

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.318

## МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2013 г. В. Г. Костишин<sup>1</sup>, Б. К. Остафийчук<sup>2</sup>, В. В. Мокляк<sup>3</sup>, А. В. Нуриев<sup>1</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»,<sup>2</sup> Прикарпатский национальный университет  
им. В. Стефаника, Украина,<sup>3</sup> Институт металлофизики НАН Украины  
им. Г. В. Курдюмова, Украина

Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы образцы нанокompозита на основе наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и поливинилового спирта (ПВС), полученных методом химического соосаждения в присутствии полимера. Всего получено и исследовано 7 образцов с концентрацией полимера в растворе 3, 5, 7 и 10 % и содержанием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  30, 45, 60 и 90 %. Мессбауэровские спектры объектов измерены по стандартной методике «на прохождение» при температуре 90 и 300 К. Наилучшими вариантами разложения спектров, измеренных при 300 К, были варианты, когда линии сверхтонкой структуры распадались на 5 и 6 секстетов и два дублета, а при 90 К — на 9 секстетов и два дублета.

Установлено, что полученные материалы представляют собой отдельные фазы из магнитной составляющей, близкой к стехиометрическому составу магнетита с небольшим суперпарамагнитным вкладом, суперпарамагнитной нестехиометрической компоненты и промежуточной слабомагнитной суперпозиционной компоненты. Обнаружено, что парамагнитная компонента исследованных образцов представляет собой члены магнетит-маггемитового ряда. Степень нестехиометрии слабомагнитной составляющей компоненты определить не представляется возможным. Можно только говорить о суперпарамагнетизме данной фазы.

**Ключевые слова:** магнетит, полимерный нанокompозит, суперпарамагнетизм, нестехиометрия, мессбауэровские спектры, магнитная фаза, парамагнитная фаза, поливиниловый спирт.

### Введение

Магнитные полимерные нанокompозиты представляют собой материалы на основе полимерной матрицы и включенных в нее неорганических магнитных частиц, волокон или слоистых частиц с нанометровыми (1—100 нм) размерами хотя бы в одном измерении [1]. Среди многообразия известных на сегодняшний день магнитных нанокompозитов особый интерес вызывают нанокompозиты в виде наночастиц магнетита и полимерной матрицы [2, 3]. Такие материалы уже нашли применение в медицине.

### Особенности магнитной микроструктуры магнетита

Известно, что магнетит имеет структуру обращенной шпинели, в которой при комнатной температуре ионы  $\text{Fe}^{3+}$  локализуются в тетраэдрических позициях, а в октаэдрической позиции ионы

$\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  связаны электронным обменом. Кристаллохимическая формула при этом имеет вид  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ . Распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  при этом имеет статистический характер, а ниже температуры Вервея ( $T_V = 120$  К) в магнетите происходит упорядочение ионов, и симметрия его кристаллической решетки понижается до моноклинной. Если при комнатной температуре магнетит обладает электрической проводимостью металлического типа, отражающей высокую подвижность электронов, то ниже температуры Вервея он становится изолятором. При температурах ниже точки Вервея каждый катион  $\text{Fe}^{2+}$  удерживает принадлежащий ему шестой  $3d$ -электрон, вследствие чего в В-позициях вдоль кристаллографических направлений [110] наблюдается чередование катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . При температуре  $T_V$  шестой  $3d$ -электрон переходит в делокализованное состояние, т. е. перестает принадлежать какому-то

конкретному иону железа в В-подрешетке. Этот процесс отчетливо проявляется в мессбауэровских спектрах <sup>57</sup>Fe. На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры стехиометрического магнетита, снятые при температурах 87 и 300 К.

Интерпретация мессбауэровского спектра при комнатной температуре не вызывает трудностей (см. рис. 1, а). Здесь выделяется секстет от ионов Fe<sup>3+</sup> тетраэдрических позиций с изомерным (химическим) сдвигом δ\* (0,28 мм/с) и магнитным полем на ядрах Fe<sup>57</sup> (H = 489 кЭ), а также от ионов октаэдрических позиций Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, связанных электронным обменом (δ = 0,68 мм/с, H = 459 кЭ). Квадрупольное расщепление Δ для обеих позиций имеет близкие к нулю значения. С интерпретацией мессбауэровского спектра при 87 К ситуация сложнее, поскольку разрешение его линий гораздо хуже. Поэтому в литературе имеются противоречивые мнения относительно разложения его на компоненты от Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>. Наибольший интерес представляют модели разложения П. Рубинштейна [4] и В. Кюндига [5]. Модели их разложения спектра показаны на рис. 1, б. При проверке достоверности этих моделей исходили из следующих соображений. Экспериментально полученное соотношение суммарных площадей пиков в магнетите составляет 3 : 2,2 : 1,1. Если принять приведенные соотношения с учетом числа атомов кристаллохимической формулы магнетита и модель Рубинштейна, в которой первые пики секстета от Fe<sup>2+</sup> накладываются на вторые пики от Fe<sup>3+</sup>, то отношение площадей соответствующих пиков S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub> можно представить в виде

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{5,2[Fe^{2+}] + 4,4[Fe^{3+}]}{6[Fe^{3+}]} \quad (1)$$

