

12,05

## Структурные и магнитные свойства $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) наночастиц для биомедицинских применений

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, В.Г. Семенов<sup>2</sup>, Л.С. Камзина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 марта 2024 г.

В окончательной редакции 5 марта 2024 г.

Принята к публикации 6 марта 2024 г.

Магнитные наночастицы Zn-замещенных  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ферритов-шпинелей  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (при  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) успешно синтезированы методом химического соосаждения. Структурные, морфологические и магнитные свойства полученных частиц исследованы и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (XRD), вибрационной магнитометрии (VSM), рамановской и мёссбауэровской спектроскопии. Введение ионов цинка вызывает заметные изменения структурных и магнитных свойств феррита-шпинели. При повышении количества ионов Zn размеры частиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  меняются от 10 до 3 nm по рентгеновским данным и по мёссбауэровским данным от 15 до 4 nm. Установлено, что при повышении количества Zn до  $x = 0.4$  намагниченность насыщения возрастает, а при дальнейшем увеличении концентрации Zn плавно уменьшаться. Впервые с использованием мессбауэровской спектроскопии без внешних магнитных полей получена важная информация, на различие магнитных структур поверхностного слоя и объема частиц. В объеме МНЧ феррита  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  наблюдается коллинеарное упорядочение спиновых моментов, тогда как на поверхности частиц в силу влияния поверхности — скошенная спиновая структура. Описывается механизм перехода МНЧ ФШ из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние при введении парамагнитных ионов. Исследования показали, что полученные наночастицы перспективны для биомедицинских применений.

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

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57801.44

### 1. Введение

Уникальность и трудность прогнозирования свойств магнитных жидкостей (МЖ), созданных в 1960 гг. для космических программ НАСА, привело к активному развитию фундаментальных исследований МЖ практического применения [1–3]. МЖ — это коллоидные системы, состоящие из магнитных микронных или наноразмерных частиц, диспергированных в несущую жидкость [3,4]. Малость размеров МНЧ позволяет тепловому движению распределить их в несущей жидкости равномерно и реагировать на магнитное поле в целом. В настоящее время МЖ используются в качестве магнитно-жидкостных высоковакуумных уплотнений; датчиков угла наклона, магнитных сепараторов, акустических динамиков, амортизаторов и демпферов, очистителей воды от нефтепродуктов. Важнейшим из применений МЖ является биомедицина, а именно, для целевой доставки лекарств [5,6], усиления контрастности снимков магнитной томографии и рентгеноскопической диагностики, магнитной гипертермической терапии (МГТ) злокачественных опухолей [7,8].

Противоопухолевые препараты вредны для живого организма, поэтому их смешивают с магнитной жид-

костью и вводят в кровь, затем с помощью внешнего магнита полученная смесь сосредотачивается у пораженного участка, не причиняя, таким образом, вреда организму. В МГТ магнитные наноразмерные частицы (МНЧ) введенные с МЖ в пораженный злокачественной опухолью орган, при наложении переменного магнитного поля, нагреваются до температур 43–46°C уничтожая этим теплом злокачественные клетки, не повреждая здоровые [7,8]. МГТ лечение рака не требует хирургического вмешательства, и являясь локальным не влияет на другие органы, поскольку в них отсутствуют МНЧ.

Свойства и применения МЖ определяются комплексом характеристик входящих в нее компонентов (магнитных частиц, дисперсионной среды и стабилизатора). МНЧ являются основной компонентой МЖ, формирующей ее свойства, магнитные и физические параметры [9,10]. Поэтому созданию МНЧ с требуемыми свойствами и эффективными для конкретных применений, посвящено множество работ и обзоров [9–18]. На используемые в биомедицине МНЧ накладываются жесткие требования: биологическая совместимость, биоразлагаемость, высокая коллоидная стабильность. Кроме того, эти МНЧ должны успешно доставляться в заданный орган, причем в небольших количествах и,

следовательно, должны быть высокоэффективными, как, например, при генерировании тепла в МГТ [7].

Многочисленные исследования показали, что магнитные материалы ферритов шпинелей (ФШ) ( $MFe_2O_4$ , где  $M$  — ионы металлов), обладают требуемыми параметрами для МЖ. Исследования показали, что среди ФШ феррит  $CoFe_2O_4$  обладает наиболее важными для МЖ свойствами, адаптируемыми вводимыми в состав феррита двухвалентными металлами  $Mn$ ,  $Mg$ ,  $Ni$ ,  $Zn$  и др. [11–18]. Широкие возможности применений МНЧ ФШ определяются тем, что такие параметры, как размер частиц, распределение частиц по размерам, форма кристаллитов, распределение ионов по неэквивалентным положениям решетки и т.п. очень чувствительными к таким факторам как метод синтеза, химический состав, температуры отжига. Все это позволяет управлять свойствами ФШ в процессе синтеза и получать ФШ с требуемыми характеристиками [12–26].

Для биомедицинских применений, как установлено в последние годы, наиболее привлекательными является шпинель  $CoFe_2O_4$ , в котором кобальт замещен ионами  $Zn$  ( $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ) [14,19–28]. Контролируемый синтез высококачественных МНЧ ферритов-шпинелей и изучение их свойств вызвано как с научной точки зрения, необходимостью понимания основ наноманетизма, так и их адаптаций для разнообразных практических применений. ФШ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , синтезируются различными методами синтеза, такими как гидротермальный, горения, помол в шаровой мельнице, золь-гель, мокрое химическое спекание, искровое плазменное спекание, со-осаждения и также сочетанием этих методик с высокотемпературным прокаливанием [3,9,10,13–17]. Разнообразные применения таких материалов показаны в работах [18,19,23–30].

Настоящая работа посвящена синтезу методом со-осаждения МНЧ  $CoFe_2O_4$  с замещением  $Co$  ионами  $Zn$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) и исследованиям структурных, микроструктурных, магнитных особенностей свойств ферритов  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (далее CZFO). Синтезированные МНЧ CZFO изучались методами рентгеновской дифракции (РД), спектроскопии комбинационного рассеяния, магнитных измерений и мёссбауэровской спектроскопии.

## 2. Материалы и методики экспериментов

### 2.1. Синтез МНЧ $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (где $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и $1.0$ )

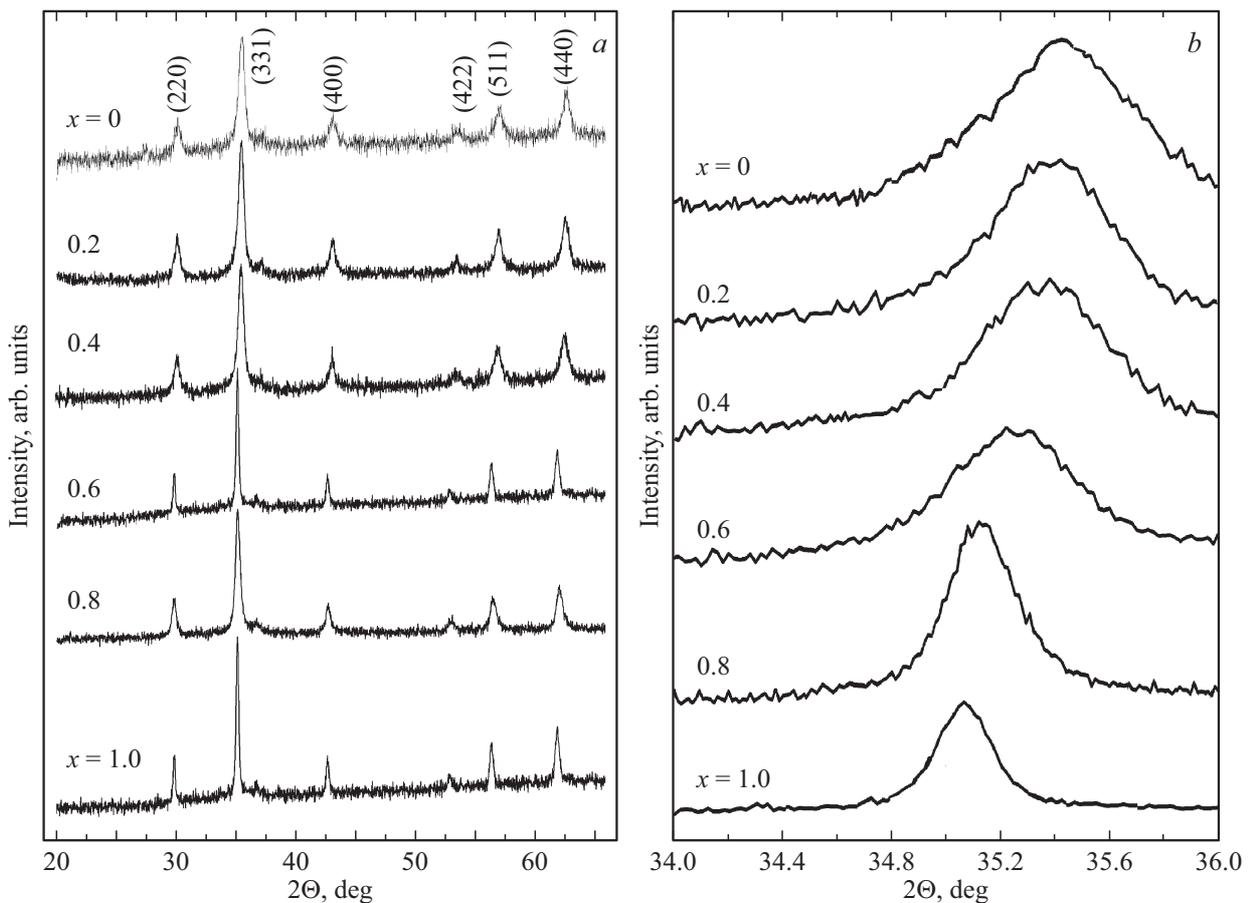
Не существует одного глобального метода синтеза, который можно было бы применить для создания МНЧ с желаемыми химическими и физическими характеристиками. Используемый для синтеза метод зависит от требуемого набора свойств частиц. Метод со-осаждения имеет ряд преимуществ: применяются недорогие и экологически чистые реагенты, а не опасные органические

