

## Магнитные наночастицы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ ), функционализированные полиакриловой кислотой ( $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$ )

© А.С. Камзин,<sup>1</sup> G. Caliskan,<sup>2</sup> N. Dogan,<sup>2</sup> A. Bingolbali,<sup>3</sup> В.Г. Семенов,<sup>4</sup> И.В. Бурьяненко<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, Gebze Technical University,  
41400 Kocaeli, Turkey

<sup>3</sup> Department of Bioengineering, Yıldız Technical University,  
34220 Istanbul, Turkey

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт Петербург, Россия

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2022 г.

В окончательной редакции 24 июля 2022 г.

Принято к публикации 13 августа 2022 г.

Представлены исследования свойств магнитных наночастиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ), синтезированных модифицированным гидротермальным методом в сравнении со свойствами этих же наночастиц, стабилизированных полиакриловой кислотой  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$ . Структура, размер, морфология и магнитные свойства образцов изучены методами рентгеновской дифракции (РД), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), системой измерений физических свойств (PPMS) и мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что синтезированные наночастицы являются однофазными, без дополнительных примесей, обладают узким распределением по размерам и находятся в суперпарамагнитной фазе. Из РД измерений установлено, что при повышении содержания Zn от  $x = 0$  до 1.0 размеры наночастиц меняются в диапазоне от 20 до 17 nm. Анализ данных мессбауэровской спектроскопии показал, что при допировании ионами Zn от  $x = 0$  до 1.0 размеры наночастиц меняются от 15 до 5 nm. Результаты мессбауэровских исследований показали, что как частицы  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , так и  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  обладают структурой типа ядро/оболочка, в которой ядро магнитоупорядочено, тогда как оболочка не имеет магнитного упорядочения. Мессбауэровские исследования показали, что покрытие частиц полиакриловой кислотой приводит к изоляции частиц друг от друга, что уменьшает или устраняет сверхтонкие взаимодействия между частицами. При этом толщина парамагнитного поверхностного слоя уменьшается, и за счет этого увеличивается диаметр магнитоупорядоченного ядра частицы.

**Ключевые слова:** наночастицы феррита-шпинели, гидротермальный синтез, функционализация полиакриловой кислотой, мессбауэровская спектроскопия, свойства, кристаллическая и магнитная структуры.

DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53756.152-22

### Введение

Ферромагнитная жидкость, феррофлюид (ФМЖ) (от латинского ferrum — железо) или магнитная жидкость (МЖ), это устойчивый коллоидный раствор, состоящий из магнитных наночастиц (МНЧ), находящихся во взвешенном состоянии в немагнитной жидкости [1]. Исследования свойств МЖ, разработка новых методов синтеза и областей их практического использования были начаты с середины 60-х годов двадцатого века после появления работ [2,3]. В результате было показано, что уникальность МЖ заключается в сочетании текучести базовой жидкости и способности МНЧ взаимодействовать с магнитным полем [4]. Было установлено, что МЖ являются чрезвычайно перспективными материалами для практических применений, как например, в

качестве магнитно-жидкостных уплотнений, магнитных смазывающих материалов, систем визуализации структуры постоянных магнитных полей и доменной структуры магнетиков, магнитоуправляемых светофильтров, гидромеханических преобразователей, излучателей звука и спинтронных устройств и т.п. [5–7].

Актуальнейшим применением МЖ является использование в биомедицине, для доставки лекарств или диагностических агентов в больной орган [8,9]. Интенсивно развивается метод магнитного гипертермического лечения злокачественных опухолей введением МЖ в опухоли и последующим нагревом МНЧ переменным магнитным полем, что приводит к локальному уничтожению раковых клеток [10].

Свойства МЖ определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов (магнитной фазы,

дисперсионной среды и стабилизатора), изменяя которые можно управлять параметрами МЖ. Главным образом, МЖ определяются свойствами МНЧ, зависящими от состава, магнитных свойств, структуры МНЧ, размера частиц и распределения по размерам. Важным является также тип, толщина и структура материала функционализации (покрытия) частиц, потому что покрытие представляет собой уникальный инструмент для значительного изменения структуры поверхности частицы за счет связей с атомами на поверхности МНЧ. Все это является предметом обширных исследований [7,11–13]. Устойчивость МЖ обеспечивается функционализацией МНЧ поверхностно-активным веществом (ПАВ) или ионными материалами, образующими защитную оболочку вокруг частиц и препятствующую агрегации. Поверхностно-активные вещества препятствуют слипанию частиц и образованию тяжелых кластеров, которые не удерживаются во взвешенном состоянии за счет броуновского движения. В случае идеальной МЖ осаждение МНЧ не происходит в гравитационном и даже в очень сильном магнитном поле. Молекулы ПАВ имеют полярную „головку“ и неполярный „хвост“ (или наоборот); один из концов адсорбируется к частице, а другой прикрепляется к молекулам жидкости-носителя, образуя соответственно обычную или обратную мицеллу вокруг частицы. В результате пространственные эффекты препятствуют слипанию частиц. Хотя ПАВ полезны для того, чтобы продлить время осаждения частиц в жидкости, они оказываются вредны для ее магнитных свойств (в особенности, для магнитного насыщения МЖ). Поверхностный слой ПАВ (или других покрытий) может уменьшать плотность упаковки ферромагнитных частиц в активированном состоянии МЖ, а также изменять магнитные характеристики частиц. В связи с этим необходимы исследования влияния покрытия на свойства МНЧ.

С целью использования в МЖ широко исследуются частицы магнетита  $Fe_3O_4$ , допированные ионами двухвалентных металлов ( $M_xFe_{3-x}O_4$ , где  $M = Ni, Mn, Zn$ ), потому что введение таких металлов приводит к улучшению магнитных характеристики материала. Для синтеза МНЧ используются разнообразные способы получения магнитных частиц, такие как соосаждение, гидротермальный, микроволновое сжигание, золь-гель самовозгорание, распылительный пиролиз и др. [14–20]. От метода синтеза зависят также структурные свойства, а именно размер, морфология, состояние поверхности и химическая однородность. Однако несмотря на большое число работ по синтезу МНЧ для МЖ, опубликованных данных о влиянии разных покрытий на магнитные свойства наночастиц далеко недостаточно. Поэтому всесторонние исследования зависимости свойств и магнитной структуры от функционализации частиц представляют большой интерес.

В настоящей работе представлены результаты исследований МНЧ Zn-замещенного магнетита ( $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ) как в зависимости от количества ионов Zn ( $x = 0,$

0.25, 0.5, 0.75, 1.0), так и влияния функционализации (покрытия) полиакриловой кислотой (ПАК) на свойства частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$ . Ионы  $Zn^{2+}$  для допирования магнетита выбраны необычностью свойств ферритов  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , что привлекает исследователей к их изучению для различных применений [21,22]. Введение в магнетит даже небольшого количества Zn может значительно повысить намагниченность насыщения МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  [23,24]. Ферритмагнитные свойства могут наблюдаться в МНЧ феррита цинка  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  при температурах, превышающих точку магнитного упорядочения.

