

В.О. Коцюбинський¹, В.В. Мокляк², І.Ф. Миронюк¹,
В.Л. Челядин¹, К.Б. Остафійчук¹, Н.І. Нагірна¹, І.В. Урубков²

Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок γ -Fe₂O₃

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, v.kotsuybynsky@mail.ru

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, ndlfmp@pu.if.ua

Запропоновано спосіб отримання нанодисперсного γ -Fe₂O₃ шляхом термічного розкладу цитрату заліза. Проведено комплексні дослідження кристалічної та магнітної мікроструктури отриманого оксиду заліза. Виявлено, що після відпалу при температурі 200, 250 та 300 °С єдиною рентгенокристалічною фазою в матеріалі є нанодисперсний γ -Fe₂O₃ з розміром областей когерентного розсіювання 4-7 нм, частинки якого перебувають в магнітовпорядкованому та в суперпарамагнітному станах. Спостерігався вплив магнітної дипольної міжчастинкової взаємодії на параметри месбауерівських спектрів досліджуваних матеріалів. Пропонується модель, що пояснює відмінності магнітної мікроструктури нанодисперсного γ -Fe₂O₃, отриманого після відпалу при різних температурах.

Ключові слова: γ -Fe₂O₃, магнітні наноматеріали, суперпарамагнетизм, месбауерівська спектроскопія

Стаття поступила до редакції 15.05.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

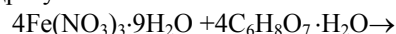
Вступ

Активний пошук нових способів отримання високодисперсних магнітних матеріалів та вдосконалення експериментальних методів їх дослідження дозволили створити матеріали з новими функціональними властивостями, які знаходять застосування для виготовлення електродів електрохімічних джерел енергії, як компоненти магнітокеро-ваних лікарських препаратів та каталізatori [1-4]. Залежність намагніченості високодисперсного магнітного матеріалу і його магнітної анізотропії від розміру та морфології частинок, їх взаємодії з ближнім кластерним оточенням, дозволяє вже на стадії його отримання, змінюючи умови синтезу частинок, цілеспрямовано впливати на їх фізико-хімічні властивості [5-13].

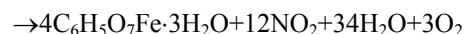
I. Отримання дослідних зразків та методи їх дослідження

При отриманні порошкового γ -Fe₂O₃ із частинками нанометричного масштабу в якості прекурсора використовували сіль Fe(NO₃)₃·9H₂O, водний розчин якої по краплях вводили у розчин

моногідрату лимонної кислоти

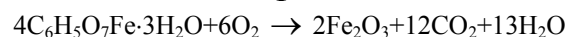


(1)



Осаджений гідрат цитрату заліза відділяли від дисперсійного середовища і протягом 12-15 діб висушували на повітрі при 50-60 °С. Отриманий ксерогель прожарювали при температурах 100, 150, 200, 250, 300 °С протягом 1 год:

T



Рентгенофазовий аналіз (РФА) дослідних зразків проводили з допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгєнівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Мікрозондові дослідження здійснено за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ, прилад JSM-6490 LV/HV JEOL, прискорююча напруга 30 keV).

Месбауерівські дослідження проведено з використанням спектрометра MS-1104Em (Co⁵⁷:Cr), ширина лінії металічного α -Fe становила 0,29 мм/с, калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно α -Fe.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис.1 приведено рентгенодифрактограми дослідних зразків. Прожарювання цитрату заліза при температурах 100 та 150°C не змінює рентгеноаморфного стану матеріалу, однак після відпалу при температурах 200, 250 та 300 °C єдиною рентгенокристалічною фазою в матеріалі є $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з параметром ґратки $a = 0,83388 \pm 0,00015$ нм. На дифрактограмах рентгенокристалічних матеріалів спостерігається гало дифузного розсіювання в області кутів 10-20°, що засвідчує наявність в зразках рентгеноаморфної складової.

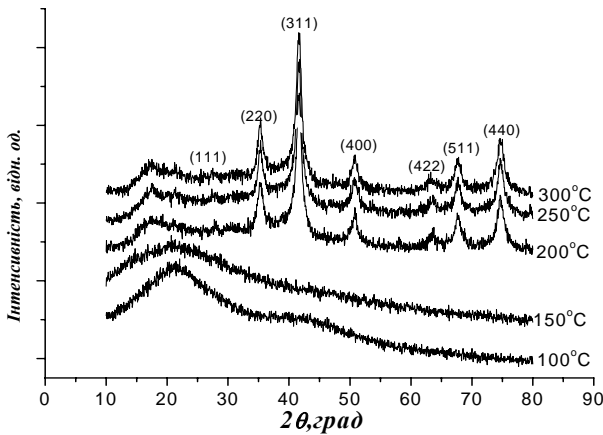


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отриманих при різних температурах прожарювання цитрату

Таблиця 1

Параметри месбауерівських спектрів дослідних зразків.

