

12,05

Магнитная структура наночастиц $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4$ и 0.2) перспективных для биомедицинских применений

© А.С. Камзин¹, В.Г. Семенов², I.A. Al-Omari³, V. Narayanaswamy⁴, B. Issa^{4,5,6}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Department of Physics, Sultan Qaboos University, P.O. Box 36, Muscat PC 123, Sultanate of Oman

⁴ Research Institute of Medical & Health Sciences, University of Sharjah,

Sharjah, P.O. Box 27272, United Arab Emirates

⁵ Department of Medical Diagnostic Imaging, College of Health Sciences, University of Sharjah, Sharjah P.O. Box 27272, United Arab Emirates

⁶ Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Istinye University, Istanbul, 34010, Turkey

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2023 г.

В окончательной редакции 25 июня 2023 г.

Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Методом со-осаждения синтезированы магнитные наночастицы (МНЧ) феррита $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4$ и 0.2). Методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии исследованы структурные, микроструктурные, магнитные и сверхтонкие свойства полученных частиц. Рассчитанные из рентгенограмм размеры наночастиц при $x = 0.6, 0.4$ и 0.2 составляют 15.2, 10.2 и 10.3 nm соответственно. Изучено влияние количества вводимых ионов Mn на свойства синтезированных частиц. Анализ экспериментальных мёссбауэровских спектров показал, что малые размеры МНЧ приводят к значительному усилению эффектов размерности и влиянию поверхности на магнитную структуру поверхностного слоя. Мёссбауэровскими исследованиями, впервые без применения внешних магнитных полей, на примере МНЧ ферритов шпинелей $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ установлено, что внутри частицы магнитные моменты упорядочены коллинеарно, тогда как в поверхностном слое моменты ориентированы под углом друг другу (скошенная структура).

Ключевые слова: ферриты-шпинели, мёссбауэровская спектроскопия, суперпарамагнетизм, материалы для биомедицины.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56164.122

1. Введение

Магнитные наночастицы (МНЧ) ферритов шпинелей широко исследуются благодаря огромному потенциалу их применений. Это связано с уникальными свойствами МНЧ ферритов шпинелей, их превосходными магнитными характеристиками, зачастую сопровождаемыми другими полезными функциональными свойствами, как, например, каталитической активностью. Важнейшим в магнитных МНЧ ферритов шпинелей является возможность управления их магнитными свойствами для повышения эффективности при разнообразных применениях, в том числе биомедицинских, таких как целенаправленная доставка лекарств к очагу заболевания, повышение контрастности в МРТ, магнитная гипертермия и др. [1–6]. При магнитной гипертермии целенаправленно доставленные в область злока-

чественной опухоли МНЧ используются как генераторы локального нагрева до температур $\sim 45^\circ\text{C}$. При такой температуре происходит гибель злокачественных клеток, тогда как здоровые клетки не затрагиваются [3]. Для применений в биомедицине МНЧ должны обладать определенными свойствами. Так, размер частиц для магнитной гипертермии должен быть близок к суперпарамагнитному порогу, чтобы при достижении 45°C автоматически выключать нагрев частиц внешним магнитным полем, потому что более высокие температуры опасны для здоровых клеток [6]. Уникальным свойством наночастиц является суперпарамагнитное состояние, отсутствующее у макроскопических кристаллов и заключающееся в разрушении тепловыми флуктуациями магнитного спинового упорядочения в области температур ниже точки Кюри (ТС) [5].

Широко используемые в биомедицине МНЧ оксида железа (магнетит Fe_3O_4 , маггемит $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ферритов шпинелей (ФШ), в настоящее время по своим магнитным и другим характеристикам не удовлетворяют требованиям современной биомедицины, и задачей исследователей стало создание новых МНЧ с нужными параметрами, при этом не уступающих оксидам железа по биосовместимости. В многочисленных работах было показано, что такими являются частицы ФШ типа $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ [4–6]. Уникальные свойства ФШ, такие как высокое удельное электрическое сопротивление и малые потери на вихревые токи, высокая намагниченность насыщения и T_C , механическая твердость, большая термодинамическая стабильность и коррозионная стойкость обуславливают широкое применение ФШ в самых разнообразных областях, в том числе и биомедицине.

Большое внимание исследователей привлекли ферриты CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 и MnFe_2O_4 , имеющие разные структуры, степени токсичности и разнообразные применения. Так, магнитотвердый феррит кобальта (CoFe_2O_4) представляет собой обратную структуру, в которой двухвалентные катионы Co^{2+} занимают октаэдрические позиции, а трехвалентные катионы Fe^{3+} в равной степени занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции. Феррит CoFe_2O_4 обладает высокой коэрцитивной силой, умеренной намагниченностью насыщения (80 emu/g при комнатной температуре), высокой T_C — 520°C, большой магнитокристаллической анизотропией, большим магнитострикционным коэффициентом, химической стабильностью, механической твердостью. Все эти свойства феррита кобальта делают его одним из перспективных материалов для различных применений, включая биомедицинские [5–11]. В отличие от кобальтового феррита, ФШ MnFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 обладают нормальной структурой шпинели, в которой двухвалентные катионы Zn^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а трехвалентные катионы Fe^{3+} — только октаэдрические позиции [8,10]. Феррит ZnFe_2O_4 при температурах ниже точки Нееля 9.5 К имеет структуру обратной шпинели и является антиферромагнетиком. При комнатной температуре феррит цинка обладает структурой нормальной шпинели и проявляет свойства парамагнетика [8,11].

Разнообразные применения ФШ потребовали улучшения их магнитных характеристик, в частности, варьирования их исходных магнитных свойств, например, допированием ионами других металлов. В результате были созданы ФШ $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ионы Co в которых замещаются ионами металлов (М), что существенно изменяет магнитные свойства и структуру исходных ферритов. В случае феррита CoFe_2O_4 , имеющего отличные магнитные характеристики, причиной существенных ограничений для применений в биомедицине является его токсичность. Поэтому ряд работ был направлен на понижение токсичности МНЧ CoFe_2O_4 , например, введением нетоксичных ионов Zn [12–14] или Mn (см. [14] и ссылки там). Кроме понижения токсичности,

введенные в кобальтовый феррит ионы Zn или Mn улучшают параметры для биомедицинских применений. Так, введение в CoFe_2O_4 ионов Zn от 5 до 15% (по отношению к Co) повышает гипертермическую эффективность, но дальнейшее увеличение количества Zn^{2+} приводит к обратному эффекту [15]. Для МНЧ составов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x \sim 0.4$ получены максимальные значения намагниченности насыщения (M_s), равные ~ 90 и ~ 81 emu/g [16,17] соответственно, а при замещении в области $0.2 \leq x \leq 0.4$ значение M_x было повышено до ~ 100 emu/g, что предполагает перспективность этих МНЧ для гипертермической терапии [18]. Синтезированные методом со-осаждения МНЧ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ имеют практически сферическую форму, что важно для магнитной гипертермии [19].

Замещенные ионами Mn частицы CoFe_2O_4 ($\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) интересны тем, что кроме нетоксичности ионов Mn , механизмы замещения ионами Mn ионов железа в структуре ФШ отличаются. Чтобы повысить эффективность нагрева магнитной гипертермией, заселенности ионами Co^{2+} неэквивалентных позиций в $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ были оптимизированы [20], и частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии [14]. Понижение количества Mn в $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ вызывает изменения магнитной анизотропии и межчастичных взаимодействий, демонстрирует состояние суперспинового стекла [21], повышает сверхтонкое магнитное поле в обеих подрешетках за счет ослабления связей $\text{Fe}^{3+}(\text{A})-\text{O}-\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ [22], увеличивает параметры решетки, средние размеры зерен, намагниченность насыщенная [23,24].