растворители; существенно короткое время реакции; высокая кристалличность частиц, отсутствие специальных процедур промывки (см. [30] и ссылки там). Исходя из вышеизложенного, синтез МНЧ ФШ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ ) проведен методом химического со-осаждения [31], модифицированного авторами [18]. Для получения стехиометрических составов расчетное количество солей  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (97%),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (97%),  $ZnCl_2$  (99%) растворяли в дистиллированной воде (ДВ) по отдельности при тщательном перемешивании. Для синтеза ФШ требуемых составов полученные растворы брались в соответствующих количествах и для улучшения гомогенности смеси растворов интенсивно перемешивались в течение 1 h. В качестве осаждающего агента в полученную смесь каплями добавляли нагретый раствор  $NaOH$  (2 M) для достижения  $pH = 10$  и возникновения совместного осаждения. Полученную смесь выдерживали при  $80^\circ C$  в течение 60 min и затем охлаждали до комнатной температуры. Синтезированные порошки фильтровали, полученный осадок промывали в ДВ с использованием магнитной декантации и затем высушивали в электрической печи при температуре  $60^\circ C$  в течение 12 h. Для получения наноразмерных частиц высушенный порошок измельчался в агатовой ступке и обжигался при температуре  $300^\circ C$  в течение 3 h. Синтезированные материалы анализировали с помощью SEM-EDS, и было обнаружено, что составы полученных порошков согласуются с использованными компонентами для синтеза частиц феррита шпинели  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (при  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ). Для структурных, морфологических и магнитных исследований синтезированных порошков использовались рентгеновский порошковый дифрактометр (РД), вибрационный магнитометр (ВМ), инфракрасная и мёссбауэровская спектроскопии.

Фазовый состав синтезированных МНЧ CZFO и размеры кристаллитов определяли по профилю дифракции рентгеновских лучей с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Shimadzu-6100 с излучением  $Cu-K\alpha$  на длине волны  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$  в диапазоне углов  $2\theta$ , от  $20$  до  $80^\circ$  со скоростью сканирования  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . Средний размер кристаллитов в образцах рассчитывали по ширине дифракционной линии максимальной интенсивности (311), по формуле Шеррера [32].

Спектры комбинационного рассеяния света были получены в диапазоне ( $200\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ ) с помощью спектрометра Jobin-Yvon (T64000) и детектора с прибором с зарядовой связью, охлаждаемого жидким азотом. Для оптического возбуждения образцов использовалась линия аргон-ионного лазера с длиной волны  $514.5 \text{ nm}$  мощностью  $\sim 0, 2 \text{ mW}$ . Все спектры были получены при комнатной температуре.

Магнитные свойства исследуемых образцов были изучены с помощью вибрационного магнитометра при максимальном значении приложенного магнитного поля  $10 \text{ kOe}$  при комнатной температуре. Из полученных петель гистерезиса, были определены намагниченности



**Рис. 1.** *a* — рентгенограммы МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ), *b* — изменение положения пика максимальной интенсивности (311) в зависимости от содержания цинка.

насыщения ( $M_s$ ), остаточные намагниченности ( $M_r$ ) и коэрцитивность ( $H_c$ ).

Для изучения свойств синтезированных МНЧ применялась мёссбауэровская спектроскопия, являющаяся информативным методом изучения материалов. Мёссбауэровские измерения проводили на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  с регистрацией гамма-излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Источником  $\gamma$ -излучения служил  $\text{Co}^{57}$  в матрице родия. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги  $\alpha$ -Fe толщиной 6 мкм при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. Исследуемые МНЧ помещались в специальный пластиковый контейнер для предотвращения окисления на воздухе. Количество образца по содержанию  $\text{Fe}^{57}$  регулировалась таким образом, чтобы содержание изотопа  $\text{Fe}^{57}$  составляло  $\sim 10 \text{ mg/cm}^2$ .

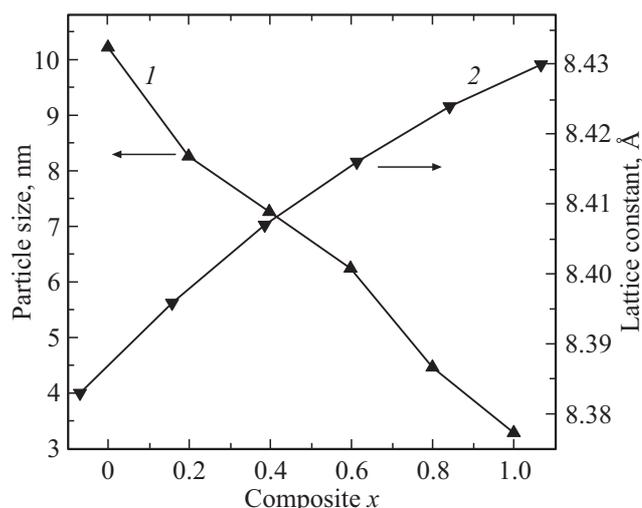
Мёссбауэровские спектры (МС) исследуемых МНЧ CZFO были получены при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных МС проводилась с использованием программы [33], описывающей

спектральные линии пиками лоренцевской формы по методу наименьших квадратов. Расхождение теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) определяются из статистических отклонений. В процедуре минимизации функционала  $\chi^2$  в программе проводится поиск оптимальных значений таких параметров, как интенсивность, ширина и положения спектральных линий. Обработка экспериментальных МС проводилась с учетом вкладов для феррита-шпинели, соответствующих ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических и тетраэдрических узлах кристаллической решетки шпинели. По положениям линий в МС рассчитывались параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): IS — изомерный сдвиг (mm/s), QS — квадрупольный сдвиг (mm/s) и  $H_{\text{eff}}$  — эффективное магнитное поле (T) на ядрах иона железа. Расхождение теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий определяются из статистических отклонений [33].

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Структурные свойства

На рис. 1, *a* показаны рентгеновские дифрактограммы (РД) синтезированных МНЧ CZFO. Следует отметить,



**Рис. 2.** 1 — размеры кристаллитов  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) (1) и 2 — постоянной решетки в зависимости от концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  ( $x$ ) по данным рентгеновской дифракции.

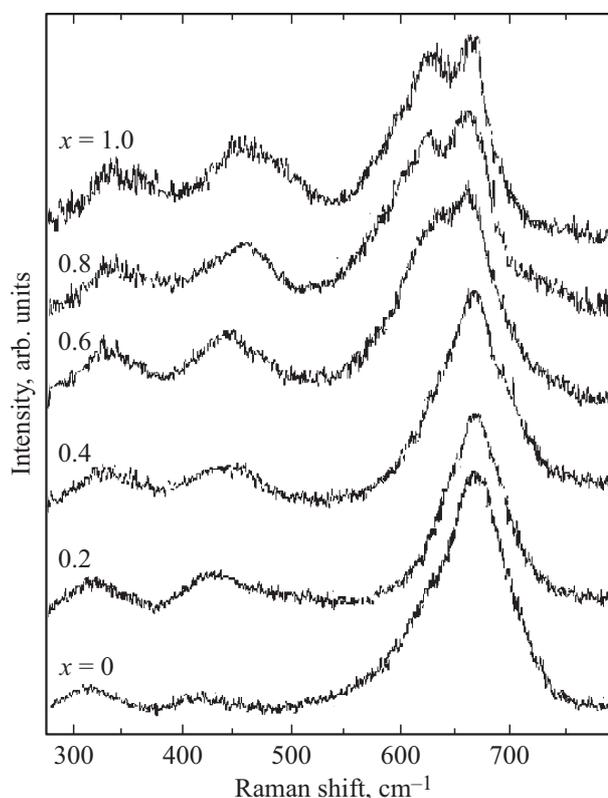
что РД, представленные на рис. 1, а, аналогичны опубликованным в [34–37]. Наблюдаемые на рис. 1, а линии (220), (311), (400), (422), (511) и (440) хорошо согласуются с результатами, приведенными на картах Международного центра дифракционных данных (ICDD) для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (ICDD № 00-022-1086) и  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ICDD № 98-016-6201 до –6204) и с индексами Миллера кубической структуры шпинели пространственной группы  $Fd3m$ . Большие ширины дифракционных линий объясняются нанометрическими размерами частиц исследуемых ферритов.

Как видно на рис. 1, б, с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  дифракционный пик сдвигается от меньшего угла к большему. Сдвиг положения пика между ферритами  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 35.43^\circ$ ) и  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 35.06^\circ$ ) составляет  $\Delta\theta = 0.37^\circ$ , что согласуется с величинами, полученными в [34–37]. На рис. 2 представлены параметры решетки и средние размеры кристаллитов в зависимости от содержания ионов Zn. Постоянные решетки были рассчитаны с использованием расстояния между двумя плоскостями  $d$  и  $c$  их соответствующими параметрами ( $hkl$ ) и полученные величины подтверждают, что синтезированные частицы CZFO относятся к кубическим шпинелям. Как видно на рис. 2, при повышении количества ионов  $\text{Zn}^{2+}$  постоянная решетки увеличивается от 8.375 до 8.430 Å, что согласуется с литературными данными (например [36]). Причиной увеличения постоянной решетки является то, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  радиусом 0.78 Å замещаются в феррите  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  более крупными ионами  $\text{Zn}^{2+}$  с радиусом (0.82 Å). Средние размеры кристаллитов в образцах, рассчитанные с использованием ширины линии максимальной интенсивности (311) по формуле Шеррера [32], и, как видно на рис. 2, уменьшаются от 10.5 до 3.4 nm при повышении содержания ионов  $\text{Zn}^{2+}$ .