Умови отримання	$H_{ef}, Tл$	$\delta_s, мм/с$	$\Delta_s, мм/с$	$\omega, мм/с$	$S, \%$
вихідний	—	0,41	0,55	0,35	100
100°C	—	0,41	0,57	0,37	100
150°C	—	0,53	0,81	0,34	49,3
	—	0,52	1,33	0,40	43,8
	—	1,37	2,19	0,30	6,9
200°C	—	0,48	0,80	0,45	27,7
	—	0,48	1,32	0,45	15,1
	—	0,46	-0,08	3,61	21,6
	—	42,9	0,44	-0,03	0,43
250°C, 1 год	—	0,47	0,73	0,43	18,0
	—	0,47	1,25	0,49	13,6
	—	0,53	0,01	4,20	24,2
	—	43,9	0,45	-0,01	0,37
250°C, 3 год	—	0,35	0,75	0,38	19,7
	—	0,33	1,20	0,63	80,2
300°C	—	0,48	0,74	0,40	36,9
	—	0,47	1,24	0,51	43,0
	—	41,2	0,48	-0,09	0,36

Розраховані за методом, запропонованим авторами [14], усереднені розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), які відповідають розміру окремої частинки нанокристалічного матеріалу, після прожарювання при температурі 200°C становить 5 ± 1 нм, а після прожарювання при 250 та 300°C – 6 ± 1 нм. Пористість у ксерогелевидному $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ є результатом газовиділення під час сушіння та прожарювання гідрату цитрату заліза (рис.2).

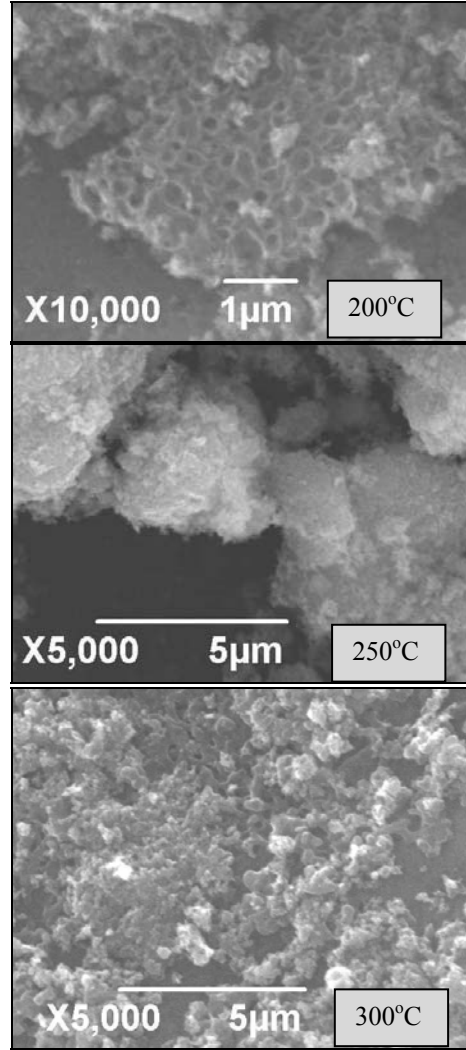


Рис. 2. Зображення ксерогелевидних частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отриманих при різних температурах прожарювання цитрату заліза.

Залучення для дослідження лабораторних зразків месбауерівської спектроскопії дозволило отримати інформацію про фазовий склад, магнітну мікроструктуру та валентний стан іонів заліза.

Наведені в таб.1 значення характеристичних параметрів М(месбауерівських)-спектрів (ізомерного зсуву δ , квадрупольного розщеплення Δ , ефективного магнітного поля на ядрі $\text{Fe}^{57} H_{ef}$) для отриманих матеріалів є меншими, порівняно з даними для мікрокристалічного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15]. Це зумовлено послабленням надобмінної взаємодії внаслідок

збільшення відносної кількості ядер Fe^{57} з об'єктами зв'язками. Поставити у відповідність окремі парціальні компоненти спектру ядра Fe^{57} з певним типом ближнього оточення не є можливим в даному випадку. При побудові моделі М-спектрів використовувалася методика [16] відновлення

функції розподілу значень H_{ef} на ядрах Fe^{57} в структурі $\gamma-Fe_2O_3$. Експериментальні М-спектри з відображенням їх розкладу на парціальні компоненти, а також функції розподілу H_{ef} на ядрах Fe^{57} зображено на рис.3.а та рис.3.б.