Следует отметить, что на основе МНЧ ФШ разрабатывается новая уникальная методика комбинированной терапии злокачественных опухолей (тераностики), сочетающей диагностику, целевую доставку лекарств и лечение [25]. С целью создания ФШ, сочетающих в себе преимущества ионов Zn и Mn , были синтезированы и исследованы шпинели $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, методы синтеза которых и магнитоструктурные характеристики даны в [26,27].

Важнейшим результатом исследований ФШ явились выводы, что перестроение магнитных свойств замещенных ФШ возможно изменением суперобменных взаимодействий тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позиций, зависящих от распределения и ионных радиусов катионов [26,27]. На распределение катионов влияют методы синтеза, что позволяет управлять свойствами и магнитными характеристиками ферритов.

Новыми для исследований и практических применений стали ФШ, допированные двумя или более ионами металлов [28–35]. В таких ФШ концентрация одного из замещающих элементов фиксируется, а двух других меняются в определенных пределах. Замещение феррита $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ионами Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} или Mn^{2+} приводит к увеличению постоянной кристаллической решетки, а добавление немагнитных ионов Mg , Cd и Ca понижает намагниченность насыщения и T_C [28].

Намагниченность насыщения в ферритах $\text{CoZnMnFe}_2\text{O}_4$ линейно уменьшается при увеличении содержания ионов Mn^{2+} ; хотя при небольшом замещении ионами Mn T_C повышается, но дальнейшее повышение количества Mn приводит к понижению T_C [29]. Замещение ионов Zn^{2+} ионами Co^{2+} вызывает повышение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы [30,31]. Из мёссбауэровских данных установлено [31], что в частицах $\text{MgZnCoFe}_2\text{O}_4$ ионы Co^{2+} и Mg^{2+} отдают предпочтительные октаэдрические позиции [B], а ионы Zn^{2+} преимущественно занимают тетраэдрические (A)-позиции, тогда как ионы Fe^{3+} случайным образом распределяются по позициям (A) и [B]. Намагниченность насыщения частиц $\text{Mn}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ понижается с увеличением концентрации Mn^{2+} , что связано с уменьшением размера кристаллитов и немагнитной природой ионов Mn^{2+} [30]. Увеличение постоянной решетки в ферритах с повышением содержания Mn объясняется тем, что радиус ионов Mn^{2+} больше, чем радиус ионов Co^{2+} . Обзор публикаций показывает, что магнитные характеристики, такие как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, полученные в результате замещения ионами двух металлов, значительно превышают параметры исходных незамещенных ферритов или ферритов с одним замещающим ионом. Установлена также сильная зависимость основных магнитных параметров от концентрации легируемого элемента и соотношений концентраций трех замещающих компонентов. Несмотря на возможности более тонкого управления свойствами ферритов $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ при замещении двумя ионами металлов, публикаций об исследованиях таких замещений явно недостаточно.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе синтезированы МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4$ и 0.2) и проведены исследования структурных, микроструктурных, магнитных и сверхтонких свойств, влияния количества вводимых ионов Co и Zn на магнитную структуру частиц, зависимости намагниченности от распределения катионов по неэквивалентным подрешеткам (A) и [B]. Для исследований структурных, морфологических и магнитных свойств синтезированных ферритов были использованы рентгеновская дифракция и мёссбауэровская спектроскопия.

2. Материалы и методы

2.1. Синтез наночастиц $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0.6, 0.4$ и 0.2

Наночастицы феррита $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0.6, 0.4$ и 0.2 синтезированы методом одноэтапного со-осаждения в водной среде. Соли MnCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 и FeCl_3 в требуемом для каждого состава количестве растворяли в 200 ml воды и нагревали при постоянном перемешивании до 80°C . Величину pH смеси устанавливали в пределах от 12 до 13, добавлением каплями раствора NaOH при постоянном перемешивании.

Полученную смесь выдерживали при 85°C в течение 1 hr, затем охлаждали до комнатной температуры и полученные порошки промывали с помощью центрифуги при 8000 rpm. Высушенные под ИК-лампой синтезированные наночастицы использовались для исследований.

2.2. Характеризация наночастиц $\text{Co}_{0.8-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Структуру, фазовое состояние и размеры частиц определяли по профилю рентгеновских дифрактограмм (ХРД), полученных с помощью дифрактометра D8 ADVANCE Bruker XRD, работающего на $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении с длиной волны 1.542 \AA . Магнитные измерения в постоянном магнитном поле проводились с использованием магнитометра с вибрирующим образцом (VSM) системы измерений физических свойств (PPMS) от Quantum Design.

Для исследований магнитных свойств и магнитной структуры использована мёссбауэровская спектроскопия, являющаяся информативным методом изучения свойств материалов [36–38]. Мёссбауэровские спектры (МС) получены на изотопе ^{57}Fe с регистрацией в геометрии пропускания через исследуемый образец γ -излучения от источника ^{57}Co в матрице родия (Rh). Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги α -железа при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. МС исследуемых образцов были получены при комнатной температуре. Математическая обработка спектров проводилась с использованием программы [39], описывающей спектральные линии пиками лоренцевской формы по методу наименьших квадратов. В процедуре минимизации функционала χ^2 в программе проводится поиск оптимальных значений по скоростной шкале параметров спектральных линий, а именно, ширин, интенсивностей и положений. По положениям линий рассчитываются параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): IS — изомерный химический сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле.

Использование линий Лоренца для обработки МС с целью изучения распределения эффективного магнитного поля $P(H_{\text{eff}})$, возникающего из-за локальной неоднородности распределения катионов, не является эффективным в случае отсутствия разрешения секстиплетов. Поэтому функции распределения полей $P(H_{\text{eff}})$ были восстановлены из экспериментальных МС МНЧ с помощью программы [39], описывающей МС линиями Voigt.

Таблица 1. Средние размеры кристаллитов и постоянные решетки ферритов $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4, 0.2$)

Состав МНЧ	Средний размер, nm	Постоянная решетки, Å	Ссылки
$\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6$)	15.2	8.4353	Настоящая работа
$\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4$)	10.2	8.4206	Настоящая работа
$\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2$)	10.3	8.3963	Настоящая работа
MnFe_2O_4	34.9	8.4889	[20]
CoFe_2O_4	15.0	8.3891	[20]
ZnFe_2O_4	11.0	8.4280	[42]

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгено-дифракционный анализ МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Рентгенограммы синтезированных наночастиц $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показаны на рис. 1, а. Дифракционные пики относились к ферритовой фазе без дополнительных пиков, соответствующих примесным фазам ZnO , MnO_2 , Fe_2O_3 и CoO , возможным из-за используемых прекурсоров [40]. Средние размеры кристаллитов были рассчитаны по полуширине пика наибольшей интенсивности (311) по формуле Шеррера [40]. Величины постоянных решетки смешанных ферритовых наночастиц определяли методом подгонки и уточнения множественных пиков с использованием программного обеспечения Jade-XRD. Средние размеры и параметры решетки приведены в табл. 1, наночастицы СМ-06 с высокой концентрацией Mn^{2+} имеют большие размеры по сравнению с МНЧ СМ-04 и СМ-02. Сдвиг положения пика в зависимости от состава показан на рис. 1, б. Пики для частиц с высокой концентрацией Mn^{2+} (СМ-02) смещены в сторону меньшего угла дифракции из-за большего размера решетки. Постоянные решетки исследуемых наночастиц сравнивали с параметрами решетки ферритов без замещения, также полученных аналогичным методом со-осаждения: MnFe_2O_4 (8.4889 Å) [20], CoFe_2O_4 (8.3891 Å) [20] и ZnFe_2O_4 (8.3970 Å) [42]. С увеличением концентрации Co^{2+} ожидается уменьшение постоянной решетки для наночастиц смешанной структуры, так как радиус ионов Co^{2+} меньше, чем у Mn^{2+} .