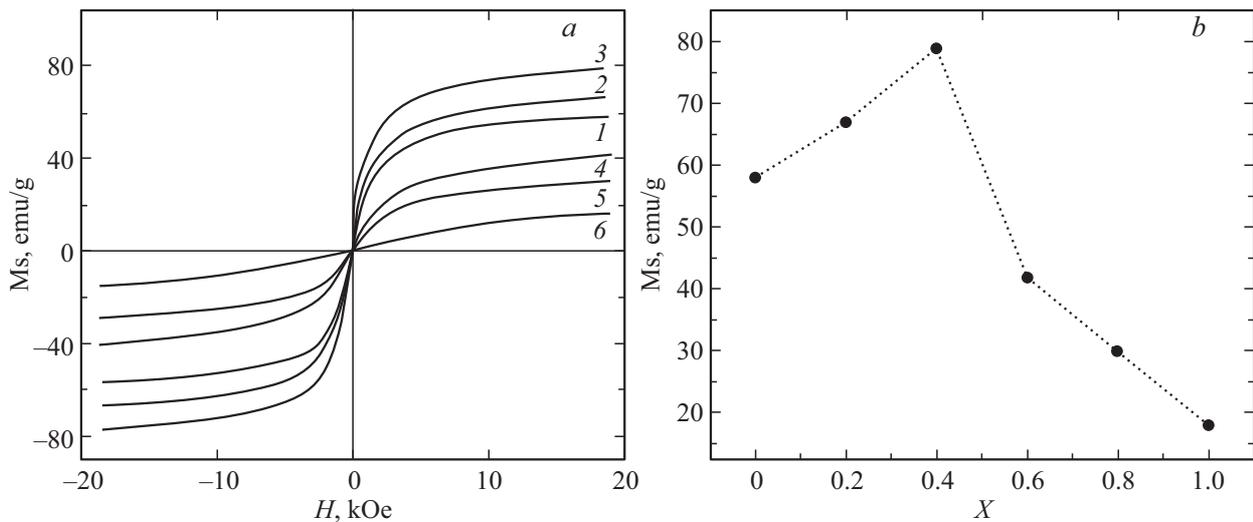
### 3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ )

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния — КР) это неразрушающий метод, очень чувствительный к положениям катионов, меняющих соответствующие колебательные моды. Поэтому КР является средством выявления структурных свойств ФШ [36–43]. Колебания ионов металлов в кристаллической решетке обычно наблюдаются в диапазоне  $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) МНЧ CZFO комнатной температуры. Следует отметить, что полученные спектры (рис. 3) аналогичны опубликованным в [36–43]. Все особенности КР света в исследуемой области можно отнести к колебательным модам ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $3T_{2g}$ ) кубической шпинели (пространственная группа  $Fd3m$ ), что подтверждает образование феррита шпинели [36]. Признаков дополнительных фаз на спектрах КР (рис. 3) не наблюдается. На рис. 3 видно, что спектральные полосы уширены, что обычно наблюдается для ферритов инверсной шпинели. Уширение обусловлено статистическим распределением  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  по (A) и [B] неэквивалентным положениям кристаллической решетки шпинели. В зависимости от количества ионов Zn (рис. 3) наблюдаются изменения колебательных



**Рис. 3.** Рамановские спектры МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ).



**Рис. 4.** *a* — петли магнитного гистерезиса МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  комнатной температуры в диапазоне полей от  $-20$  до  $+20$  кОе. Здесь цифрами 1, 2, 3, 4, 5 и 6 обозначены кривые, полученные при величинах замещения ионами  $\text{Zn}^{2+}$   $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$  соответственно; *b* — намагниченности насыщения ( $M_s$ ) в зависимости от концентрации ( $X$ ) ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

мод: *a* —  $\sim 620$  и  $\sim 670$   $\text{cm}^{-1}$ , *b* —  $\sim 400$   $\text{cm}^{-1}$  и *c* —  $\sim 310$   $\text{cm}^{-1}$ . Интегральная интенсивность самой высокочастотной моды КР ( $\sim 620$   $\text{cm}^{-1}$ ) уменьшается с повышением содержания Zn (рис. 3). На рис. 3 видно, что рамановская мода при  $\sim 670$   $\text{cm}^{-1}$ , связанная с колебаниями связей Fe-O4 или Co-O4, занимающими (А) положения, не расщепляется, а включает моды обеих связей, что аналогично наблюдаемому в [36]. При увеличении содержания Zn колебательная энергия пика  $\sim 670$   $\text{cm}^{-1}$  не меняется, что согласуется с данными работы [36], но отличается от полученных результатов об увеличении энергии такого пика с повышением количества ионов Zn в МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [43]. Таким образом, количество связей Fe-O4 или Co-O4 в тетраэдрических позициях уменьшается с увеличением содержания Zn, что согласуется с мёссбауэровскими данными.

Происхождение колебательных мод в области  $620\text{--}650$   $\text{cm}^{-1}$  остается спорным. Например, в работе [43], моду  $\sim 650$   $\text{cm}^{-1}$  отнесли к связям Zn-O6 в [В]-позициях. Однако, если эта гипотеза верна, то увеличение интегральной площади этой моды с повышением содержания Zn будет свидетельствовать об увеличении числа связей Zn-O6 в [В] узлах, что не согласуется с мёссбауэровскими данными, свидетельствующие о том, что содержание ионов  $\text{Zn}^{2+}$  более резко возрастает в (А)-позициях. Таким образом, исходя из тенденции, наблюдаемой в спектрах КР, можно утверждать, что мода при  $\sim 650$   $\text{cm}^{-1}$  принадлежит связям Zn-O4 в (А)-позициях, тогда как мода при  $620$   $\text{cm}^{-1}$  должна относиться к связям Zn-O6 в В-позициях. Однако вышеупомянутая картина не согласуется с наблюдаемыми особенностями рамановских линий с максимумом ниже  $600$   $\text{cm}^{-1}$ . Согласно исходной гипотезе, все эти моды должны были

быть связаны с колебаниями М-О6 в октаэдрических позициях. Следовательно, при преимущественном размещении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  по (А) позициям нельзя ожидать существенных изменений в рамановских модах ниже  $600$   $\text{cm}^{-1}$ , поскольку эти моды были бы связаны с колебаниями ионов в [В] узлах.

### 3.3. Магнитные свойства

Намагниченности насыщения ( $M_s$ ) МНЧ CZFO комнатной температуры показаны на рис. 4 в зависимости от концентрации Zn ( $0 \leq x \leq 1.0$ ), измеренные в области внешних магнитных полей  $\pm 20$  кОе. Как видно на рис. 4, *a* при  $x = 0.2$  величина составляет  $M_s = 67$   $\text{emu/g}$ , а при  $x = 0.4$  становится максимальной ( $79$   $\text{emu/g}$ ). При дальнейшем увеличении концентрации Zn величина понижается до  $18$   $\text{emu/g}$  при  $x = 1$ . Значение  $M_s$  при  $x = 0$ , как видно на рис. 4, *b* составляет  $\sim 58$   $\text{emu/g}$  при  $300$  К, тогда как для объемного аналога равно  $81$   $\text{emu/g}$  [37,44]. В МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированных методом золь-гель [40], величина  $M_s$  аналогична полученной в нашей работе, а при полиольном синтезе МНЧ CZFO значение  $M_s$  немного больше ( $82$   $\text{emu/g}$ ) [37]. Такое увеличение  $M_s$  должно быть связано главным образом с отклонением структуры от термодинамически стабильного распределения катионов, как это предполагается на основе структурных исследований [37]. Следует отметить, что полученная величина  $M_s = 79$   $\text{emu/g}$  (рис. 4, *a*) является наибольшей для МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированных методом соосаждения:  $77.4$   $\text{emu/g}$  [24],  $67$   $\text{emu/g}$  [30],  $54$   $\text{emu/g}$  [45], а также больше, чем у МНЧ CZFO синтезированных другими методами [14,35,41,46–50]. Разброс значений максимумов  $M_s$  может возникать из-за различных рас-

пределений катионов по подрешеткам шпинели, нестехиометрии и качества частиц.

