

12,05

## Структурные преобразования наночастиц $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от количества ионов Cu

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, А.А. Валиуллин<sup>1</sup>, А. Bingolbali<sup>3</sup>, N. Doğan<sup>4</sup><sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань Россия<sup>3</sup>Department of Bioengineering, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey<sup>4</sup>Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Kocaeli, Turkey

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 17 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 5 марта 2020 г.

Принята к публикации 10 марта 2020 г.

Изменения структуры и свойств магнитных наночастиц ферритов-шпинелей  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от концентрации ионов Cu ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) исследованы с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Установлено, что с увеличением концентрации ионов Cu структура наночастиц меняется от структуры обратной шпинели ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) к смешанной шпинели ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). Показано, что метод гидротермального синтеза позволяет получить однофазные наноразмерные частицы, обладающие очень узким распределением по размерам и идеальным магнитным упорядочением, перспективные для биомедицинских применений. Установлена связь между распределением катионов по подрешеткам, величиной параметра инверсии и концентрацией ионов Cu.

**Ключевые слова:** ферриты-шпинели для биомедицины, мёссбауэровская спектроскопия, магнитная структура.

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49479.657

### 1. Введение

Магнитные наночастицы (МНЧ) с большим отношением поверхности к объему обладают уникальными магнитными свойствами, отличающимися от их объемных аналогов [1,2]. Поэтому МНЧ находят все большее применение в различных областях, в том числе в биомедицине [3,4]. Особую важность МНЧ представляют для тераностики, нового подхода в медицине, сочетающего в себе терапию и диагностику [5,6]. МНЧ являются идеальными кандидатами для разработки новых тераностических систем для целевой контролируемой доставки лекарств, усиления контрастности снимков магнитно-резонансной томографии и магнитной гипертермической терапии. Однако, для использования МНЧ в биомедицине и тераностике необходимо полностью изучить характеристики наночастиц, включая размер, структуру, химический состав поверхностного слоя и объема частицы, магнитные свойства и токсичность. В случае биомедицинских применений основное внимание уделялось МНЧ оксидов железа, обладающим элементарным составом, совместимым с живым организмом. Однако, магнитные характеристики МНЧ оксидов железа не отвечают полностью требованиям биомедицины. Поэтому, в последние годы усилия исследователей направлены на поиск новых магнитных частиц с более высокими и под-

ходящими для биомедицины характеристиками, причем без потери преимуществ, присущих МНЧ оксидов железа. К таким материалам относятся ферриты со структурой шпинели с общей формулой  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ , где  $\text{M}^{2+}$  двухвалентные (Ni, Cu, Co и др.) [7–13], занимающие в гранецентрированной кубической кристаллической решетке ферритов-шпинелей (ФШ) два неэквивалентных положения: тетраэдрические (А) и октаэдрические (В). Структурная формула ферритов-шпинелей (ФШ) записывается в виде  $(\text{M}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})^{\text{A}}[\text{M}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta}]^{\text{B}}\text{O}_4$ , где ионы, заключенные в квадратные скобки, занимают октаэдрические В-позиции, а ионы в круглых скобках — тетраэдрические А-узлы [8]. Величина  $\delta$  — это степень инверсии, определяемая как доля А-положений, занятых ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Полное заполнение А-позиций двухвалентными катионами металлов и В-положений ионами  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к структуре нормальной шпинели ( $\delta = 1$ ). Если ионы  $\text{M}^{2+}$  занимают исключительно В позиции, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в равной степени заполняют доступные А- и В-положения, то получаются шпинели с обратной структурой ( $\delta = 0$ ). ФШ с катионным распределением между  $\delta = 0$  и  $\delta = 1$ , в которых ионы  $\text{M}^{2+}$  находятся в обоих узлах решетки, называются шпинелями со смешанной структурой [8].

Свойства МНЧ ФШ широко исследованы в последние годы (см. [5–12] и ссылки там). В результате установ-

лено, что технологическими приемами и легированием ионами металлов (например, цинка, марганца или меди) можно изменять распределение ионов по неэквивалентным положениям кристаллической решетки (степень инверсии), структуру поверхностного слоя, типы огранки частицы и, таким образом, управлять специфичными свойствами МНЧ ФШ [10–19]. Такие преимущества делают МНЧ ФШ особенно привлекательными для биомедицины [18–21].

Перспективными материалами для практических применений являются наночастицы ФШ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  из-за их способностей изменять, в зависимости от морфологии, свои физические свойства и адаптировать их для различных целей [2,8,10–18]. МНЧ феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  интересны для биомедицинских применений, т.к. обладают низкими значениями намагниченности насыщения, высокой коррозионной стойкостью, коэрцитивностью и магнитокристаллической анизотропией, а также стабильностью и коллоидной диспергируемостью в физиологических жидкостях [20,21], по сравнению с их объемными аналогами [22,23]. Однако, для использования МНЧ в биомедицине необходимо модифицирование их свойств и функционализация [24], что возможно, в частности, допированием ионами Cu (см. например, [3] и ссылки там). Для этих целей разрабатывались химические, физические и механохимические методы синтеза МНЧ Ni и Cu ферритов-шпинелей, например, такие как, гидротермальный, соосаждение, цитратный, метод обратных мицелл, зольгель и измельчение в шаровой мельнице и др. [10–18,24–34]. Количество меди, введенной в  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , приводит к структурному фазовому переходу, который сопровождается снижением симметрии кристалла вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера [27,28,30–33]. Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованиям Ni-, Cu- и Ni–Cu ферритов-шпинелей, в полученных результатах имеются противоречия, как, например, в определении степени преобразования структуры (параметра инверсии) наночастиц [35–37]. Опубликованные экспериментальные данные зачастую не согласуются [15,38].