Відпал при $100^\circ C$ не викликає суттєвих змін в

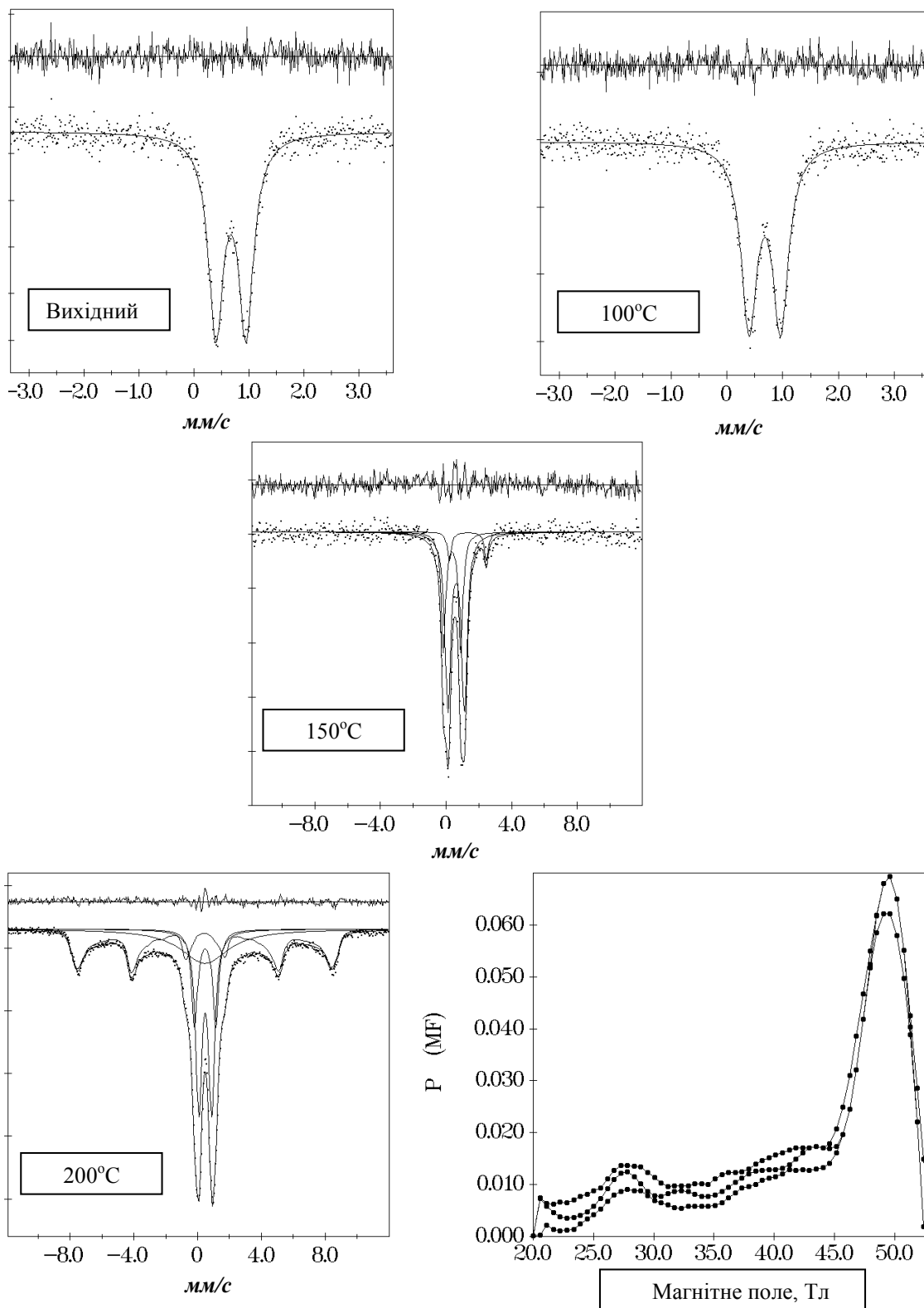


Рис. 3.а. М-спектри дослідних зразків (точки) та їх парціальні складові (суцільні лінії); для зразка отриманого при температурі прожарювання $200^\circ C$ подана функція розподілу ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} , що перебувають в магнітвпорядкованому стані.