Ферриты-шпинели кубической структуры имеют неэквивалентные тетраэдрическую (А) и октаэдрическую [В] подрешетки, заселяемые ионами металлов и магнитное упорядочение определяется суперобменными взаимодействиями между ионами этих подрешеток через ионы кислорода. В модели Нееля магнитные моменты этих подрешеток ориентированы антипараллельны друг к другу [51] и их спиновые моменты коллинеарны [52]. При этом общая намагниченность равняется разности суммарных магнитных моментов  $M_B$  и  $M_A$  ионов подрешеток [В] и (А) соответственно, т.е.  $(M_B - M_A)$  [51]. Изменение магнитного момента ( $M_B$ ) при повышении концентрации  $Zn^{2+}$  можно объяснить на основе распределения катионов и величины суперобменных взаимодействий ионов в (А) и [В] узлах. Ионы  $Zn^{2+}$  с нулевым магнитным моментом и ионы  $Fe^{3+}$  отдают сильное предпочтение размещению в тетраэдрической (А) подрешетке. Однако ионы цинка, введенные в феррит-шпинель, вытесняют ионы  $Fe^{3+}$  из (А) в [В] узлы. Таким образом, намагниченность (А) подрешетки уменьшается за счет увеличения в ней количества немагнитных ионов Zn, тогда как магнитный момент [В] узлов повышается потому, что количество ионов  $Fe^{3+}$  в [В] узлах увеличивается за счет вытеснения их ионами Zn из (А) в [В] положения. Таким образом, при увеличении концентрации ионов Zn  $x = 0$  до  $x = 0.4$  суммарная намагниченность  $(M_B - M_A)$  МНЧ CZFO повышается за счет изменения суперобменных взаимодействий магнитных ионов подрешеток (А) и [В]. В работе [24], используя распределение ионов металлов ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ) в МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , были рассчитаны величины магнитных моментов  $M_A$  и  $M_B$  в зависимости от количества ионов Zn. Расчеты показали, что величина  $M_B$ , возрастает с увеличением концентрации цинка до  $x = 0.2$ , что можно отнести к коллинеарной двухподрешеточной модели Нееля [51]. Однако, эта модель не может объяснить уменьшение  $M_B$  (и, следовательно,  $M_s$ ) при концентрациях Zn больше 0.2. Для этого следует использовать модель Яфета-Киттеля (Я-К) [52], в которой кристаллическая подрешетка [В] шпинели делится на две [В1] и [В2], магнитные моменты которых равны по величине, противоположно направлены и скошены, и спиновые моменты трех подрешеток феррита образуют треугольную ориентацию. Максимальное значение величины  $M_s$ , должно соответствовать переходу от коллинеарной ферритмагнитной структуры типа Нееля к скошенной спиновой структуре типа Яфета-Киттеля [53]. С повышением количества  $Zn^{2+}$  размеры МНЧ CZFO зачастую уменьшаются, что увеличивает соотношение поверхность/объем и, благодаря поверхности, часть магнитных ионов отсутствует, понижая суперобменные взаимодействия в поверхностном и приповерхностном слоях. В результате это приводит к неколлинеарности (скошенной структуре) спиновых моментов в поверхностном слое и понижению  $M_s$ .

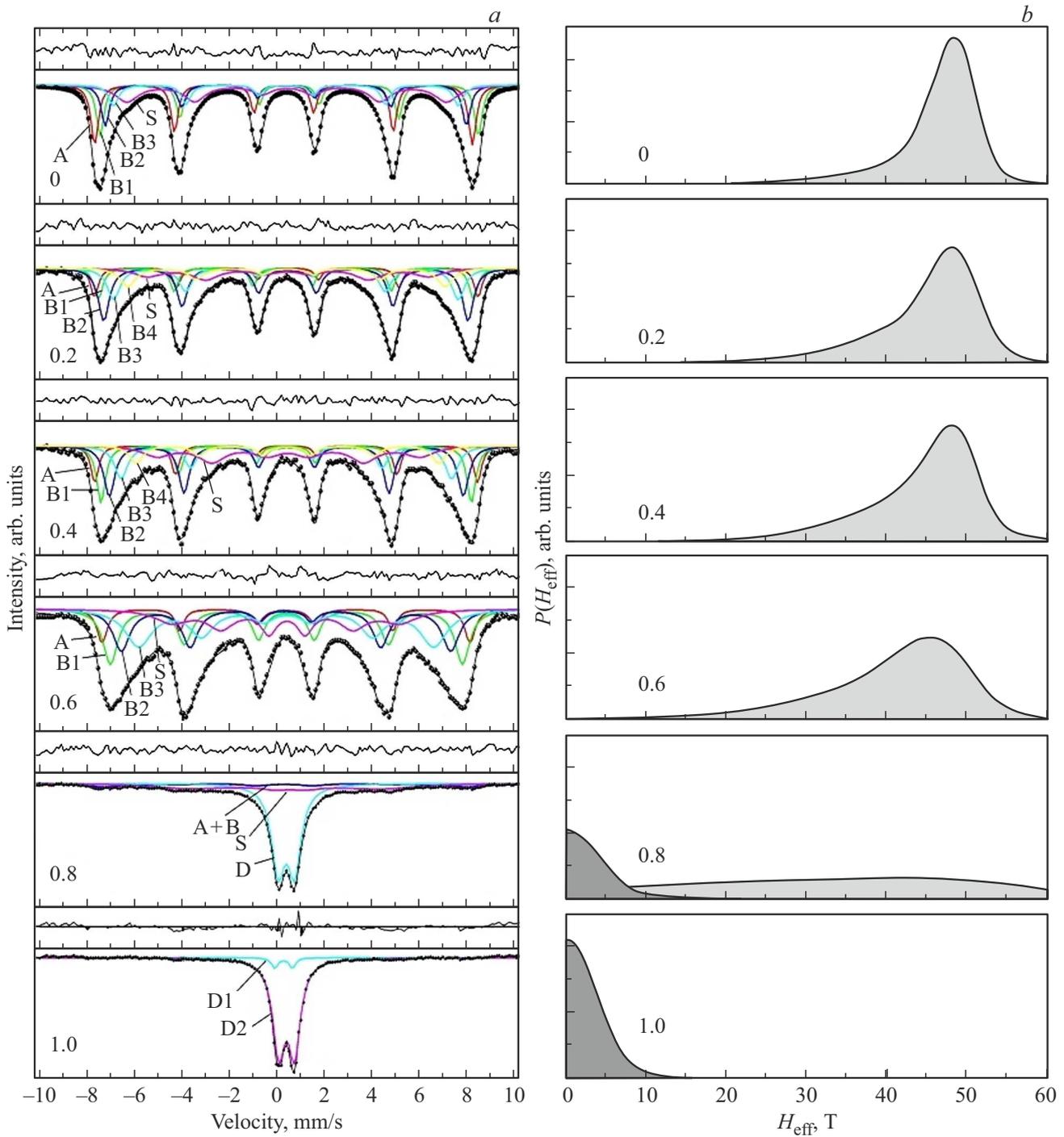
### 3.4. Мёссбауэровские исследования МНЧ $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Мёссбауэровская спектроскопия предоставляет уникальные данные о фазовом составе, локальных электронных конфигурациях, магнитной структуре и явлениях магнитной релаксации наноразмерных систем [18,30,54,55]. Следует отметить, что мёссбауэровским исследованиям МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  посвящено большое количество работ [18,27–30,36,43,56–63]. Мёссбауэровские спектры (МС) МНЧ ФШ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  комнатной температуры приведены на рис. 5, а, где экспериментальные значения показаны точками. Как видно на рис. 5, а, МС МНЧ CZFO состоят из линий зеемановского расщепления, уширяющихся асимметрично в сторону центра спектра. На фоне ЗС в области „нуля“ скоростей при  $x = 0.8$  на МС появляются линии дублета, интенсивность которых растет с увеличением количества ионов Zn.

Экспериментальные МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  зарегистрированные при комнатной температуре (рис. 5, а), аналогичны наблюдаемым в [18,28–30,36,43,56–59] при соответствующих количествах ионов Zn, но отличаются от опубликованных в [61–63]. Показанный на рис. 5, а МС МНЧ  $CoFe_2O_4$  отличается от спектров макроскопических кристаллов феррита кобальта, на которых наблюдаются разрешающихся линий двух ЗС, принадлежащих ионам Fe в неэквивалентных позициях (А) и [В] ФШ [64].

Из-за большой ширины и асимметричности линий МС (рис. 5, а) математическая обработка экспериментальных МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  не может проводиться только двумя ЗС, принадлежащими ионам Fe в неэквивалентных положениях решетки макроскопического кристалла шпинели. Поэтому для обработки МС с помощью программы [33] использовалась модель, состоящая из нескольких ЗС и, при необходимости, квадрупольного дублета. Полученные при такой обработке модельные ЗС и дублеты показаны на рис. 5, а линиями с соответствующими обозначениями. На хорошее соответствие использованных моделей экспериментальным МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  указывают минимальные величины разности между модельными и экспериментальными значениями, показанными над каждым спектром, а также величинами  $\chi^2$ , находящимися в пределах 1.0–1.2. С использованием положений спектральных линий в МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  рассчитаны параметры СТВ, представленные в таблице Изомерные сдвиги (IS) приведены относительно металлической фольги  $\alpha$ -Fe.

На МС ферритов шпинелей примесные (вторичные) фазы оксидов железа проявляются как дополнительные ЗС или дублеты, с параметрами СТВ. Линии любой примесной фазы в количествах не менее 3 ат.% железа можно легко выделить на МС. На экспериментальных МС МНЧ CZFO (рис. 5, а) не обнаружено линий вторичной фазы, что указывает на отсутствие дополнительных фаз в исследуемых МНЧ и это согласуется с данными РД и рамановских исследований.



**Рис. 5.** *a* — мёсбауэровские спектры МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) комнатной температуре. Точками отображены экспериментальные значения, а модельные компоненты показаны сплошными цветными линиями: Секстиплет (A) принадлежит ионам Fe в тетраэдртческих (A) позициях, секстиплеты B1, B2, B3 и B4 — ионам Fe в октаэдрических [B] узлах, парамагнитный дублет — D. Секстиплеты S принадлежат ионам Fe, занимающим положения в поверхностном слое частиц. *b* — функции распределения  $P(H_{\text{eff}})$ , восстановленные из экспериментальных мёсбауэровских спектров МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  с использованием программы [33].

Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  надежно идентифицируются в мёсбауэровской спектроскопии из-за существенных отличий их химических сдвигов, варьирующихся для  $\text{Fe}^{3+}$  от 0.2 до 0.5 mm/s, а для  $\text{Fe}^{2+}$  от 0.9 до 1.1 mm/s [19].