ПАК использована в качестве стабилизирующего материала по следующим причинам. ПАК по сравнению с другими кислотами, например с лимонной кислотой, обеспечивает высокую плотность реакционноспособных функциональных групп, превосходную стабильность и препятствует адсорбции белков плазмы крови [25]. Отсутствие коэргитивных сил и остаточной намагниченности МНЧ, функционализированных ПАК, предотвращает магнитное взаимодействие между частицами и образование агрегатов и небольших кластеров, что важно для разнообразных применений МЖ. МНЧ, покрытые ПАК, перспективны также для биомедицинских применений, что определяется их биосовместимостью, отсутствием цитотоксичности и способностью находиться в живом организме в течение разумного времени [26]. Функционализация ПАК обеспечивает сильную адсорбцию (сопротивление разбавлению) и электростерическое отталкивание между МНЧ, преодолевая ван-дер-ваальсовы силы и силы магнитного диполь-дипольного притяжения, что значительно увеличивает коллоидную стабильность МЖ. Все это определяет необходимость изучения влияния ПАК на свойства МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , с целью создания монодисперсных высокостабилизированных материалов, требуемых для различных применений.

## 1. Материалы и методы исследований

### 1.1. Синтез и функционализация ПАК МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ )

Для синтеза МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) использованы тетрагидрат хлорида железа ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ), гексагидрат хлорида железа ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), хлорид цинка ( $ZnCl_2$ ) и гидроксид аммония ( $NH_4OH$ , 25% аммиака) фирмы Sigma Aldrich чистотой 99%. Для функционализации (покрытия поверхности) МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  и получения частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  использована ПАК чистотой 99.9% (Sigma Aldrich).

Магнитные наночастицы  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) синтезированы гидротермальным способом, впервые предложенным в 1845 г. и являющимся простым, рентабельным и экологически чистым методом [27,28]. Для синтеза наночастиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  с раз-

личным количеством Zn ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) соли  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в количестве  $(3-x)$  и  $(x)$  соответственно смешивались в 40 ml дистиллированной воды. Полученная смесь механически перемешивалась при комнатной температуре со скоростью 500 rpm в течение 2 min в атмосфере азота, после чего к ней каплями добавляли 5 ml 25% водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Раствор закупоривали, помещали в автоклав и выдерживали при  $180^\circ\text{C}$  в течение 12 h. Автоклав охлаждали естественным образом. Осадок три раза промывали дистиллированной водой и сепарированием с помощью магнита получали МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , используемые для изучения свойств.

Для функционализации ПАК синтезированные частицы  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  смешивали с 50 ml деионизированной воды и 3 mmol ПАК и перемешивали в ультразвуковой ванне при  $65^\circ\text{C}$ . В полученную смесь каплями добавляли 1 ml водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и механически перемешивали в течение 30 min в атмосфере азота. Конечные черные продукты промывали дистиллированной водой, высушивали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 2 h и функционализированные МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@$ ПАК использовали для исследований.

## 1.2. Методы исследований МНЧ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@$ ПАК ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ )

Взаимодействие между ПАК и наночастицами оксида железа, легированного цинком, было изучено с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье Perkin Elmer L160000R в области от 4000 до  $500\text{ cm}^{-1}$ . Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Rigaku X-ray 2200 с длиной волны  $\lambda = 0.154\text{ nm}$   $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в диапазоне углов дифракции  $20-90^\circ$  ( $2\theta$ ) с шагом сканирования  $0.02^\circ$ . Морфологию (форму), а также наличие агломерации синтезированных частиц исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа JEOL 6700 в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). ЭДС использована для анализа элементного состава образцов. Измерения намагниченности насыщения ( $M_s$ ), коэрцитивного поля ( $H_c$ ) и остаточной намагниченности ( $M_r$ ) были проведены с использованием системы измерений физических свойств (PPMS) Quantum Design Model 6000.

Мессбауэровская спектроскопия использована для изучения фазового состава, магнитных взаимодействий, явлений магнитной релаксации и структуры синтезированных частиц. Мессбауэровские спектры МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  и  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@$ ПАК с покрытием регистрировались при 300 K в геометрии пропускания гамма-квантов через образец. Электромагнитный привод, на котором крепился источник гамма-излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , использует треугольную форму скорости. Шкала скоростей калибровалась с использованием фольги  $\alpha\text{-Fe}$  толщиной  $6\text{ }\mu\text{m}$  при комнатной температуре.

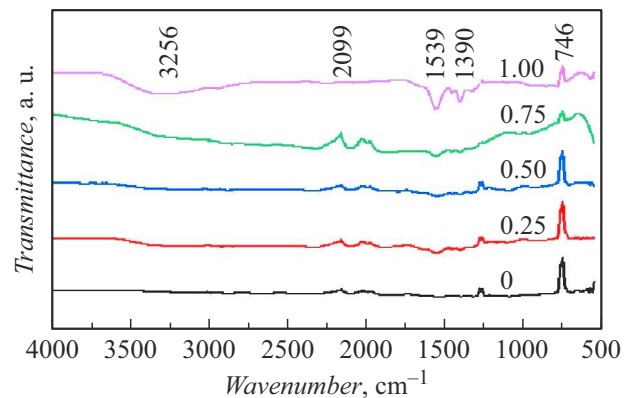


Рис. 1. Инфракрасные фурье-спектры наночастиц  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@$ ПАК при  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 0$ .

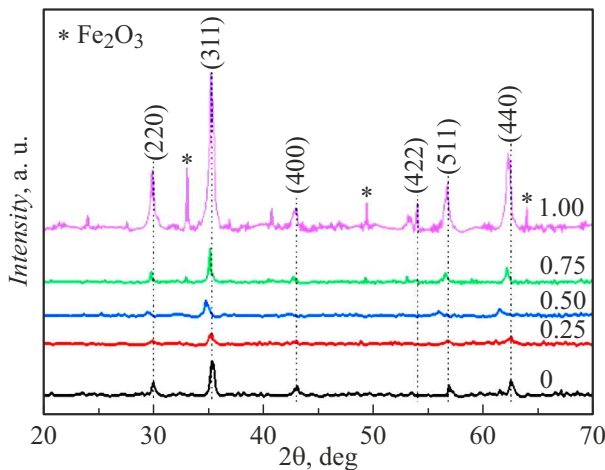
Анализ экспериментальных МС МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  проводился с помощью специализированной программы [29] путем восстановления функций вероятностей распределения эффективных магнитных полей  $\{P(H_{\text{eff}})\}$ . Сверхтонкая структура моделировалась методом наименьших квадратов с использованием зеемановских секстетов и квадрупольных дублетов, состоящих из линий лоренцевской формы [29]. С использованием положений спектральных линий по скоростной шкале рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): Величины изомерного сдвига приводятся относительно  $\alpha\text{-Fe}$  при 300 K.

