

Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, Н.Д. Палійчук

Кристалоквазіхімічна модель формування шпінельного CoFe_2O_4 , отриманого методом хімічного співосадження

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
Tel. (0342) 59-61-62; e-mail: tatar_ch@inbox.ru

В роботі синтезовано шпінельний ферит кобальту(II) методом хімічного співосадження. На основі даних X-променевого та термогравіметричного аналізів показано, що шпінель формується за температури 80°C . Запропоновано механізм утворення шпінелі через стадію формування шпінельного гідроксоферитного комплексу, в якому надалі відбувається електронне розвпорядкування за схемою $\text{Fe}_B^{3+} + \text{Co}_B^{2+} \rightarrow \text{Fe}_B^{2+} + \text{Co}_B^{3+}$. Вперше наведено кристалоквазіхімічне моделювання поверхневих взаємодій між гідроксидом кобальту(II) та ферум(III) гідроксидом, яке дозволяє простежити формування шпінельної структури за участю антиструктур матриці та приведених до відповідного стехіометричного вигляду гідроксидів. Наведено реакції утворення чотирьох типів кристалоквазіхімічних домішкових кластерів на поверхні гідроксидних матриць та їх взаємодію між собою з утворенням шпінельного CoFe_2O_4 .

Ключові слова: кобальт(II) ферит, шпінель, дефект, вакансія, кристалоквазіхімія.

Стаття постуила до редакції 11.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Шпінельний ферит кобальту (CoFe_2O_4) є відомим магнітним матеріалом з високою температурою Кюрі (793 K), великою магніто-кристалічною анізотропією, високою намагніченістю, чудовою хімічною стійкістю і механічною твердістю. Будучи перспективним магнітним і електричним резистивним матеріалом, CoFe_2O_4 знайшов широке застосування у запам'ятовуючих пристроях, магнітоелектричних перетворювачах, датчиках газу тощо [1-8]. Проте на сьогодні не описано механізм його утворення, зокрема з позицій взаємодії дефектних фаз. Разом з тим, застосування теоретичного підходу до вивчення дефектного стану, нестехіометрії, механізмів реакцій за участю дефектних фаз у різноманітних системах тіл (тверде тіло – тверде тіло, тверде тіло – рідина, тверде тіло – газ) дозволяє детальніше пояснити їх реакційну здатність, каталітичні властивості, дослідити фізичні властивості кристалів, особливо магнітні, електричні та оптичні.

I. Об'єкти та методи досліджень

Синтез фериту кобальту проведено методом хімічного співосадження. Вихідними речовинами для синтезу були $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, які бралися у молярному співвідношенні 1:2, тобто у

співвідношенні, в якому іони Co^{2+} та Fe^{3+} входять у структуру CoFe_2O_4 . Осадження проводили шляхом поступового додавання до суміші розчинів солей 4М розчину NaOH до $\text{pH}=10-11$ за температури 80°C при постійному перемішуванні на протязі 1 год. Осад промивали дистильованою водою за температури 20°C до $\text{pH}=7$ для видалення іонів NO_3^- та Na^+ . Промитий осад висушували 72 год. за температури 80°C до постійної маси. Отриманий порошок спікали за температури 800°C на протязі 2 год. із наступним повільним охолодженням до кімнатної температури.

X-променевий аналіз синтезованого фериту кобальту проведено на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання, $\lambda = 0,1542\text{ nm}$, 30 кВ, 15 мА) в діапазоні кутів $15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$. Дифрактограми аналізували методом Рітвельда за допомогою програмного забезпечення FullProf. Величину ОКР розраховували за формулою Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де k – константа, яка визначається зовнішньою формою частинок ($k = 0,89$), β – інтегральна ширина дифракційного піку на половині висоти, λ – довжина хвилі $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання ($\lambda = 0,1542\text{ nm}$), θ – дифракційний кут, D – величина ОКР, нм.

Термогравіметричний аналіз виконано на дериватографі Q1500D Paulik-Paulik-Erdey. Втрата маси зразка фіксувалася безперервно із збільшенням

температури до 1000°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері повітря. Як порівняльний матеріал використовували прожарений оксид алюмінію.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що шпінеліди зі спільно осаджених гідроксидів утворюються при значно нижчих температурах, ніж у керамічній технології. В даній роботі співосадження гідроксидів Co^{2+} та Fe^{3+} з наступним тривалим висушуванням за температури 80°C зразу ж призвело до формування дрібнокристалічної шпінельної фази CoFe_2O_4 (просторова група $\text{Fd}3\text{m}$) (рис.1). Проте зразок ще додатково відпалювали за температури 430° та 800°C . Параметр елементарної комірки уточнено методом Рітвельда: для CoFe_2O_4 (80°C) $a=0,829\pm 0,002$ нм, для CoFe_2O_4 (430°C) $a=0,829\pm 0,002$ нм, для CoFe_2O_4 (800°C) $a=0,8349\pm 0,0003$ нм. X-променеве дослідження зразків показало, що у вибраній температурній області присутня тільки одна шпінельна фаза (рис.1).