Подставляя реальное соотношение S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub> из спектра (см. рис. 1, б), равное 0,99, получим отношение

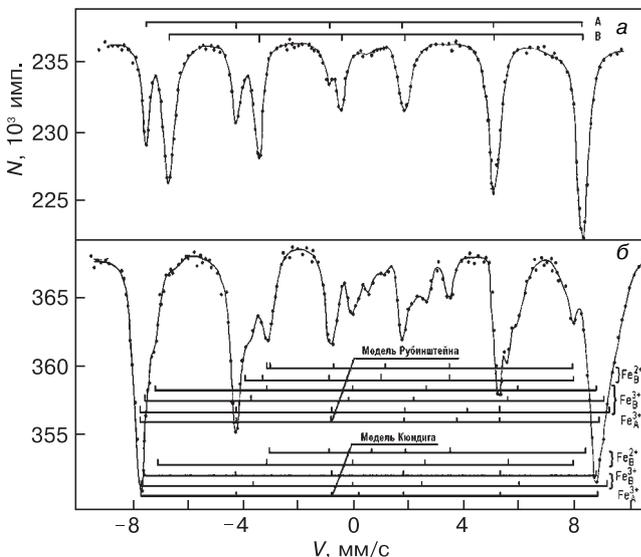


Рис. 1. Мессбауэровские спектры стехиометрического магнетита при 300 (а) и при 87 (б) К

\* Относительно α-Fe.

[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>], равное 0,3 вместо 0,5. Следовательно, эта модель разложения нефизична.

Обратимся к модели Кюндига, согласно которой только некоторая доля ионов Fe<sup>2+</sup> дает вклад в S<sub>2</sub>. Принимая, что вклад в S<sub>1</sub> составит x, вклад в S<sub>2</sub> будет составлять (1 - x). Тогда соотношение S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub> будет иметь вид

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{2,2(1-x)[Fe^{2+}] + 3(1-x)[Fe^{2+}] + 4,4[Fe^{3+}]}{6[Fe^{3+}] + 3x[Fe^{2+}]} \quad (2)$$

Преобразуя выражение (2), получим

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{6S_2 - 4,4S_1}{5,2S_1 - 5,2xS_1 - 3xS_2} \quad (3)$$

Подставляя в формулу реальные значения S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>, как и в модели Рубинштейна для стехиометрического магнетита, и соотношение [Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>], равное 0,5, получим x = 0,26. Следовательно, модель Кюндига для стехиометрического магнетита при температуре 87 К будет реализовываться при условии, что доля от ионов Fe<sup>2+</sup> в S<sub>1</sub> составляет 0,26, а в S<sub>2</sub> — 0,74. Это соотношение может быть нарушено, если в магнетите будут иметь место изоморфные замещения или будет наблюдаться нестехиометрия.

Для стехиометрических магнетитов этот вопрос решается путем анализа мессбауэровских спектров на основе приведенных выше методических подходов. В случае, когда в образцах присутствуют фракция из массивных зерен, характеризующихся сверхтонкой структурой, а также тонкодисперсная фракция, характеризующаяся дублетом, и промежуточная между этими двумя, анализ мессбауэровских спектров существенно усложняется. К таким образцам относятся исследованные авторами образцы магнетитов, где возможны проявления как нестехиометрии магнетита, так и суперпарамагнетизма.

Явление суперпарамагнетизма возникает при уменьшении размера частиц ферро- или ферритмагнитных материалов и при сохранении в них самопроизвольной намагниченности (если температура остается ниже точки Кюри), когда средняя тепловая энергия k<sub>Б</sub>T делается сравнимой или больше энергии магнитной анизотропии k<sub>эф</sub> (k<sub>Б</sub>T ≥ k<sub>эф</sub>V, где k<sub>Б</sub> — постоянная Больцмана; T — температура; k<sub>эф</sub> — константа суммарной анизотропии; V — объем частицы). В этом случае возникают тепловые флуктуации магнитного момента частицы относительно оси легкого намагничивания. Для того, чтобы частица вела себя как суперпарамагнитная, необходимо, чтобы время наблюдения τ<sub>н</sub> было больше времени релаксации магнитного момента частицы τ<sub>р</sub> (τ<sub>н</sub> > τ<sub>р</sub>).

Как известно, магнитная сверхтонкая структура (СТС) в мессбауэровских спектрах возникает вследствие взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным полем на ядре. При этом картина СТС будет наблюдаться только в том случае, если частота ларморовской прецессии спина ядра ν в магнитном

поле  $H$  будет больше частоты релаксации магнитного момента частицы. Таким образом, в мессбауэровских экспериментах  $\tau_n = 1/\nu_I$ . Для ядра  $^{57}\text{Fe}$  и типичного поля на ядре 500 кЭ ларморовская частота  $\nu_I = 4 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ , а  $\tau_n = 2,5 \cdot 10^{-8}$  [6]. При  $\tau_p \gg 2,5 \cdot 10^{-8}$  с в мессбауэровских спектрах будет наблюдаться сверхтонкое расщепление, а при  $\tau_p \ll 2,5 \cdot 10^{-8}$  с частицы будут вести себя как суперпарамагнитные, и в мессбауэровских спектрах будет появляться дублет. Если  $\tau_n$  зависит от метода исследования, то  $\tau_p$  обусловлен объемом, температурой и константой анизотропии частицы. Следовательно, для каждого времени измерения и температуры частицы существует критический объем ее перехода в суперпарамагнитное состояние. Критический размер зерен, при котором магнетит переходит в суперпарамагнитное состояние, согласно работам [7, 8], составляет ~20 нм.

