

**Григорий Семенович Римский¹, Юрий Владимирович Радюш²,
Игорь Иванович Макоед³, Михаил Алексеевич Буневич⁴**

¹канд. физ.-мат. наук, доц., зав. отраслевой лаб. радиационных воздействий
Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению

²канд. физ.-мат. наук, доц., ведущий науч. сотрудник лаб. радиационных воздействий
Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению

³канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина

⁴науч. сотрудник науч.-исслед. лаб. 5.1

«Многofункциональные металлоксидные композитные материалы»

Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Gregory Rymiski¹, Yuriy Radyush², Igor Makoed³, Mikhail Bunevich⁴

¹Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,

Head of the Industrial Laboratory of Radiation Effects

of the Scientific-Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus

²Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher
of the Industrial Laboratory of Radiation Effects of the Scientific-Practical Materials Research Centre
of National Academy of Sciences of Belarus

³Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of General and Theoretical Physics
of Brest State A. S. Pushkin University

⁴Researcher of the 5.1 Research Laboratory «Multifunctional metal oxide composite materials»
of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
e-mail: ¹rymski@physics.by; ³igmak2010@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ГАММА-КВАНТАМИ НА СТРУКТУРУ И ДИНАМИКУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТОВ $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$)

Модифицированным золь-гель методом получены твердые растворы ферритов $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$). Методами рентгеновской дифракции, рамановской и диэлектрической спектроскопии проведено исследование влияния γ -облучения дозами (2,5, 5 и 10) кГр на изменение структуры, динамики кристаллической решетки. Установлено, что параметры кристаллической решетки образцов остаются неизменными под действием ионизирующего гамма-излучения. Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, малые дозы облучения способствуют формированию радиационных дефектов и перераспределению катионов о тетра- и октаэдрических положениям в шпинельной структуре.

Ключевые слова: феррит кобальта, феррит цинка, кристаллическая структура, рамановская спектроскопия, гамма-облучение.

Influence of Gamma irradiation on the Structure and Dynamics of the Crystal Lattice of Solid Solutions of Ferrites $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$)

Solid solutions of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) were obtained using a modified sol-gel method. X-ray diffraction, Raman, and dielectric spectroscopy were used to study the effect of γ -irradiation at doses of 2,5, 5, and 10 kGy on changes in the structure and dynamics of the crystal lattice. It was found that the crystal lattice parameters of the samples remain unchanged under the influence of ionizing gamma radiation. According to Raman spectroscopy data, low irradiation doses promote the formation of radiation defects and the redistribution of cations among tetra- and octahedral positions in the spinel structure.

Key words: cobalt ferrite, zinc ferrite, crystal structure, Raman spectroscopy, gamma irradiation.

Введение

Нанокристаллические ферриты привлекают особое внимание благодаря уникальным электрическим, оптическим и магнитным свойствам [1–3], что обуславливает

их широкое применение во многих технологических областях, таких как создание и использование фотокатализаторов и фотоактивных материалов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение защитных покрытий, адресная доставка магнитных лекарств, гипертермия при лечении онкологических заболеваний и др. [1–4]. Среди широкого класса ферритов-шпинелей, обладающих высоким потенциалом практического использования, выделяют феррит кобальта (CoFe_2O_4) и феррит цинка (ZnFe_2O_4). Соединение CoFe_2O_4 обладает высокой величиной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, большой магнитной анизотропией и другими физическими свойствами [5–7]. Оно имеет структуру обращенной шпинели, в которой катионы Co^{2+} расположены в тетраэдрических позициях, а катионы Fe^{3+} поровну распределены между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями в структуре шпинели. ZnFe_2O_4 кристаллизуется в структуре нормальной шпинели с катионами Zn^{2+} , расположенными в тетраэдрических позициях и катионами железа Fe^{3+} , занимающими октаэдрические позиции [8]. Шпинель ZnFe_2O_4 проявляет антиферромагнитное упорядочение и релаксационные процессы диэлектрической поляризации недебаевского типа [9; 10]. Замещение катионов Co^{2+} катионами Zn^{2+} в CoFe_2O_4 вызывает перераспределение катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, что приводит к изменениям структурных, оптических, магнитных и других свойств [11–13] и служит основанием для использования системы твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в качестве модельной при исследовании влияния внешних факторов на свойства ферритов.