кристалічній та магнітній мікроструктурі вихідного зразка.

Значення ізомерного зсуву $\delta=0,41$ мм/с та квадрупольного розщеплення $\Delta=0,50-0,56$ мм/с для дублетних компонент (ДК) вихідного та відпаленого при 100°C зразків дещо відрізняються від даних для цитрату заліза [17] і є близькими до результатів, наведених в роботі [18], в якій вивчалися суперпарамагнітні (СП) частинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ діаметром <10 нм в полімерній матриці. Загалом зафіксовані δ та Δ характерні для оксидів заліза в СП стані.

Відпал при 150°C викликає зростання значень як δ та Δ , причому М-спектр є суперпозицією трьох парціальних складових. Дві ДК, які формують центральний дублет, володіють близькими значеннями $\delta=0,52-0,53$ мм/с та різними значеннями $\Delta=0,80$ та $1,32$ мм/с відповідно. Згідно калібрівки δ та Δ [19], іони заліза, резонансне поглинання ядрами яких викликає появу двох ДК, перебувають у високоспіновому стані «+3» тетраедричної координації. Отриманий результат можна пояснити припустивши,

що розподіл частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за розмірами характеризується двома максимумами. Зафіксовані ДК є результатом резонансного поглинання γ -квантів ядрами Fe^{57} в частинках різного розміру. Значення Δ визначається симетрією ближнього оточення ядер Fe^{57} і залежатиме від величини пружної деформації ґратки внаслідок лапласівського тиску, який зростає обернено пропорційно до лінійних розмірів частинки. Третя ДК з $\delta=1,37$ мм/с та $\Delta=2,19$ мм/с формується в результаті резонансного поглинання ядрами іонів Fe^{2+} , причому тип координації ближнього оточення не визначений. Ймовірно, дана компонента є результатом наростанням напруг в системі на початковій стадії спікання наночастинок та появи внаслідок збільшення дефектності структури іонів заліза з числом магнітних сусідів в ближньому оточення ≤ 2 . Розвинена поверхня частинок та присутність поверхневих гідроксильних груп сприятиме появі іонів Fe^{2+} в парамагнітному стані. Відповідно до величини Δ в зразку можлива присутність поверхневої фази $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