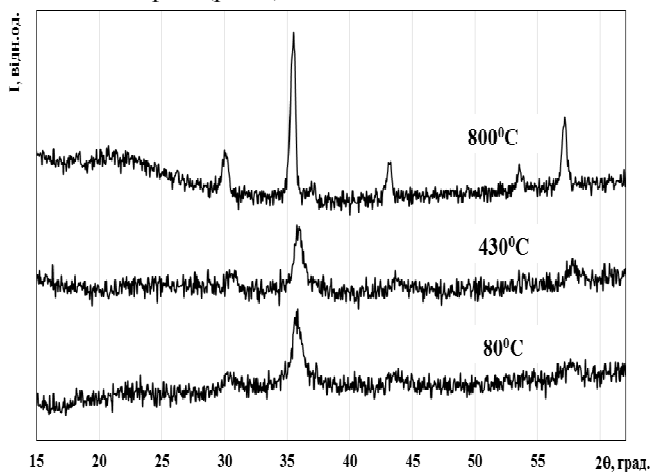


Рис. 1. X-променеві дифрактограми кобальтового фериту, отриманого хімічним співосадженням за різних температур.

Початок реакції осадження супроводжується утворенням моноядерних гідросокомплексів кобальту(II) та феруму(III), в склад яких входять іони OH^- та молекули води. При додаванні NaOH до розчину Fe^{3+} спостерігається утворення гідратного комплексу феруму $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, який є термодинамічно нестабільним і трансформується у більш стабільні кристалічні сполуки (гетит, гематит). Відомо [9], що у маточному розчині з високою концентрацією гідроксильних іонів та ще й при підвищених температурах (що відповідає умовам експерименту в даній роботі) утворюється гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ і даний процес супроводжується відщепленням води.

При осадженні гідроксидом натрію іонів Co^{2+} з розчину нітрату кобальту (II) в інтервалі значень $\text{pH}=10\text{-}12$ утворюється тільки одна малорозчинна сполука – кобальт(II) гідроксид, яка складається із

шарів заповнених октаедрів CoO_6 [10-12]. Проте при традиційному осадженні лугом при $\text{pH}>10$ не вдається уникнути окиснення Co(II) до Co(III) . У [9] показано, що у випадку спільного осадження з гідроксидом феруму(III) ступінь окиснення Co(OH)_2 залежить від співвідношення гідроксидів та природи аніонів вихідних солей цих металів.

Тому, можна припустити, що утворення твердого осаду гідроксофериту кобальту відбувається за схемою: феритний гідросокомплекс – зародок – первинна частинка – вторинна частинка (асоціат первинних частинок) – дрібнодисперсний первинний кристал. В ІЧ-спектрі зразка, синтезованого за температури 80°C , присутні деформаційні коливання, які відповідають OH -групам гідроксофериту кобальту.

Гідроксоферитна фаза, яка формується у сильнолужному середовищі, матиме октаедричну полімерну координаційну будову, яка характеризується присутністю олових зв'язків (мостикових зв'язків через OH -групи). Металгідроксидні октаедри, які не належать крайнім фрагментам, скомпенсовані і електростатично, і координаційно, тобто іони Me^{2+} та Me^{3+} перебувають в оточенні шести лігандів – іонів O^{2-} чи OH -груп. У крайових октаедрах реалізація такої структури неможлива, тому катіони реалізують своє характеристичне координаційне число шляхом електростатичного приєднання надлишкових іонів OH^- . Тому локальний заряд OH -груп, які розміщені на поверхні гідроксоферитної фази, відрізнятиметься від локального заряду міжшарових OH -груп, розміщених в центрі координаційного полімеру. Їх видалення із структури гідроксофериту потребує вищої температури. Таке припущення узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії досліджуваної системи.