### Образцы и методы исследования

Синтез полимерного нанокомпозита на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и поливинилового спирта (ПВС) проводили методом химического соосаждения. В качестве носителя металла выступали хлориды железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , взятые в стехиометрическом соотношении 2 : 1. Прекурсоры получали добавлением солей металла к раствору ПВС в деионизованной воде. Отношение массы чистого железа в смеси к массе полимера варьировали от 30 до 60 %, а массы ПВС к массе воды — от 3 до 10 %. Восстановительной средой при синтезе служили водные растворы аммиака или едкого натра (взятые по отношению к воде в пропорции 1 : 4). Приготовление композита осуществляли двумя путями, отличающимися исходным состоянием прекурсора. В первом случае длительным высушиванием при температуре 50—343 К из раствора удаляли растворитель до получения твердого остатка прекурсора, который затем заливали в избытке водным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NaOH}$  и выдерживали так от 1 до 48 ч. Во втором случае в эксикатор с водным раствором аммиака помещали емкость с раствором прекурсора. Пары аммиака активно по-

глощаются раствором, образуя во всем объеме восстановительную среду, реагирующую с прекурсором. Фазовый состав анализируемых образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$  и условия их синтеза в течении 24 ч в 25%-ном растворе  $\text{NaOH}$  представлены в табл. 1. Средний размер частиц, по данным РФА, для полученных композитов варьировался от 15 до 45 нм.

Мессбауэровские спектры измеряли при 90 и 300 К с последующей обработкой по программе Univem Ms прямым и градиентным методами. При разложении спектров на составляющие компоненты принимали соотношения интенсивностей пиков  $I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2,2 : 1,1$ , как заложено в программе, и равенство по ширине каждого из секстетов. Интерпретацию валентных состояний ионов железа и координационных состояний проводили в соответствии с работой [9]. Наилучшими вариантами разложения спектров, измеренных при 300 К и обеспечивающих минимум  $\chi^2$ , были варианты, когда линии сверхтонкой структуры раскладывались на 5 и 6 секстетов и два дублета, а при 90 К — на 9 секстетов и два дублета. Такое количество секстетов обусловлено тем, что в спектрах проявляются не только магнитные фазы, но и слабомагнитные с меньшими магнитными полями на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  [10, 11].

### Результаты и их обсуждение

Для наглядности и сравнения особенностей на рис. 2—5 представлены экспериментальные спектры при 90 и 300 К, а в табл. 2—5 — параметры данных образцов при этих температурах (где  $\delta$  — изомерный сдвиг;  $\Delta$  — квадрупольное расщепление;  $H$  — внутреннее поле;  $S$  — площадь компонент спектра;  $\Gamma$  — ширина линии).

Анализ мессбауэровских спектров и их параметров показал, что в образцах присутствуют магнитные, слабомагнитные и парамагнитные фазы. Следует отметить, что магнитные фазы образцов при 300 К характеризуются меньшими значениями магнитных полей на ядрах, что наблюдается как для тетраэдрических, так и для октаэдрических позиций ионов железа и может быть связано с меньшими размерами частиц. При этом при концентрациях полимера в растворе 7 и 10 % магнитные поля несколько выше, а наименьшие магнитные поля отмечены для образца 1. Уменьшение площадей в спектрах от дублетов при 90 К по сравнению со значениями при 300 К в 2,2—3,4 раза свидетельствует о том, что их следует относить к наличию суперпарамагнитных частиц с различными размерами. Наличие слабомагнитных фаз указывает, что в образцах распределение частиц по размерам находится в широком интервале. При этом в спектрах при 90 К изомерный сдвиг некоторых секстетов и дублетов имеет промежуточные значения между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , что можно интерпретировать как сохранение электронного обмена в некоторых частицах.

Таблица 1

Фазовый состав анализируемых образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$  и условия их синтеза

Образец	Содержание $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , %	Концентрация полимера в растворе, %
1	30	5
2	45	
3	60	
4	90	
5	45	3
6		7
7		10