Из таблицы видно, что значения IS ионов Fe в [B]- и (A)-позициях находятся в пределах 0.33–0.47 mm/s, что указывает на высокоспиновое состояние железа  $\text{Fe}^{3+}$ . Это согласуется с величинами IS, находящимися для

ФШ в пределах 0.3–0.6 mm/s. Величины химических сдвигов от 0.9 до 1.1 mm/s, принадлежащих ионам железа в низкоспиновом состоянии  $Fe^{2+}$ , отсутствуют.

Одним из вопросов мёссбауэровской спектроскопии является определение принадлежности наблюдаемых ЗС к ионам Fe, занимающим соответствующие неэквивалентные позиции (А) и [В]. В [65] утверждается, что в ФШ  $MFe_2O_4$  секстиплеты с наибольшими величинами IS и  $H_{eff}$  принадлежат ионам  $Fe^{3+}$  октаэдрических [В] позиций, окруженным шестью ближайшими соседями  $Fe^{3+}$ . Секстиплет, с меньшим значением IS и  $H_{eff}$  относится к ионам  $Fe^{3+}$  тетраэдрических (А) узлов [65]. Расчеты [66] показали, что ковалентность связи  $Fe(A)-O$  больше, чем у  $Fe[B]-O$ , что качественно объясняет, почему перенос спиновой плотности от (А)- к [В]-ионам в структуре шпинели более эффективен, чем наоборот. В ряде работ было показано, что в ФШ  $MFe_2O_4$  сверхтонкое магнитное поле ионов Fe в (А) узлах больше, чем в узлах [В] [62,66–71]. Поэтому принадлежность ЗС (рис. 2) к ионам железа (А)- и [В]-подрешеток определялась по величине  $H_{eff}$ , а не по величинам IS, совпадающих в пределах ошибки для ионов железа (А) и [В] положений. ЗС с наибольшей величиной  $H_{eff}$  относится к ионам Fe в (А) узлах, секстиплеты с последовательно уменьшающимися полями в соответствии с вкладами, определяемыми биномиальным распределением [66], относятся к ионам Fe, занимающим [В] позиции.

Представленные на рис. 5, а, а также в большинстве работ по мессбауэровским исследованиям ФШ, МС состоят из асимметрично уширенных в сторону нуля скоростей линий ЗС. Такие спектры формируются секстиплетом, принадлежащими ионам железа в структуре шпинели и окруженными различным количеством ближайших соседей  $Fe^{3+}$ . Число ближайших соседей определяется случайным размещением ионов металлов по узлам кристаллической решетки и описывается биномиальным распределением [66]:

$$P(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}, \quad n=6, \quad k=0, \dots, 6, \quad (1)$$

где  $P(k)$  — вероятность нахождения атомов Zn в количестве  $k$  в ближайшем окружении атомов Fe из подрешетки В, а  $p$  соответствует вероятности нахождения атомов Zn в подрешетке А, в нашем случае  $p = x$ .

В исследуемых МНЧ CZFO присутствуют три различных катиона (железо, кобальт и цинк), что значительно увеличивает вероятность случайного распределения этих катионов по узлам кристаллической решетки и приводит к формированию нескольких октаэдрических [В] позиций, различающихся окружением. Суперобменное взаимодействие (А)–[В] определяют сверхтонкие поля ионов в (А) положениях, ближайшими соседями которых являются двенадцать ионов в [В] позициях и, следовательно, меньше зависящих от случайного распределения катионов по [В] узлам. У ионов Fe [В] позиций

ближайшими соседями являются только шесть катионов (А) узлов. Следовательно, изменение в распределении катионов по [В] положениям только на 1/12 часть влияет на эффективные поля ионов Fe в (А) узлах, тогда как распределения катионов по (А) позициям изменяет эффективное поле ионов Fe [В] узлов на 1/6 [66]. Перенос спиновой плотности от (А) к [В] ионам в структуре шпинели более эффективен, чем наоборот качественно можно объяснить тем, что ковалентность связи  $Fe(A)-O$  больше, чем  $Fe[B]-O$  [66]. В результате эффективное магнитное поле в ФШ, испытываемое (А) ионами  $Fe^{3+}$ , не зависит от распределения магнитных ионов по [В] узлам, тогда как сверхтонкое поле [В] ионов Fe существенно зависит от ближайшего окружения ионами (А) узлов. Учитывая вышеизложенное, модели, используемые для обработки МС МНЧ CZFO, дали удовлетворительное соответствие экспериментальным МС по критерию  $\chi^2$ .

МС МНЧ  $CoFe_2O_4$  (рис. 5, а) при  $x = 0$  состоят только из секстиплетов. При повышении количества Zn до  $x = 0.8$  на МС на фоне ЗС появляется интенсивный квадрупольный дублет. При увеличении количества ионов Zn до  $x = 1.0$  секстиплеты исчезают и на МС остается только парамагнитный дублет. Такие изменения МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  при увеличении концентрации Zn объясняются суперпарамагнитной релаксацией [68,69]. Если время релаксации  $\tau$  наночастиц меньше времени мёссбауэровских измерения ( $\tau_M = 10^{-7}$  s для  $^{57}Fe$ ), то МС состоят из дублета. При  $\tau \gg \tau_M$  на МС наблюдается ЗС с хорошим разрешением линий. Температура, при которой площади секстиплетов и парамагнитного дублета в МС равны, называется точкой блокирования  $T_b$ . Анализ площадей спектральных линий компонентов в МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (таблица) позволяют утверждать, что с повышением количества ионов Zn, температура  $T_b$  понижается и при  $x = 0.8$  становится ниже комнатной, что согласуется с данными магнитных измерений.

Как видно на рис. 5, а, на МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , кроме секстиплетов (А) и [В], наблюдается секстиплет, обозначенный как S, эффективные поля которого меньше полей ионов железа (А) и [В] позиций, а ширины линий значительно больше. Подобные МС наблюдались во многих исследованиях, например, [36,43,56,69–71,72–79], но причины формирования таких спектров объяснялись по-разному (см. [80] и ссылки там). В [57,81,82] предположили, что секстиплет типа S принадлежит ионам железа, расположенным в поверхностном слое МНЧ, но аргументов, подтверждающих это предположение, приведено не было.

Рассмотрим причины формирования в МС МНЧ CZFO секстиплета S. Теоретические основы формирования ферромагнетизма в ферритах даны Неелем [51] на основе суперобменного взаимодействия ионов железа тетра- (А) и октаэдрической [В] подрешеток, ориентирующего магнитные моменты в антипараллельных направлениях (антиферромагнитное упорядочение). Развитием теории Нееля было предположение Яфета и

Значения ширин первых и шестых линий (G) зеемановских секстиплетов, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей ( $H_{\text{eff}}$ ) и площадей линий (In) ионов Fe в тетраэдрических (A), октаэдрических [B] позициях, в поверхностном слое (S) и дублетов (D) в МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  в зависимости от количества ионов Zn (x)

X	Компонента	G (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$H_{\text{eff}}(T)$	In (%)
0.0	A	$0.374 \pm 0.000$	$0.463 \pm 0.004$	$0.002 \pm 0.007$	$49.53 \pm 0.03$	20
	B1	$0.382 \pm 0.000$	$0.230 \pm 0.003$	$0.014 \pm 0.006$	$48.87 \pm 0.03$	26
	B2	$0.417 \pm 0.000$	$0.328 \pm 0.005$	$0.022 \pm 0.009$	$46.99 \pm 0.06$	17
	B3	$0.491 \pm 0.000$	$0.323 \pm 0.006$	$0.004 \pm 0.013$	$44.90 \pm 0.08$	13
	S	$1.198 \pm 0.077$	$0.367 \pm 0.012$	$0.029 \pm 0.022$	$41.64 \pm 0.16$	24
0.2	A	$0.392 \pm 0.000$	$0.371 \pm 0.006$	$0.070 \pm 0.011$	$49.95 \pm 0.06$	11
	B1	$0.427 \pm 0.000$	$0.253 \pm 0.005$	$0.138 \pm 0.009$	$48.82 \pm 0.09$	14
	B2	$0.560 \pm 0.000$	$0.354 \pm 0.004$	$0.068 \pm 0.008$	$47.42 \pm 0.06$	29
	B3	$0.608 \pm 0.000$	$0.311 \pm 0.007$	$0.021 \pm 0.014$	$44.86 \pm 0.07$	18
	B4	$0.803 \pm 0.000$	$0.375 \pm 0.013$	$0.059 \pm 0.027$	$41.35 \pm 0.13$	13
S	$1.462 \pm 0.000$	$0.393 \pm 0.029$	$0.045 \pm 0.050$	$36.63 \pm 0.32$	15	
0.4	A	$0.392 \pm 0.000$	$0.335 \pm 0.006$	$0.005 \pm 0.011$	$49.84 \pm 0.07$	12
	B1	$0.441 \pm 0.057$	$0.328 \pm 0.005$	$0.012 \pm 0.010$	$48.21 \pm 0.07$	17
	B2	$0.555 \pm 0.000$	$0.343 \pm 0.004$	$0.010 \pm 0.009$	$46.08 \pm 0.10$	25
	B3	$0.663 \pm 0.000$	$0.341 \pm 0.009$	$0.001 \pm 0.017$	$43.04 \pm 0.11$	17
	B4	$0.668 \pm 0.000$	$0.372 \pm 0.015$	$0.036 \pm 0.030$	$39.40 \pm 0.17$	10
S	$1.462 \pm 0.000$	$0.413 \pm 0.031$	$0.030 \pm 0.052$	$34.21 \pm 0.42$	19	
0.6	A	$0.520 \pm 0.024$	$0.331 \pm 0.004$	$0.005 \pm 0.008$	$47.90 \pm 0.05$	10
	B1	$0.745 \pm 0.000$	$0.342 \pm 0.003$	$0.001 \pm 0.007$	$45.82 \pm 0.07$	24
	B2	$0.857 \pm 0.000$	$0.317 \pm 0.004$	$0.022 \pm 0.007$	$42.87 \pm 0.06$	21
	B3	$1.340 \pm 0.000$	$0.353 \pm 0.006$	$0.037 \pm 0.010$	$38.41 \pm 0.08$	26
	S	$1.734 \pm 0.000$	$0.347 \pm 0.013$	$0.040 \pm 0.024$	$29.69 \pm 0.16$	19
0.8	A + B	$1.689 \pm 0.000$	$0.268 \pm 0.040$	$0.053 \pm 0.078$	$47.18 \pm 0.24$	12
	S	$3.380 \pm 0.000$	$0.401 \pm 0.048$	$0.196 \pm 0.084$	$25.47 \pm 0.48$	28
	D	$0.669 \pm 0.009$	$0.339 \pm 0.001$	$0.679 \pm 0.004$	–	60
1.0	D1	$0.313 \pm 0.059$	$0.223 \pm 0.014$	$0.735 \pm 0.017$	–	6
	D2	$0.607 \pm 0.006$	$0.350 \pm 0.005$	$0.655 \pm 0.003$	–	94