3.2. Мёссбауэровские исследования МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Мёссбауэровская спектроскопия предоставляет уникальные данные о фазовом составе, локальных электронных конфигурациях, магнитной структуре и явлениях магнитной релаксации наноразмерных систем [36–38]. МС ^{57}Fe МНЧ ферритов $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, зарегистрированные при комнатной температуре, представлены на рис. 2. Экспериментальные значения на

рис. 2 показаны точками, а модельные, полученные при математической обработке МС с использованием программы [39], изображены сплошными линиями. Как видно на рис. 2, МС МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0.6$ и 0.2 состоят из линий земановских сексти-

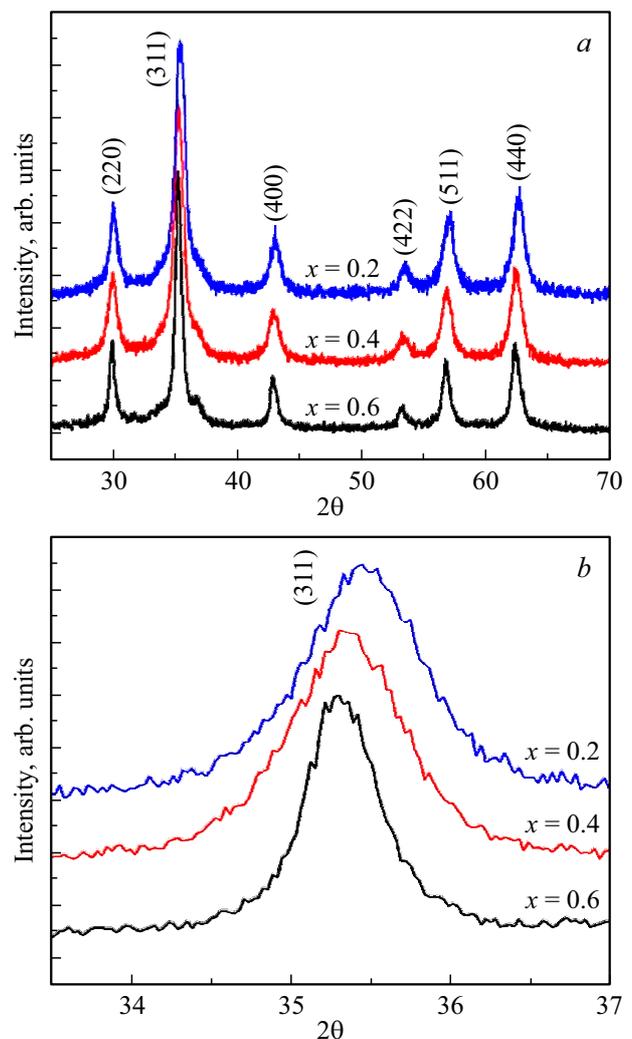


Рис. 1. а) Рентгеновские дифрактограммы наночастиц $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. б) Смещение пика максимальной интенсивности (311) в зависимости от состава феррита $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

плетов (ЗС), асимметричных в сторону нуля скоростей линий. При $x = 0.4$ на фоне ЗС в области нулевых скоростей наблюдается дублет. Следует отметить, что экспериментальные МС МНЧ (рис. 2) аналогичны спектрам замещенных ферритов-шпинелей, полученными в [10,14,16,29–31,33,35,37,38,41,43–53].

Анализ экспериментальных МС (рис. 2) основан на следующем. В МНЧ ферритов шпинелей MFe_2O_4 ион железа в тетраэдрическом узле (А) окружен 12 ионами октаэдрических [В]-позиций. Замена одного [В]-иона Fe^{3+} на M^{2+} не настолько существенно изменяет полное суперобменное взаимодействие, чтобы вызвать заметное различие в эффективных полях ионов Fe (А) подрешетки, и зеемановская компонента ионов Fe^{3+} (А) подрешетки описывается одним ЗС. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах ионов Fe в позиции [В] формируются шестью ближайшими соседями (А)-ионов, которые могут быть заняты как ионами Fe^{3+} , так и ионами M^{2+} . Вес различных ЗС ионов Fe [В]-подрешетки пропорционален вероятности различного окружения, поэтому его можно рассчитать в предположении, что ионы Fe и M распределены по (А)-позициям случайным образом. Вероятность того, что ионы Fe в [В]-позициях окружены ближайшими (А)-соседями, рассчитывается биномиальным распределением n ионов Fe и $(6-n)\text{M}$ — ионов металла [54]. В таком случае катион Fe^{3+} в [В]-позиции окружен 6 катионами следующим образом: 6Fe^{3+} , $5\text{Fe}^{3+} + 1\text{Mg}^{2+}$ и $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{Mg}^{2+}$, и т.д. [49,50]. Поскольку ион железа в [В]-позиции окружен шестью ближайшими соседями ионов в (А)-позициях, замещение одного иона Fe^{3+} в (А)-узле ионом M^{2+} приводит к заметному изменению суперобменных взаимодействий. Другими словами, изменение в распределении катионов по [В]-позициям только на 1/12 часть влияет на (А)-позиции, тогда как изменение в распределении катионов по (А)-позициям приводит к изменениям в [В]-подрешетке на 1/6. Следовательно, изменение количества ионов Fe и M^{2+} в ближайшем окружении ионов Fe в [В]-узлах, эффективное магнитное поле и интенсивность линий поглощения для различных окружений [В]-ионов железа меняется. Это приводит к асимметричному уширению линий ЗС в сторону центра спектра, что и наблюдается на экспериментальных МС.