Для изучения свойств МНЧ используются самые разнообразные методики, как рентгеновская дифракция, мёссбауэровская и инфракрасная спектроскопии, электронные микроскопы [7,25,27,29,30,32]. Ограничения метода РД связаны с тем, что постоянные кристаллических решеток шпинелевых структур оксидов железа очень близки, и это не позволяет однозначно идентифицировать эти оксиды методом рентгеноструктурного анализа. Мёссбауэровская спектроскопия испытывает серьезные ограничения в точном анализе спектров, когда размеры МНЧ менее 10 nm. В этом случае эффект суперпарамагнитной релаксации приводит к уширению и перекрытию зеемановских линий в спектрах, что делает сверхтонкую структуру мёссбауэровских спектров неразрешенной, а анализ спектров чрезвычайно затруднительным [29]. Однако, на мёссбауэровских спектрах МНЧ размерами

более 10 nm линии поглощения гамма-квантов ионами Fe, занимающими неэквивалентные положения, достаточно хорошо разрешаются. Это позволяет уверенно анализировать фазовое состояние, распределение ионов по неэквивалентным подрешеткам, магнитную структуру и сверхтонкие взаимодействия в исследуемых материалах [10,15,29,40], что недоступно другим методикам. Эффект Мёссбауэра широко используется для структурных исследований ФШ [41,42]. Представленные в работе [43] сравнительные структурные исследования, проведенные методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции, показали полезность мёссбауэровской спектроскопии для оценки стехиометрии в наночастицах.

Для исследований были выбраны ФШ ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), где  $x$  варьируется от 0 до 1. Монокристаллы ФШ  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (где  $\text{M} = \text{Ni}$  или  $\text{Cu}$ ) — это магнитомягкие материалы, обладающие структурой обратной шпинели с коллинеарным Неелевским упорядочением спиновых моментов. Температура Нееля феррита  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  составляет  $\sim 780$  K [8,28,42]. В зависимости от условий синтеза и количества ионов Cu шпинель  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  может обладать кубической или тетрагональной симметрией [28,39]. При уменьшении размера кристаллитов до нанометрового диапазона в феррите  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  гистерезисные потери приближаются к нулю, значение коэрцитивной силы понижается, а удельное электрическое сопротивление и магнитокристаллическая анизотропия повышаются [44].

В настоящей работе представлены результаты мёссбауэровских исследований о распределении катионов, степени инверсии, структурных и магнитных свойств МНЧ ФШ  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , проведенных с целью создания МНЧ, требуемых для биомедицины.

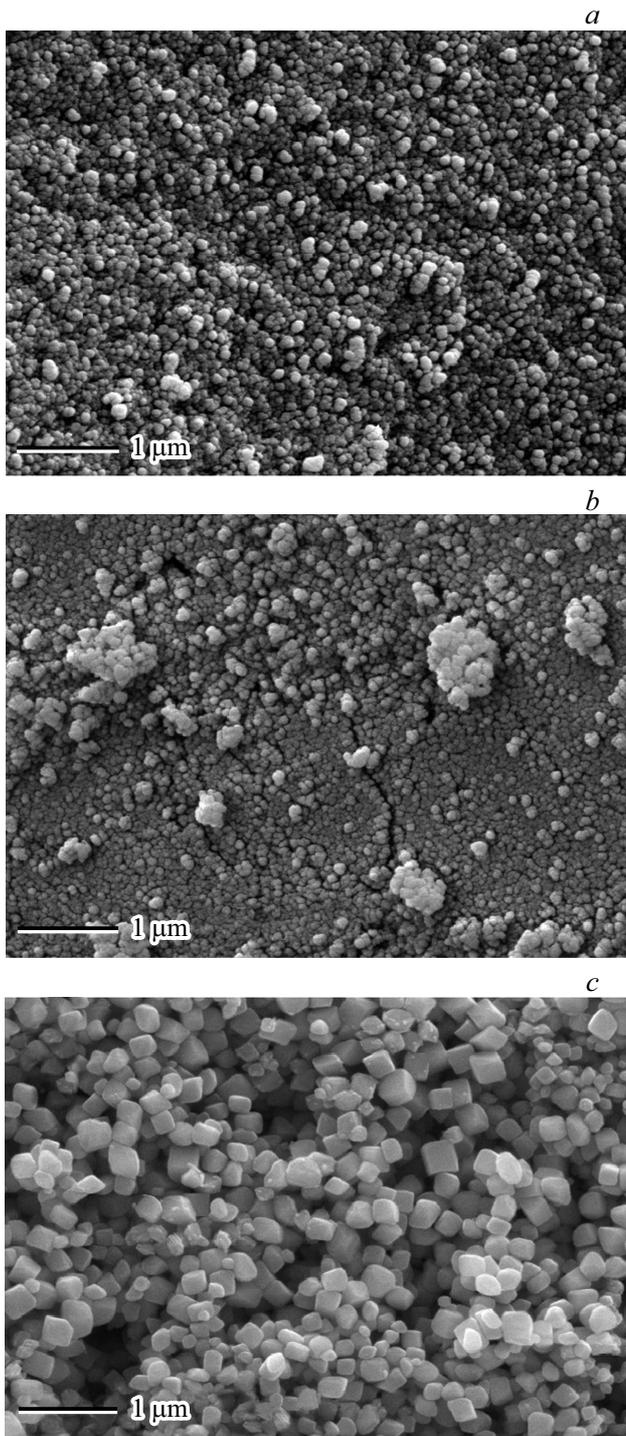
## 2. Материалы и методы

Исследуемые МНЧ  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ) получены методом контролируемого гидротермального синтеза из смеси гексагидрата хлорида железа, хлорида никеля и дигидрата хлорида меди, как это было описано ранее [34]. Структура и размеры частиц  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  исследованы с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Smart Lab на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54060$  Å) при 40 kV и 35 mA.

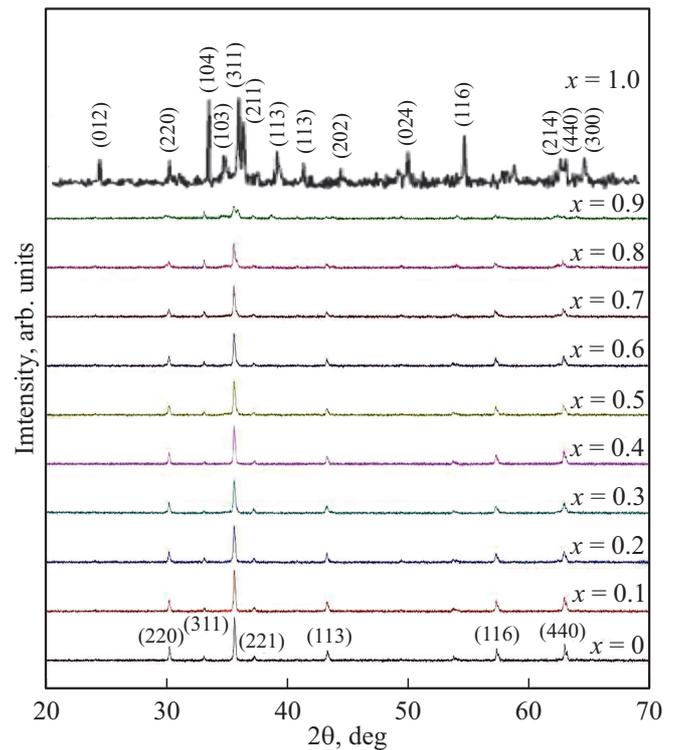
Магнитная структура и фазовые состояния синтезированных МНЧ  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  исследованы с помощью мёссбауэровского спектрометра с регистрацией гамма-квантов от источника  $\text{Co}^{57}$  (Rd) в геометрии пропускания через образец. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги  $\alpha$ -Fe толщиной 6  $\mu\text{m}$  при комнатной температуре. Для математической обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров (МС) МНЧ  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  использовалась специализированная программа [45].