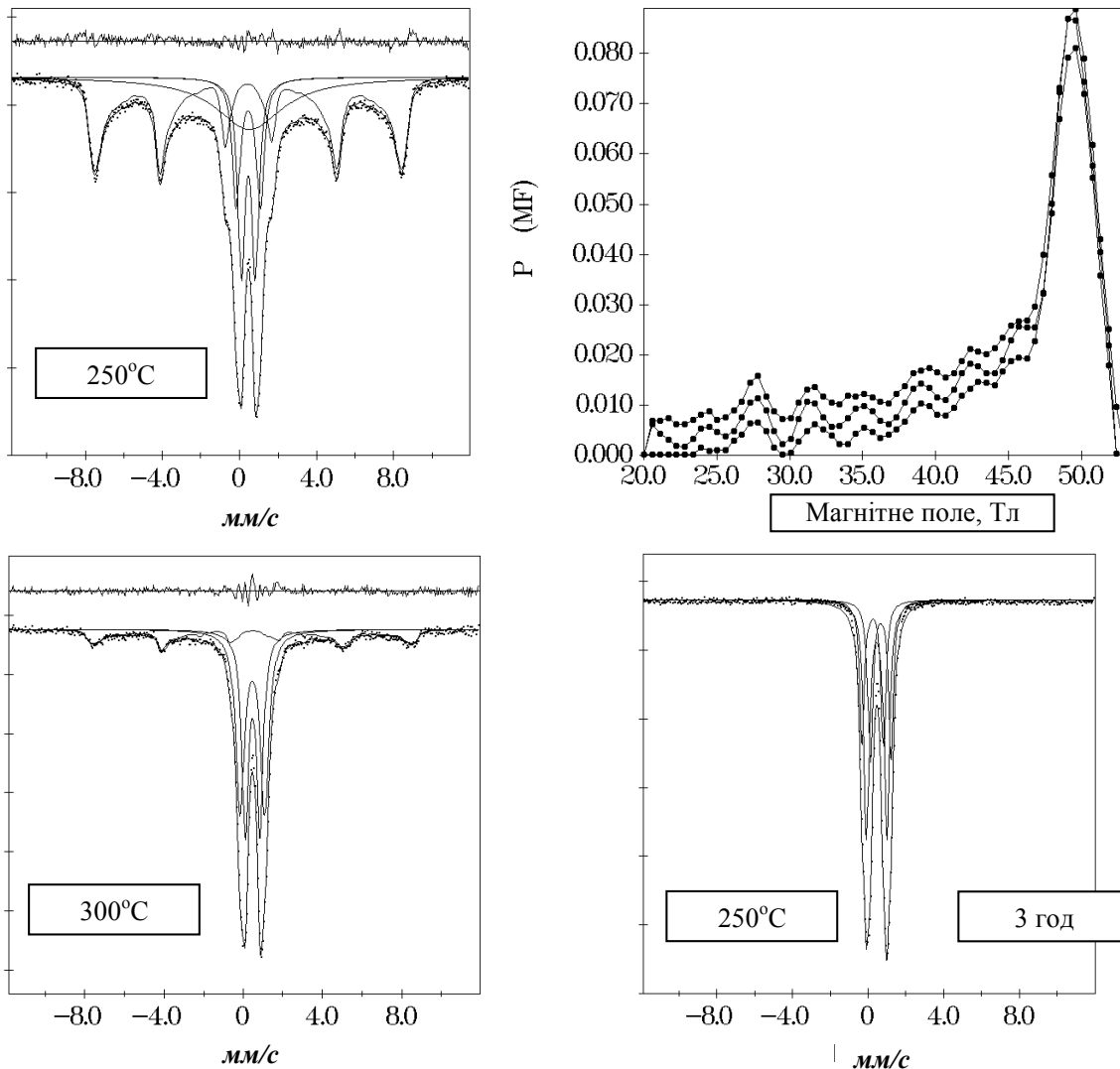


Рис. 3.6. М-спектри дослідних зразків (точки) та їх парціальні складові (суцільні лінії); для зразка отриманого при температурі прожарювання 250°C подана функція розподілу ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} , що перебувають в магнітвпорядкованому стані.

Зміни магнітної мікроструктури синтезованого матеріалу зумовлюються, в першу чергу, розмірними ефектами. При зменшенні об'єму феромагнітної частинки V нижче критичного $V_{кр}$ розбиття на домени стає енергетично невигідним і вона перебуватиме в стані однорідної намагніченості. Як результат, формується система монодомених кластерів з однофазною намагніченістю, розподіл спінів в якій відповідає мінімуму сумарної магнітної енергії. Магнітні моменти окремих іонів в межах частинки обертаються під дією теплових збурень когерентно, тобто магнітний момент частинки розраховується як сума магнітних моментів окремих атомів $\mu = \mu_a N_a$ – явище суперпарамагнетизму. Характеристичний час релаксації магнітного моменту розраховується за рівнянням $\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$, де τ_0 – параметр, мало

залежний від температури, і в першому наближенні обернений до частоти прецесії магнітного моменту частинки в зовнішньому магнітному полі H . Флуктуації магнітного моменту частинки викликають уширення ліній М-спектру і зникнення магнітної надтонкої структури при певному значенні енергії магнітної анізотропії $E_{ан}$, якому відповідає час релаксації магнітного моменту τ_r рівний часу реєстрації (час життя збудженого стану месбауерівського ядра Fe^{57} $\tau_p = 1,41 \cdot 10^{-7}$ с). Температура, при якій для частинки з певними усередненими значеннями K та V при даному методі реєстрації М-спектру відбувається перехід суперпарамагнітний стан / магнітновпорядкований стан називається температурою блокування T_B . Для конденсованих нанокластерних систем взаємодіючих частинок можлива ситуація переважання енергії магнітної взаємодії між двома сусідніми кристалітами, основний вклад в яку вносять обмінна $E_{обм}$ та дипольна $E_{м.д}$ енергії, над енергією анізотропії $E_{ан}$. Цей особливий випадок викликає значний теоретичний та практичний інтерес, що відображається в зростанні числа експериментальних результатів, присвячених даній проблематиці та спробах розробки послідовної моделі магнітних властивостей таких систем. Виявлено [20] значний вплив обмінних ефектів на макроскопічні магнітні характеристики матеріалів, який проявляється в появі властивостей магнітних наноматеріалів, аналогічних до характеристик спінового скла, появи зсувів температури блокування. Крім того, було показано [21], що в ряді випадків не можна нехтувати вкладом поверхневої енергії, що залежить від величини питомої поверхні частинок, та наявності на ній адсорбованих домішок, в енергію магнітної анізотропії. Вклад вносять і мікронапруги, що з'являються на границях сусідніх частинок під час термообробки, зокрема в роботі [22] для нанокластерної системи $\alpha-Fe_2O_3/\gamma-Fe_2O_3$ спостерігалися стрибкоподібні магнітні переходи першого роду з магнітновпорядкованого стану в парамагнітний при температурі 120-300 К, нижчих порівняно з аналогічними параметрами для об'ємних зразків (856 і 965 К відповідно). Переходи стимулюються дефектами, міжкластерною взаемо-

дією, напругами на міжфазних границях, що характерно для систем нанокластерів, які утворюються при твердотільних хімічних реакціях. Для реальних систем теоретичний опис ускладнюється вкладом ефектів форми частинок, станом їх поверхні та однорідності за об'ємом, характером об'єднання їх в єдину систему.