В исследуемых МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наличие четырех различных катионов (железа, кобальта, цинка и марганца) значительно увеличивает шансы их случайного распределения, что также приводит к формированию нескольких различающихся по заселенностям неэквивалентных позиций, как это наблюдали в [50]. Поэтому при математической обработке экспериментальных МС МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ первоначально использовали модель, состоящую из шести ЗС (один — для ионов Fe [А]-позиций, пять — для ионов Fe в [В]-позициях, имеющих различные окружения). Однако такая модель не согласовывалась с экспериментальными МС. В результате при подборе модели для

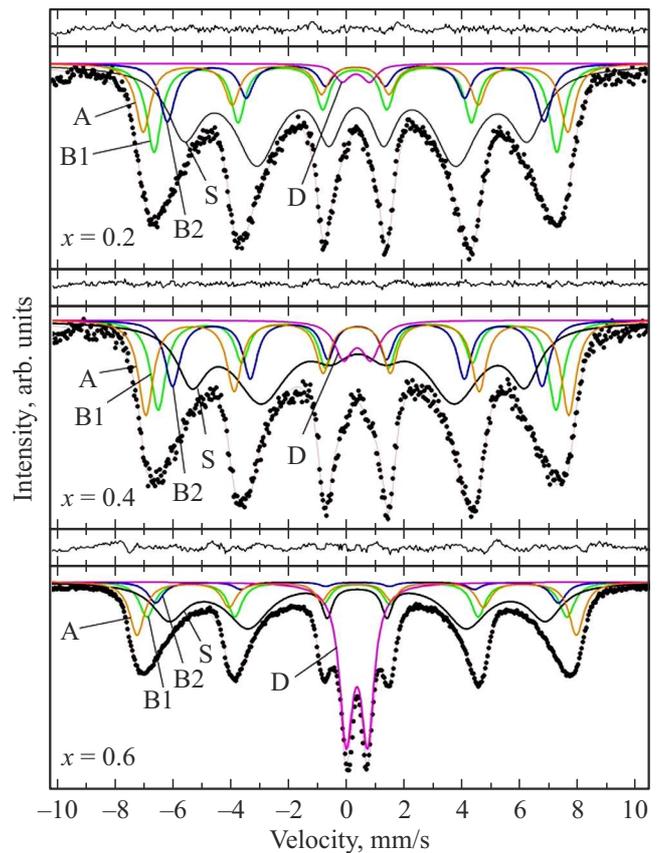


Рис. 2. Мёсбауэровские спектры МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0.6, 0.4$ и 0.2 , полученные при комнатной температуре. Точками изображены экспериментальные значения, а модельные компоненты показаны сплошными цветными линиями. Секстиплет, обозначенный как А, относится к ионам Fe в (А)-позициях, В — к ионам Fe в [В]-позициях, D — парамагнитный дублет. Секстиплеты S принадлежат ионам Fe , занимающим положения в поверхностном слое.

описания экспериментальных спектров было установлено, что четыре ЗС и один дублет позволяют удовлетворительно описать экспериментальные спектры по критериям наименьших величин χ^2 , находящихся в пределах 1.0–1.2, а также минимальной разности между модельными и экспериментальными значениями, показанными на рис. 2 над каждым спектром. По положениям спектральных линий в МС МНЧ (рис. 2) рассчитаны параметры СТВ, представленные в таблице 2. Величины IS приведены относительно металлической фольги $\alpha\text{-Fe}$.

Примесные фазы в количестве более 3 at.% железа проявляются на МС как дополнительные ЗС или дублеты. При анализе МС МНЧ (рис. 2) линий вторичной фазы не было обнаружено, что указывает на отсутствие примесей в исследуемых частицах и согласуется с данными ХРД. Величины QS (кроме QS для дублетов, таблица 2) неэквивалентных позиций ионов железа в исследуемых МНЧ близки к нулю в пределах погреш-

Таблица 2. Значения ширин первых линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей (H_{eff}) и площадей линий (In) ионов Fe в тетраэдрических (A), октаэдрических [B] позициях, в поверхностном слое (S) и дублетов (D) для МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	Компонента	Ширина G, mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , kOe	In, %
0.2	A	0.620 + / - 0.000	0.313 + / - 0.008	0.006 + / - 0.015	455.4 + / - 0.07	14
	B1	0.630 + / - 0.000	0.306 + / - 0.006	0.021 + / - 0.012	432.1 + / - 0.07	19
	B2	0.637 + / - 0.000	0.320 + / - 0.010	0.009 + / - 0.020	404.0 + / - 0.11	11
	S	1.393 + / - 0.063	0.340 + / - 0.008	0.017 + / - 0.015	368.0 + / - 0.18	54
	D	0.619 + / - 0.107	0.330 + / - 0.000	0.936 + / - 0.000	–	2
0.4	A	0.622 + / - 0.000	0.323 + / - 0.005	0.021 + / - 0.010	454.1 + / - 0.05	21
	B1	0.629 + / - 0.000	0.327 + / - 0.007	0.002 + / - 0.015	427.1 + / - 0.08	17
	B2	0.630 + / - 0.000	0.333 + / - 0.007	0.001 + / - 0.015	396.7 + / - 0.10	15
	S	1.223 + / - 0.082	0.360 + / - 0.013	0.023 + / - 0.022	357.5 + / - 0.21	43
	D	0.746 + / - 0.074	0.330 + / - 0.000	0.936 + / - 0.000	–	4
0.6	A	0.616 + / - 0.000	0.317 + / - 0.003	0.016 + / - 0.006	471.3 + / - 0.02	17
	B1	0.625 + / - 0.000	0.326 + / - 0.003	0.013 + / - 0.006	450.5 + / - 0.04	16
	B2	0.631 + / - 0.000	0.345 + / - 0.012	0.020 + / - 0.025	432/1 + / - 0.084	6
	S	1.361 + / - 0.025	0.342 + / - 0.003	0.007 + / - 0.006	403.6 + / - 0.05	38
	D	0.538 + / - 0.003	0.330 + / - 0.000	0.733 + / - 0.000	–	23

ности эксперимента, что свидетельствует о сохранении кубической симметрии ионов Fe^{3+} и его окружением.

Принадлежность в мёссбауэровской спектроскопии спектральных линий ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} надежно идентифицируются по их химическим сдвигам, составляющим $\sim 0.2\text{--}0.5\text{ mm/s}$ для Fe^{3+} и $\sim 0.9\text{--}1.1\text{ mm/s}$ для Fe^{2+} [14]. В случае МНЧ ФШ величины IS, принадлежащие ионам железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} , как правило, находятся в пределах $0.3\text{--}0.6\text{ mm/s}$. Как видно из таблицы 2, значения IS ионов Fe в [B]- и (A)-позициях практически совпадают и не зависят от количества ионов Mn, что свидетельствует о нечувствительности s-электронов ионов Fe^{3+} к количеству Zn и Mn. Высокие значения химических сдвигов (от 0.9 до 1.1 mm/s), принадлежащие ионам Fe в низкоспиновом состоянии Fe^{2+} , отсутствуют, указывая, что в исследуемых МНЧ присутствуют только ионы железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} .

Одной из задач мёссбауэровской спектроскопии является привязка ЗС к ионам Fe в соответствующих позициях (A) и [B]. В [56] утверждается, что в ФШ MFe_2O_4 секстиплеты с наибольшими величинами IS и H_{eff} принадлежат ионам Fe^{3+} в октаэдрическом [B]-ионам, окруженным шестью ближайшими ионами Fe^{3+} . Секстиплет, с меньшим значением IS и H_{eff} принадлежит ионам Fe^{3+} тетраэдрических позиций (A) [56]. Однако, как видно из таблицы 2, величины IS для ионов железа в (A)- и [B]-позициях совпадают в пределах ошибки. Расчеты

показали, что ковалентность связи Fe(A)–O больше, чем у Fe[B]–O, что качественно объясняет, почему перенос спиновой плотности от (A)- к [B]-ионам в структуре шпинели более эффективен, чем наоборот [54]. В ряде работ было показано, что в ФШ MFe_2O_4 сверхтонкое магнитное поле ионов Fe в (A)-узлах больше, чем в узлах [B] [23,43,52,54,57–59]. Поэтому принадлежность ЗС (рис. 2) к ионам железа (A)- и [B]-подрешеток определялась по величине H_{eff} . Секстиплет с наибольшей величиной H_{eff} относится к ионам Fe в (A)-узлах, секстиплеты с последовательно уменьшающимися полями относятся к ионам Fe, занимающим позиции [B1], [B2], как это показано на рис. 2.