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), фотографии структуры и морфологии поверхности, из которых видно, что частицы  $NiFe_2O_4$  представляют собой однородные сферические МНР без кластеризации. Частицы ФШ



**Рис. 1.** SEM-фотографии наночастиц  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ : (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.6$ , и (c)  $x = 1.0$ .



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы наночастиц  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ .

$CuFe_2O_4$  обладают тетрагональной формой (рис. 1, c). Кристаллиты феррита  $NiCuFe_2O_4$  (рис. 1, b) имеют сферическую форму и высокую плотность. Минимальный размер частиц, рассчитанный из СЭМ-изображений, получен при  $x = 0.6$  (т. е. в образце  $Ni_{0.4}Cu_{0.6}Fe_2O_4$ ).

На рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ). Размеры кристаллитов (DXRD) исследуемых наночастиц  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , рассчитанные в предположении частиц сферической формы по полной ширине на половине максимума самой интенсивной линии (311) с использованием уравнения Дебая–Шеррера [46], приведены в табл. 1. Как видно на табл. 1, размеры частиц варьируются в пределах 46–60 нм.

Положения линий на рентгеновских дифрактограммах исследуемых МНЧ (рис. 2) типичны для структуры шпинели, линии примесных или посторонних фаз отсутствуют. Узкие ширины линий рентгеновских дифрактограмм указывают на высокое качество кристаллизации частиц. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы однофазны и наблюдаемые на всех рентгенограммах рефлексы свидетельствуют о формировании шпинельной структуры, что согласуется с данными, полученными для  $NiFe_2O_4$  в [47,48], для  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  в [27,48] и для  $CuFe_2O_4$  в [49,50]. Образцы  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  при  $0 \leq x \leq 0.9$  соответствуют границентрированной кубической структуре шпинели (карта ICDD 86-2287). В случае чистой шпинели  $CuFe_2O_4$

**Таблица 1.** Постоянные решеток и размеры частиц (DXRD)  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ 

Количество ионов Cu ( $x$ )	Постоянные решетки, Å	DXRD, nm
0.0	Cubic: $a = 8.342$	$50 \pm 2$
0.1	Cubic: $a = 8.345$	$50 \pm 2$
0.2	Cubic: $a = 8.351$	$46 \pm 1$
0.3	Cubic: $a = 8.352$	$46 \pm 1$
0.4	Cubic: $a = 8.351$	$49 \pm 2$
0.5	Cubic: $a = 8.354$	$49 \pm 2$
0.6	Cubic: $a = 8.355$	$49 \pm 2$
0.7	Cubic: $a = 8.359$	$53 \pm 3$
0.8	Cubic: $a = 8.360$	$53 \pm 3$
0.9	Cubic: $a = 8.345$	$60 \pm 7$
1.0	Tetragonal: $a = 5.9804$ ; $c = 8.259$	$57 \pm 9$

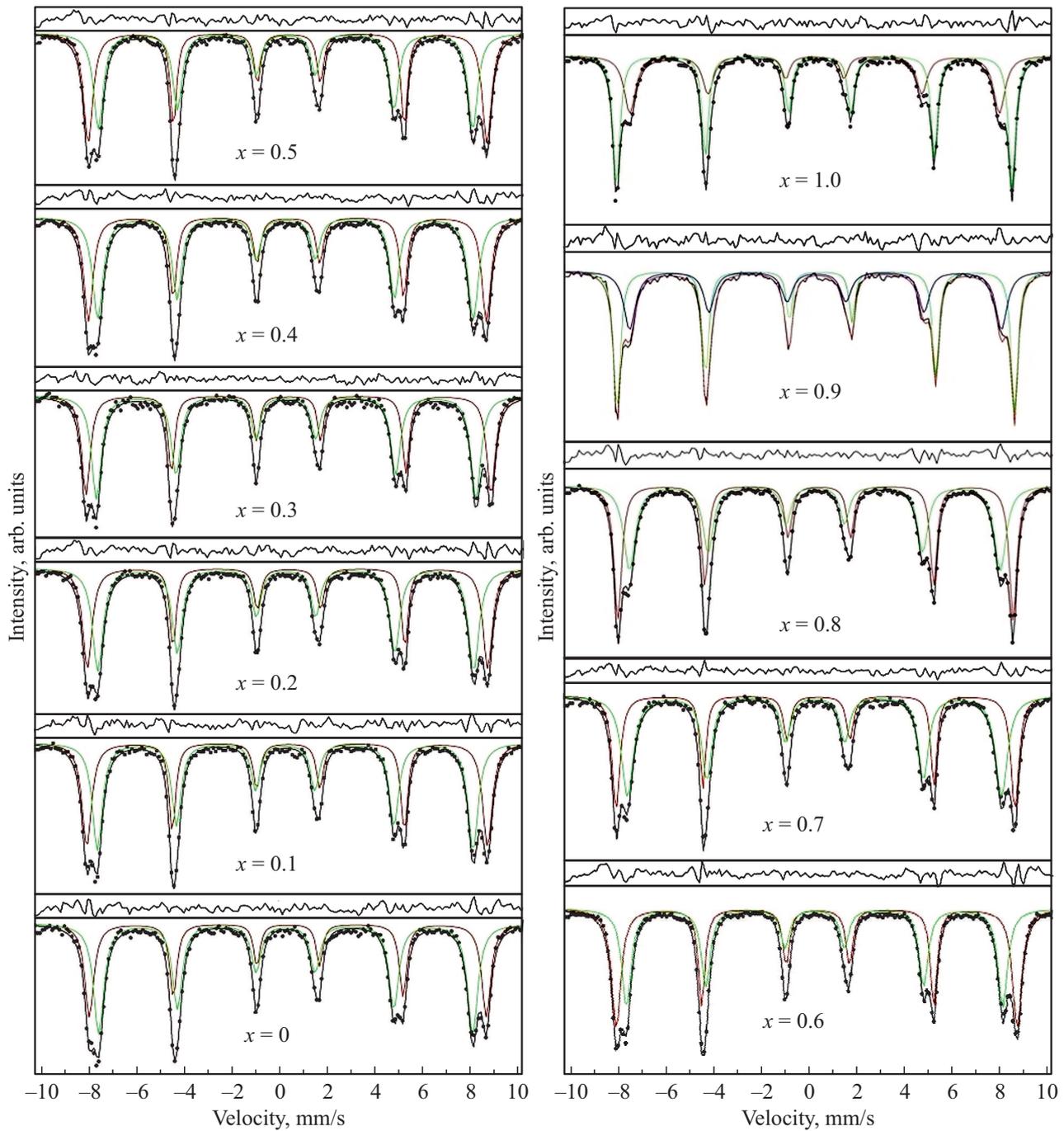
наблюдается тетрагональная структура (карта ICDD 34-0425 [51]). В табл. 1 приведены постоянные решеток, рассчитанные из рентгеновских дифрактограмм образцов  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ .

Экспериментальные мёсбауэровские спектры МНЧ ФШ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , полученные при комнатной температуре и представленные на рис. 3, характеризуются двумя достаточно хорошо разрешенными зеемановскими секстиплетами. При математической обработке с помощью компьютерной программы по методу наименьших квадратов [45] наилучшее согласие с экспериментальными МС было получено при использовании модели, состоящей из двух зеемановских секстиплетов (12 линий лоренцевской формы). Полученные значения параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) представлены в табл. 2. Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно металлической фольги  $\alpha$ -Fe.

Анализ спектров (рис. 3) показал, что в области нуля скоростей не наблюдается каких-либо линии поглощения, указывающих на наличие в образцах более мелких частиц в суперпарамагнитном состоянии. Узкие линии мёсбауэровских спектров означают, что распределение частиц по размерам отсутствует или очень мало. На МС не обнаружены зеемановские секстиплеты с высокими значениями QS (между 0.9–1.1 mm/s), указывая, что в исследуемых шпинелях отсутствуют ионы железа

**Таблица 2.** Значения ширин первых и шестых линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей ( $H_{eff}$ ) и площадей подспектров (S) для ионов Fe в тетраэдрических (A-Tetra) и октаэдрических (B-Octa) позициях в МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  в зависимости от количества ионов Cu ( $x$ )

$Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$						
X	SubSpec	G (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$H_{eff}(T)$	S(%)
0	B-Octa	$0.46 \pm 0.021$	$0.36 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.02$	$51.57 \pm 0.03$	49
	A-Tetra	$0.49 \pm 0.020$	$0.26 \pm 0.01$	$-0.01 \pm 0.01$	$48.52 \pm 0.03$	51
0.1	B-Octa	$0.46 \pm 0.01$	$0.36 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	$51.77 \pm 0.02$	51
	A-Tetra	$0.49 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.01$	$-0.01 \pm 0.01$	$48.54 \pm 0.04$	49
0.2	B-Octa	$0.46 \pm 0.01$	$0.36 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$51.66 \pm 0.03$	51
	A-Tetra	$0.51 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.01$	$-0.01 \pm 0.01$	$48.50 \pm 0.03$	49
0.3	B-Octa	$0.36 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	$51.83 \pm 0.03$	51
	A-Tetra	$0.47 \pm 0.03$	$0.27 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$48.66 \pm 0.04$	49
0.4	B-Octa	$0.44 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	$51.55 \pm 0.03$	51
	A-Tetra	$0.49 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$48.65 \pm 0.03$	49
0.5	B-Octa	$0.43 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$52.36 \pm 0.03$	49
	A-Tetra	$0.49 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.01$	$-0.02 \pm 0.01$	$49.06 \pm 0.04$	51
0.6	B-Octa	$0.32 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.01$	$51.74 \pm 0.03$	50
	A-Tetra	$0.47 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$48.63 \pm 0.04$	50
0.7	B-Octa	$0.33 \pm 0.02$	$0.37 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$51.61 \pm 0.02$	51
	A-Tetra	$0.52 \pm 0.03$	$0.27 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$48.54 \pm 0.04$	49
0.8	B-Octa	$0.33 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	$51.54 \pm 0.02$	52
	A-Tetra	$0.45 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$48.47 \pm 0.03$	48
0.9	B-Octa	$0.31 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.01$	$51.45 \pm 0.01$	56
	A-Tetra	$0.52 \pm 0.04$	$0.28 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	$48.26 \pm 0.05$	44
1	B-Octa	$0.32 \pm 0.01$	$0.38 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.01$	$51.39 \pm 0.01$	61
	A-Tetra	$0.53 \pm 0.03$	$0.28 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$48.07 \pm 0.04$	39



**Рис. 3.** Мёсбауэровские спектры наночастиц  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , полученные при комнатной температуре. Точками изображены экспериментальные величины, а модельные секстиплеты показаны сплошными линиями.

$Fe^{2+}$  в низкоспиновом состоянии. На мёсбауэровских спектрах также не обнаружены линии, указывающие на присутствие в образцах посторонней фазы. Полученные значения  $IS$  (см. табл. 2) находятся в диапазоне от 0.25 до 0.38 mm/s, а величины  $QS$  — в диапазоне от  $-0.02$  до 0.23 mm/s, что свидетельствует о высокоспиновом состоянии ионов железа ( $Fe^{3+}$ ) в исследуемых МНЧ ФШ и согласуется с сообщениями для ферритовых систем [52–54].