## 2. Результаты ИК фурье-анализа (FT IR) МНЧ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@$ ПАК ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ )

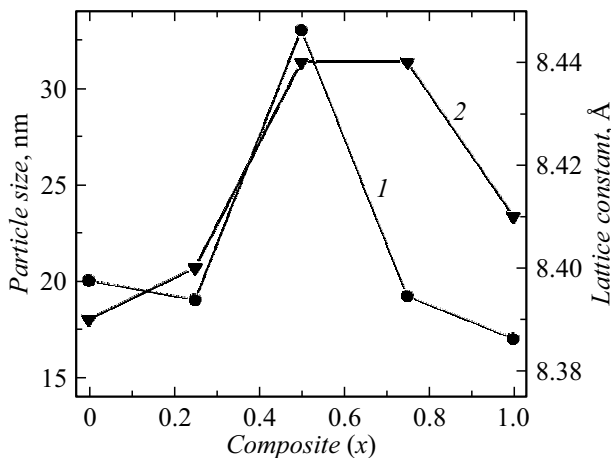
Инфракрасные спектры частиц приведены на рис. 1, на которых при  $746\text{ cm}^{-1}$  наблюдаются характеристические полосы  $\text{Fe-O}$  и  $\text{Zn-O}$  в тетраэдрической и октаэдрической модах [30]. Интенсивные пики поглощения при 1390 и  $1539\text{ cm}^{-1}$  формируются карбоксильной группой ( $\text{COO-}$ ) ПАК, что означает присутствие на поверхности наночастиц покрывающего агента ПАК [31]. Кроме того, широкие полосы, появляющиеся при  $3256\text{ cm}^{-1}$ , можно отнести к валентным колебаниям связей  $\text{O-H}$  адсорбированной воды. Асимметричная полоса валентных колебаний  $\text{C-N}$  наблюдалась при  $2099\text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, ИК фурье-анализ линий подтверждает, что поверхности наночастиц оксида железа, легированного цинком, покрыты ПАК.

## 3. Рентгеновские дифрактограммы МНЧ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@$ ПАК ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ )

Рентгеновские дифрактограммы (РД) МНЧ  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@$ ПАК (при  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ )



**Рис. 2.** Рентгенограммы наночастиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  при  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ .



**Рис. 3.** Зависимости средних размеров кристаллитов (1) и параметра решетки (2) от величины замещения ионами Zn ( $x$ ) для МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$ .

показаны на рис. 2. Наблюдаемые дифракционные пики (220), (311), (400), (422), (511) и (440) совпадают с линиями кубической фазы шпинели  $Fe_3O_4$  (файл JCPDS № 88-0315) [32]. Дифракционные линии для остальных составов соответствуют отражениям для марганцевого феррита, указанным в стандартной карточке JCPDS № 74-2403. Это означает, что все синтезированные частицы являются монокристаллическими, обладающими гранцентрированной кубической структурой инверсной шпинели [33,34]. Пик (311) при  $2\theta = 35^\circ$  является характерным для монокристаллов ферритов-шпинелей кубической структуры. Достаточно широкие дифракционные линии, наблюдаемые на рентгенограмме, указывают на то, что образцы состоят из хорошо кристаллизованных частиц малых размеров, что также подтверждается данными мессбауэровских исследований, описанными далее. Следует отметить, что полученные РД согласуются с литературными, например, [32–38]. Все образцы

являются монофазными, поскольку линий посторонней фазы (кроме как для образца  $ZnFe_2O_4@PAK$ ) не наблюдается. На рентгенограмме состава  $ZnFe_2O_4@PAK$  присутствует линия (обозначенная звездочкой), принадлежащая гематиту, являющейся вторичной фазой для этого состава ( $x = 1$ ).

Расчеты средних размеров кристаллитов проведены с использованием уравнения Дебая–Шеррера [33] и линии с индексом (311). Для расчетов из ширины линии вычиталось инструментальное уширение. Полученные результаты показаны на рис. 3, на котором видно, что при легировании магнетита ионами Zn размеры МНЧ уменьшаются от 20 nm ( $x = 0$ ) до 17 nm ( $x = 1.0$ ), за исключением частиц  $Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4@PAA$ , размеры которых составляют 33 nm.

Параметры решетки ( $a$ ) образцов рассчитывались с использованием уравнения

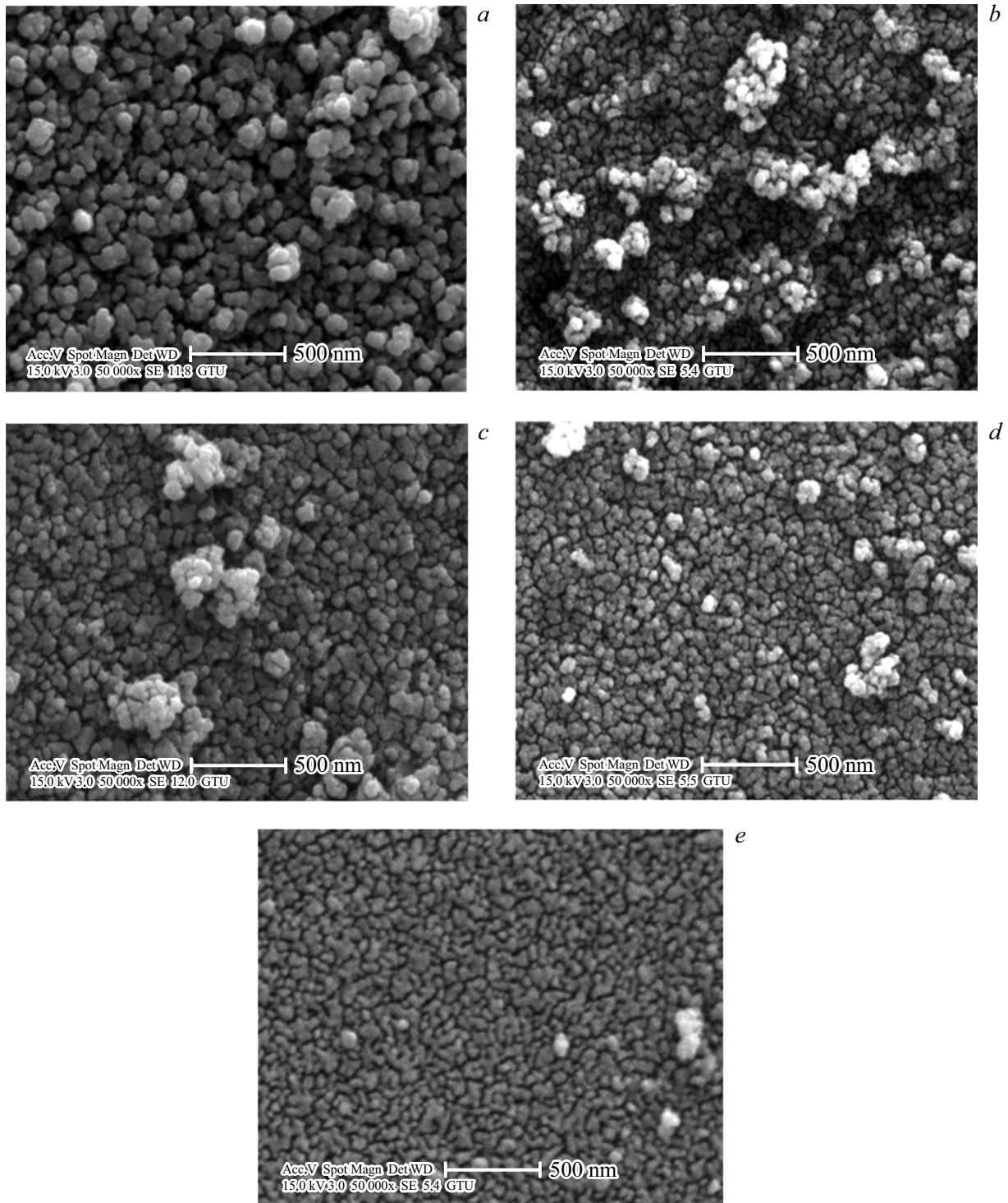
$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

где  $h, k, l$  — индексы Миллера, а  $d_{hkl}$  — расстояние между плоскостями. Среднее значение постоянной решетки для МНЧ магнетита составляет  $a = 8.39 \text{ \AA}$ , что близко к величине для макроскопического кристалла магнетита ( $8.396 \text{ \AA}$ ) [39]. На рис. 3 видно, что параметр решетки увеличивается при повышении концентрации Zn от  $x = 0$  до 0.5 и не меняется до  $x = 0.75$ . Дальнейшее повышение количества легированного Zn до  $x = 1.0$  приводит к резкому уменьшению параметра решетки до значения, чуть меньшему, чем для наблюдаемого при  $x = 0.5$ .