Интерес к изучению воздействия гамма-квантов на физические свойства ферритов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ определяется их потенциальным применением в условиях высокой радиации и возможностью целенаправленного регулирования свойств ферритов в процессе формирования дефектов, вызванных облучением [14].

В частности, гамма-облучение способно изменять диэлектрические свойства, генерируя дефекты и изменяя динамику носителей заряда [15]. Вместе с тем причины влияния гамма-излучения на кристаллическую структуру и физические свойства системы ферритов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ остаются недостаточно полно изученными.

Целью работы является выяснение влияния радиационно-индуцированных изменений, вызванных гамма-облучением дозами 2,5, 5 и 10 кГр на изменение параметров структуры и динамики кристаллической решетки в твердых растворах наноразмерных ферритов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Методы исследований

Твердые растворы наночастиц ферритов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) были синтезированы модифицированным золь-гель методом с использованием нитратов металлов [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (все 99,9 %)] взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Соли растворяли в дистиллированной воде. В качестве хелатирующего агента использовали лимонную кислоту. Осаждающим агентом являлся водный раствор аммиака, с использованием которого рН довели до 9 единиц. Полученный раствор выпаривали при 80 °С при постоянном перемешивании. Образовавшийся гель сжигали в муфельной печи при 350 °С. Полученный таким образом порошковый прекурсор прокаливали при температуре 650 °С в течение 4 часов на воздухе.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили методом рентгеновской дифракции с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,154178$ нм) при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ 15° – 70° с шагом 0,02°. Полнопрофильный анализ рентгенограмм проводили с использованием метода Ритвельда в программном комплексе FullProf. Средние размеры кристаллитов образцов рассчитывали

на основе шпинельной структуры нанокристаллов, определяя уширение пика (311) с использованием формулы Шеррера. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм и мощностью 1,5 Вт. Облучение образцов проводилось гамма-квантами дозами 5 и 10 кГр, полученными при распаде изотопа Co^{60} .

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены рентгенограммы образцов твердых растворов наноразмерных ферритов $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ до и после облучения гамма-квантами дозой 10 кГр.

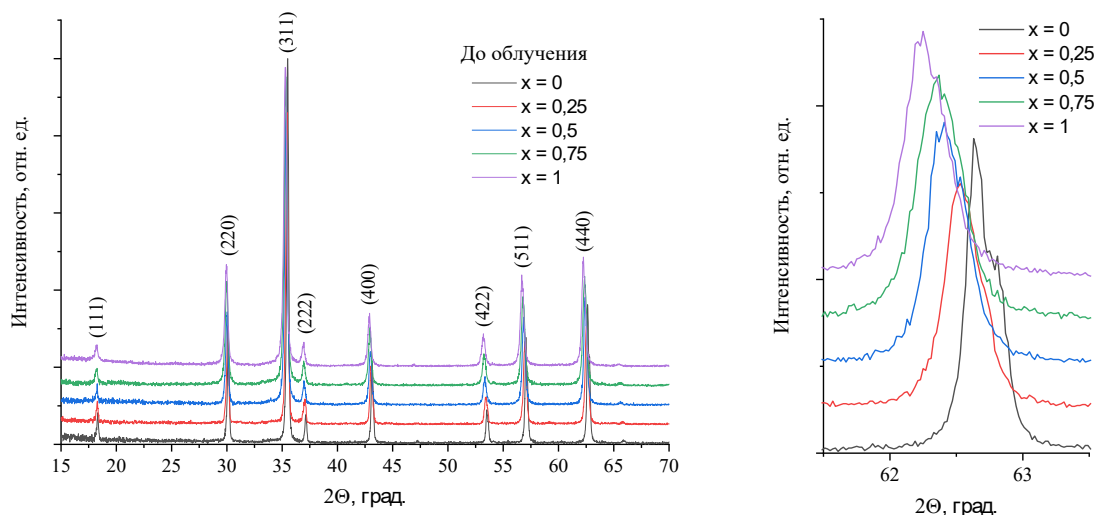


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов ферритов $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ до облучения гамма-квантами