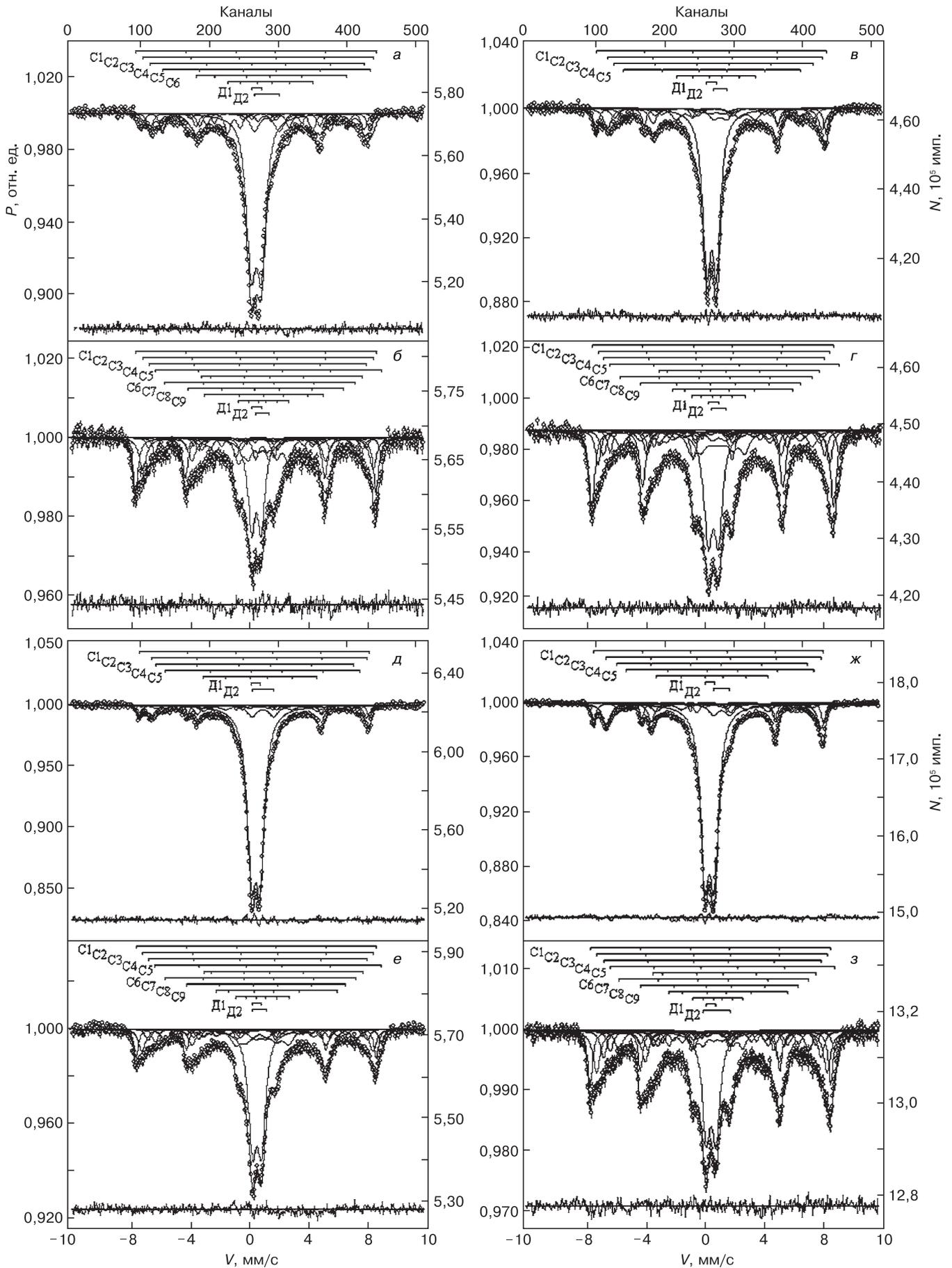


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е) и 4 (ж, з) измеренные при различных температурах  $T$ , К: а, в, д, ж — 300; б, г, е, з — 90

Таблица 2

Таблица 3

**Мессбауэровские параметры спектров образца 1,  
измеренного при температурах 300 и 90 К**

T, К	Компоненты спектра	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	H, кЭ	S, %	$\Gamma$ , мм/с
300	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,29	0,04	476	6,2	0,37
	C2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,63	-0,13	440	12,6	0,58
	C3(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,27	-0,24	367	3,5	0,52
	C4(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,83	0,29	360	5,2	0,58
	C5(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,50	-0,16	256	7,9	0,51
	C6(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,34	-0,06	69	15,3	0,58
	Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,36	0,58	0	43,6	0,58
	Д2(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	1,28	1,74	0	5,7	0,58
90	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,38	0,05	504	19,0	0,46
	C2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,58	-0,07	482	18,4	0,73
	C3(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,49	0,06	455	3,1	0,26
	C4(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	1,11	0,26	475	3,7	0,34
	C5(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	1,33	1,67	337	3,1	0,51
	C6(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,63	0,04	399	7,9	0,74
	C7(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	1,11	-0,09	327	3,0	0,41
	C8(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	1,27	-0,66	250	6,5	0,73
	C9(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,88	0,07	104	13,1	0,78
	Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,44	0,66	0	18,8	0,58
	Д2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,84	0,89	0	3,4	0,47