Таким чином, первинний кристал являє собою шарувату структуру, побудовану з пакетів гідроксоферитної шпінельної фази, пов'язаних між собою оловими зв'язками. Аналізуючи дані дифрактограм (рис.1) видно, що з підвищенням температури до 430°C частинки порошку не збільшують свою кристалічність, вони тільки удосконалюють свою структуру. Для розрахунку середнього розміру ОКР за формулою Шеррера використано найінтенсивніший дифракційний пік (311) для CoFe_2O_4 . Осад, який утворюється при кристалізації із розчину з $\text{pH} > 10$ за даними X-променевого аналізу характеризується як дрібнокристалічний із розміром первинних частинок 9 нм. Залежність величини ОКР від температури спікання кобальтового фериту наведено на рис. 2. Видно, що з підвищенням температури до 430°C розмір ОКР практично не змінюється, тоді як підвищення температури до 800°C зумовлює кристалізацію дрібнокристалічного порошку і середній розмір ОКР зростає до 28 нм.

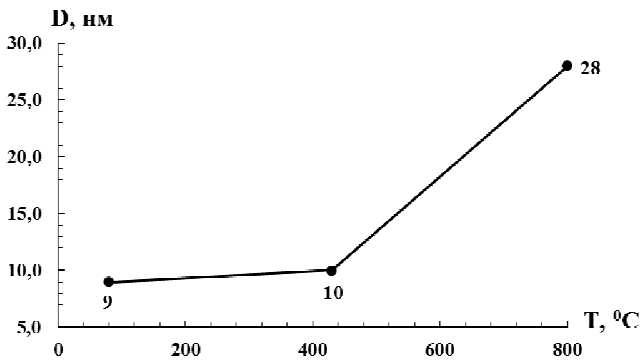


Рис. 2. Вплив температури спікання на величину ОКР кобальтового фериту.

Термограми спільно осаджених гідроксидів кобальту та феруму (рис.3) характеризуються наявністю ендо- та екзоефектів, а також поступовим зменшенням маси на всьому температурному інтервалі аж до 800°C. Один ендотермічний та два екзотермічні ефекти супроводжуються втратою маси, яка пов'язана з виділенням структурної (у вигляді ОН-груп) та неструктурної (міжшарової та адсорбованої у вигляді молекул H₂O) води (рис.3). Ендотермічний пік з максимумом при 150°C, пов'язаний із послідовними процесами дегідратації (втратою фізично сорбованих та хемосорбованих молекул води) та дегідроксиляції (видалення гідроксильних груп із гідроксидів).

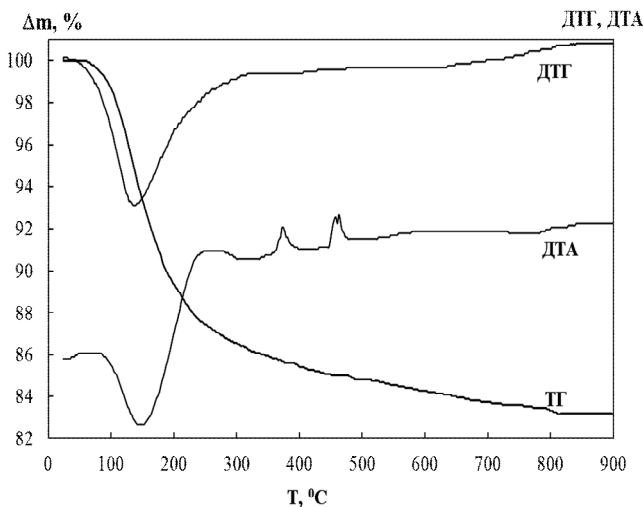
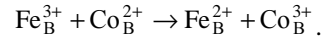


Рис. 3. Криві диференціального термічного аналізу та термогравіметрії гідроксидів кобальту(II) та феруму(III), отриманих методом хімічного співосадження.

В інтервалі температур 360 – 400°C та 450 – 480°C спостерігається два екзотермічні піки, пов'язані із перебудовою всередині шпінельної структури Me⁺²Me₂⁺³O₄ без її переходу у яку-небудь іншу структурну модифікацію. Це підтверджується і зміною співвідношення інтенсивностей піків на дифрактограмах (рис.1), що свідчить про те, що відбувається перерозподіл катіонів між тетра-(А) та октаедричною (В) підгратками шпінелі.