#### 4. Результаты SEM и ЭДС

Полученные с помощью СЭМ фотографии синтезированных частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  показаны на рис. 4, по которым можно установить форму, размеры и распределение частиц по размерам в образцах при различных величинах допирования ионами Zn. На рис. 4 видно, что частицы образца  $Fe_3O_4@PAK$  имеют наибольший средний размер. Следует особенно выделить образец  $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4@PAK$ , анализ фотографий которого показал, что при таком допировании ионами Zn, имеет место наименьшее распределение частиц по размерам, а также минимальная агломерация. В случае образца  $ZnFe_2O_4@PAK$  частицы обладают приблизительно сферической формой, наименьшими размерами и незначительной агломерацией. Анализ данных ЭДС показал очень хорошее соответствие соотношения Zn/Fe в исследуемых образцах с задаваемыми количествами компонентов при синтезе.

Возможно, использование СЭМ с лучшим разрешением или СЭМ высокого разрешения позволило бы установить структуру частиц. Однако даже электронная микроскопия высокого разрешения зачастую не позволяет различить ядро и оболочку из-за схожести их фазово-контрастного изображения [40]. В таких случаях



**Рис. 4.** Фотографии частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$ , полученные с помощью СЭМ. Величины допирования ионами Zn равны  $x = 0$  (a), 0.25 (b), 0.5 (c), 0.75 (d) и 1.0 (e) соответственно.

использование мессбауэровской спектроскопии  $^{57}Fe$  позволяет получить уникальную информацию о структурных и магнитных свойствах ферритов-шпинелей [40–42], а также бимагнитных структур типа ядро–оболочка [43–45]. Связано это с тем, что мессбауэровская спектроскопия может различать различные состояния

железа, поскольку изомерный сдвиг (IS) чувствителен к степени окисления железа ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  в шпинелях) и квадрупольное расщепление (QS) чувствительно к различным типам структурных позиций (октаэдрические и тетраэдрические в шпинелях) и положениям соседних ионов. Все это позволяет отличить поли-

морфные модификации  $Fe_2O_3$  (магнетит от маггемита и гематита и других). Кроме того, с помощью эффекта Мессбауэра информацию о магнитной структуре можно извлечь из величин эффективных магнитных полей ( $H_{eff}$ ), потому что железосодержащие материалы в суперпарамагнитном (незаблокированном) и ферромагнитном/антиферромагнитном (заблокированном) состояниях имеют существенно различные значения эффективных полей. Кроме того, распределение частиц по размерам связано с полной шириной на половине амплитуды линии поглощения в мессбауэровском спектре, а также с распределениями параметров мессбауэровской спектроскопии  $^{57}Fe$ .

## 5. Данные PPMS-измерений

Кривые намагниченности насыщения ( $M_s$ ) ( $M-H$  петли гистерезиса), коэрцитивного поля ( $H_c$ ) и остаточной намагниченности ( $M_r$ ), полученные при комнатной температуре с помощью системы измерений физических свойств (PPMS), приведены на рис. 5.

Величина  $M_s$ -образцов, как видно на рис. 6, при  $x = 0$  составляет 78 emu/g, что немного ниже значения для макрокристалла  $Fe_3O_4$  ( $M_s \sim 82$  emu/g). При введении Zn ( $x = 0.25$ ) величина  $M_s$  увеличивается и достигает 86 emu/g. Дальнейшее повышение количества Zn приводит к понижению значения  $M_s$  до 19 emu/g. Поле коэрцитивности  $H_c$  находится в диапазоне 7.1–63.2 Ое. Отношения значений остаточной намагниченности к величинам  $M_s$  (прямоугольность петли гистерезиса), рассчитанные для МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@ПАК$ , находятся в диапазоне 0.003–0, что указывает на суперпарамагнитное поведение частиц. Величины прямоугольности петли гистерезиса меньше 0.5 можно отнести к эффектам разупорядоченному состоянию магнитных моментов ионов,

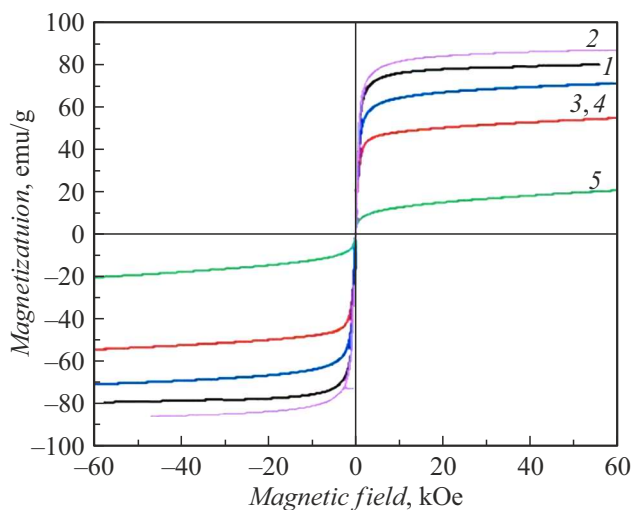


Рис. 5. Зависимости намагниченности ( $M_s$ ) МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@ПАК$  от внешнего магнитного поля при  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  (обозначены — 1, 2, 3, 4, 5 соответственно).