Таблица 4

**Мессбауэровские параметры спектров образца 3,  
измеренного при температурах 300 и 90 К**

T, К	Компоненты спектра	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	H, кЭ	S, %	$\Gamma$ , мм/с
300	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,26	0,00	481	5,6	0,33
	C2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,59	-0,04	451	9,0	0,53
	C3(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,28	0,03	413	2,8	0,77
	C4(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,94	-0,29	407	2,9	0,77
	C5(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,60	0,10	239	6,1	0,77
	Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,36	0,58	0	68,0	0,71
	Д2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,82	1,48	0	5,6	0,77
	90	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,39	-0,01	503	10,6
C2(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,53	-0,10	483	13,1	0,59
C3(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,47	0,04	458	4,9	0,48
C4(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,07	0,29	474	6,7	0,50
C5(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,32	1,78	333	2,6	0,36
C6(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,60	0,11	399	7,9	0,78
C7(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,04	0,05	333	3,1	0,55
C8(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,35	0,88	254	4,0	0,66
C9(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,74	0,08	111	11,2	0,78
Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,43	0,61	0	31,3	0,61
Д2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,76	0,98	0	4,6	0,74

**Мессбауэровские параметры спектров образца 2,  
измеренного при температурах 300 и 90 К**

T, К	Компоненты спектра	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	H, кЭ	S, %	$\Gamma$ , мм/с
300	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,29	0,01	480	10,2	0,38
	C2(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,56	-0,04	449	13,8	0,60
	C3(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,45	0,07	416	6,8	0,59
	C4(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,39	-0,08	371	7,2	0,77
	C5(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,61	0,02	165	9,2	0,77
	Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,33	0,65	0	48,5	0,64
	Д2(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,90	0,87	0	4,4	0,77
	90	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,41	0,00	505	23,2
C2(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,49	-0,02	484	9,6	0,44
C3(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,47	0,05	463	7,7	0,48
C4(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,06	0,28	479	5,5	0,38
C5(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,33	1,73	336	4,5	0,55
C6(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,58	0,14	401	7,7	0,78
C7(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,01	-0,13	333	4,7	0,77
C8(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,35	0,94	254	3,8	0,78
C9(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,74	0,11	111	10,3	0,78
Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,44	0,69	0	20,8	0,67
Д2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,81	0,92	0	2,2	0,77

Таблица 5

**Мессбауэровские параметры спектров образца 4,  
измеренного при температурах 300 и 90 К**

T, К	Компоненты спектра	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	H, кЭ	S, %	$\Gamma$ , мм/с
300	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,27	-0,11	481	7,9	0,31
	C2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,61	0,11	449	15,7	0,58
	C3(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,30	0,38	401	1,5	0,31
	C4(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	1,11	-0,18	393	2,5	0,53
	C5(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,57	-0,12	234	6,7	0,69
	Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,34	0,61	0	60,8	0,69
	Д2(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	1,15	1,09	0	4,9	0,78
	90	C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,38	0,02	503	14,9
C2(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,50	-0,03	482	17,1	0,58
C3(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,48	0,09	455	9,1	0,48
C4(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,11	0,24	470	6,7	0,46
C5(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,18	1,68	340	4,4	0,43
C6(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,59	0,08	398	8,3	0,58
C7(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,99	0,01	331	5,4	0,58
C8(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		1,22	0,76	249	5,7	0,58
C9(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,89	0,03	105	6,7	0,77
Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,44	0,65	0	20,9	0,57
Д2(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>		0,81	1,85	0	0,8	0,77

Зависимость распределения железа в образцах по магнитной, слабомагнитной и парамагнитной фазам при 300 К от содержания магнетита в композите (рис. 3, а) показывает тенденцию увеличения парамагнитной фазы с ростом содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в композите при уменьшении слабомагнитной фазы и некоторых вариациях магнитной. При 90 К тенденция изменения фаз сохраняется и более резко выражена (рис. 3, б).

Зависимости распределения Fe в образцах 5—7 при 90 и 300 К (45 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) по магнитным и парамагнитной фазам от концентрации полимера в растворе представлены на рис. 4. Данные зависимости имеют идентичный характер, заключающийся в увеличении магнитной составляющей и уменьшении парамагнитной при небольших изменениях слабомагнитной составляющей. При этом при 300 К содержание парамагнитной фазы максимально, а слабомагнитной минимально, в то время как при 90 К наибольшее содержание имеет магнитная фракция, а наименьшее — парамагнитная, что подтверждает суперпарамагнитное состояние образцов.

Для выяснения нестехиометрического характера магнитной составляющей образцов была использована зависимость формульного коэффициента вакансий ( $\square$ ) в нестехиометрическом магнетите  $\text{Fe}_{3-x}\square_x\text{O}_4$  от отношения площадей А- и В-позиций в мессбауэровском спектре магнетита при 300 К