МС МНЧ при $x = 0.4$ (рис. 2) состоит из линий ЗС, дублета и асимметричных в сторону нуля скоростей линий ЗС. Появление на МС дублета можно объяснить существованием в МНЧ распределения по размерам. Частицы наименьших размеров переходят в парамагнитное состояние при температурах ниже, чем более крупные частицы, и время релаксации τ более мелких наночастиц меньше времени измерения методом мёссбауэровской спектроскопии ($\tau_M = 10^{-7}\text{ s}$ для ^{57}Fe); тогда на МС наблюдается дублет. Такое состояние частиц называется суперпарамагнитным [60–62]. При $\tau \gg \tau_M$ МС состоит из ЗС с хорошим разрешением зеемановских линий поглощения ионами Fe в неэквивалентных подрешетках [60–62].

Анализ МС МНЧ (рис. 2) показал, что для наилучшего соответствия экспериментальным МС необходимо ввести секстиплет, обозначенный на рис. 2 как S. Разница между эффективными полями секстиплетов S и [B1] заметно больше, чем разница полей между ЗС [B1] и [B2] (таблица 2). Характерно также то, что ширины линий секстиплета S в два раза больше ширины линий ЗС ионов Fe (A) и [B] позиций. Подобные МС МНЧ замещенных ФШ с асимметрично уширенными линиями опубликованы в [10,14,16,29–31,33,35,37,38,43–53], но причины формирования таких спектров объяснялись по-разному. Например, появление таких секстиплетов объясняли увеличением размеров частиц и примесных фаз при высоких температурах отжига [46]. В [64] МС секстиплет с хорошим разрешением отнесли к более крупным частицам в образце, обладающих магнитным упорядочением, для которых $\tau \gg \tau_M$, а ЗС с широкими неразрешенными линиями — к частицам меньших размеров, находящимся в суперпарамагнитном состоянии ($\tau \ll \tau_M$). Однако маловероятно, что в однофазных образцах с хорошо кристаллизованными частицами присутствуют две группы частиц разных размеров, что также опровергалось рентгеноструктурным анализом. В [12] присутствие на МС ЗС с асимметрично уширенными линиями объяснили случайным распределением ионов Fe^{3+} и Zn^{2+} по (A)-позиции, и этот ЗС был приписан Fe^{3+} [B]-ионам, имеющих меньшее количество магнитных ионов в (A)-позициях. Однако даже отсутствие пяти магнитных ионов в (A)-позициях, окружающих [B]-ионы, не способны уменьшить эффективные поля на такую большую величину (см. таблицу 2). В [12] было высказано предположение, что секстиплеты, демонстрирующие меньшие сверхтонкие поля и широкие линии, относятся к ионам Fe, расположенным на поверхности МНЧ. Также высказывались предположения, что на поверхности частиц формируется „магнитомертвый“ слой [63,64], спин-стекольный слой [49], слой со скошенной спиновой структурой [59,60], понижающие намагниченность насыщения и температуру магнитного упорядочения МНЧ. Наблюдаемое на поверхности состояние спинового стекла [49] не способствует магнетизму частиц; возможно, поэтому такой поверхностный слой назвали „магнитомертвым“ [63,64].

Таким образом, все объяснения обосновывались исключительной ролью поверхности. Следует отметить, что модель скошенного состояния спинов была описана в [65]. Существование на поверхности в ферромагнитных кристаллах анизотропного слоя теоретически была предсказана Л. Неелем в 1954 г. [66]. Однако экспериментальные исследования структуры и свойств поверхностного слоя привлекли внимание гораздо позже (см. [67,68] и ссылки там). Для этих целей использовались тонкие пленки и наноразмерные порошки, потому что в этих материалах многократно увеличивается соотношение поверхность/объем и поверхностные спины ионов Fe становятся доминирующими в магнитных свойствах всей

частицы. Существование на поверхности частиц скошенного состояния спиновых моментов впервые было доказано с использованием сильных магнитных полей в мёссбауэровских исследованиях [69], и была предложена модель типа „ядро–оболочка“. В такой модели предполагается, что МНЧ состоит из центральной части (ядро), с ферромагнитным (коллинеарным) упорядочением спинов, и поверхностного слоя (оболочка), в котором спины неколлинеарны друг другу (скошенная структура) [69,70]. В дальнейшем эта модель получила подтверждение также мёссбауэровскими исследованиями в больших внешних магнитных полях (см. [70] и ссылки там).

Однако неоднородность ансамбля частиц по размерам, суперпарамагнитные явления, сильная зависимость от технологии приготовления и т. д. значительно усложняли задачу изучения свойств поверхности на примере тонких порошков. Все перечисленные сложности устраняются при использовании макроскопических кристаллов, однако методики, позволяющие изучать свойства поверхностного слоя макрокристаллов в прямом сравнении со свойствами объема, отсутствовали.

Новые перспективы при исследовании свойств поверхности макроскопических кристаллов предоставил метод „Одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мёссбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС)“, идея которого впервые предложена и реализована авторами в виде автоматизированной системы [71–73]. Уникальность метода ОГРЭМС в том, что информация о состоянии поверхностного слоя и объема кристалла извлекается одновременно по одной и той же методике (мёссбауэровской спектроскопии), что позволяет напрямую сравнивать экспериментальные данные о свойствах поверхности и объема кристалла. Позже метод ОГРЭМС в зарубежной литературе был назван „Simultaneous Triple Radiation Mössbauer Spectroscopy (STRMS)“ [74,75].

Методом ОГРЭМС было получено первое прямое экспериментальное подтверждение существования в макроскопических кристаллах Fe_3VO_6 „переходного“ поверхностного слоя, в пределах которого угол отклонения магнитных моментов ионов железа от ориентации в объеме плавно возрастает по мере приближения к поверхности [67,68]. Методом ОГРЭМС „переходный“ поверхностный слой в гексагональных ферритах типа M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) не был обнаружен потому, что, как показал анализ модельных МС, толщина такого слоя в этих гексаферритах не может превышать единиц nm [76]. Это существенно меньше точности эксперимента, составляющей ~ 10 nm, но совпадает со значением, полученным из теоретических расчетов Л. Неелем [66]. Однако при введении небольшого количества диамагнитных ионов Sc в гексаферрит типа Ba–M (химическая формула $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$), или ионов Al в Sr–M ($\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$), замещающих ионы железа, толщина „переходного“ слоя увеличивается за счет обрыва суперобменных связей, как из-за поверхности, так

и диамагнитных ионов, и достигает ~ 200 nm [67,77–80] соответственно. Следовательно, поверхность и диамагнитные ионы приводят к существенным изменениям суперобменных взаимодействий ионов железа, занимающих положения в поверхностном и приповерхностном слоях. Можно утверждать, что наблюдаемое в поверхностном слое макрокристаллов отклонение ориентации моментов от направления в объеме [67,73,74] должно сохраняться при уменьшении размеров макрокристаллов до нановеличин,

Из табл. 2 видно, что при $x = 0$ и 0.25 разница величин H_{eff} [B]-подрешетки и секстиплета S существенно больше, чем при замещении в ближайшем окружении [B]-ионов одного иона Fe на диамагнитный [54]. Большие ширины линий компоненты S и большая разница эффективных полей S- и [B]-секстиплетов позволяют утверждать, что секстиплет S формируется ионами железа, расположенными на поверхности и в приповерхностном слое МНЧ, у которых присутствие поверхности привело к потере большего количества магнитных соседей и, следовательно, суперобменных связей, чем у ионов в объеме частицы. Дополнительный вклад в секстиплет S может быть от тех же ионов Fe поверхностного и приповерхностного слоя, которые, вследствие утраты части суперобменных взаимодействий, переходят в суперпарамагнитное состояние при температурах ниже, чем ионы в объеме частицы [60–62].