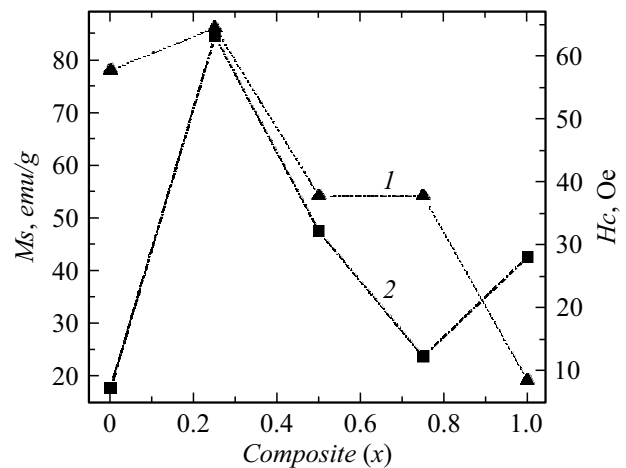


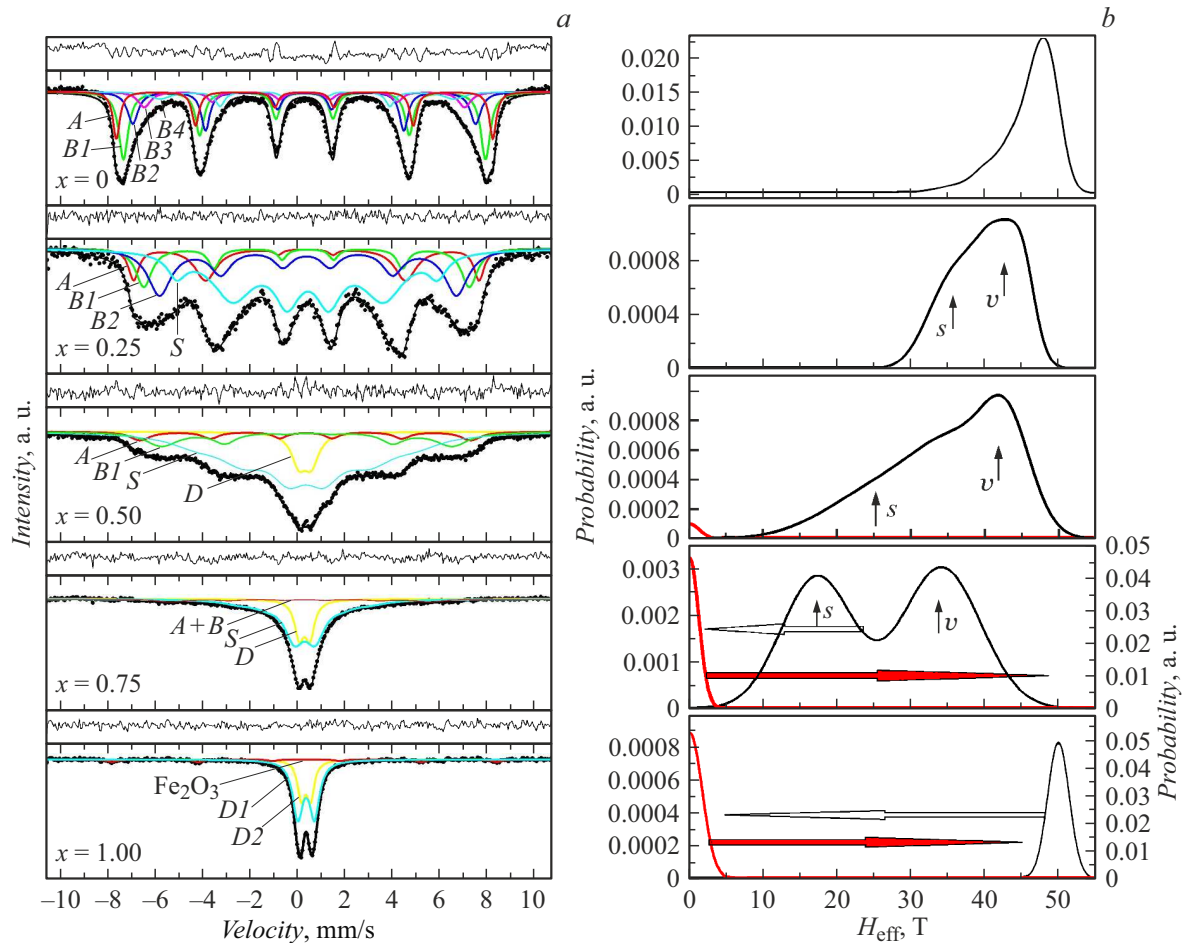
Рис. 6. Намагниченность насыщения  $M_s$  (1) и коэрцитивность  $H_c$  (2) МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@ПАК$  в зависимости от содержания Zn ( $x$ ).

расположенных в поверхностном слое частиц [47]. Судя по величинам  $M_s$  и  $H_c$  можно утверждать, что синтезированные МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  находятся в суперпарамагнитном состоянии (см. [36] и ссылки там). Значение  $M_s$ -образца при концентрации Zn  $x = 0.25$  ( $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4@ПАК$ ) достигло 86 emu/g. Следует особо отметить, что величина  $M_s$  синтезированных МНЧ ( $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4@ПАК$ ) существенно выше, чем значения  $M_s$  для  $Fe_3O_4$  без допирования, а также для МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  с покрытием [36], и является самой высокой среди большинства инверсно-шпинельных ферритов, легированных другими металлами (см. [36] и ссылки там).

## 6. Мессбауэровская спектроскопия МНЧ ферритов-шпинелей

Мессбауэровская спектроскопия позволяет однозначно идентифицировать оксиды железа (гематита, магнетита, маггемита) и другие железосодержащие материалы, а также фактическое процентное содержание этих материалов, что невозможно при использовании рентгеноструктурного анализа, а также других методов. Поэтому эффект Мессбауэра широко используется для изучения фазового состава, магнитных взаимодействий, структурных и магнитных свойств железосодержащих материалов [46], ферритов-шпинелей [40–42], нанокмпозигов [48,49], явлений магнитной релаксации [50,51], а также бимагнитных структур типа ядро–оболочка [43–45].

Отличительной особенностью магнитных частиц является суперпарамагнитная релаксация, возникающая при таких малых размерах частиц, когда тепловая энергия преодолевает энергию анизотропии и ориентация намагниченности частицы изменяется с одного направления легкой оси на другое [50,51]. Такая особенность существенно усложняет вид мессбауэровских спектров (МС) МНЧ, как это видно на рис. 7, а и рис. 8, а. Поэтому