Киттеля (Я-К) [52], что [B] подрешетки подразделяются дополнительно так, чтобы магнитные моменты всех подрешеток располагались в виде треугольника. Окончательное подтверждение модели Нееля для МНЧ было получено мёсбауэровскими исследованиями с использованием больших внешних магнитных полей (ВМП) [79]. Но, в [83] было высказано особое мнение, на основании анализа ширин линий экспериментальных МС МНЧ  $NiFe_2O_4$ , что частицы должны обладать спиновой структурой Яфета–Киттеля. Мёсбауэровскими исследованиями в больших ВМП было подтверждено существование скошенной структуры Я-К в МНЧ [36,43,62,69–71,73–78], но не была установлена принадлежность скошенной структуры именно поверхностному слою частиц.

Предположение существования скошенной структуры спинов главным образом на поверхности или вблизи нее было высказано на основании мёсбауэровских исследований в больших ВМП ультрамалых частиц  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$  [84]. Эти частицы были описаны как МНЧ типа ядро/оболочка, ядро которых обладает антифер-

ромагнитным упорядочением спиновых моментов, а в поверхностном слое спиновые моменты ориентированы под некоторым углом к их антипараллельному направлению в ядре [84]. Для подтверждения такой модели широко использовалась мёсбауэровская спектроскопия в больших ВМП (см. [84,85] 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 нанопорошков. Кроме того, по данным традиционной мёсбауэровской спектроскопии на пропускании гамма-излучения через образец, находящийся в большом ВМП, невозможно различить магнитные структуры объема и поверхностного слоя частицы. Тем не менее, объяснения существования скошенной структуры в поверхностном слое обосновывались исключительной ролью поверхности [86].

Л. Неелем в 1954 г. теоретически было предсказано существование на поверхности в ферромагнитных кристаллах анизотропного слоя [87]. Однако экспериментальные исследования структуры и свойств по-

верхностного слоя привлекли внимание гораздо позже (см. [88–90] и ссылки там), Исследования свойств и проводились на тонких пленках и наноразмерных порошках, потому что в этих материалах многократно увеличивается соотношение поверхность/объем и поверхностные спины ионов Fe становятся доминирующими. Но, как было сказано выше, для исследований свойств поверхности и объема такие материалы являются сложными.

Все перечисленные сложности преодолеваются при использовании макроскопических кристаллов, но в те годы отсутствовали методики, позволяющие напрямую сравнивать свойства поверхностного слоя макрокристаллов с объемными. Новые уникальные возможности для изучения свойств и фазовых переходов в тонких поверхностных слоях макроскопических кристаллов метод „Одновременной гамма, рентгеновской и электронной мёссбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС)“, впервые предложенный и реализованный в автоматизированной системе [90–92]. Уникальность метода ОГРЭМС заключается в том, что информация предоставил о свойствах поверхностного слоя и объеме кристалла извлекается одновременно, причем с использованием одного метода (эффекта Мёссбауэра), что позволяет напрямую сравнивать экспериментально полученные данные о состоянии поверхности и объеме кристалла. Позже метод ОГРЭМС в зарубежной литературе был назван „Simultaneous Triple Radiation Mössbauer Spectroscopy (STRMS)“ [93,94].

Методом ОГРЭМС было получено первое прямое экспериментальное подтверждение существования на поверхности макроскопических кристаллов  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  „переходного“ (по терминологии того времени) слоя, в пределах которого ориентация магнитных моментов ионов железа плавно отклоняется (по мере приближения к поверхности) от направления в объеме [88,89]. Методом ОГРЭМС впервые было подтверждено наличие „переходного“ поверхностного слоя (или в современной терминологии „скошенной структуры“) в гексагональных ферритах  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , допированных диамагнитными ионами Sc и Al соответственно [95–98]. Методом ОГРЭМС переходный поверхностный слой не был обнаружен в гексаферриях  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  (где М — Ba, Sr или Pb) без диамагнитного замещения [99]. Анализ модельных МС для ферритов  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  показал, что толщина переходного слоя в этих кристаллах не может превышать единиц nm [99], что это меньше точности эксперимента, составляющей  $\sim 5$  nm, но совпадает со значением, полученным из теоретических расчетов Неелем [87]. Следовательно, допирование кристаллов гексаферритов диамагнитными ионами приводит к обрыву суперобменных связей, дополняющими обрывы за счет поверхности, и толщина „переходного“ слоя (или слоя со „скошенной структурой“) увеличивается [95–98]. Обнаруженный на поверхности макрокристаллов ферритов переходный поверхностный слой (или скошенная спиновая структура) [95–98] должен сохраняться и при уменьшении размеров кристаллитов до нановеличин.

Можно утверждать, что в МНЧ CZFO секстиплет S принадлежит ионам Fe ближайшими соседями которого, являются один или два магнитных иона. Однако из таблицы видно, что разница величин  $H_{\text{eff}}$  ионов [B]-подрешетки и секстиплета S существенно больше, чем при замещении в ближайшем окружении [B]-ионов одного и даже двух ионов Fe на диамагнитный [66]. Большие ширины линий компоненты S и большая разница эффективных полей S- и [B]-секстиплетов уазывают, что секстиплет S формируется поверхностными и приповерхностными ионами железа, утратившими часть суперобменных связей, как из-за поверхности, так и диамагнитных ионов.

Следует отметить, что состояние с разными магнитными структурами объема и поверхностного слоя в МНЧ ФШ невозможно наблюдать другими методами, кроме как мёссбауэровской спектроскопии. 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 [100]. Таким образом, мёссбауэровскими исследованиями подтверждены результаты работ [30,80], в которых впервые без использования высоких магнитных полей (дорогостоящего оборудования) было показано, что объем и поверхностный слой частиц ФШ имеют разные магнитные структуры: в объеме частицы упорядочены ферромагнитно (неелевская структура), а в поверхностном слое — ферримагнитно (структура Яфета–Киттеля).

### 3.5. Распределение эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ в $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Для получения функций распределения эффективного магнитного поля  $P(H_{\text{eff}})$ , возникающего из-за локальной неоднородности распределения катионов, использование линий лоренцевской формы при отсутствии разрешения секстиплетов, не является эффективной. Если ионы Fe находятся в различных типах локального окружения, наиболее надежным является метод обработки МС с использованием в качестве спектральной линии функцию Voigt [101,102]. Поэтому из экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  функции  $P(H_{\text{eff}})$  были восстановлены с помощью программы [33] описывающей МС линиями Voigt (рис. 5, b). Функция  $P(H_{\text{eff}})$  при  $x = 0$  (рис. 5, b) отличаются от кривой  $P(H_{\text{eff}})$  макрокристаллов ФШ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , на которой наблюдаются два максимума от ионов железа, занимающих неэквивалентные положения (A) и [B] в структуре феррита [64].

На полученных для МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 5, b) функциях  $P(H_{\text{eff}})$ , при  $x \leq 0.4$  наблюдается пик, асимметричный в направлении меньших величин эффективного поля. Такая асимметрия объясняется тем, что ионы Fe в [B] подрешетке имеют разное количество ионов Fe в своем окружении, описываемое распределением (1). При увеличении количества замещающих ионов Zn (рис. 5, b)

положение максимума сдвигается в сторону меньших эффективных полей, указывая, что замещение ионами Zn приводит к понижению  $H_{\text{eff}}$  и доли магнитоупорядоченного состояния. При этом интенсивность линии в области от 0 до 1.3 Т, соответствующая на МС линиям дублета, увеличивается. При  $x = 0.6$  на функции  $P(H_{\text{eff}})$  наблюдаются зеемановские линии и линия парамагнитной фазы, указывая, что некоторая доля МНЧ перешла в парамагнитное состояние. При  $x = 1.0$  все частицы находятся в парамагнитной фазе. Особенности функций  $P(H_{\text{eff}})$  (рис. 5, b) отражают сложную магнитную структуру исследуемых МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , которую нельзя объяснить только перераспределением ионов Zn, окружающих ионы железа, и необходимо учитывать влияние поверхности.

Анализ экспериментальных мессбауэровских спектров (рис. 5, a) и опубликованных результатов мессбауэровских исследований (см. [30] и ссылки там) позволяет утверждать, что при замещении ионами Zn от 0.0 до 1.0 размеры исследуемых МНЧ CZFO меняются в пределах от 15 до 4 нм, что согласуется с рентгеновскими данными.