Следует отметить, что состояние с разными магнитными структурами объема и поверхностного слоя в МНЧ ФШ невозможно наблюдать другими методами, кроме как мёссбауэровской спектроскопией. Объясняется это тем, что МНЧ ФШ являются однофазными, хорошо кристаллизованными, и состоят из одного материала. Это отличает частицы ФШ от композитов типа ядро/оболочка, в которых ядро и оболочка изготовлены из разных магнетиков, например, магнетита и маггемита [81]. Таким образом, мёссбауэровскими исследованиями, впервые без использования высоких магнитных полей (дорогостоящего оборудования), на примере наночастиц ФШ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показано, что объем и поверхностный слой частиц обладают разными магнитными структурами, и по аналогии с [69] такие частицы можно назвать МНЧ типа ядро–оболочка.

3.3. Функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ в МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4$ и 0.2)

Изучение распределения эффективного магнитного поля $P(H_{\text{eff}})$, возникающего из-за локальной неоднородности распределения катионов, моделированием плохо разрешенных МС линиями Лоренца не является эффективным. В этом случае наиболее надежным является анализ МС с описанием спектральных линий функцией Voigt [82,83]. Поэтому функции распределения полей $P(H_{\text{eff}})$, представленные на рис. 3, были восстановлены из экспериментальных МС МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

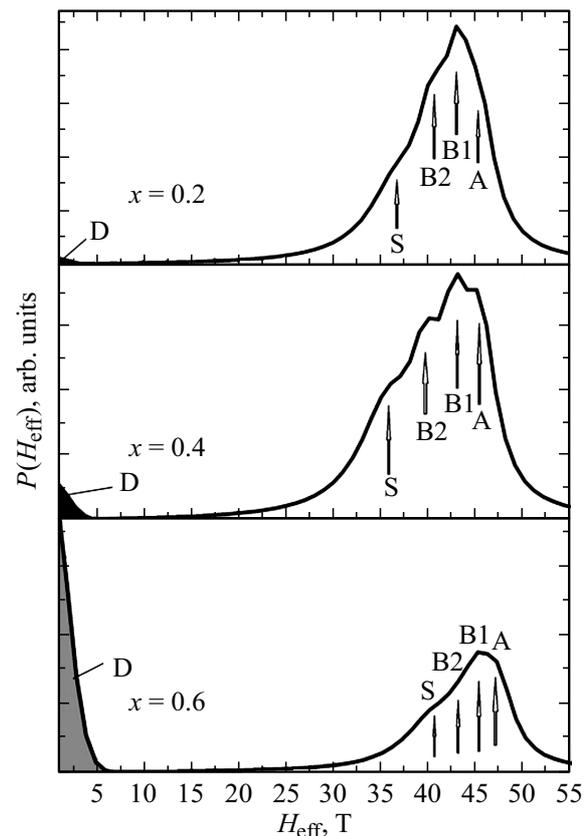


Рис. 3. Функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$, восстановленные из экспериментальных МС МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с использованием программы [39].

(рис. 2) с помощью программы [39], описывающей МС линиями Voigt. Полученные функции $P(H_{\text{eff}})$ отличаются от кривой $P(H_{\text{eff}})$ для макрокристаллов ФШ, на которых наблюдаются два максимума, принадлежащие ионам железа в двух неэквивалентных подрешетках (A) и [B].

На функциях $P(H_{\text{eff}})$, полученных для МНЧ (рис. 3) в области полей от 25 до 55 Т, наблюдается линия, асимметричная в направлении меньших величин полей. Математическая обработка линии, наблюдаемой в области от 25 до 55 Т, показала, что ее можно описать четырьмя пиками, показанными на рис. 3 стрелками и обозначенными A, B1, B2 и S, подтверждающими принадлежность этих линий соответствующим ЗС, как это обсуждено выше. Область от 0 до 5 Т соответствует на МС линиям дублета, относящимся к доле частиц в парамагнитном состоянии, вероятность присутствия которых различна для разных составов, о чем говорят разные интенсивности этой линии.

Таким образом, функции $P(H_{\text{eff}})$ (рис. 3) отражают сложную магнитную структуру исследуемых МНЧ, которую нельзя объяснить только статистическим распределением ионов, окружающих ионы железа, а необходимо учитывать существенное влияние поверхности,

усиливающееся с уменьшением частиц до нанометровых размеров.

4. Заключение

Проведены систематические исследования в МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4$ и 0.2) структурных и обменных взаимодействий в зависимости от концентрации ионов Zn, при зафиксированном количестве Mn. Частицы синтезированы методом со-осаждения. Структурные и морфологические свойства МНЧ изучены с помощью рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии. Структурный ХРД-анализ подтверждает, что исследуемые частицы однофазны и в исследуемом диапазоне замещения ионами Mn обладают кубической структурой ФШ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Размеры наночастиц $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, рассчитанные из рентгенограмм, составляют 15.2, 10.2 и 10.3 nm при $x = 0.6, 0.4$ и 0.2 соответственно.

Мёссбауэровскими исследованиями, впервые без применения сильных магнитных полей, на примере наночастиц ФШ феррита $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4$ и 0.2), показаны отличия магнитной структуры объема и поверхностного слоя. В объеме частиц наблюдается коллинеарное упорядочение спиновых моментов, тогда как в поверхностном слое, из-за утраты части суперобменных взаимодействий, спиновые моменты обладают скошенной структурой. Следовательно, МНЧ $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ формируются как частицы типа ядро-оболочка, внутренняя часть которых (ядро) обладает магнитным упорядочением Нееля, тогда как на поверхности частиц (оболочка) наблюдается скошенная ориентация моментов.

Полученные МНЧ ферритов-шпинелей $\text{Co}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.6, 0.4$ и 0.2), а также результаты исследований важны для разработки и создания магнитных наночастиц для различных применений, в том числе для биомедицинских, потому что показано: для улучшения магнитных свойств наночастиц ферритов следует контролировать структуру моментов в поверхностном слое.