Враховуючи те, що в гідроксоферитній фазі будуть присутні катіони Co²⁺, вони

відновлюватимуть частину катіонів Fe³⁺ до стану Fe²⁺, тобто спостерігатиметься реакція електронного обміну (розвпорядкування):



Такому стану іонів відповідатиме кристалохімічна формула шпінелі загального вигляду (Co_x³⁺Fe_{1-x}³⁺)_A[Fe_x²⁺Co_{1-x}²⁺Fe₃₊]_B(O₄²⁻)_O. Крім того, наявність іонів Fe²⁺ вказує і дублет на месбауерівському спектрі зразка. При підвищенні температури спостерігається електронний перехід і структура трансформується у Fe_A³⁺[Co₂₊Fe₃₊]_B(O₄²⁻)_O (a = 0,829 нм). Цьому відповідає перший екзоефект на дериватограмі (рис.3). Другий екзотермічний пік з максимумом за температури 465°C, відповідає кристалізації дрібнокристалічного феритного зразка, що підтверджується даними X-променевого аналізу (рис.1). До температури 800°C поступово видаляються міжшарові гідроксили, зв'язані сильним Н-зв'язком.

III. Кристалоквазіхімічний механізм формування фериту кобальту

Взаємодія співосаджених гідроксидів відбувається на поверхні дотику фаз Co(OH)₂ і Fe(OH)₃, в результаті чого утворюється шпінельна фаза, тобто створюється послідовність шарів Co(OH)₂ | Fe(OH)₃. Проте у літературі, зокрема у [9], наводяться докази існування моногідрату ферум(III) оксиду – гетиту α-FeOOH – замість тригідрату Fe₂O₃·3H₂O, якому і приписують формулу Fe(OH)₃. Автори даної роботи погоджуються із цим, проте для зручності опису нової антиструктурної моделі формування дефектних гідроксидних фаз користуються записом «Fe(OH)₃», маючи на увазі існування гідратних комплексів феруму саме у лужних розчинах.

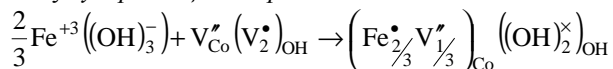
Якщо розглядати процеси на поверхні Co(OH)₂ (матриця), тоді Fe(OH)₃ буде виступати домішкою і в результаті утворюватиметься дефектна фаза кобальт(II) гідроксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні Fe(OH)₃ (матриця), тоді Co(OH)₂ – домішка, внаслідок чого утворюється дефектна фаза ферум(III) гідроксиду. Взаємодія дефектних фаз призводить до утворення шпінельного кобальт(II) фериту. Детальний опис процесів зроблено на основі кристалоквазіхімічної моделі.

Метод кристалоквазіхімії [13] передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі V_A^{*}[V_B^{**}](V₄^{••})_O. Дефекти тут розглядаються з урахуванням кристалічної структури та її координаційних поліедрів. У кристалоквазіхімічній моделі хрестик (×) означає відносний нульовий ефективний заряд, крапка (•) і штрих (') – позитивний і негативний надлишкові заряди відповідно; квазіхімічна вакансія позначається літерою V.

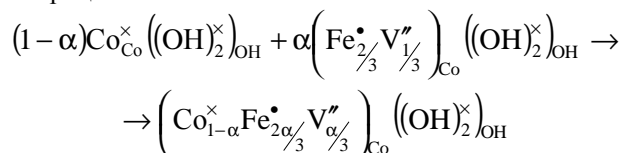
3.1. Процеси, які відбуваються на поверхні кристалічної ґратки $\text{Co}(\text{OH})_2$.

3.1.1. Стехіометрія за аніоном.

Щоб отримати кристалоквазіхімічну формулу сполуки необхідно провести накладання (*суперпозицію*) кристалохімічної структури з антиструктурою. *Антиструктура* являє собою кристалічний вакуум, тобто вільні вакансії, які залишаються після того, як катіони і аніони покинуть свої позиції. Їх кількість еквівалентна кількості металу і аніону в матриці. Якщо катіон вважати за позитивно заряджену частинку, то вакансію слід вважати античастинкою, і якщо катіон має заряд "+", то його вакансія завжди має заряд "-". Аналогічно і у випадку аніонної вакансії. Оскільки вакансії, що утворилися, мають протилежні заряди, то вони прагнуть сполучитися між собою. В результаті цього процесу утворюється антиструктура. Отже, антиструктура матриці $\text{Co}(\text{OH})_2$ запишеться так: $V_{\text{Co}}''(V_2^{\bullet})_{\text{OH}}$ (індекси внизу означають позиції, в яких розташовані іони), де V_{Co}'' – катіонна вакансія, V_{OH}^{\bullet} – аніонна вакансія. Метод кристалоквазіхімії полягає в тому, щоб провести накладання антиструктури матриці зі структурою домішки. Ця операція носить назву *суперпозиція* або *резонанс*:



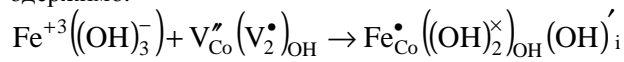
Внаслідок резонансу отримуємо кристалоквазіхімічний кластер з типом дефектів – катіонні вакансії. Для отримання гідроксиду з аналогічним типом дефектів візьмемо α моль кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці:



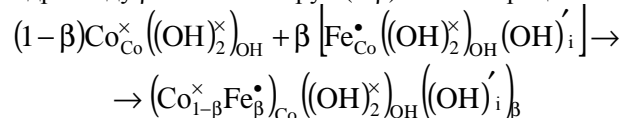
Оскільки відбувається заміщення двовалентного іону Co^{2+} на тривалентний Fe^{3+} , то при введенні $\text{Fe}(\text{OH})_3$ йони Fe^{3+} займають вузли, які належать йонам Co^{2+} , тим самим утворюючи дефекти $\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$. Їх позитивний заряд компенсується негативним зарядом катіонних вакансій у позиції Кобальту. В результаті отримуємо дефектний кобальт(II) гідроксид з катіонними вакансіями та електронними дефектами.

3.1.2. Стехіометрія за катіоном.

При суміщенні антиструктури матриці зі стехіометричним по металу ферум(III) гідроксидом одержимо:



Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання кобальт(II) гідроксиду β моль кластеру і $(1-\beta)$ моль матриці:



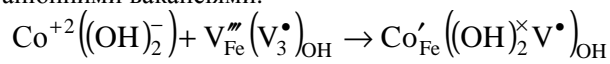
Внаслідок цього утворюється кобальт(II) гідроксид із дефектами вкорінені гідроксильні групи

$(\text{OH})'_i$ та електронними дефектами в підґратці кобальту.

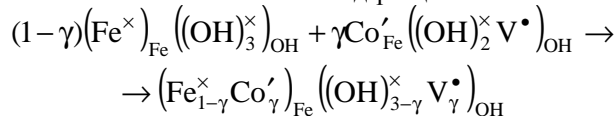
3.2. Процеси, які відбуваються на поверхні кристалічної ґратки $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3.2.1. Стехіометрія за катіоном.

В цьому випадку матрицею виступатиме ферум(III) гідроксид, а його антиструктура – $V_{\text{Fe}}''(V_3^{\bullet})_{\text{OH}}$. При резонансі утвориться кластер із аніонними вакансіями:

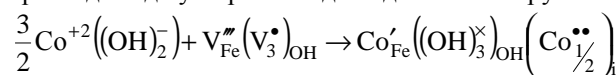


При сполученні γ моль кластеру з $(1-\gamma)$ моль матриці, отримаємо 1 моль гідроксиду з аніонними вакансіями та атомами Co в підґратці Fe :

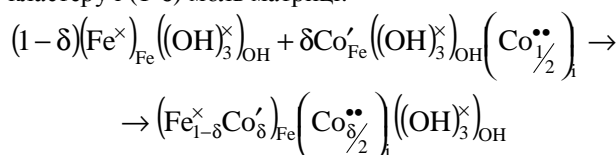


3.2.2. Стехіометрія за аніоном.

Суперпозиція стехіометричного за Оксигеном кобальт(II) гідроксиду з антиструктурою матриці призводить до утворення відповідного кластеру:



Для отримання 1 моль гідроксиду з природою дефекту типу вкорінений метал, беремо δ моль кластеру і $(1-\delta)$ моль матриці:



В результаті утворюється ферум(III) гідроксид із дефектами вкорінені атоми Co та електронними дефектами в підґратці Феруму.

Таким чином, на основі антиструктурної моделі спрогнозовано природу точкових дефектів під час утворення дефектних гідроксидів на межі поділу $\text{Co}(\text{OH})_2 | \text{Fe}(\text{OH})_3$ (табл. 1). Видно, що під час реакції на поверхні кобальт(II) гідроксиду можливе утворення дефектної фази з катіонними вакансіями та вкоріненим аніоном, а процеси на поверхні ферум(III) гідроксиду супроводжуються утворенням дефектної фази з аніонними вакансіями та вкоріненим кобальтом (табл. 2).