Полученные параметры СТВ исследуемых МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  (табл. 2) согласуются с опубликованными для  $Ni$  шпинели при  $x = 0$  ( $NiFe_2O_4$ ) в работах [35–37, 42, 52–70] и при  $x = 1$  для  $Cu$  шпинели ( $CuFe_2O_4$ ) [10, 13, 70–73], а также для частиц при  $x = 0.9$  ( $Ni_{0.1}Cu_{0.9}Fe_2O_4$ ), исследованных в [29], и для  $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$  в [74], в которых изучались МНЧ аналогичных размеров ( $\sim 51$ – $56$  nm).

**Таблица 3.** Соотношения интенсивностей линий поглощения ( $S_A/S_B$ ) ионами Fe в тетраэдрической (A)-Tetra и октаэдрической [B]-Octa подрешетках, параметр инверсии ( $\delta$ ) и распределение катионов по подрешеткам в феррите-шпинели  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  в зависимости от количества ионов Cu ( $x$ )

Распределение катионов					
X	$S_A/S_B$	$\delta$	(A)-Tetra	[B]-Octa	(A) <sub>A</sub> [B] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0	0.96	0.98	Ni <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub>	Ni <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub>	(Ni <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub> ) <sub>A</sub> [Ni <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.1	0.96	0.98	(NiCu) <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub>	[{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ]	({NiCu} <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub> ) <sub>A</sub> [{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.2	0.96	0.98	(NiCu) <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub>	[{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ]	({NiCu} <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub> ) <sub>A</sub> [{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.3	0.96	0.98	(NiCu) <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub>	[{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ]	({NiCu} <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub> ) <sub>A</sub> [{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.4	0.96	0.98	(NiCu) <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub>	[{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ]	((NiCu) <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub> ) <sub>A</sub> [{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.5	1.04	1.05	—	—	—
0.6	1.00	1.02	(Fe <sub>1.0</sub> )	[Cu <sub>1.0</sub> Fe <sub>1.0</sub> ]	(Fe <sub>1.0</sub> ) <sub>A</sub> [Cu <sub>1.0</sub> Fe <sub>1.0</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.7	0.96	0.98	(NiCu) <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub>	[{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ]	({NiCu} <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.98</sub> ) <sub>A</sub> [{NiCu} <sub>0.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.8	0.92	0.96	(NiCu) <sub>0.04</sub> Fe <sub>0.96</sub>	[{NiCu} <sub>0.96</sub> Fe <sub>1.04</sub> ]	({NiCu} <sub>0.04</sub> Fe <sub>0.96</sub> ) <sub>A</sub> [{NiCu} <sub>0.96</sub> Fe <sub>1.04</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
0.9	0.79	0.88	(NiCu) <sub>0.12</sub> Fe <sub>0.88</sub>	[{NiCu} <sub>0.88</sub> Fe <sub>1.12</sub> ]	({NiCu} <sub>0.12</sub> Fe <sub>0.88</sub> ) <sub>A</sub> [{NiCu} <sub>0.88</sub> Fe <sub>1.12</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
1	0.64	0.78	(Cu <sub>0.22</sub> Fe <sub>0.78</sub> )	[Cu <sub>0.78</sub> Fe <sub>1.22</sub> ]	(Cu) <sub>0.22</sub> Fe <sub>0.78</sub> ) <sub>A</sub> [Cu <sub>0.78</sub> Fe <sub>1.22</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>

Критерий, используемый для определения принадлежности зеэмановских секстиплетов MC к A- или B-подрешеткам, основан на величинах изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений [74]. Величина электронной плотности ионов Fe<sup>3+</sup> в A-узлах, больше, чем ионов в B-положениях, следовательно, сверхобменная связь Fe—O в A-положениях короче, чем в B-подрешетке и ковалентность меньше. Это является основной причиной более высокого значения изомерного сдвига ионов Fe, занимающих B-положения [35–37, 42, 52, 73]. Как видно из табл. 3 изомерные сдвиги в МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , а значит и распределение S-электронного заряда ионов Fe<sup>3+</sup> не зависят от концентрации ионов Cu.

Значения квадрупольного расщепления как тетраэдрических, так и октаэдрических ионов Fe близки к нулю, что свидетельствует о кубической симметрии кристаллической структуры наночастиц  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ . Эффективные магнитные поля тетраэдрических B ионов Fe больше, чем октаэдрических для всех исследуемых МНЧ (табл. 2) и в пределах ошибки не зависят от концентрации Cu<sup>2+</sup>. Меньшее поле Fe ионов в A-подрешетке обусловлено большей ковалентностью и, следовательно, большей степенью делокализации спиновых моментов в A-узлах. Большая степень ковалентности для связи ионов Fe A-подрешетки с ионами кислорода (Fe<sub>A</sub><sup>3+</sup>—O<sup>2-</sup>) в шпинелях также подтверждается более низкой величиной IS ионов Fe в A-положениях по сравнению с IS для B-ионов.

Эффективное магнитное поле на ядре иона Fe в магнитоупорядоченных диэлектриках в основном связано с контактным ферми-взаимодействием между ядром и оболочкой с поляризованными спинами s-электронов [75]. Изменение окружения катиона или расстояния между ионами меняет спиновую плотность S-оболочки, и это может влиять на величину магнитного поля. Понижение эффективного поля в МНЧ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> размерами ~ 51 nm влияет только неколлинеарное упорядочение спинов в

поверхностном слое и в объеме частицы (скос спинов) (см. [76–78] и ссылки там). Макрокристаллы ферритов-шпинелей обычно имеют коллинеарную ферритмагнитную структуру с намагниченностью тетраэдрической подрешетки, антипараллельной намагниченности октаэдрической подрешетки. Формирование в поверхностном слое МНЧ упорядочения спинов, неколлинеарного объемному, объясняется разрывом обменных связей, высоким уровнем анизотропии и потерей дальнего порядка в поверхностном слое. Эти эффекты особенно сильны в случае ферритов из-за сверхобменных взаимодействий через ионы кислорода в решетке феррита, когда два магнитных иона разделены немагнитным ионом, как, например, кислородом в случае ФШ. Тогда магнитные ионы могут иметь магнитное взаимодействие, опосредованное электроном в их общих немагнитных соседях (сверхобменное взаимодействие), что более важно, чем их прямое обменное взаимодействие. Сверхобменное взаимодействие зависит от углов и длин связей, которые отличаются в поверхностном слое из-за обрыва связей. Следовательно, основной причиной наблюдаемого в МНЧ низкого значения эффективного магнитного поля, по сравнению с объемным кристаллом, является разное упорядочение спинов (скос спинов) в поверхностном слое и объеме наночастиц.