Благодарности

В. Issa выражает благодарность Университету Шарджи и Исследовательской академии Шарджи за грант № 2101050262 на совместные исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Sharma, A. Kumar, P. Dhiman. Ferrites — Nanostructures with Tunable Properties and Diverse Application. Materials Research Forum LLC, USA (2021). 374 p.
- [2] X. Liu, Y. Zhang, Y. Wang, W. Zhu, G. Li, X. Ma, Y. Zhang, S. Chen, S. Tiwari, K. Shi, S. Zhang, H. M. Fan, Y. X. Zhao, X.-J. Liang. *Theranostics* **10**, 8, 3793 (2020).
- [3] A. Rajan, N.K. Sahu. *J. Nanopart. Res.* **22**, 11, 319 (2020).
- [4] B. Issa, I.M. Obaidat. In: *Magnetic Resonance Imaging / Ed. L. Manchev. InTechOpen* (2019). Ch. 2. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84649>
- [5] B. Pacakova, S. Kubickova, A. Reznickova, D. Niznansky, J. Vejpravova. In: *Magnetic Spinels — Synthesis, Properties and Applications / Ed. M.S. Seehra. InTechOpen* (2017). Ch. 1, pp. 4–29. <https://www.intechopen.com/chapters/52889>
- [6] Y. Xiao, J. Du. *J. Mater. Chem. B* **8**, 3, 354 (2020).
- [7] S. Amiri, H. Shokrollahi. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 1, 1 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>
- [8] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, T.T. Nkambule, B.B. Mamba. *Mater. Sci. Eng. C* **107**, 110314 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110314>
- [9] A. Manohar, D.D. Geleta, C. Krishnamoorthi, J. Lee. *Ceram. Int.* **46**, 18, 28035 (2020).
- [10] M. Popa, P. Bruna, D. Crespo, J.M. Calderon Moreno. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2488 (2008). <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2008.02501.x>
- [11] O. Perales-Pérez, Y. Cedeño-Mattei. In: *Magnetic Spinels — Synthesis, Properties and Applications / Ed. M.S. Seehra. InTechOpen* (2017). Ch. 3. P. 51–72. <https://www.intechopen.com/chapters/53689>
- [12] F. Nakagomi, P.E.N. de Souza, T.J. Castro, V.K. Garg, A.C. Oliveira, F.C.E. Silva, A. Franco Jr., P.C. Morais, S.W. da Silva. *J. Alloys. Compd.* **842**, 155751 (2020).
- [13] F. Sharifianjazi, M. Moradi, N. Parvin, A. Nemati, A.J. Rad, N. Sheysi, A. Abouchenari, A. Mohammadi, S. Karbasi, Z. Ahmadi, A. Esmailkhanian, M. Irani, A. Pakseresht, S. Sahmani, M.S. Asl. *Ceram. Int.* **46**, 11, Part B, 18391 (2020).
- [14] A.S. Камзин, I.M. Obaidat, B.G. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 6, 712 (2022). <https://journals.ioffe.ru/articles/52406> [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **64**, 6, 698 (2022). <https://journals.ioffe.ru/articles/53838>].
- [15] M. Albino, E. Fantechi, C. Innocenti, A. López-Ortega, V. Bonanni, G. Campo, F. Pineider, M. Gurioli, P. Arosio, T. Orlando, G. Bertoni, C. De Julián Fernández, A. Lascialfari, C. Sangregorio. *J. Phys. Chem. C* **123**, 10, 6148 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10998>
- [16] V. Marneli, A. Musinu, A. Ardu, G. Ennas, D. Peddis, D. Niznansky, C. Sangregorio, C. Innocenti, N.T.K. Thanh, C. Cannas. *Nanoscale* **8**, 19, 10124 (2016). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/nr/c6nr01303a>
- [17] A. Ramakrishna, N. Murali, T.W. Mammo, K. Samatha, V. Veeraiah. *Physica B: Condens. Matter* **534**, 134 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.033>
- [18] T. Dippong, O. Cadar, E.A. Levei, I.G. Deac. *J. Magn. Magn. Mater.* **498**, 166168 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166168>
- [19] A.S. Камзин, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *ФТТ* **59**, 1, 149 (2017). <https://journals.ioffe.ru/articles/54749> [A.S. Kamzin, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *Phys. Solid State* **59**, 1, 156 (2017). <https://link.springer.com/article/10.1134/S1063783417010127>].