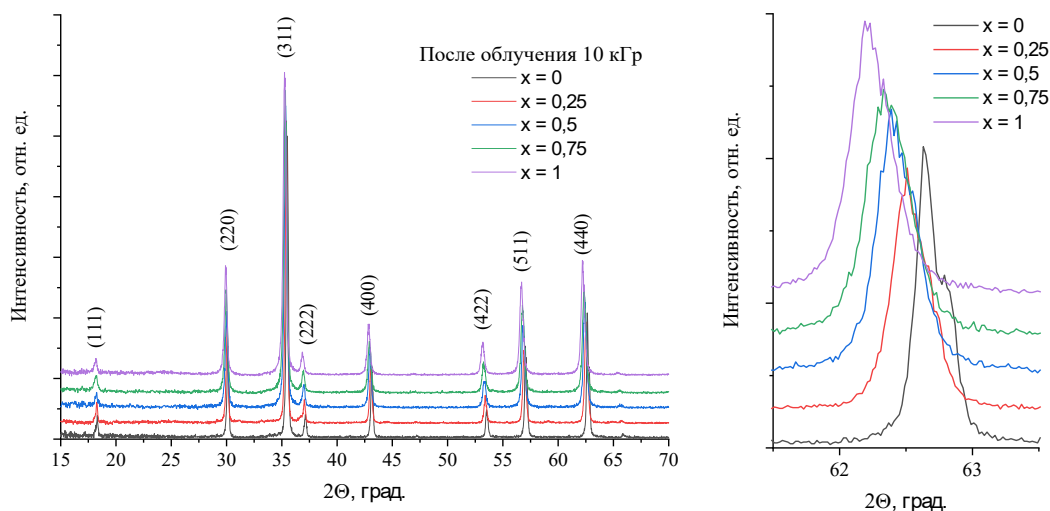


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов ферритов $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ после облучения гамма-квантами дозой 10 кГр

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что рефлексы всех образцов описываются в рамках шпинельной структуры с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. На спектре не выявлено каких-либо вторичных рефлексов, связанных с примесями, что свидетельствует о полном протекании синтеза. При замещении кобальта

цинком наблюдается линейное изменение параметра решетки a в соответствии с законом Вегарда. Для CoFe_2O_4 параметр кубической ячейки составляет $a = 8,3768 \text{ \AA}$, а для ZnFe_2O_4 $a = 8,4297 \text{ \AA}$. Наблюдаемый рост параметра кристаллической решетки a с увеличением содержания Zn связан с переходом от обращенной шпинели (CoFe_2O_4) к нормальной (ZnFe_2O_4). Это обусловлено тем, что в твердых растворах $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ионы Zn^{2+} ($r_{(\text{тет.})} = 0,600 \text{ \AA}$) в основном занимают тетраэдрические позиции. В результате ионы Fe^{3+} из тетраэдрических позиций ($r_{(\text{тет.})} = 0,490 \text{ \AA}$) вытесняются в октаэдрические позиции ($r_{(\text{окт.})} = 0,645 \text{ \AA}$) [15].

В таблице 1 приведены параметры кристаллической решетки, полученные путем уточнения соответствующих рентгенограмм по методу Ритвельда. Средний размер кристаллитов (D) и микродеформации (ϵ) определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием уравнения Уильямсона – Холла:

$$\beta \cos \Theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \Theta \quad (1)$$

где K – константа Шеррера (0,9), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина пика на полувысоте рентгеновской дифракции (после вычета инструментального уширения), а θ – угол Брэгга.