Важным параметром ферритов-шпинелей является степень преобразования структуры, или параметр инверсии ( $\delta$ ), который можно рассчитать по соотношению площадей мессбауэровских линий поглощения ионами Fe, занимающими тетраэдрические ( $S_A$ ) и октаэдрические ( $S_B$ ) положения [43, 79–81]:

$$S_A/S_B = f_{TA}/f_{OB} \cdot (\delta/(2 - \delta)),$$

где  $f_{TA}/f_{OB}$  — соотношение безотдаточных долей поглощения ионами Fe, занимающими A- и B-положения соответственно. При комнатной температуре  $f_{TA}/f_{OB} = 0.94$  [82].

Используя величины площадей линий поглощения ( $S_A/S_B$ ) в мёссбауэровских спектрах синтезированных МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , были рассчитаны значения  $\delta$ , на основании которых получены распределения катионов в  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  по подрешеткам, представленные в табл. 3. Значение  $\delta$  для  $NiFe_2O_4$  равно 0.98, очень близко к ожидаемой величине 1.00 для феррита никеля при комнатной температуре, что указывает на структуру практически полной обратной шпинели исследуемых частиц  $NiFe_2O_4$ . Величина  $\delta$  для  $NiFe_2O_4$  согласуются со значениями, равными 0.72–1.00 для МНЧ  $NiFe_2O_4$  в (см. [47,49,83,84] и ссылки там). Полученное из соотношений площадей линий  $S_A/S_B$  значение  $\delta$  больше 1.0 в работах [64,76,85] может указывать на нестехиометричность состава исследуемых в [64,81,85] частиц.

Величина параметра  $\delta = 0.78$  (см. табл. 3) означает, что синтезированные частицы феррита  $CuFe_2O_4$  представляют собой неполную обратную, а смешанную шпинель со структурной формулой  $(Cu_{0.22}Fe_{0.78})_A[Cu_{0.78}Fe_{1.22}]_B O_4$ , что согласуется с полученным в (см. [71,86] и ссылки там). При повышении количества ионов  $Cu$  в МНЧ  $NiFe_2O_4$ , величина инверсии  $\delta$  уменьшается, что может быть связано с катионным обменом между тетраэдрическими и октаэдрическими подрешетками.

В настоящем исследовании влияние морфологии на координационный фактор не принималось во внимание, а значение  $\delta$  определяли как среднее значение координационного фактора для поверхности и объема частиц. Значение  $\delta$ , полученное для МНЧ  $NiFe_2O_4$ , указывает, что по сравнению с макрокристаллами, не было заметного изменения числа ионов железа в тетраэдрических и октаэдрических узлах. При таком катионном распределении, ионы  $Cu$ , будучи немагнитными, не вносят вклад в эффективное магнитное поле. Кроме того, сверхобменное взаимодействие  $Fe^{3+}-O^{2-}-Ni^{2+}$  слабее, чем взаимодействие  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  [87]. Поэтому суммарное магнитное поле, в основном, обусловлено взаимодействием между ионами  $Fe^{3+}$ . Из распределения катионов видно, что при повышении количества ионов  $Cu$  содержание ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической подрешетке увеличивается незначительно, и число ближайших соседних магнитных связей меняется также незначительно. Этим объясняется неизменность величин эффективных магнитных полей на ядрах ионов  $Fe$ , занимающих окта и тетраэдрические позиции, при увеличении концентрации ионов  $Cu$  ( $x$ ).

#### 4. Выводы

Впервые проведены систематические исследования МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  в зависимости от концентрации ионов  $Cu$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  были получены методом гидротермального синтеза. Результаты рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии показали, что получены однофазные наноразмер-

ные МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , с очень узким распределением частиц по размерам и демонстрирующие идеальное магнитное упорядочение. Размеры МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , полученные из данных мёссбауэровской спектроскопии, находятся в пределах 51–56 nm, согласуются с рассчитанными по формуле Шеррера из рентгеновских дифрактограмм (46–60 nm).

Результаты мёссбауэровских исследований МНЧ  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  дали убедительные доказательства трансформации структуры наночастиц от шпинели с обратной структурой ( $NiFe_2O_4$ ) к структуре смешанной шпинели ( $CuFe_2O_4$ ). Преобразование в структуру смешанной шпинели происходит потому, что часть ионов  $Ni$  вытесняется из В-подрешетки в А-положения.

Впервые на основании данных мёссбауэровской спектроскопии установлено распределение катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям и рассчитаны величины параметра инверсии в зависимости от концентрации ионов  $Cu$  в наночастицах  $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ).

#### Благодарности

Авторы А. Bingolbali, N. Doğan) благодарят за поддержку работы Совет по технологическим исследованиям Турции (TUBITAK, проекты № 115E776 и 115E777).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Author Chaudhery Mustansar Hussain. Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands. (2018) p. 709.
- [2] Zhu Kai, Ju Yanmin, Xu Junjie, Yang Ziyu, Gao Song, Hou Yanglong. Acc. Chem. Res. **51**, 404 (2018).
- [3] Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles / Ed. Nguyen T.K. Thanh. CRC Press. Taylor & Francis Group. (2018). P. 495.
- [4] Nanasaheb D. Thorat, Syed A.M. Tofail, Brigitte von Rechenberg, Helen Townley, Grace Brennan, Christophe Silien, Hemraj M. Yadav, Thomas Steffen, Joanna Bauer. Appl. Phys. Rev. **6**, 041306 (2019).
- [5] Malik Arif, Butt Tariq Tahir, Zahid Sara, Zahid Fatima, Waquar Sulayman, Rasool Mahmood, Qazi Mahmood Husain, Qazi Aamer Mahmood. J. Nanotechnology (2017). Article ID 1098765.
- [6] Ю.И. Головин, Н.Л. Клячко, А.Г. Мажуга, С.Л. Грибановский, Д.Ю. Головин, А.О. Жигачев, А.В. Шуклинов, М.В. Ефремова, М.М. Весслов, К.Ю. Власова, А.Д. Усалиев, И.М. Ле-Дейген, А.В. Кабанов. Росс. нанотехнологии. **13**, 5–6, 3 (2018).
- [7] Handbook of Nanomaterials Properties / Eds. B. Bhushan, D. Luo, S.R. Schricker, W. Sigmund, S. Zauscher, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014). 1464 p.