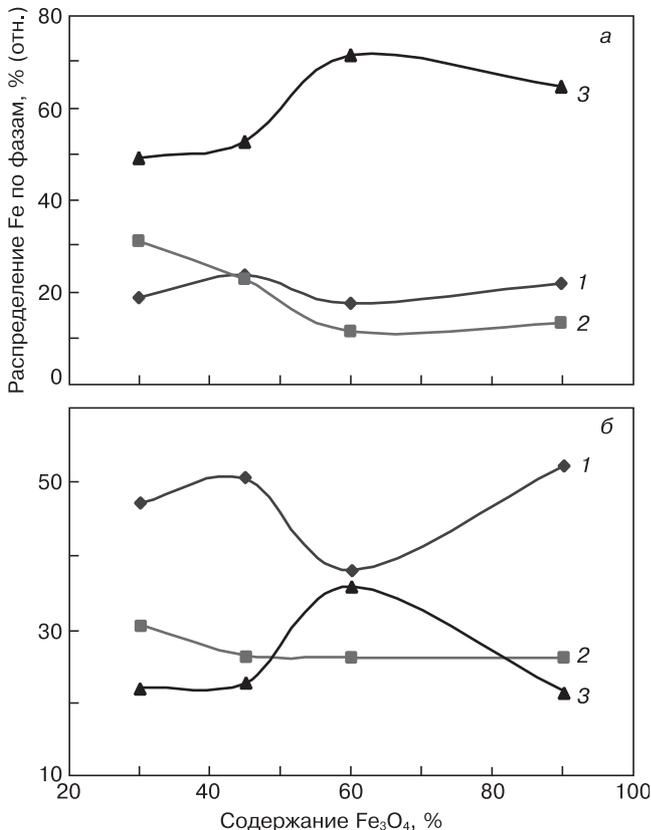


Рис. 3. Распределение Fe в образцах 1—4 при 300 (а) и 90 (б) К (ПВС = 5 %) по магнитным и парамагнитной фазам от содержания магнетита в композите: 1 — магнитная фаза; 2 — слабомагнитная; 3 — парамагнитная

(рис. 5). С учетом различия в значениях вероятности резонансного эффекта  $f'$  для А- и В-позиций магнетита при 300 К ( $f'_B = 0,94f'_A$  [12]), общего вида кристаллохимической формулы нестехиометрического магнетита  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{1+2x}\square_x]\text{O}_4$  и особенностей разложения его мессбауэровского спектра соотношение  $S_A/S_B$  будет иметь вид [13]

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{1 + 4,7x}{0,94(2 - 6x)}. \quad (4)$$

Особенностью нестехиометрических спектров магнетита является то обстоятельство, что при наличии вакансий нарушается электронный обмен между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической позиции, при котором доля  $\text{Fe}^{3+}$ , не участвующая в электронном обмене, за счет дефицита ионов  $\text{Fe}^{2+}$  вносит вклад в тетраэдрический пик мессбауэровского спектра. Определяя соотношение  $S_A/S_B$  по приведенной выше зависимости, были рассчитаны кристаллохимические формулы исследованных образцов (табл. 6).

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что лишь для образцов 1 и 4 магнитная компонента удовлетворяет условиям стехиометрии, в то время как в остальных образцах обнаружена небольшая стехиометрия.

Для расчета кристаллохимических формул парамагнитной составляющей образцов были использованы полученные данные об относительном

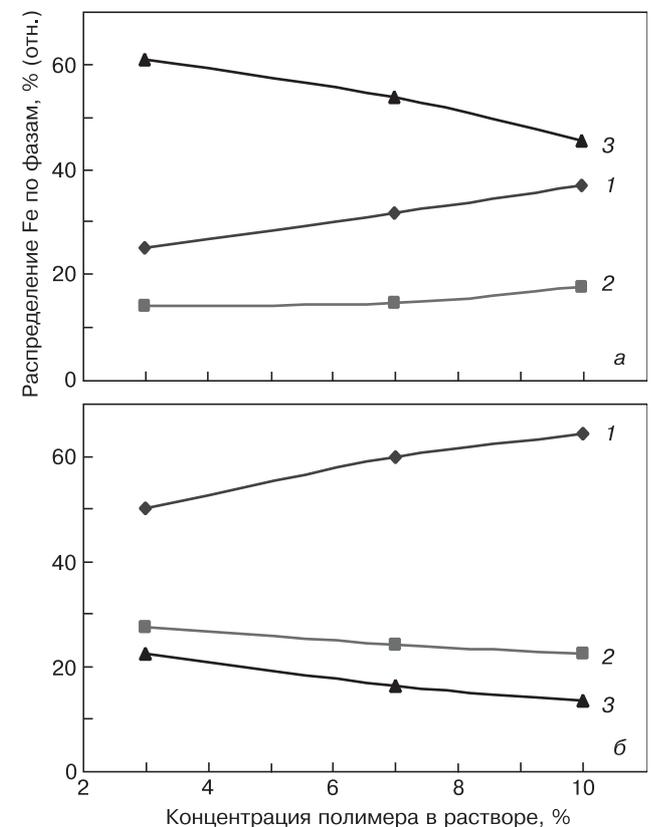


Рис. 4. Распределение Fe в образцах 5—7 при 300 (а) и 90 (б) К (45 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) по магнитным и парамагнитной фазам от концентрации полимера в растворе: 1 — магнитная фаза; 2 — слабомагнитная; 3 — парамагнитная

**Результаты расчета кристаллохимических формул магнитной составляющей образцов магнетита ( $T = 300 \text{ K}$ )**

Образец	$S_A/S_B$	$x$ , мол. доли	Кристаллохимическая формула магнитной составляющей магнетита
1	0,49	0	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$
2	0,74	0,04	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,88}, \text{Fe}^{3+}_{1,08} \square_{0,04}]_4\text{O}_4$
3	0,62	0,02	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,94}, \text{Fe}^{3+}_{1,04} \square_{0,02}]_4\text{O}_4$
4	0,50	0	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$
5	0,58	0,01	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,97}, \text{Fe}^{3+}_{1,02} \square_{0,01}]_4\text{O}_4$
6	0,54	0,002	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,994}, \text{Fe}^{3+}_{1,004} \square_{0,002}]_4\text{O}_4$
7	0,54	0,002	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,994}, \text{Fe}^{3+}_{1,004} \square_{0,002}]_4\text{O}_4$