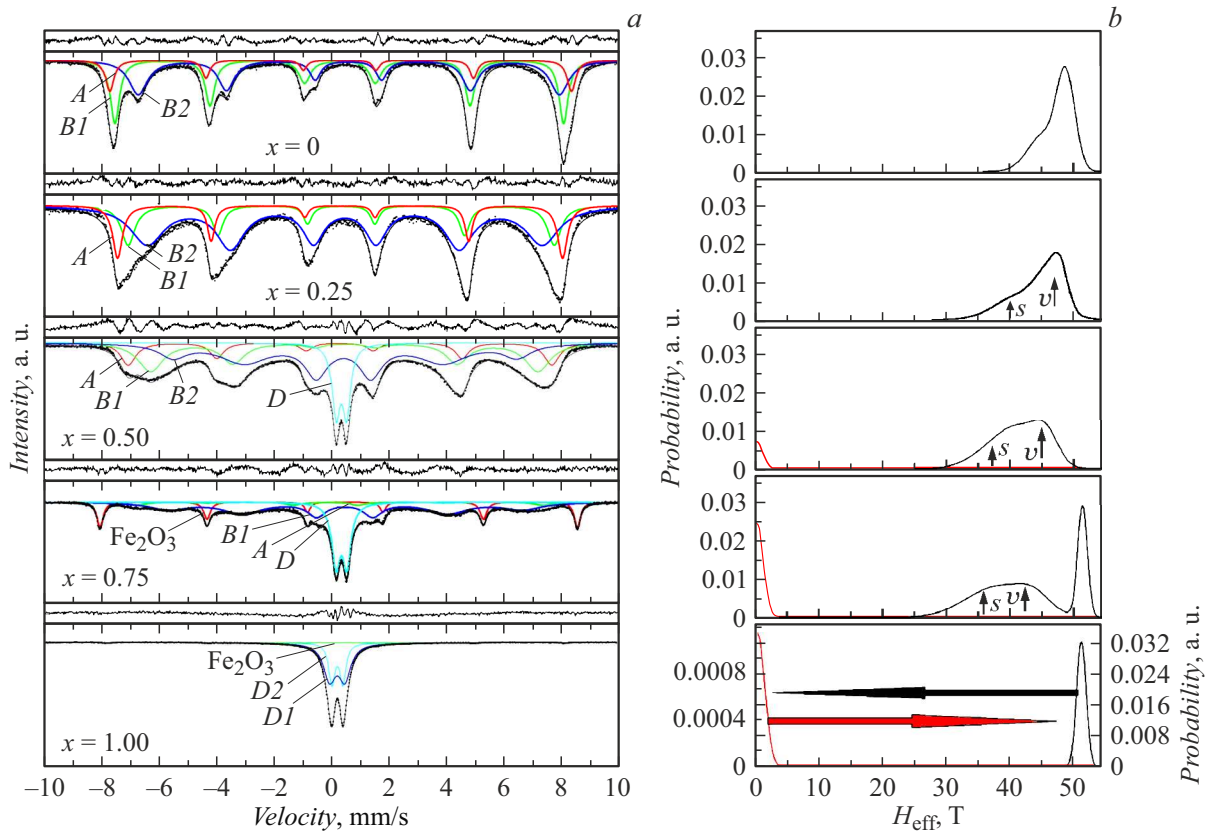


**Рис. 7.** *a* — экспериментальные МС при комнатной температуре МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  (для  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  и  $1.0$ ) и их модельные представления. Секстиплеты, обозначенные как *A*, относятся к ионам Fe в *A*-подрешетке;  $B_i$  (где  $i$  меняется от 1 до 4) — к ионам Fe в *B*-подрешетке; *D* — ионы Fe частиц в парамагнитной фазе; *S* — зеемановские секстиплеты ионов Fe в поверхностном слое частиц. *b* — функции  $P(H_{\text{eff}})$ , восстановленные из экспериментальных МС МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , с использованием программы [29]. Здесь *S* — величины эффективных магнитных полей ( $H_{\text{eff}}$ ) ионов железа занимающих положения в поверхностном слое МНЧ, *V* — величины эффективных полей ( $H_{\text{eff}}$ ) ионов железа расположенных в объеме МНЧ. Пик при  $x = 1.0$  в области  $H_{\text{eff}} 50$  T относится к гематиту.

для обработки экспериментальных спектров использовалась сложная процедура подгонки и восстановления из МС функций вероятностей распределения эффективных магнитных полей  $\{P(H_{\text{eff}})\}$  [29]. В процесс такой подгонки включаются: (1) множество секстиплетов, времена релаксации которых превышают предел временного окна эксперимента ( $10^{-8}$  s), и, следовательно, выявляют заблокированные частицы; (2) квадрупольные дублеты, формирующиеся от суперпарамагнитных частиц, времена релаксации которых меньше значения временного окна ( $10^{-8}$  s); (3) зеемановские секстиплеты с широкими линиями, времена релаксации которых являются промежуточными. Анализ кривых  $P(H_{\text{eff}})$  позволяет установить компоненты секстиплетов и дублетов, провести их качественный анализ и делать выводы о принадлежности этих компонентов соответствующим оксидам железа и положениям ионов Fe в кристаллической решетке [44,45,48,49].

### 6.1. Мессбауэровские исследования МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

На рис. 7, *a* показаны экспериментальные МС МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) без покрытия ПАК, полученные при комнатной температуре (300 K). Следует отметить, что экспериментальные МС  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  (рис. 7, *a*) аналогичны полученным, например, в [38,52–58] и ссылки там. Точками на рис. 7, *a* обозначены экспериментальные значения, тогда как модельные компоненты, полученные с помощью программы [29], показаны сплошными линиями. Восстановленные из экспериментальных МС (рис. 7, *a*) функции вероятностей распределения эффективных магнитных полей ( $P(H_{\text{eff}})$ ) представлены на рис. 7, *b*. С использованием положений по скоростной шкале линий поглощения были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), а именно изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эф-



**Рис. 8.** *a* — экспериментальные МС комнатной температуры МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  (при  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  и  $1.0$ ) и их модельные представления. Секстиплет для ионов железа в тетраэдрической подрешетке обозначен буквой *A*, в октаэдрических подрешетках — *B1*, *B2* и *B3*, а дублеты, определяемые частицами парамагнитной фазы — *D*; *b* — функции  $P(H_{\text{eff}})$ , восстановленные из экспериментальных МС МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  с использованием программы [29].

фективные магнитные поля ( $H_{\text{eff}}$ ) приведенные для МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в табл. 1. Величины IS даны относительно металлической фольги  $\alpha$ -Fe.

Мессбауэровские спектры макрокристаллов магнетита (здесь не показаны) представляют собой суперпозицию двух парциальных зеемановских секстиплетов, соответствующих тетраэдрическому ( $Fe^{3+}$ ) и октаэдрическому ( $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ ) позициям атомов железа в кристаллической решетке  $Fe_3O_4$  [59]. Экспериментальные спектры МНЧ (рис. 7, *a* и 8, *a*) обладают принципиально другим видом. Мессбауэровские спектры МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  при  $x = 0$  ( $Fe_3O_4$ ) состоят из широких линий зеемановских секстиплетов. Повышение количества Zn ( $x = 0.25$ ) приводит к понижению интенсивности, уменьшению величины расщепления и увеличению ширин зеемановских линий. Большие ширины зеемановских линий МС образцов  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  указывают на распределение эффективных магнитных полей, действующих на ядра  $Fe^{3+}$ , что, в свою очередь, свидетельствует о распределении частиц по размерам. При дальнейшем повышении количества цинка ( $x = 0.5$ ) наблюдается постепенное „схлопывание“ зеемановских секстиплетов и появление линий дублетов в области нуля скоростей. При  $x = 0.75$  на МС МНЧ  $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$  интенсивности линий зеемановских

секстиплетов значительно понизились (рис. 6, *a*), а интенсивность линии дублета существенно увеличилась, а при  $x = 1.0$  зеемановские линии исчезают и наблюдаются только линии дублетов. При наложении даже слабого внешнего магнитного поля происходит существенное преобразование спектров, характерное для ФМ частиц ([51,60–62] и ссылки там).

Функции  $P(H_{\text{eff}})$  (рис. 7, *b*), восстановленные из экспериментальных МС МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  (рис. 7, *b*), отличаются от функций для макрокристаллов  $Fe_3O_4$  (здесь не показаны), на которых наблюдаются только два максимума, принадлежащие ионам железа в двух неэквивалентных положениях. Для МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  при концентрациях Zn  $x = 0.25$  на функции  $P(H_{\text{eff}})$  (рис. 7, *b*) можно выделить два максимума, один из которых находится при  $H_{\text{eff}} \approx 43$  Т, а другой при  $H_{\text{eff}} \approx 36$  Т, обозначенные как *V* и *S* соответственно. При повышении количества Zn значения  $P(H_{\text{eff}})$  уменьшаются в сторону понижения  $H_{\text{eff}}$ . Повышение количества Zn до  $x = 0.5$  приводит к расширению области спада  $H_{\text{eff}}$  до  $\approx 10$  Т с одновременным понижением величины  $H_{\text{eff}}$ . Это означает, что при повышении числа ионов Zn в  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  количество мелких частиц плавно увеличивается, а область распределения частиц по размерам возрастает.