- [8] Ngonidzashe Masunga, Olga Kelebogile Mmelesi, Kebede K. Kefenia, Bhekie B. Mamba. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103179 (2019).
- [9] Kebede K. Kefeni, Titus A.M. Msagati, Bhekie B. Mamba. *Mater. Sci. Eng. B* **215**, 37 (2017).
- [10] M. Siddique, N.M. Butt. *Phys. B* **405**, 4211 (2010).
- [11] Jaume Calvo de la Rosa Mercè Segarra. *ACS Omega* **4**, 18289 (2019).
- [12] В.И. Симагина, О.В. Комова, Г.В. Одегова, О.В. Нецкина, О.А. Булавченко, А.А. Почтарь, Н.Л. Кайль. *ЖПХ* **92**, 1, 24 (2019).
- [13] Ruyi Zhang, Qibin Yuan, Rong Ma, Xiaoxing Liu, Cunxu Gao, Ming Liu, Chun-Lin Jiaac and Hong Wang. *RSC Adv.* **7**, 21926 (2017).
- [14] D. Pajic, K. Zadro, R.E. Vandenberghe, I. Nedkov. *J. Magn. Magn. Mater.* **281**, 353 (2004).
- [15] V. Sepelak, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, I. Bergmann, K.D. Becker. *Chem. Mater.* **18**, 3057 (2006).
- [16] J.G. Ovejero, A. Mayoral, M. Cañete, M. García, A. Hernando, P. Herrasti. *J. Nanosci. Nanotechn.* **19**, 4888 (2019).
- [17] I.M. Rashad, O.A. Fouad. *Mater. Chem. Phys.* **94**, 365 (2005).
- [18] N.A. Alghamdi, J.H. Hankiewicz, N.R. Anderson, K.F. Stupic, R.E. Camley, M. Przybylski, J. Żukrowski, Z. Celinski. *Phys. Rev. Appl.* **9**, 054030 (2018).
- [19] Florin Tudorache. *Superlattices Microstruct.* **116**, 131 (2018).
- [20] A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran. *Mater. Chem. Phys.* **112**, 572 (2008).
- [21] H. Xianghui, C. Zhenhua. *Mater. Res. Bull.* **40**, 105 (2005).
- [22] M. George, A.M. John, S.S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman. *J. Magn. Magn. Mater.* **302**, 190 (2006).
- [23] H. Nathani, R.D.K. Misra. *Mater. Sci. Eng. B* **113**, 228 (2004).
- [24] Panoraia I. Sifaka, Neslihan Üstündag Okur, Evangelos Karavas, Dimitrios N. Bikiaris. *Int. J. Mol. Sci.* **17**, 1440 (2016).
- [25] M.A. Ahmed, S.F. Mansour, M. Afifi. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 4 (2012).
- [26] Rapolu Sridhar, Dachepalli Ravinder, K. Vijaya Kumar. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2**, 192 (2012).
- [27] Gopathi Ravi Kumar, Katrapally Vijaya Kumar, Yarram Chetty Venudhar. *Mater. Sci. Appl.* **3**, 87 (2012).
- [28] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, М.С. Машченко, Д. Сангаа, В.Г. Симкин. *Кристаллография* **3**, 5, 696 (2013).
- [29] Manoj M. Kothawale, R.B. Tangsali, Sher Singh Meena, N.K. Prasad, Asnit Gangwar. *J. Supercond. Novel Magnetism.* **32**, 2141 (2019).
- [30] M.A. Gabal, Y.M. Al Angari, M.W. Kadi. *Polyhedron.* **30**, 1185 (2011).
- [31] X.Y. Tan, G.Y. Li, Y. Zhao, C.W. Hu. *Mater. Res. Bull.* **44**, 2160 (2009).
- [32] D.R. Patil, B.K. Chougule. *Mater. Chem. Phys.* **117**, 35 (2009).
- [33] Rapolu Sridhar, D. Ravinder, K. Vijaya Kumar. *Int. J. Eng. Res. Appl.* **3**, 2021 (2013).
- [34] A. Bingo'lballi, N. Doğan, Z. Yeşil, M. Asiltürk. *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 222 (2015).
- [35] Kunal Pubby, S.S. Meena, S.M. Yusuf, Sukhleen Bindra Narang. *JMMM* **466**, 430 (2018).
- [36] J.D. Arboleda, O. Arnache, M.H. Aguirre, R. Ramos, A. Anadyn, M.R. Ibarra. *Solid State Commun.* **270**, 140 (2018).
- [37] Athianna Muthusamy, Munusamy Arunkumar, Nagarajan Kannapiran, Sher Singh Meena, S.M. Yusuf. *J. Mater. Science Material Electron.* **28**, 15754 (2017).
- [38] J. Kurian, M.J. Mathew. *J. Magn. Magn. Mater.* **451**, 121 (2018).
- [39] E. Prince, R.G. Treuting. *Acta Crystallogr.* **9**, 1025 (1956).
- [40] А.С. Камзин, N. Wakiya. *ФТТ* **60**, 2429 (2018).
- [41] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin, J.M. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legare, P. Bernhardt, C. Leuvre, G. Rogez. *Chem. Mater.* **18**, 4399 (2006).
- [42] V. Sepelak, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, S.J. Campbell, K.D. Becker. *J. Phys. Chem. C* **111**, 5026 (2007).
- [43] Christopher A. Gorski, Michelle M. Scherer. *Am. Mineralogist* **95**, 1017 (2010).
- [44] Z.K. Heiba, M.B. Mohamed, L. Arda, N. Dogan. *J. Magn. Magn. Mater.* **391**, 195 (2015).
- [45] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [46] B.D. Cullity, S.R. Stock. *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice-Hall Inc. New Jersey (2001). P. 167–171.
- [47] G. Márquez, V. Sagredo, R. Guill en-Guill en. *IEEE Trans. Mag.* **55**, 5400207 (2019).
- [48] A. Rais, K. Taibi, A. Addou, A. Zanoun, Y. Al-Douri. *Ceram. Intern.* **40**, 14413 (2014).
- [49] Jaume Calvo de la Rosa, Mercè Segarra. *ACS Omega* **4**, 18289 (2019).
- [50] Samikannu Kanagesan, Mansor Hashim, Sidek AB Aziz, Ismayadi Ismail, Subramani Tamilselvan, Noorjahan Banu Alitheen, Mallappa Kumara Swamy, Bandaru Purna Chandra Rao. *Appl. Sci.* **6**, 184 (2016).
- [51] Abdelmajid Lassoued, Mohamed Saber Lassoued, Fabienne Karolak, Santiago García Granda, Brahim Dkhil, Salah Ammar, Abdellatif Gadri. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28**, 18480 (2017).
- [52] J. Jacob, M.A. Khadar. *J. Appl. Phys.* **107**, 114310 (2010).
- [53] M. De Marco, X.W. Wang, R.L. Snyder, J. Simmens, S. Bayya, M. White, M.J. Naughton, *J. Appl. Phys.* **73**, 6287 (1993).
- [54] J.S. Bajjal, D. Kothari, S. Phanjoubam. *Solid State Commun.* **69**, 277 (1989).
- [55] A.S. Albuquerque, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, J.L. Lopez, R. Paniago, A.I.C. Persiano. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 379 (2001).
- [56] A. Lassoued, M.S. Lassoued, B. Dkhil, S. Ammar, A. Gadri. *J. Magn. Magn. Mater.* **476**, 124 (2019).
- [57] M.H. Mahmoud, A.M. Elshahawy, Salah A. Makhlof, H.H. Hamdeh. *J. Magn. Magn. Mater.* **343**, 21 (2013).
- [58] S.S.R. Inbanathan, V. Vaithyanathan, J. Arout Chelvane, G. Markandeyulu, K. Kamala Bharathi. *J. Magn. Magn. Mater.* **353**, 41 (2014).
- [59] M K. Anupama, N. Srinatha, Shidaling Matteppanavar, Basavaraj Angadi, Balaram Sahoo, B. Rudraswamy. *Ceram. Int.* **44**, 4946 (2018).
- [60] V. Sepelak, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F.J. Litterst, K.D. Becker. *Hyperfine Interact.* **165**, 81 (2005).
- [61] J.Z. Msomi, T. Moyo. *Hyperfine Interact.* **176**, 93 (2007).
- [62] M.N.B. Silva, J.G. dos S. Duque, D.X. Gouveia, J.A.C. de Paiva, M.A. Macedo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5249 (2004).
- [63] M.A.F. Ramalho, L. Gama, S.G. Antonio, C.O. Paiva-Santos, E.J. Miola, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa. *Mater. Sci.* **42**, 3603 (2007).