Таблиця 1

Типи дефектів у стехіометричному фериті кобальту

Матриця	Домішка	Стехіометрія за катіоном	Стехіометрія за аніоном
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$ та OH'_i	$\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$ та V_{Co}''
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	Co'_{Fe} та V_{OH}^{\bullet}	Co'_{Fe} та $\left(\text{Co}_{\frac{1}{2}}^{\bullet\bullet} \right)_i$

Таблиця 2

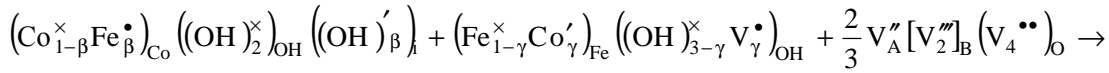
Типи дефектних гідроксидних фаз на поверхнях $\text{Co}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$			
Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна гідроксидна фаза)	Позначення кластеру
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$(\text{Co}_{1-\beta}^{\times} \text{Fe}_{\beta}^{\bullet})_{\text{Co}} ((\text{OH})_2^{\times})_{\text{OH}} ((\text{OH})'_{\beta})_i$	(I)
		$(\text{Co}_{1-\alpha}^{\times} \text{Fe}_{2\alpha/3}^{\bullet} \text{V}_{\alpha/3}^{\prime\prime})_{\text{Co}} ((\text{OH})_2^{\times})_{\text{OH}}$	(II)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$(\text{Fe}_{1-\gamma}^{\times} \text{Co}'_{\gamma})_{\text{Fe}} ((\text{OH})_{3-\gamma}^{\times} \text{V}_{\gamma}^{\bullet})_{\text{OH}}$	(III)
		$(\text{Fe}_{1-\delta}^{\times} \text{Co}'_{\delta})_{\text{Fe}} (\text{Co}_{\delta/2}^{\bullet\bullet})_i ((\text{OH})_3^{\times})_{\text{OH}}$	(IV)

3.3. Механізм формування шпінельної структури кобальтового фериту.

Внаслідок взаємодії дефектних гідроксидних фаз між собою (кластерів I, II, III та IV) (табл. 2)

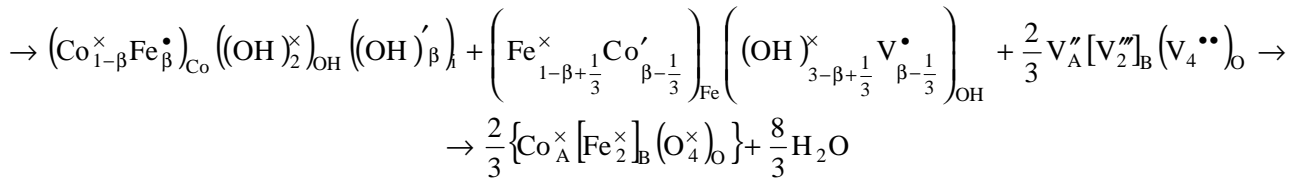
проходять реакції утворення шпінельного фериту кобальту.

Зокрема, кластер (I) із дефектами вкорінення взаємодіє з кластером (III) із аніонними вакансіями:

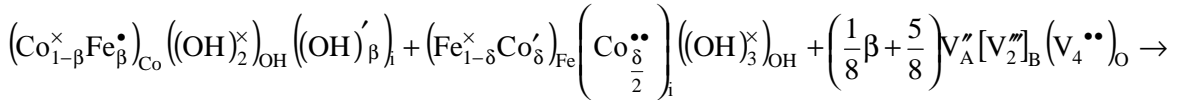


γ заміняємо на β з умови, що на один атом Кобальту у фериті припадає два атоми Феруму

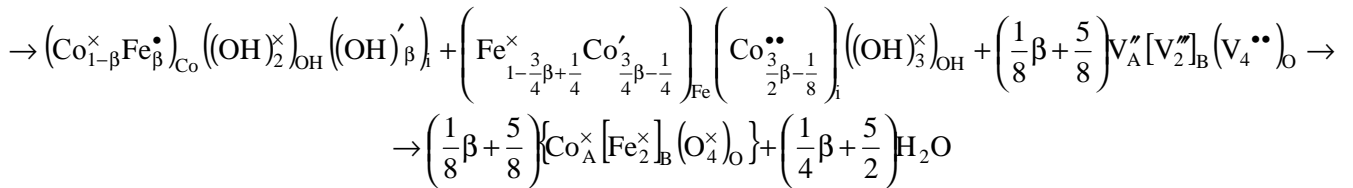
$$\text{Тоді: } 1 - \beta + \gamma = \frac{(\beta + 1 - \gamma)}{2}; \quad \gamma = \beta - \frac{1}{3}$$