Из уравнения (1), построив зависимость $\beta \cos \theta$ от $4 \sin \theta$, определили величины D и ϵ по точке пересечения графика зависимости $\beta \cos \theta$ от $4 \sin \theta$ с вертикальной осью $\beta \cos \theta$ и его наклону. По результатам расчетов обнаружено уменьшение среднего размера кристаллитов и микродеформации в кристаллической решетке полученных образцов. Это связано со структурной перестройкой типа шпинели. Такая перегруппировка ионов может вызывать релаксацию кристаллической решетки через оптимизацию межатомных расстояний и уменьшение локальных искажений. В результате формируется более сбалансированная структура с пониженными микронапряжениями, несмотря на уменьшение размера кристаллитов, что объясняется установлением нового энергетически выгодного баланса межатомных взаимодействий в шпинельной матрице. Анализ результатов исследований структурных параметров после облучения свидетельствуют о том, что гамма-кванты в исследованном диапазоне доз не вызывают заметных изменений структурных параметров.

Таблица 1 – Параметры кристаллической решетки a , средние размеры кристаллитов и микродеформации твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ до и после облучения дозой 10 кГр

x	Параметры структуры					
	До облучения			После облучения		
	$a, \text{ \AA}$	$D, \text{ нм}$	$\epsilon, 10^{-3}$	$a, \text{ \AA}$	$D, \text{ нм}$	$\epsilon, 10^{-3}$
0	8,3768	55,952	0,988	8,3761	54,416	0,603
0.25	8,3939	48,518	0,920	8,3946	51,584	1,200
0.5	8,4055	32,960	0,627	8,4062	30,297	0,416
0.75	8,4144	29,713	0,526	8,4148	28,670	0,616
1	8,4297	25,002	0,255	8,4312	27,863	0,386

Для выявления образующихся в наноразмерных ферритах при облучении гамма-квантами дефектов, которые приводят к изменению формы и интенсивности колебательных мод кристаллической решетки, были получены спектры комбинационного рассеяния света твердых растворов до и после облучения. Результаты представлены на рисунке 3а. В спектре CoFe_2O_4 обнаружены шесть активных рамановских мод: три сигнала $F_{2g}(1-3)$, E_g и два сигнала $A_{1g}(1, 2)$. Моды E_g (303 см^{-1}), F_{2g} (470 см^{-1}), $A_{1g}(1)$

(615 cm^{-1}) и $A_{1g}(2)$ (680 cm^{-1}) соответствуют колебательным модам, связанным с октаэдрическими и тетраэдрическими позициями.

Спектр $ZnFe_2O_4$ демонстрирует четыре активные рамановские моды: два сигнала F_{2g} (350 cm^{-1} и 505 cm^{-1}) и два сигнала A_{1g} (640 cm^{-1} и 689 cm^{-1}). Спектры соединений $CoFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ хорошо согласуются с данными независимых исследований [16; 17]. По мере увеличения замещения кобальта цинком на спектре наблюдается смешение мод, обусловленное перераспределением катионов. Расщепление линии A_{1g} в спектрах комбинационного рассеяния света подтверждает формирование в процессе замещения твердых растворов со структурой обращенной шпинели. Изменение соотношения абсолютных величин интенсивностей пиков $A_{1g}(1)$ и $A_{1g}(2)$ свидетельствует об изменении распределения катионов Co^{2+} и Fe^{3+} по тетра- и октаэдрическим положениям с ростом концентрации катионов Zn^{2+} .

В твердых растворах с замещением в интервале $x = 0 - 0,75$ после облучения гамма-квантами на спектрах комбинационного рассеяния света наблюдается небольшое смещение всех рефлексов в область больших волновых чисел, а при $x = 1$ – небольшое смещение всех рефлексов в область малых волновых чисел. Так как параметры решетки меняются слабо, возможно, это связано с изменением эффективной массы окта- и тетракомплексов, обусловленной локальными дефектами (нарушением стехиометрии) и радиационно обусловленным перераспределением катионов по окта- и тетрапод решеткам.