Для системи феромагнітних частинок магнітна дипольна взаємодія визначається характеристиками взаємодіючих часток і її енергія $E_{м.д} \sim \frac{V^2}{r^3}$, де r – відстань між двома кристалітами, яка в нашому випадку (центр-центр) становить 10-12 нм. Для опису диполь-дипольних взаємодій в системі випадково орієнтованих частинок, розглядаючи магнітні параметри певної частинки, застосовується модельна заміна усередненого впливу магнітостатичного поля, яке створюється сусідніми частинками шляхом введення характеристичної величини температурного зсуву T^* . Блокування осциляцій магнітного моменту частинки відбуваються при ефективній температурі $T_{ef} = T_B + T^*$; T^* відображає статистичний вплив диполь-дипольної взаємодії на орієнтацію та визначає величину усередненої за період осциляції енергії магнітної дипольної взаємодії – $E_{м.д} \approx k_0 T^*$.

Додатковий вклад енергії магнітної міжчастинкової взаємодії веде до того, що хоча енергія теплових коливань перевищуватиме енергію анізотропії, проте внаслідок взаємодії з ближнім кластерним оточенням перехід в суперпарамагнітний стан не відбувається (модель [23]); подібні ефекти є проявом особливостей колективної поведінки кластерної системи взаємодіючих феромагнітних наночастинок [24].

Константа магнітної анізотропії для суперпарамагнітних частинок нанодисперсного оксиду $\gamma-Fe_2O_3$ ($d \approx 6,5$ нм) згідно з [25] становить $K = 1,2 \cdot 10^6$ Дж/м³. Для нанокластерів $\gamma-Fe_2O_3$, локалізованих в порах сульфосоли розміром ~ 7 нм зафіксоване значення $K = 4,4 \cdot 10^5$ Дж/м³, що також перевищує величину $K_0 = 4,7 \cdot 10^3$ Дж/м³ для об'ємного зразка [26]. Є близькими значення $K = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^5$ Дж/м³ для частинок $\gamma-Fe_2O_3$ розміром 10 нм, які отримані методом рідкофазного гідролізу в роботі [27]. В нашому випадку для значення $K = 5 \cdot 10^5$ Дж/м³ за умови $\tau_0 = 10^{-9} - 10^{-10}$ с при температурі $T = 290$ К в суперпарамагнітному стані знаходяться частинки з лінійними розмірами меншими ніж 4,2-4,8 нм, що відповідає даним РФА.

Магнітновпорядкована складова М-спектрів зразків прожарених при температурах 200 та 250°C становить, відповідно, 35,6 та 44,1% інтегральної інтенсивності. Функція розподілу ефективних магнітних полів на ядрах ^{57}Fe загалом гладка, з основним максимумом при ≈ 49 Тл. Парамагнітна складова спектрів продовжує містити дві компоненти, що відповідають резонансному поглинанню в частинках з різним значенням середнього розміру, причому спостерігається тенденція до зниження параметрів δ та Δ , що пов'язано з ростом розмірів частинок, зниженням лапласівського тиску та збільшенням ступеня ковалентності хімічного зв'язку

Fe-O. Характерною особливістю зразків, відпалених при температурах 200 та 250°C, є наявність уширеного ($\omega=3,6$ та 4,2 мм/с відповідно) квадрупольного дублета з близьким до нуля Δ . Широка лінія ($\omega = 5,12$ мм/с) з нульовим квадрупольним розщепленням спостерігалася в М-спектрі нанокластерів оксидів заліза отриманих при температурному розкладі оксалату заліза [22]. Ця компонента може розглядатися як проміжний етап між магнітопорядкованим та суперпарамагнітним станами частинки за умови наявності сильної дипольної взаємодії між окремими частинками наносистеми. Такі системи проявляють суперпарамагнітні властивості вище температури переходу T_B , яка визначається величиною магнітних моментів взаємодіючих частинок та інтенсивністю цієї взаємодії. При температурах нижчих T_B такі системи поведуть себе як спінове скло і М-спектри характеризуються наявністю уширеного дублету, що вироджується у синглет. Дана компонента є результатом резонансного поглинання ядрами ^{57}Fe , ефективне магнітне поле на яких змінюється в межах від нуля до рівня насичення, причому теплові флуктуації магнітного моменту частинок, в яких знаходяться ці ядра, відбуваються, проте можливі «тимчасові зависання». Додатковий вклад енергії магнітної дипольної міжчастинкової взаємодії веде до того, що хоча енергія теплових коливань перевищуватиме енергію анізотропії, проте внаслідок взаємодії з ближнім кластерним оточенням перехід в суперпарамагнітний стан не відбувається (модель [23]).