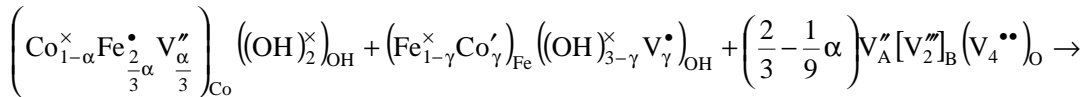
Взаємодія дефектних фаз оксидів з вкоріненими гідроксильними групами (I) і вкоріненим кобальтом (IV) запишеться наступним чином:



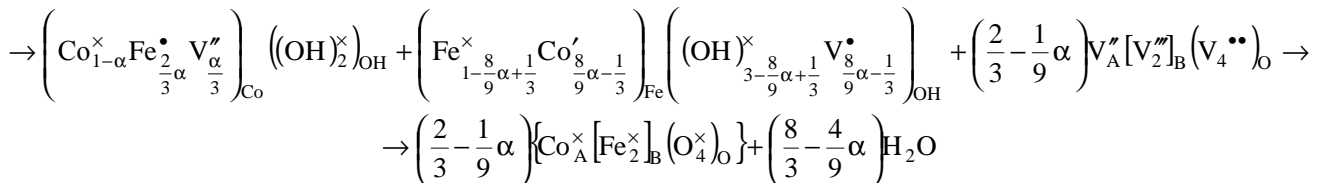
$$1 - \beta + \delta + \frac{\delta}{2} = \frac{(\beta + 1 - \delta)}{2}; \quad \delta = \frac{3}{4}\beta - \frac{1}{4}$$



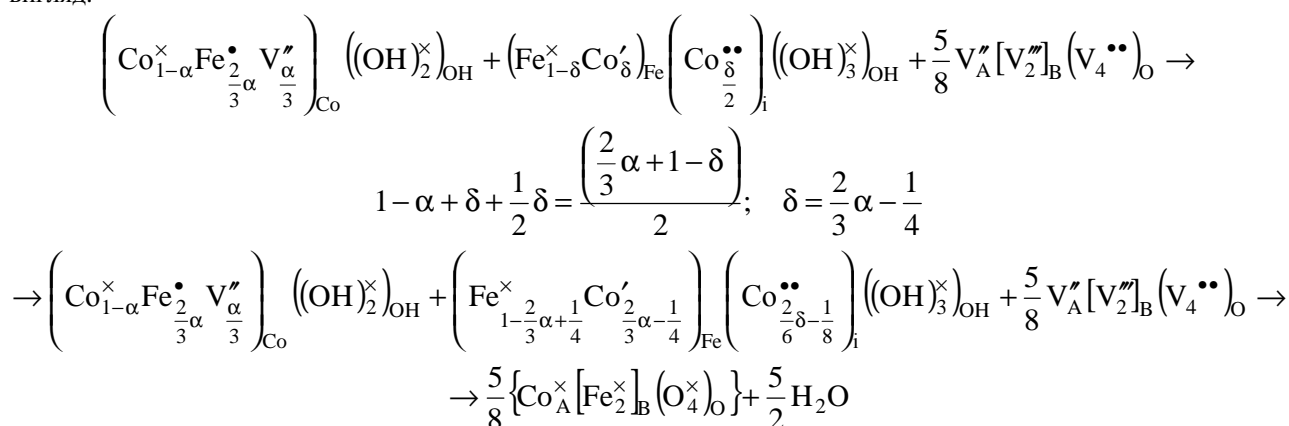
Взаємодія гідроксидного кластеру з катіонними вакансіями (II) і кластеру з аніонними вакансіями (III) виглядатиме так:



$$1 - \alpha + \gamma = \frac{\left(\frac{2}{3}\alpha + 1 - \gamma\right)}{2}; \quad \gamma = \frac{8}{9}\alpha - \frac{1}{3}$$



Взаємодія дефектних гідроксидних кластерів з катіонними вакансіями (II) та вкоріненим кобальтом (IV) матиме вигляд:



В усіх випадках внаслідок взаємодії дефектних фаз оксидів утворюється шпінельний ферит кобальту складу $\text{Co}_A^{\times} [\text{Fe}_2^{\times}]_B (\text{O}_4^{\times})_O$. Результати X-променевого та термогравіметричного аналізу свідчать про те, що формування шпінельної фази із гідроксоферитного координаційного полімеру спостерігається вже за температури 80°C , а надалі відбувається трансформація кристалічної шпінельної структури, яка з підвищенням температури втрачає олові зв'язки міжшарових OH-груп.

