектроскопии: учебное пособие* (Ред. П.П. Серегин) (Санкт-Петербург: СПбГПУ: 2002).
27. I.M.D. Coey, D. Khalafalla *Phys.Solid State+* **11** No 1, 229 (1972).
28. M. Pernet, P. Strobel, B. Bonnet, P. Bordet, Y. Chabre, *Solid State Ionics* **66**, 259 (1993).
29. D. Predoi, V. Kuncser, G. Filoti, *Rom. Rep. Phys.* **56** No 3, 373 (2004).
30. C. J. Serna, M. P. Morales, *Surf. Colloid Sci.* **17**, 27 (2004).
31. K. Gilmore, Y. U. Idzerda, M. T. Klem, M. Allen, T. Douglas, M. Young, *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q501 (2006).
32. В. И. Гольданской, *Химические применения мессбауэровской спектроскопии* (Москва: Мир, 1970).