содержании  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в мессбауэровских спектрах, соответствующих парамагнитной компоненте. Из кристаллохимической формулы общего вида нестехиометрического магнетита  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{1+2x}\square_x]_4\text{O}_4$  отношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = (1 - 3x)/(1 + 2x)$ . Поскольку из мессбауэровского спектра определяется суммарное содержание  $\text{Fe}^{3+}$ , то с учетом  $\text{Fe}^{3+}$  тетраэдрических позиций отношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  будет равно  $(1 - 3x)/(2 + 2x)$ . Формульные коэффициенты вакансий и кристаллохимические формулы парамагнитной со-

ставляющей образцов, рассчитанные таким образом, приведены в табл. 7, из которой следует, что парамагнитная компонента образца представляет собой члены магнетит–маггемитового ряда. Степень нестехиометрии слабомагнитной составляющей композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$  определить не представляется возможным ввиду малой интенсивности соответствующих пиков и невозможности разделить при уменьшении магнитного поля пики от А– и В–ионов Fe. Можно лишь говорить о суперпарамагнетизме этой фазы.

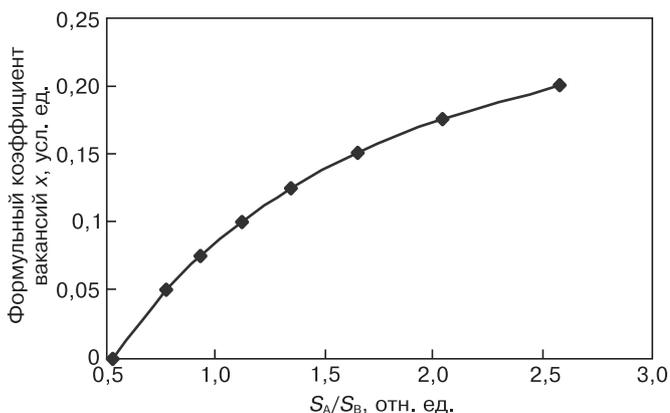


Рис. 5. Зависимость формульного коэффициента вакансий в нестехиометрическом магнетите от соотношения площадей А– и В–позиций в мессбауэровском спектре магнетита при  $f_B = 0,94f_A$

### Заключение

Показано, что магнитные полимерные нанокомпозиты на основе магнетита и ПВС представляют собой отдельные фазы из магнитной составляющей, близкой к стехиометрическому составу магнетита с небольшим суперпарамагнитным вкладом, суперпарамагнитной нестехиометрической компоненты и промежуточной слабомагнитной суперпозиционной компоненты. Магнитные фазы образцов при 300 К характеризуются меньшими значениями магнитных полей на ядрах, что является атрибутом наноразмерных частиц.

Парамагнитная компонента исследованных образцов представляет собой члены магнетит–

Таблица 7

**Результаты расчета кристаллохимических формул парамагнитной составляющей образцов магнетита ( $T = 300 \text{ K}$ )**

Образец	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$x$ , мол. доли	Кристаллохимическая формула магнитной составляющей магнетита
1	0,13	0,23	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,31}\text{Fe}^{3+}_{1,46}\square_{0,23}]_4\text{O}_4$
2	0,09	0,26	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,22}\text{Fe}^{3+}_{1,52}\square_{0,26}]_4\text{O}_4$
3	0,08	0,27	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,19}\text{Fe}^{3+}_{1,54}\square_{0,27}]_4\text{O}_4$
4	0,08	0,27	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,19}\text{Fe}^{3+}_{1,54}\square_{0,27}]_4\text{O}_4$
5	0,1	0,25	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,25}\text{Fe}^{3+}_{1,5}\square_{0,25}]_4\text{O}_4$
6	0,1	0,25	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,25}\text{Fe}^{3+}_{1,5}\square_{0,25}]_4\text{O}_4$
7	0,18	0,22	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}_{0,34}\text{Fe}^{3+}_{1,44}\square_{0,22}]_4\text{O}_4$

магнетитового ряда. Степень нестехиометрии слабомагнитной составляющей компоненты определить не представляется возможным. Можно только говорить о суперпарамагнетизме данной фазы обусловленной размером наночастиц магнетита.

В спектрах при 90 К изомерный сдвиг некоторых секстетов и дублетов имеет промежуточные значения между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , что можно интерпретировать как сохранение электронного обмена в некоторых частях.

Сложная форма спектров полученных образцов связана как с суперпарамагнетизмом фаз, так и с комбинацией стехиометрической и нестехиометрической составляющих фазы.