При  $x = 0.5$  на кривой  $P(H_{\text{eff}})$  в области 0–5 Т появляется линия, интенсивность которой растет с повышением содержания ионов Zn, и при  $x = 1.0$  достигает максимума. Эта линия, соответствующая дублету на МС, указывает, что при  $x = 0.5$  в МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  появляются мелкие частицы в парамагнитном состоянии, и количество таких частиц увеличивается при замещении ионами Zn от  $x = 0.5$  до 1.0. Следует отметить, что дублет с аналогичными параметрами, наблюдался для  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  в [55]. Второй максимум при  $x = 1.0$  в области  $H_{\text{eff}} \approx 50$  Т относится к зеемановскому секстиплету (3С), анализ параметров СТВ которого указывают на его принадлежность гематиту.

Пик, обозначенный на функции  $P(H_{\text{eff}})$  как  $S$ , при повышении количества ионов от  $x = 0$  до 0.5 отодвигается от линии  $V$  в сторону меньших значений  $H_{\text{eff}}$ . При  $x = 0.75$  на кривой  $P(H_{\text{eff}})$  наблюдается два четко разрешенных пика. Можно предположить, что пик  $V$  формируется ионами Fe, расположенным внутри (в объеме) частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , тогда как пик  $S$ , принадлежит ионам железа, занимающим положения в поверхностном слое МНЧ. Принадлежность пика  $S$  ионам Fe, расположенным в поверхностном слое исследуемых частиц, основывается на следующем. Расчеты с использованием метода молекулярных орбиталей показали, что вклады в  $H_{\text{eff}}$  от каждой из косвенных обменных связей для иона  $Fe^{3+}$  в структуре шпинели для окта- и тетраэдрических положений составляют 8 и 12 кОе соответственно [63,64]. В ближайшем катионном окружении иона  $Fe^{3+}(A)$  находятся 12 ионов железа в  $B$ -положениях, а для иона железа в  $B$ -узле — 6 ионов железа в  $A$ -местах, отсутствие половины суперобменных связей должно привести к уменьшению эффективных магнитных полей на несколько десятков кОе, что согласуется с данными работ [45,49,65] и нашими экспериментальными данными.

Таким образом, что при концентрациях Zn от 0 до 0.75 МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  являются частицами типа ядро/оболочка, в которой магнитоупорядоченное ядро окружено оболочкой, где суперобменное взаимодействие и, следовательно, эффективные магнитные поля меньше, чем в объеме частицы, как это было показано в [45,49,63,64]. Другое объяснение возможно в том, что в поверхностном слое частиц формируется скошенная структура магнитных моментов относительно ориентации моментов в объеме МНЧ [66–68]. Особенности функций ( $H_{\text{eff}}$ ) (рис. 7, *b*) отражают сложную магнитную структуру исследуемых МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , которую нельзя объяснить только тем, что при введении ионов Zn меняется распределение ионов, окружающих ионы железа.

Анализ МС и функций  $P(H_{\text{eff}})$ , приведенных на рис. 7 показал, что для удовлетворительного описания МС  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) по критерию  $\chi^2$  необходимо использовать суперпозицию нескольких парциальных ЗС и дублета. Поэтому для получения количественной информации о значениях параметров сверхтонких взаи-

модействий экспериментальные МС МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  (рис. 6, *a*) были обработаны с использованием моделей, индивидуальных для каждой концентрации Zn, различающихся по количеству парциальных секстиплетов и дублетов. Полученные параметры СТВ приведены в табл. 1.

Изменение сверхтонких полей в зависимости от концентрации Zn можно понять на основе теории молекулярного и суперобменного полей. Согласно теории Нееля, вклад в сверхтонкое магнитное поле обусловлен сильнейшими обменными взаимодействиями  $A-B$ , а вклады, обусловленные обменными взаимодействиями  $A-A$  или  $B-B$ , очень малы, и поэтому ими можно пренебречь. Ионы Zn, будучи диамагнитными, не участвуют непосредственно в обменных взаимодействиях. Замещение ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Zn^{2+}$  ослабляет суперобменные взаимодействия  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$ , и поэтому сверхтонкое магнитное поле уменьшаться с повышением количества ионов Zn. Из МС также видно, что с уменьшением размера частиц сверхтонкие магнитные поля понижаются, а ширины линий ЗС увеличиваются. Флуктуация векторов намагниченности в направлении, близком к направлению легкого намагничивания, приводит к зависимости сверхтонких полей от размера частиц [51,61].

На МС макрокристаллов магнетита зеемановские компоненты, принадлежащие ионам  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , надежно идентифицируются по их IS, составляющим  $\sim 0.2-0.5$  мм/с для ионов  $Fe^{3+}$  и  $\sim 0.9-1.1$  мм/с для  $Fe^{2+}$  [55]. Однако в случае МНЧ ферритов шпинелей величины IS ионов в высокоспиновом состоянии  $Fe^{3+}$ , как правило, находятся в пределах 0.3–0.6 мм/с [69,70]. Большие величины IS (от 0.9 до 1.1 мм/с) принадлежат ионам железа в низкоспиновом состоянии  $Fe^{2+}$ . Как видно в табл. 1, величины IS находятся в пределах 0.3–0.5 мм/с, указывая, что в исследуемых МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  присутствуют только ионы  $Fe^{3+}$ . Значения IS (табл. 1) для различных ЗС мало различаются и, следовательно, используя IS невозможно идентифицировать принадлежность линий к неэквивалентным положениям ионов Fe. Поэтому идентификация ЗС основывается на выводах работ [71,72], указывающих, что в ферритах-шпинелях  $MFe_2O_4$  ( $M$  — ионы металлов) сверхтонкое магнитное поле ионов Fe в  $A$ -узлах больше, чем в  $B$ -узлах. Поэтому в МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  (рис. 7, *a*) зеемановская компонента с максимальной величиной  $H_{\text{eff}}$  представляет ионы  $Fe^{3+}$  в позиции  $A$ . Остальные ЗС ( $B_i$ , где  $i$  меняется от 1 до 4) с меньшими  $H_{\text{eff}}$  характеризуют ионы  $Fe^{3+}$  в позиции  $B$ , имеющие разные окружения.