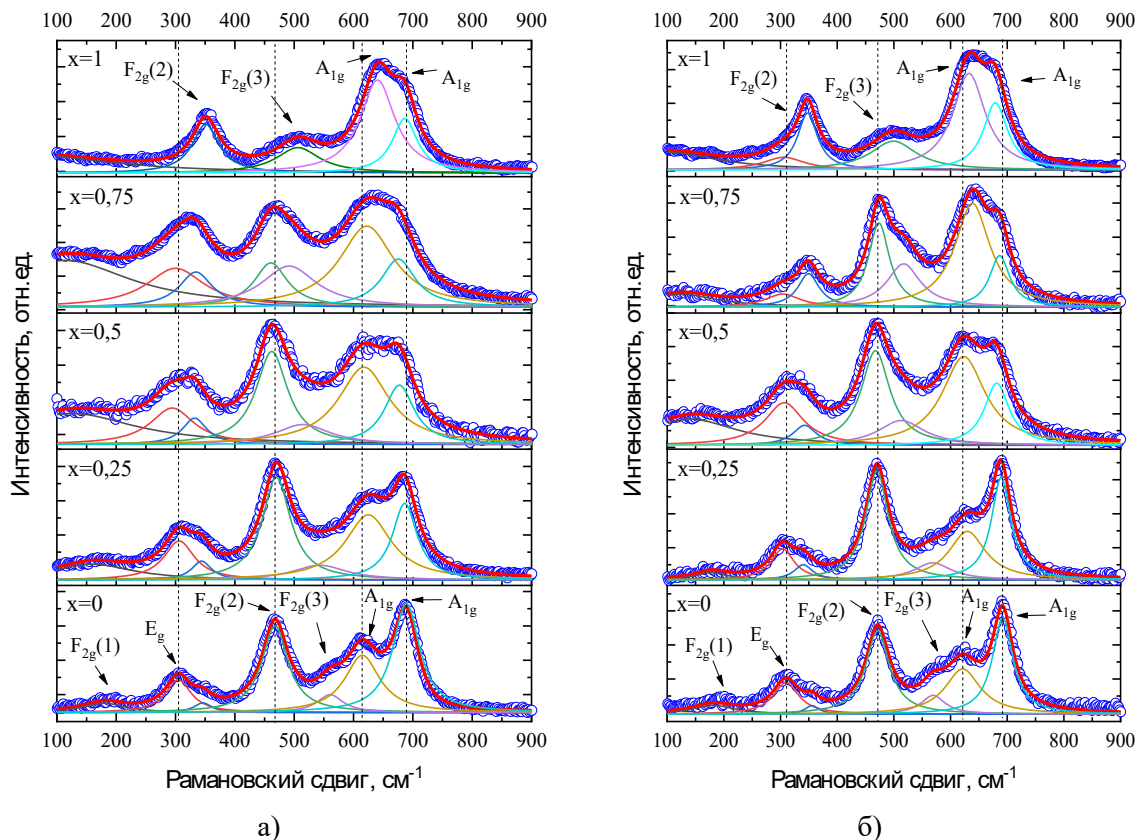


Рисунок 3 – Спектры комбинационного рассеяния света твердых растворов ферритов системы $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) до (а) и после (б) облучения гамма-квантами дозой 10 кГр

Заклучение

С использованием модифицированного золь-гель метода получены твердые растворы ферритов $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$). Установлено, что параметр

кристаллической решетки a увеличивается от 8,3768 Å в CoFe_2O_4 до 8,4297 Å в ZnFe_2O_4 , что связано с переходом от обращенной (CoFe_2O_4) к нормальной (ZnFe_2O_4) шпинели.