#### 4. Заключение

Проведены систематические исследования МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в зависимости от концентрации ионов Zn ( $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ ), синтезированных простым методом со-осаждения. Структурные и морфологические свойства МНЧ изучены с помощью рентгеновской дифракции (РД), рамановской и мессбауэровской спектроскопии. Данные РД, рамановской и мессбауэровской спектроскопии подтверждают, что исследуемые частицы однофазны и обладают кубической структурой ферритов шпинелей (ФШ)  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (пространственная группа  $Fd3m$ ) во всем диапазоне замещения ионами Zn. Методом комбинационного рассеяния установлено, что МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  имеют структуру нормальной шпинели, и при допировании ионами  $\text{Zn}^{2+}$  происходит перераспределение катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  между тетра- и октаэдрическими позициями и преобразование структуры в смешанный феррит. На основании рентгеновских дифракционных и мессбауэровских данных установлено, что при повышении количества ионов Zn от  $x = 0.0$  до  $x = 1.0$  средние размеры кристаллитов понижаются от 10 до 3 нм и от 15 до 4 нм соответственно. Экспериментальные мессбауэровские спектры указывают на типичное суперпарамагнитное поведение МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Введение ионов Zn в  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  приводит при  $x > 0.6$  к переходу в парамагнитное состояние тонкого слоя на поверхности частиц, толщина которого увеличивается с повышением количества вводимых ионов Zn, и при  $x = 1.0$  вся частица становится парамагнитной.

Подтверждены выводы работ [30,80], в которых впервые с помощью мессбауэровской спектроскопии без внешнего магнитного поля было показано, что на по-

верхности МНЧ ферритов в силу влияния поверхности существует скошенная спиновая структура типа Яфферта–Киттеля, тогда как в объеме частиц наблюдается коллинеарное упорядочение спиновых моментов нелевского типа. Описан механизм эволюции МНЧ ФШ из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное при введении парамагнитных ионов. Полученные результаты важны для разработки и создания магнитных наночастиц для различных применений, в том числе для биомедицинских.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J.A. Ramos-Guivar, E.O. Lopez, J.-M. Greneche, F.J. Litterst, E.C. Passamani. Appl. Surf. Sci. **538**, 148021 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148021>
- [2] M. Abdolrahimi, M. Vasilakaki, S. Slimani, N. Ntallis, G. Varvaro, S. Laureti, C. Meneghini, K.N. Trohidou, D. Fiorani, D. Peddis. Nanomater. **11**, 7, 1787 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11071787>
- [3] С.А. Новопашин, М.А. Серебрякова, С.Я. Хмель. Теплофизика и аэромеханика **22**, 4, 411 (2015).
- [4] В.А. Суцилин, И.Э. Грибут, С.А. Голиков. Электротех. и информ. комплексы и системы **7**, 4, 41 (2011).
- [5] E.M. Materon, C.M. Miyazaki, O. Carr, N. Joshi, P.H.S. Piciiani, C.J. Dalmascio, F. Davis, F.M. Shimizu. Appl. Surf. Sci. Adv. **6**, 100163 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100163>
- [6] M.G.M. Schneider, M.J. Martín, J. Otarola, E. Vakarelska, V. Simeonov, V. Lassalle, M. Nedyalkova. Pharmaceutics **14**, 1, 204 (2022). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204>
- [7] I.M. Obaidat, V. Narayanaswamy, S. Alaabed, S. Sambasivam, C.V.V.M. Gopi. Magnetochemistry **5**, 4, 67 (2019). DOI: 10.3390/magnetochemistry5040067
- [8] A. Purohit, L. Soni, L. Thakur, J. Shrivastava, K. Khan, K. Shrivastava, S. Jain. Internat. J. Med. Sci. Pharma Res. **8**, 4, 1 (2022). DOI: <http://dx.doi.org/10.22270/ijmspr.v8i4.50>
- [9] Magnetic Nanoferrites and their Composites / Eds Susheel Kalia, Rohit Jasrotia, Virender Pratap Singh. Elsevier Ltd. (2023). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96115-8.00004-0>
- [10] Springer Ser. Mater. Sci. / Eds D. Peddis, S. Laureti, D. Fiorani. New Trends in Nanoparticle Magnetism. Part IV. Advanced Magnetic Nanoparticles Systems for Applications. V. 308. 2021. P. 301. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-60473-8>
- [11] V. Socoliuc, D. Peddis, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, D. Susan-Resiga, T. Szabó, R. Turcu, E. Tombácz, L. Vékás. Magnetochem. **6**, 2 (2020). DOI: 10.3390/magnetochemistry6010002
- [12] B. Wareppam, E. Kuzmann, V.K. Garg, L.H. Singh. J. Mater. Res. **38**, 937 (2023). DOI:10.1557/s43578-022-00665-4
- [13] Ferrite Nanostructured Magnetic Materials / Eds J.P. Singh, K.H. Chae, R.C. Srivastava, O.F. Caltun. Woodhead Publishing Series Elsevier Ltd. (2023). 892 p. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-00253-7>

- [14] P.A. Vinosha, A. Manikandan, A.S.J. Ceicilia, A. Dinesh, G.F. Nirmala, A.C. Preetha, Y. Slimani, M.A. Almessiere, A. Baykal, B. Xavier. *Ceram. Int.* **47**, 10512 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.289>
- [15] Syed Ismail Ahmad. *J. Magn. Magn. Mater.* **562**, 169840 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169840>
- [16] M. Sajid, J. Plotka-Wasyłka. *Microchem. J.* **154**, 104623 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104623>
- [17] 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**, 18391 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
- [18] А.С. Камзин, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *ФТТ* **59**, 1, 149 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2017.01.185. [A.S. Kamzin, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *Phys. Solid State* **59**, 1, 156 (2022)]. DOI: 10.1134/S1063783417010127
- [19] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 6, 712 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52406.298. [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, 714 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.06.53838.298.]
- [20] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, T.T.I. Nkambule, B.B. Mamba. *Mater. Sci. Eng. C* **107**, 110314 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110314>
- [21] A. Mittal, I. Roy, S. Gandhi. *Magnetochem.* **8**, 107 (2022). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8090107>
- [22] C. Janko, T. Ratschker, K. Nguyen, L. Zschiesche, R. Tietze, S. Lyer, C. Alexiou. *Frontiers Oncology* **9**, 59 (2019). DOI: 10.3389/fonc.2019.00059
- [23] O.F. Odio, E. Reguera. In: *Magnetic Spinels — Synthesis, Properties and Applications*. IntechOpen. (2017). Ch. 9. P. 186. <http://dx.doi.org/10.5772/67513/>
- [24] D.S. Nikam, S.V. Jadhav, V.M. Khot, R.A. Bohara, C.K. Hong, S.S. Mali, S.H. Pawar. *RSC Adv.* **5**, 2338 (2015). DOI: 10.1039/c4ra08342c
- [25] J. Mohapatra, M. Xing, J.P. Liu. *Materials* **12**, 3208 (2019). DOI: 10.3390/ma12193208
- [26] M. Albino, E. Fantechi, C. Innocenti, A. López-Ortega, V. Bonanni, G. Campo, F. Pineider, M. Gurioli, P. Arosio, T. Orlando et al. *J. Phys. Chem. C* **123**, 6148 (2019).
- [27] V. Marni, A. Musinu, A. Ardu, G. Ennas, D. Peddis, D. Niznansky, C. Sangregorio, C. Innocenti, N.T.K. Thanh, C. Cannas. *Nanoscale* **8**, 10124 (2016).
- [28] M.M. Naik, H.S.B. Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, K. Vinu, R. Viswanath. *Nano-Struct. Nano-Objects* **19**, 100322 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2019.100322>
- [29] V. Pilati, R.C. Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F.G. Silva, F.L.O. Paula, R. Perzynski, G.F. Goya, R. Aquino, J. Depeyrot. *J. Phys. Chem. C* **122**, 3028 (2018).
- [30] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **65**, 3, 482 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54749.544. [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). DOI: 10.21883/PSS.2023.03.55591.544]
- [31] T. Iwamoto, T. Ishigaki. *J. Phys.: Conf. Ser.* **441**, 012034 (2013).
- [32] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* **2**, 98 (1918).
- [33] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёсбауэровских спектров MossFit. Частн. сообщение (2010). [V.G. Semenov, V.V. Panchuk. *Mössbauer Spectra Processing Software MossFit*. Private message].
- [34] M. Sundararajana, V. Sailajab, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya. *Ceram. Int.* **43**, 540 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.191>
- [35] A. Omelyanchik, K. Levada, S. Pshenichnikov, M. Abdolrahim, M. Baricic, A. Kapitulnova, A. Galieva, S. Sukhikh, L. Astakhova, S. Antipov, B. Fabiano, D. Peddis, V. Rodionova. *Materials* **13**, 5014 (2020). DOI: 10.3390/ma13215014
- [36] F. Nakagomi, P.E.N. de Souza, T.J. Castro, V.K. Garg, A.C. Oliveira, F.C. de Silva, Franco Jr., P.C. Morais, S.W. da Silva. *J. All. Comp.* **842**, 155751 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155751>
- [37] L.B. Tahar, H. Basti, F. Herbst, L.S. Smiri, J.P. Quisefit, N. Yaacoub, J.M. Grenèche, S. Ammar. *Mater. Res. Bull.* **47**, 2590 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.080>
- [38] P. Monisha, P. Priyadharshini, S.S. Gomathi, M. Mahendran, K. Pushpanathan. *App. Phys. A* **125**, 736 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3014-x>
- [39] V.K. Lakshmi, G.S. Kumar, A. Anugraha, T. Raguram, K.S. Rajni. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **577**, 012068 (2019). DOI: 10.1088/1757-899X/577/1/012068
- [40] J.P. Singh, R.C. Srivastava, H.M. Agrawal, R. Kumar. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1510 (2011). DOI: 10.1002/jrs.2902
- [41] P.T. Phong, P.H. Nam, N.X. Phuc, B.T. Huy, L.T. Lu, D.H. Manh, IN-JA Lee. *Met. Mater. Trans. A* **50**, 1571 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11661-018-5096-z>
- [42] R.S. Yadav, J. Havlica, M. Hnatko, P. Šajgalík, C. Alexander, M. Palou, E. Bartoničková, M. Boháč, F. Frajkorová, J. Masilko, M. Zmrzlý, L. Kalina, M. Hajdúchová, V. Enev. *J. Magn. Magn. Mater.* **378**, 190 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>
- [43] S.W. da Silva, M. Naik, F. Nakagomi, M.S. Silva, A. Franco Jr., V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais. *J. Nanopart. Res.* **14**, 798 (2012). DOI: 10.1007/s11051-012-0798-4
- [44] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. Физические свойства и практические применения. ИЛ, М. (1962). 504 с. [J. Smit, H.P.J. Wijn. *Les ferrites. Les Propriétés: Physiques des Oxydes Ferrimagnétiques en Relation avec leurs Applications Techniques*. Bibliothèque Technique de Philips. (1961). P. 400].
- [45] R. Arulmurugana, G. Vaidyanathana, S. Sendhilnathan, B. Jeyadevan. *Physica B* **363**, 225 (2005). DOI: 10.1016/j.physb.2005.03.025
- [46] G. Vaidyanathana, S. Sendhilnathan. *Phys. B* **403**, 2157 (2008). DOI: 10.1016/j.physb.2007.08.219
- [47] Ю.С. Гайдук, Е.В. Коробко, К.А. Шевцова, Д.А. Котиков, И.А. Свиго, А.Е. Усенко, Д.В. Ивашенко, А. Фахми, В.В. Паньков. *Конденсированные среды и межфазные границы* **22**, 1, 28 (2020). DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>
- [48] H.L. Andersen, C. Granados-Mirallas, M. Saura-Múzquiz, M. Stingaciu, J. Larsen, F. Søndergaard-Pedersen, J.V. Ahlburg, L. Keller, C. Frandsen, M. Christensen. *Mater. Chem. Front.* **3**, 668 (2019). DOI: 10.1039/c9qm00012g