#### Библиографический список

1. **Yu-Ving Mai**. Polimernye nanokompozity / Yu-Ving Mai, Zhong-Zhen Yu. – М.: Tehnosfera, 2011. – 688 с.
2. **Kayal, S.** Doxorubicin loaded PVA coated iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery / S. Kayal, R. V. Ramanujan // Mater. Sci. and Eng.: C. – 2010. – V. 30, Iss. 3. – P. 484–490.
3. **Kozhitov, L. V.** The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multi-functional metal-polymer nanocomposites / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, V. G. Kostishyn, A. T. Morchenko, D. G. Muratov // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng. – 2009. – N 5. – P. 012021.
4. **Rubinstein, M.** Investigation of the insulating phase of magnetite by NMR and Mossbauer effect / M. Rubinstein, D. W. Forester // Solid State Commun. – 1971. – V. 9. – P. 1675–1679.
5. **Hargrove, R. S.** Mossbauer measurements of magnetite below the Verwey transition / R. S. Hargrove, W. Kundig // Ibid. – 1970. – V. 8. – P. 303–308.
6. **Kyundig, V.** Issledovanie nekotorykh svoystv melkih chastic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с pomosh'yu effekta Messbauera / V. Kyundig, G. Bommel, D. Konstabaris, R. H. Dinndkvist – М.: Atomizdat, 1969. – S. 222–238.
7. **Krupyanskiy, Yu. F.** Razmernye efekty v malyh chasticah  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / Yu. F. Krupyanskiy, I. P. Suzdalev // ZhETF. – 1974. – T. 67, vyp. 2(8). – S. 736–743.
8. **Roggwiller, P.** Mössbauer spectra of superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / P. Roggwiller, W. Kundig // Solid State Communication. – 1973. – V. 12. – P. 901–903.
9. **Menil, F.** Systematic trends of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond  $T\text{-X(-Fe)}$  (where X is O or F and T element with a formal positive charge) / Menil F. // J. Phys. and Chem. of Solids. – 1985. – V. 46. – P. 763–789.
10. **Huang, H.** Mössbauer spectroscopy of protein-passivated iron oxide nanoparticles / H. Huang, R. Christmann, R. Ulber, V. Schunemann // Hyperfine Interactions. – 2012. – V. 205, Iss. 1–3. – P. 121–124.
11. **Oshtrakh, M. I.** Magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in Copaiba oil: study using magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, A. S. Semenova, D. G. Kellerman, V. Sepelak, A. F. R. Rodriguez, V. A. Semionkin, P. C. Morais // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 219, Iss. 1–3. – P. 19–24.
12. **Sawatzky, G. A.** Recoilless-Fraction ratios for  $\text{Fe}^{57}$  in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet / G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish // Phys. Rev. – 1969. – V. 183. – P. 383–386.
13. **Volenic, K.** A Mössbauer and X-ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite / K. Volenic, M. Seberini, J. Neid // Czechoslovak J. Phys. – 1975. – V. 25. – P. 1063–1071.

УДК 621.318.1:621.315.592

## УСИЛЕННЫЙ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МАССИВАХ НАНОСТОЛБИКОВ НИКЕЛЯ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

© 2013 г. Ю. А. Федотова<sup>1</sup>, Д. К. Иванов<sup>2</sup>, Ю. А. Иванова<sup>2</sup>,  
А. Саад<sup>3</sup>, А. В. Мазаник<sup>2</sup>, И. А. Свито<sup>2</sup>, Е. А. Стрельцов<sup>2</sup>,  
А. К. Федотов<sup>2</sup>, С. И. Тютюнников<sup>4</sup>, П. Ю. Апель<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Национальный центр физики частиц и высоких энергий БГУ, Республика Беларусь,

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Республика Беларусь,

<sup>3</sup> Al-Balqa Applied University, Jordan,

<sup>4</sup> Объединенный институт ядерных исследований

Показано, что магниторезистивные свойства наноструктур  $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Ni}$ , содержащих наногранулированные никелевые стержни в вертикальных порах в слое  $\text{SiO}_2$ , существенно отличаются от аналогичных свойств в ранее исследованных наногранулированных пленках Ni, электроосажденных на пластины  $n\text{-Si}$ . С точки зрения электрофизических свойств изученные наноструктуры аналогичны системе двух диодов Шотки Si/Ni, включенных навстречу друг другу. В интервале температур 2–300 К и магнитных полей до 8 Тл исследовано магнитосопротивление таких струк-

тур. Установлено, что при температурах 17–27 К структуры обладают положительным магниторезистивным эффектом, величина которого зависит от приложения к структуре поперечного напряжения и возрастает по мере уменьшения силы продольного (вдоль столбиков) тока. При токе 100 нА относительное магнитосопротивление в поле 8 Тл возрастает от 500 до 35000 % при изменении поперечного напряжения от 0 до –2 В. Наблюдаемый магниторезистивный эффект, по-видимому, связан с влиянием магнитного поля на процессы ударной ионизации приме-

сей, приводящие к лавинному пробою барьера Шотки Ni/Si. Доказана возможность управления магниторезистивным эффектом в темплатных структурах  $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Ni}$ , прикладывая к наноструктуре дополнительное (поперечное) электрическое поле между кремниевой подложкой (как третьим электродом) и никелевыми столбиками.

**Ключевые слова:** барьеры Шотки, кремний, магнитосопротивление, магниторезистивный эффект, наноструктуры, никель.