Висновки

В роботі методом гідроксидного співосадження за температури 80°C синтезовано однофазний ферит CoFe_2O_4 кубічної шпінельної структури. На основі даних X-променевого та термогравіметричного аналізу описано механізм взаємодії гідроксидів Co(II) та Fe(III) через стадію утворення гідроксидного феритного комплексу. Розраховані середні значення ОКР для зразків синтезованих за температур в межах $80 - 800^{\circ}\text{C}$, зростають від 9 до 28 нм. На основі квазіструктурної моделі описано антиструктурний механізм утворення фериту кобальту через взаємодію гідроксидних дефектних

фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі фаз $\text{Co(OH)}_2 | \text{Fe(OH)}_3$. Застосування квазіструктурної методики дає можливість набагато глибше пояснити механізм одержання шпінельного фериту кобальту, що можна використати під час прогнозування його властивостей, зокрема при цілеспрямованому введенні донорних та акцепторних домішок металоксидів.

Автори висловлюють подяку д.х.н., професору Шийчуку О.В. за сприяння у проведенні термічного аналізу та обговорення результатів досліджень.

Татарчук Т.Р. – член-кореспондент Академії технологічних наук України, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Яремій І.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Палійчук Н.Д. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

[1] W. Liu, Y. Chan, J. Cai, C. Leung, C. Mak, K. Wong, F. Zhang, X. Wu, X. D. Qi, J. Appl. Phys., 112, 104306 (2012).

[2] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, and D. Fiorani, Nanotechnology, 21, 125705 (2010).

[3] R. Comes, H. Liu, M. Khokhlov, R. Kasica, J. Lu, and S. A. Wolf, Nano Lett. 12, 2367 (2012).

[4] D. Peddis, N. Yaacoub, M. Ferretti, A. Martinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, C. Cannas, G. Navarra, J. M. Greneche, D. Fiorani, J. Phys.: Condens. Matter. 23, 426004 (2011).

[5] E. Snoeck, C. Gatel, R. Serra, G. BenAssayag, J. B. Moussy, A. M. Bataille, M. Pannetier, M. Gautier-Soyer, Phys. Rev. B 73, 104434 (2006).

[6] M. J. Carey, S. Maat, P. Rice, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, A. Kellock, P. Nguyen, B. A. Gurney, Appl. Phys. Lett. 81, 1044 (2002).

[7] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik, E. Jedryka, Sci. Technol. Adv. Mater. 9, 014101 (2008).

- [8] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Science 303, 661 (2004).
- [9] V.P. Chalyj, *Gidrookisi metallov (zakonomernosti obrazovanija, sostav, struktura i svojstva)* (Kiev, 1972).
- [10] I.V. Pjatnickij, *Analiticheskaja himija kobal'ta* (Moskva, 1965).
- [11] A.A. Palant, V.P. Shhavinskaja, *Zhurnal neorgan. himii*, 46 (12), 2101 (2001).
- [12] A.A. Palant, A.V. Ivanova, V.A. Reznichenko, *Zhurnal neorg. himii*, 39 (5), 859 (1994).
- [13] S.S. Lisnyak, *Neorganicheskie materialyi*, 28 (9), 1913 (1992).

T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, N.D. Paliychuk

Crystalloquasichemical Model of Spinel CoFe_2O_4 Formation, Obtained by Chemical co-Precipitation Method

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel. (0342) 59-61-62; e-mail: tatar_ch@inbox.ru*

In the work the spinel cobalt ferrite synthesized by chemical co-precipitation method. The X-ray diffraction analysis and thermal analysis confirmed the crystalline structure and phase purity of the prepared ferrite. The crystalloquasichemical mechanism of formation stoichiometric cobalt ferrite through interaction by defective hydroxide phases was described. The surface phenomena that occur on the boundary phase distribution was described. There formation of cationic and anionic vacancies, rooted cobalt atoms or oxygen atoms. Crystalloquasichemical modeling of surface interactions between Co(OH)_2 and Fe(OH)_3 can trace the formation of spinel structure with the participation of antistructure of matrix and reduced to the corresponding stoichiometric hydroxides species. Shows the reaction of four types of crystal impurity clusters on the surface of the hydroxide matrix and their interaction with each other to form spinel CoFe_2O_4 .

Keywords: cobalt ferrite, spinel, defect, vacancy, crystalloquasichemistry.