- [49] H. Malik, A. Mahmood, K. Mahmood, M.Y. Lodhi, M.F. Warsib, I. Shakirc, H. Wahab, M. Asghar, M.A. Khan. *Ceram. Int.* **40**, 9439 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.015>.
- [50] X.H. Li, C.L. Xu, X.H. Han, L. Qiao, T. Wang, F.S. Li. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1039 (2010).
- [51] L. Neel. *Ann. Phys. (Paris)* **3**, 137 (1948).
- [52] Y. Yafet, C. Kittel. *Phys. Rev.* **87**, 2, 290 (1952). DOI: 10.1103/physrev.87.290 10.1103/PhysRev.87.290
- [53] S. Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. Oxford University Press, Oxford (1997). P. 502.
- [54] *Applications of Mössbauer Spectroscopy*. 1st ed. / Ed. R.L. Cohen. Elsevier (1980).
- [55] 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.
- [56] M.I.A.A. 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. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 3709 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01523-8>.
- [57] V. Sepelak, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker. *J. App. Phys.* **88**, 10, 5884 (2000). DOI: 10.1063/1.1316048
- [58] G.A. Petitt, D.W. Forester. *Phys. Rev. B* **4**, 11, 3912 (1971).
- [59] A. Ghasemi, V. Šepelák, S.E. Shirsath, X. Liu, A. Morisako. *J. Appl. Phys.* **109**, 07A512 (2011). DOI: 10.1063/1.3553777.
- [60] W. Bayoumi. *J. Mater. Sci.* **42**, 8254 (2007). DOI: 10.1007/s10853-007-1616-8.
- [61] Q. Lin, J. Xu, F. Yang, J. Lin, H. Yang, Y. He. *Mater.* **11**, 1799 (2018). DOI: 10.3390/ma11101799.
- [62] 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). <https://doi.org/10.1039/C8NJ05329D>
- [63] H.H. Joshi, P.B. Pandya, R.G. Kulkarni. *Solid State Commun.* **86**, 12, 807 (1993).
- [64] A. Bouhas, M. Amzal, B. Zouranen. *Mater. Chem. Phys.* **33**, 1–2, 80 (1993). [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(93\)90094-3](https://doi.org/10.1016/0254-0584(93)90094-3)
- [65] 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).
- [66] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 1, 747 (1969).
- [67] 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>
- [68] E. Lima Jr., E. De Biasi, M.V. Mansilla, M.E. Saleta, F. Effenberg, L.M. Rossi, R. Cohen, H.R. Rechenberg, R.D. Zysler. *J. App. Phys.* **108**, 103919 (2010). DOI: 10.1063/1.3514585
- [69] S.C. Bhargava, P.K. Iyengar. *Phys. Status Solidi B* **53**, 1, 359 (1972). <https://doi.org/10.1002/pssb.2220530138>
- [70] A. Ramakrishna, N. Murali, T.W. Mammo, K. Samatha, V. Veeraiah. *Phys. B: Condens. Matter.* **534**, 134 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.033>
- [71] T.R. Tatarchuk, M. Bououdina, N.D. Paliychuk, I.P. Yaremiy, V.V. Moklyak. *J. Alloy. Compd.* **694**, 777 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.067>
- [72] M.M. Kothawale, R. Pednekar, U.B. Gawas, S.S. Meena, N. Prasad, S. Kumar. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 2, 395 (2017).
- [73] M. Hashim, S.S. Meena, R.K. Kotnala, S.E. Shirsath, P. Bhatt, S. Kumar, E. Sentürk, R. Kumar, N. Gupta, Alimuddin. *J. Magn. Magn. Mater.* **360**, 21 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.047>
- [74] N. Velinov, E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournés, D. Paneva, K. Tenchev, V. Petkova, K. Koleva, B. Kunev, I. Mitov. *Solid State Sci.* **14**, 1092 (2012). DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.023.
- [75] 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>
- [76] J.Z. Msomi, W.B. Dlamini, T. Moyo, P. Ezekiel. *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 68 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.01.044
- [77] B.F. Bogacz, R. Gargula, P. Kurzydło, A.T. Pedziwiatr, T. Tatarchuk, N. Paliychuk. *Acta Phys. Polonica A* **134**, 5, 993 (2018).
- [78] E. Wu, S.J. Campbell, W.A. Kaczmarska, M. Hofmann, S.J. Kennedy. *Int. J. Mater. Res.* **94**, 10, 1127 (2003).
- [79] J. Chappert, R.B. Frankel. *Phys. Rev. Lett.* **12**, 570 (1967).
- [80] А.С. Камзин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari, V. Narayanaswamy, B. Issa. *ФТТ* **65**, 8, 1415 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56164.122. [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari, V. Narayanaswamy, B. Issa. *Phys. Solid State* **65**, 8, 1363 (2022)]. DOI: 10.61011/PSS.2023.08.56586.122
- [81] I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, T.V. Bukreeva, I.A. Lysenko, S.N. Sulyanov, N.Y. Korotkov, S.S. Rummyantseva, I.V. Marchenko, K.O. Funtoy, A.L. Vasiliev. *Mater. Sci. Eng. C* **45**, 225 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.09.017>
- [82] I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, L. Chun-Rong, N.E. Gervits, N.Y. Korotkov, T.V. Bukreeva. *Croat. Chem. Acta* **88**, 397 (2015). <https://doi.org/10.5562/cca2739>
- [83] D. Kedem, T. Rothem. *Phys. Rev. Lett.* **18**, 165 (1967).
- [84] J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 17, 1140 (1971).
- [85] *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science / Eds G.J. Long, F. Grandjean*. Plenum Press, N.Y. (1993). 479 p.
- [86] I.M. Obaidat, V. Mohite, B. Issa, N. Tit, Y. Haik. *Cryst. Res. Tech.* **44**, 5, 489 (2009). DOI: 10.1002/crat.200900022.
- [87] L. Neel. *J. Physique* **15**, 4, 225 (1954).
- [88] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 9, 543 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *JETP Lett.* **57**, 9, 557 (1993)].
- [89] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **104**, 4, 3489 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *ZETP* **77**, 4, 658 (1993)].
- [90] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. *Int. Conf. USSR. Proc. Part II*, 271 (1988).
- [91] А.С. 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)].
- [92] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖТФ* **60**, 7, 151 (1990). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *Sov. Tech. Phys.* **35**, 7, 840 (1990)].
- [93] F. Schaaf, U. Gonser. *Hyperfine Interact.* **57**, 1–4, 2101 (1990).
- [94] U. Gonzer, P. Schaaf, F. Aubertin. *Hyperfine Interact.* **66**, 1–4, 95 (1991).
- [95] А.С. Камзин. *ЖЭТФ* **116**, 5, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. *JETP* **89**, 5, 891 (1999)].

- [96] А.С. 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)].
- [97] А.С. 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)].
- [98] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. ФТТ **41**, 10, 1806 (1999).
- [99] А.С. 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)].
- [100] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. ФТТ **62**, 10, 1715 (2020).  
DOI: 10.21883/FTT.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>
- [101] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 1, 178 (2012).
- [102] Г.Н. Коньгин, О.М. Немцова, В.Е. Порсев. Журн. прикл. спектроскопии **86**, 3, 374 (2019).

*Редактор Т.Н. Василевская*