Цікавим є дослідний зразок прожарений при температурі 300°C. Складова з $\Delta = 0$ відсутня, магнітопорядкована частина не перевищує 20% інтегральної інтенсивності при збереженні двохкомпонентної композиції центрального дублету із значеннями δ та Δ , близькими до аналогічних параметрів для дублетних складових зразків, відпалених при температурах 200°C та 250°C.

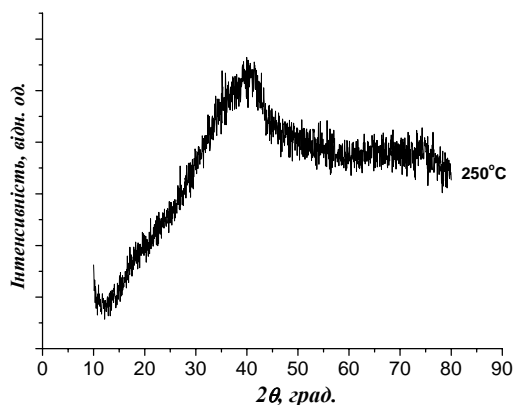


Рис. 4. Дифрактограма зразка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отриманого прожарюванням цитрату заліза при температурі 250°C впродовж 3 год.

Збільшення тривалості відпалу при температурі 250°C з 1 до 3 год. викликає повне зникнення компонент М-спектрів, що відповідають резонансному поглинанню ядрами іонів Fe^{3+} в стані магнітного впорядкування. За даними РФА (рис.4) даний матеріал є повністю рентгеноаморфним (наявні тільки мотиви $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Таким чином, спостерігається критична залежність структурних та магнітних параметрів від тривалості процесу термічного розкладу вихідного гелю. Порівняння параметрів дублетних компонент М-спектрів для даної системи з аналогічними параметрами системи, відпаленої при тій же температурі протягом 1 год (таб.1), виявляють збільшення ступені ковалентності хімічного зв'язку (проявляється в зменшенні ізомерних зсувів) при незмінній симетрії ближнього оточення.

Висновки

Узагальнюючи отримані експериментальні результати можна стверджувати, що в результаті термічного розкладу аморфного цитрату заліза $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температурі вище 200°C утворюються наночастинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Розкид частинок за розмірами зумовлює їх співіснування в магнітопорядкованому та суперпарамагнітному станах..

Робота виконана в рамках проекту UKX 2-9200-IF-08 за підтримки CRDF/USAID.

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Остафійчук К.Б. – інженер;

Челядин В.Л. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Нагірна Н.І. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Урубков І.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник відділу спектроскопії твердого тіла Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