- [64] Chandan Upadhyay, H.C. Verma, S. Anand. *J. Appl. Phys.* **95**, 5746 (2004);
- [65] T.P. Poudel, B.K. Rai, S. Yoon, D. Guragain, D. Neupane, S.R. Mishra. *J. Alloys Comp.* **802**, 609 (2019).
- [66] Sonal Singhal, Kailash Chandra. *J. Solid State Chem.* **180**, 296 (2007).
- [67] Justice Msomi, Thomas Moyo. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1246 (2009).
- [68] V. Sepelak, D. Baabe, K.D. Becker. *J. Mater. Synthesis Proc.* **8**, 33 (2000).
- [69] A.H. Morrish, K. Haneda. *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
- [70] J.A.C. de Paiva, M.P.F. Graca, J. Monteriro, M.A. Macedo, M.A. Valente. *J. Alloys Compd.* **485**, 637 (2009).
- [71] Kunal B. Modi, Pooja Y. Raval, Suraj J. Shah, Chetan R. Kathad, Sonal V. Dulera, Mansi V. Popat, Kiritsinh B. Zankat, Kiran G. Saija, Tushar K. Pathak, Nimish H. Vasoya, Vinay K. Lakhani, Usha Chandra, Prafulla K. Jha. *Inorganic Chem.* **54**, 1543 (2015).
- [72] G.F. Goya, H.R. Rechenberg, J.Z. Jiang. *J. Appl. Phys.* **84**, 1101 (1998).
- [73] K.B. Modi, P.Y. Raval, S.V. Dulera, C.R. Kathad, S.J. Shah, U.N. Trivedi, Usha Chandra. *AIP Conf. Proc.* **1665**, 130011 (2015).
- [74] J.Z. Msomi, T. Moyo. *Hyperfine Interact.* **189**, 151 (2009).
- [75] J.B. Goodenough, A.L. Loeb. *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
- [76] V. Sepelak, A. Buchal, K. Tkacova, K.D. Becker. *Mater. Sci. Forum* **278–281**, 862 (1998)
- [77] K. Haneda. *Can. J. Phys.* **65**, 12 (1987).
- [78] A.C. Камзин, A. Bingolbali, N. Dogan, Z. Yesil, M. Asilturk. *Письма в ЖТФ* **45**, 19, 51 (2019).
- [79] J.D. Arboleda, O. Arnache, M.H. Aguirre, R. Ramos, A. Anadón, M.R. Ibarra. *Solid State Commun.* **270**, 140 (2018).
- [80] Mei Liu, Lu. Ming, Li Wang, Xu. Shichong, Jianlong Zhao, Haibo Li. *J. Mater. Sci.* **51**, 5487 (2016).
- [81] Shyamaldas, M. Bououdina, C. Manoharan. *J. Magn. Magn. Mater.* **493**, 165703 (2020).
- [82] G.A. Sawatzky, F.Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **183**, 383 (1969)
- [83] V. Sepelak, D. Baabe, D. Mienert, D. Schultze, F. Krumeich, F.J. Litterst, K.D. Necker. *J. Magn. Magn. Mater.* **257**, 377 (2003).
- [84] Kurikka V.P.M. Shafi, Yuri Kolytyn, Aharon Gedanken, Ruslan Prozorov, Judit Balogh, Janos Lendvai, Israel Felner. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6409 (1997).
- [85] V.K. Mittal, P. Chandramohan, Bera Santanu, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, S.V. Narasimhan. *Solid State Commun.* **137**, 6 (2006).
- [86] E. Agouriane, B. Rabi, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sahlaoui, B.F.O. Costa, M. Sajieddine. *J. Mater. Environ. Sci.* **7**, 4116 (2016).
- [87] M.A. Gilleo. *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 33 (1960).

Редактор Т.Н. Василевская