- [20] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H.O. Tekin, H. Khourshid, H. Kumar, A. Mallya, S. Sambasivam, I.M. Obaidat. *Nanometer*. **11**, 5, 1231 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11051231>
- [21] B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, G. Concas, M.S. Fernandez, A. Talone, G. Muscas, D. Peddis. *Beilstein J. Nanotechnol.* **10**, 856 (2019). <https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/10/86>
- [22] R. Roongtao, R. Baitahe, N. Vittayakorn, P. Seeharaj, W.C. Vittayakorn. *Ferroelectrics* **459**, 1, 119 (2014). <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150193.2013.849175>
- [23] S.P. Yadav, S.S. Shinde, P. Bhatt, S.S. Meena, K.Y. Rajpure. *J. Alloys Compd.* **646**, 550 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.270>
- [24] A. Farheen, R. Singh. *Integrated Ferroelectrics* **203**, 1, 91 (2019). <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1674960>
- [25] M.F.A. Khan, M.D.F. Ahammad, N.H. Khan, N. Ahmed. *Austin J. Pharmacol Therap.* **9**, 5, 1150 (2021).
- [26] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur. *Ceram. Int.* **46**, 10, Part B, 15740 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287>
- [27] F. Khan, B.B. Lahiri, S. Ranoo, J. Philip. *Ceram. Int.* **48**, 22, 33462 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.291>
- [28] E. Rezlescu, L. Sachelarie, P.D. Popa, N. Rezlescu. *IEEE Trans. Magn.* **36**, 6, 3692 (2000). <https://ieeexplore.ieee.org/document/914348>
- [29] I. Sharifi, H. Shokrollahi. *J. Magn. Magn. Mater.* **334**, 36 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.01.021>
- [30] M. Hashim, S.S. Meena, R.K. Kotnala, S.E. Shirsath, P. Bhatt, S. Kumar, E. Şentü rk, R. Kuma, N. Gupta, Alimuddin. *J. Magn. Magn. Mater.* **360**, 21 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.047>
- [31] M. Hashim, S.S. Meena, D. Ravinder, R. Kumar, P. Bhatt, S. Kumar, Alimuddin. *AIP Conf. Proc.* **1591**, 1533 (2014).
- [32] G. Kumar, R.K. Kotnala, J. Shah, V. Kumar, A. Kumar, P. Dhiman, M. Singh. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25, 16669 (2017).
- [33] M.A. Ahmed, H.E. Hassan, M.M. Eltabey, K. Latka, T.R. Tatarchuk. *Physica B: Phys. Condens. Matter* **530**, 195 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.125>
- [34] H. Mahajan, S.K. Godara, A.K. Srivastava. *J. Alloys. Compd.* **896**, 162966 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162966>
- [35] S. Dlamini, S. Nkosi, T. Moyo, A. Nhlapo. *Mater. Sci. Eng. B* **294**, 116554 (2023).
- [36] *Applications of Mössbauer Spectroscopy*. 1st ed. / Ed. R.L. Cohen. Elsevier (1980).
- [37] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. *Modern Trends in Nanoscience*. Editura Academiei Romane, Bucharest (2013). V. 197.
- [38] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **65**, 3, 482 (2023). <https://journals.ioffe.ru/articles/54749> [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **65**, 3, 470 (2023). <https://journals.ioffe.ru/articles/55591>].
- [39] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров. MossFit. Частн. сообщение [V.G. Semenov, V.V. Panchuk. *MÖssbauer Spectra Processing Software MossFit*. Private message].
- [40] H.L. Andersen, C. Granados-Miralles, M. Saura-Muzquiz, M. Stingaciu, J. Larsen, F. Søndergaard-Pedersen, J.V. Ahlburg, L. Keller, C. Frandsen, M. Christensen. *Mater. Chem. Front.* **3**, 4, 668 (2019).
- [41] А.П. Казин, М.Н. Румянцева, В.Е. Прусаков, И.П. Суздальев, А.М. Гаськов. *Неорганические материалы* **48**, 5, 611 (2012). [A.P. Kazin, M.N. Romyantseva, V.E. Prusakov, I.P. Suzdalev, A.M. Gaskov. *Inorg. Mater.* **48**, 5, 525 (2012). <https://link.springer.com/article/10.1134/S002016851205007X>].
- [42] M.A.A. Kerroum, A. Essyed, C. Iacovita, W. Baaziz, D. Ihiwakrim, O. Mounkachi, M. Hamedoun, A. Benyoussef, M. Benaissa, O. Ersen. *J. Magn. Magn. Mater.* **478**, 239 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.081>
- [43] Q. Lin, J. Xu, F. Yang, J. Lin, H. Yang, Y. He. *Materials* **11**, 10, 1799 (2018). <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/10/1799>
- [44] U.B. Gawas, V.M.S. Venkar, S.S. Meena, P. Bhatt. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 11, 3241 (2017). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-017-4149-7>
- [45] R.V. Upadhyay, R.B. Jotania, R.G. Kulkarni. *Physica B* **190**, 2–3, 183 (1993).
- [46] H.M.I. Abdallah, T. Moyo, J.Z. Msomi. *J. Phys.: Conf. Ser.* **217**, 012141 (2010). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/217/1/012141>
- [47] T.A. Anhoj, B. Bilenberg, B. Thomsen, C.D. Damsgaard, H.K. Rasmussen, C.S. Jacobsen, J. Mygind, S. Mørup. *J. Magn. Magn. Mater.* **260**, 1–2, 115 (2003).
- [48] M. Patange, S.S. Desai, S.S. Meena, S.M. Yusuf, S.E. Shirsath. *RSC Adv.* **5**, 111, 91482 (2015). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra21522f/unauth>
- [49] M.I.A. Abdel Maksoud, A. El-Ghandour, G.S. El-Sayyad, R.A. Fahim, A.H. El-Hanbaly, M. Bekhit, E.K. Abdel-Khalek, H.H. El-Bahnasawy, M.A. Elkodous, A.H. Ashour, A.S. Awed. *J. Inorg. Organometall. Polym. Mater.* **30**, 9, 3709 (2020). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-020-01523-8>
- [50] S.C. Bhargava, P.K. Iyengar. *Physica Status Solidi (b)* **53**, 1, 359 (1972). <https://doi.org/10.1002/pssb.2220530138>
- [51] R.S. de Biasi, L.H.G. Cardoso. *Physica B* **407**, 18, 3893 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.06.017>
- [52] J.Z. Msomi, W.B. Dlamini, T. Moyo, P. Ezekiel. *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 68 (2015). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885314000559>
- [53] S.B. Singh, C. Srinivas, B.V. Tirupanyam, C.L. Prajapat, M.R. Singh, S.S. Meena, P. Bhatt, S.M. Yusuf, D.L. Sastry. *Ceram. Int.* **42**, 16, 19179 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.081>
- [54] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 2, 747 (1969).
- [55] B.F. Bogacz, R. Gargula, P. Kurzydło, A.T. Pedziwiatr, T. Tatarchuk, N. Paliychuk. *Acta Phys. Polonica. A* **134**, 5, 993 (2018).
- [56] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani. *Phys. Rev. B* **63**, 18, 184108 (2001).
- [57] G. Datt, C. Kotabage, S. Datar, A.C. Abhyankar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 41, 26431 (2018).
- [58] G.R. Patta, V. Citti Babu, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **100**, 2, 310 (2021).
- [59] T. Tatarchuk, N. Paliychuk, M. Pacia, W. Kaspera, W. Macyk, A. Kotarba, B.F. Bogacz, A.T. Pedziwiatr, I. Mironyuk, R. Gargula, P. Kurzydło, A. Shyichuk. *New J. Chem.* **43**, 7, 3038 (2019).

- [60] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsøe. In: Applications of Mossbauer Spectroscopy / Ed. R.L. Cohen. Academic Press, N. Y. (1980). V. 2. P. 1.
- [61] R.E. Vandenberghe, E. De Grave. In: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. Modern Inorganic Chemistry / Eds G.J. Long, F. Grandjean. Springer, Boston, MA (1989). V. 3. P. 59–182.
https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2289-2_3
- [62] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Frandsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. J. Phys.: Condens. Matter **19**, 21, 213202 (2007).
- [63] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr, S. Foner. J. Appl. Phys. **81**, 8, 5552 (1997). <https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/81/8/5552/488705/Surface-spin-disorder-in-ferrite-nanoparticles?redirectedFrom=fulltext>
- [64] E. Umut, M. Coşkun, H. Güngüneş, V. Dupuis, A.S. Kamzin. J. Supercon. Nov. Magn. **34**, 3, 913 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s10948-020-05800-y>
- [65] Y. Yafet, C. Kittel. Phys. Rev. **87**, 2, 290 (1952).
- [66] L. Neel. J. Physique **15**, 4, 225 (1954).
- [67] A.C. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **57**, 9, 543 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. JETP Lett. **57**, 9, 557 (1993)].
- [68] A.C. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖЭТФ **104**, 4, 3489 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. ZETP **77**, 4, 658 (1993)].
- [69] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 17, 1140 (1971).
- [70] Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science / Eds G.J. Long, F. Grandjean. Plenum Press, N. Y. (1993). 479 p.
- [71] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. Int. Conf. USSR. Proc. Part II, 271 (1988).
- [72] A.C. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 6, 38 (1990). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. Sov. Tech. Phys. Lett. **6**, 6, 417 (1990)].
- [73] A.C. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖТФ **60**, 7, 151 (1990). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. Sov. Tech. Phys. **35**, 7, 840 (1990)].
- [74] F. Schaaf, U. Gonser. Hyperfine Interact. **57**, 1–4, 2101 (1990).
- [75] U. Gonzer, P. Schaaf, F. Aubertin. Hyperfine Interact. **66**, 1–4, 95 (1991).
- [76] A.C. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ЖЭТФ **111**, 4, 1426 (1997). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, V.L. Rozenbaum. JETP **84**, 4, 788 (1997).]
- [77] A.C. Камзин. ЖЭТФ **116**, 5, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. JETP **89**, 5, 891 (1999).]
- [78] A.C. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ФТТ **41**, 3, 483 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, V.L. Rozenbaum. Phys. Solid State **41**, 3, 433 (1999)].
- [79] A.C. Камзин, В.Л. Розенбаум, Л.П. Ольховик. Письма в ЖЭТФ **67**, 10, 798 (1998). [A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik. JETP Lett. **67**, 10, 843 (1998)].
- [80] A.C. Камзин, Л.П. Ольховик. ФТТ **41**, 10, 1806 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik. Phys. Solid State **41**, 10, 1658 (1999)].
- [81] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. ФТТ **62**, 10, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FIT.2023.08.56164.122 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valiullin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. Phys. Solid State **62**, 10, 1933 (2020). DOI: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1063783420100157>]
- [82] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 1, 178 (2012).
- [83] Г.Н. Коньгин, О.М. Немцова, В.Е. Порсев. Журн. прикладной спектроскопии **86**, 3, 374 (2019).

Редактор Е.В. Толстякова