- [1] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*, **74** (6), сс. 539-574 (2005).
- [2] D.K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang and M. Muhammed. Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles // *Chem. Mater.*, V. **15**, pp. 1617-1627 (2003).
- [3] M.V. Reddy, Ting Yu, Chornng-Haur Sow, Ze Xiang Shen, Chwee Teck Lim, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari a-Fe₂O₃ Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries// *Adv. Funct. Mater.*, **17**, сс. 2792–2799 (2007).
- [4] О.С. Петрова. Магнитные наночастицы γ -Fe₂O₃ для биомедицинских применений // *Альтер. Энергетика и Экология*, (1), сс. 119-120 (2007).
- [5] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt, Pieter Stroeve. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ particles // *J. Chem. Mater.*, **8**, pp. 2209-2211 (1996).
- [6] M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna. The formation of α -Fe₂O₃ nanodispersed particles in solution // *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 9, pp. 2538-2545 (1992).
- [7] T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, C. M. van Kats, A. P. Philipse. The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite (α -Fe₂O₃) Particles // *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, pp. 346-350 (2002).
- [8] Seung-Jun Leea, Jong-Ryul Jeongb, Sung-Chul Shinb, Jin-Chul Kimc, Jong-Duk Kim. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **282**, pp. 147–150 (2004).
- [9] Z. H. Zhou, J. Wang, X. Liua and H.S.O. Chanb. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles from emulsions // *J. Chem. Mater.*, No. 11, pp. 1704-1709 (2001).
- [10] X. Zeng, Z.Wang, Y. Liu, M. Ji. γ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by laser ablation of a tiny wire // *Appl. Phys. A* **80**, pp. 581–584 (2005).
- [11] О.В. Толочко и др. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке // *Письма в ЖТФ*, **31**(В.18), сс. 30-36 (2005).
- [12] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **288**, pp. 44-51 (2006).
- [13] K.S. Napolsky, A.A. Eliseev, A.V. Knotko, A.V. Lukahsin, A.A. Vertegel, Yu.D. Tretyakov. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix. // *J. of Materials Science and Engineering*, **23**, pp. 151–154 (2003).
- [14] D. Balzar, N.C. Popa. Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement // *The Rigaku Journal*, **22**, pp. 16-25 (2005).
- [15] C.J.Serna, M.P. Morales. Maghemite: A Versatile Magnetic Colloidal Material // *Surface and Colloid Science*, **17**, pp. 27-63 (2004).
- [16] J. Hesse, A. Rübartsch. Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra // *J Phys E: Sci Instrum*, **7**, pp. 526–532 (1974).
- [17] Y. Takashima, Y. Tateishi. Mössbauer Spectra of Various Organic Iron Chelates // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **38**(10), pp.1688-1693 (1965).
- [18] K.A. Malini, M.R. Anantharaman, A. Gupta. Low temperature Mossbauer studies on magnetic nanocomposites // *Bull. Mater. Sci. (Indian Academy of Sciences)*, **27**(4), pp. 361-366 (2004).
- [19] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes. Critical Review Of Analytical Applications Of Mossbauer Spectroscopy Illustrated By Mineralogical And Geological Examples // *Pure Appl. Chem.*, **75**(6), pp. 801-858 (2003).
- [20] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, pp. 2836–2857 (2008).
- [21] S. Morup, H. Topsøe, B.S. Clausen. Magnetic properties of microcrystals studied by Mossbauer spectroscopy // *Phys. Scr.*, **25**, pp. 713-719 (1982).
- [22] И.П. Суздалев, Ю.В. Максимов, В.К. Имшенник, С.В. Новичихин, В.В. Матвеев, Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев, А.А. Малыгин, Е.А. Соснов. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа // *Российские Нанотехнологии*, **1**(1-2), сс. 134-141 (2006).
- [23] J.L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spinglass laws // *Journal of Physics C*, **21**, pp. 2015–2034 (1988).
- [24] S. Morup, M. Hansen. Superparamagnetic Particles // *The Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials.*, pp. 2159-2176 (2007).
- [25] I.M. Coey, D. Khalafalla. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ // *Phys. State Solids*, **11**(1), pp. 229-239 (1972).
- [26] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1.* Издательский дом "Академперіодика", Киев: 588 с. (2001).
- [27] D. Predoi, V. Kuncser and G. Filoti. Magnetic Behaviour Of Maghemite Nanoparticles Studied By Mössbauer Spectroscopy // *Romanian Reports in Physics*, **56**(3), pp. 373-378 (2004).

V.O. Kotsyubynsky¹, V.V. Mokliak², I.F. Muronyuk¹,
K.B. Ostafiychuk, V.L. Chelyadyn¹, N.I. Nagirna¹, I.V. Urubkov²

Superparamagnetic γ -Fe₂O₃: Synthesis and Properties

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, v_kotsyubynsky@mail.ru

²A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, ndlfmp@pu.if.ua

Method of nanodispersed oxide γ -Fe₂O₃ synthesis by thermal decomposition of iron citrate obtained by colloidal solution Fe(NO₃)₃·9H₂O / C₆H₈O₇ ·H₂O precipitation are proposed. Complex investigations of obtained oxides crystalline and magnetic structures were done. Nanodispersed γ -Fe₂O₃ with sizes of coherent scattering regions about 4-7 nm was only one phase after gel annealing at 200, 250 та 300 °C; particles of synthesized materials are in state of magnetic ordering and in superparamagnetic state. The influence of magnetic dipole interparticles interaction on parameters of Mossbauer spectrums was observed. The phenomenological model of the differences between nanodispersed γ -Fe₂O₃ magnetic microstructures obtained after annealing at different temperatures was presented.