Средний размер кристаллитов и микродеформации уменьшается от $D = 55,952$ нм и $\varepsilon = 0,988$ для CoFe_2O_4 до $D = 25,002$ нм и $\varepsilon = 0,255$ для ZnFe_2O_4 . Параметры кристаллических решеток твердых растворов ферритов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) слабо изменяются под действием ионизирующего гамма-излучения. Однако результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света подтверждают влияние малых доз облучения на формирование радиационных дефектов и перераспределение катионов по тетра- и октаэдрическим положениям в шпинельной структуре. Результаты исследования представляют интерес в качестве справочного материала, который может быть использован при интерпретации результатов исследования диэлектрических, оптических и магнитных свойств полученных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ (REFERENCES)

1. Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles / T. R. Tatarchuk [et al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2018. – Vol. 731. – P. 1256–1266.
2. Investigation of thermal, structural, morphological and photocatalytic properties of $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles embedded in SiO_2 matrix / T. Dippong [et al.] // *Mater. Characterization.* – 2020. – Vol. 163. – P. 110268-1 – 110268-10.
3. Cobalt Ferrite Nanospheres as a Potential Magnetic Adsorbent for Chromium(VI) Ions / S. Jovanovic [et al.] // *J. Nanoscience and Nanotechnology.* – 2019. – Vol. 19. – P. 5027–5034.
4. Facile synthesis of $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles decorated reduced graphene oxide hybrid nanocomposites with enhanced electromagnetic wave absorption properties / J. Zhang [et al.] // *Cer. Int.* – 2020. – Vol. 46, nr 10. – P. 15925–15934.
5. Study of $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia / A. S. Kamzin [et al.] // *Physics of the Solid State* – 2017. – Vol. 59, nr 1. – P. 156–163.
6. Preparation of Magnetic $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles and Their Adsorption Performances of Congo Red / S. Li [et al.] // *J. Nanoscience and Nanotechnology.* – 2017. – Vol. 17. – P. 5415–5422.
7. Electrochemical synthesis of CoFe_2O_4 porous nanosheets for visible light driven photoelectrochemical applications / H. Yang [et al.] // *New J. Chem.* – 2013. – Vol. 37. – P. 2965–2968.
8. Ayyappan, S. Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel CoFe_2O_4 Nanoparticles / S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 590–596.
9. Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation / G. A. El-Shobaky [et al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2010. – Vol. 493. – P. 415–422.
10. Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles / V. Marneli [et al.] // *Nanoscale.* – 2016. – Vol. 8. – P. 10124-1 – 10124-14.
11. Dielectric, magnetic and electrical properties of ZnFe_2O_4 ceramics / A. Mekap [et al.] // *J. Mater. Sci: Mater Electron.* – 2013. – Vol. 24. – P. 4757–4763.
12. Investigation of structural, dielectric and electrical properties of ZnFe_2O_4 composite / D. Mohanty [et al.] // *Materials Today : Proceedings.* – 2020. – Vol. 33, nr 8. – P. 4971–4975.
13. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Zn-Doped CoFe_2O_4 Nanoparticles / T. Tatarchuk [et al.] // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – Vol. 12, nr 1. – P. 141-1 – 141-11.
14. Exploring the Impact of Zn Substitution on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles / S. Jovanovic [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2025. – Vol. 129, nr 28. – P. 12966–12976.
15. Microwave Dielectric and Magnetic Properties of Co-Zn Ferrites / A. R. Lamani [et al.] // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineeri.* – 2015. – Vol. 73. – P. 012124-1 – 012124-5.
16. Effect of gamma irradiation on the structural and magnetic properties of Co-Zn spinel ferrite nanoparticles / A. V. Raut [et al.] // *Materials Research Bulletin.* – 2015. – Vol. 63. – P. 123–128.
17. Effect of ^{60}Co gamma irradiation on dielectric and complex impedance properties of Dy^{3+} substituted Ni–Zn nanoferrites / M. Veena [et al.] // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* – 2016. – Vol. 419. – P. 375–385.