В мессбауэровских экспериментах средняя температура блокирования  $T_B$  определяется как температура, при которой половина магнитных моментов атомов железа зафиксирована в пространстве в течение временной шкалы измерения, и на МС наблюдаются зеемановские компоненты (не заблокированное поведение), в то время как магнитные моменты другой половины ионов железа колеблются, давая чистое нулевое значение  $H_{\text{eff}}$  и на

**Таблица 1.** Ширины первой и шестой линий ( $G$ ) зеемановского расщепления, а также изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные магнитные поля ( $H_{\text{eff}}$ ) и площади подспектров ( $S$ ) для ионов железа при комнатной температуре в зависимости от содержания ионов Zn в  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 

$Zn_xFe_{3-x}O_4$	Component	$G$ , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	$H_{\text{eff}}$ , Т	$S$ , %
$x = 0$	A	$0.462 \pm 0.011$	$0.337 \pm 0.002$	$0.003 \pm 0.004$	$48.94 \pm 0.02$	31
	B1	$0.547 \pm 0.015$	$0.336 \pm 0.002$	$0.003 \pm 0.004$	$46.58 \pm 0.03$	35
	B2	$0.481 \pm 0.000$	$0.352 \pm 0.005$	$0.016 \pm 0.010$	$43.63 \pm 0.06$	15
	B3	$0.548 \pm 0.000$	$0.293 \pm 0.011$	$0.162 \pm 0.021$	$40.72 \pm 0.11$	9
	B4	$1.115 \pm 0.000$	$0.545 \pm 0.026$	$0.078 \pm 0.047$	$37.91 \pm 0.23$	11
$x = 0.25$	A	$0.527 \pm 0.129$	$0.313 \pm 0.019$	$0.032 \pm 0.036$	$45.19 \pm 0.20$	14
	B1	$0.817 \pm 0.310$	$0.371 \pm 0.020$	$0.067 \pm 0.043$	$42.55 \pm 0.33$	13
	B2	$0.940 \pm 0.390$	$0.368 \pm 0.029$	$0.062 \pm 0.051$	$38.81 \pm 0.48$	25
	S	$1.167 \pm 0.285$	$0.383 \pm 0.024$	$0.040 \pm 0.047$	$34.14 \pm 0.53$	48
$x = 0.5$	A	$1.013 \pm 0.000$	$0.305 \pm 0.027$	$0.077 \pm 0.054$	$43.09 \pm 0.16$	7
	B1	$1.801 \pm 0.184$	$0.462 \pm 0.026$	$0.192 \pm 0.054$	$37.18 \pm 0.24$	16
	S	$2.519 \pm 0.227$	$0.363 \pm 0.014$	$0.074 \pm 0.033$	$22.63 \pm 0.45$	72
	D	$0.432 \pm 0.036$	$0.343 \pm 0.006$	$0.423 \pm 0.013$	–	5
$x = 0.75$	A + B	$1.708 \pm 0.000$	$0.242 \pm 0.071$	$0.185 \pm 0.133$	$34.00 \pm 0.54$	10
	S	$1.600 \pm 0.000$	$0.354 \pm 0.039$	$0.005 \pm 0.074$	$17.30 \pm 0.60$	67
	D	$0.479 \pm 0.025$	$0.344 \pm 0.004$	$0.450 \pm 0.010$	–	24
$x = 1.0$	$Fe_2O_3$	$0.489 \pm 0.000$	$0.376 \pm 0.028$	$0.230 \pm 0.055$	$50.41 \pm 0.23$	7
	D1	$0.364 \pm 0.042$	$0.336 \pm 0.003$	$0.392 \pm 0.034$	–	31
	D2	$0.506 \pm 0.010$	$0.344 \pm 0.002$	$0.700 \pm 0.041$	–	63

МС фиксируются как линии дублета (заблокированное поведение) [73,74]. Поэтому на МС  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  при  $0 \leq x \leq 0.25$  наблюдаются только линии ЗС, а при  $0.25 < x \leq 0.75$  появляются линии дублетов, площади которых существенно меньше площади секстиплетов, указывая, что температура блокировки этих частиц ниже 300 К. В случае МНЧ  $ZnFe_2O_4$  ( $x = 1.0$ ) площадь ЗС значительно меньше площади дублетов, указывая, что ТВ существенно выше комнатной температуры. При температуре ниже  $T_B$  каждое значение сверхтонкого поля связано с объемом частицы [66], поэтому функцию  $P(H_{\text{eff}})$  можно рассматривать как распределение частиц по размерам.

## 6.2. Мессбауэровские исследования МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Мессбауэровские спектры МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  комнатной температуры представлены на рис. 8, а. Вероятности распределения  $P(H_{\text{eff}})$ , восстановленные из экспериментальных МС, и рассчитанные параметры СТВ представлены на рис. 8, б и табл. 2 соответственно.

Мессбауэровские спектры МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  (рис. 8, а), существенно отличаются от спектров непокрытых МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  (рис. 7, а). Так, при  $x = 0$  ширины линий секстиплетов достаточно узкие, поэтому их можно описать тремя ЗС, принадлежащих ионам железа, занимающим А, В1 и В2 положения кристаллической решетки. Замещение ионами Zn ( $x = 0.25$  и

$x = 0.5$ ) приводит к значительному увеличению ширины зеемановских линий вследствие распределения  $H_{\text{eff}}$ , что, в свою очередь, свидетельствует о росте диапазона распределения частиц по размерам. Наблюдаемое при этом сближение зеемановских линий означает понижение  $H_{\text{eff}}$  и соответственно уменьшение размеров частиц. В области замещения ионами Zn от 0 до 0.25 на МС присутствуют только линии ЗС, следовательно, температура блокирования ( $T_B$ ) этих частиц выше комнатной. При  $x = 0.5$  на фоне ЗС наблюдается четко разрешенный дублет, интенсивность которого повышается с увеличением Zn и при  $x = 1.0$  остаются только линии дублета. При концентрациях Zn от  $x = 0.25$  до 0.75 на функциях  $P(H_{\text{eff}})$  можно выделить максимумы, обозначенные на рис. 8, б стрелками V и S; МС МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  при  $x = 0.75$  описывается тремя ЗС, один из которых имеет четко выраженные линии. Параметры СТВ этого секстиплета указывают на его принадлежность гематиту, что согласуется с данными РД. Интенсивности линий на МС второго ЗС при  $x = 0.75$  (рис. 8, а) незначительны, а величина  $H_{\text{eff}} \cong 42.5$  Т, соответствующая на распределении  $P(H_{\text{eff}})$  пику V, позволяет предположить, что этот секстиплет принадлежит ионам Fe, расположенным в объеме МНЧ  $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ . Секстиплет, соответствующий на функции  $P(H_{\text{eff}})$  пику S при  $\sim 36$  Т, относится к ионам железа, находящихся в поверхностном слое частиц.

При  $x = 1.0$  зеемановские линии полностью исчезают и МС, как это видно на рис. 8, а, описываются дублетами

**Таблица 2.** Ширины первой и шестой линий ( $G$ ) зеемановских секстиплетов, изомерные сдвиги ( $IS$ ), квадрупольные расщепления ( $QS$ ), эффективные магнитные поля ( $H_{\text{eff}}$ ) и площади подспектров ( $S_q$ ) для ионов железа при комнатной температуре МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  в зависимости от количества ионов Zn ( $x$ )

$Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$	Component	$G$ , mm/s	$IS$ , mm/s	$QS$ , mm/s	$H_{\text{eff}}$ , mm/s	$S_q$ , %
0	A	$0.357 \pm 0.009$	$0.320 \pm 0.002$	$0.029 \pm 0.004$	$49.92 \pm 0.02$	15
	B1	$0.381 \pm 0.006$	$0.301 \pm 0.001$	$0.025 \pm 0.002$	$48.52 \pm 0.01$	42
	B2	$0.787 \pm 0.011$	$0.615 \pm 0.002$	$0.013 \pm 0.004$	$45.54 \pm 0.02$	43
0.25	A	$0.405 \pm 0.008$	$0.298 \pm 0.001$	$0.005 \pm 0.002$	$48.00 \pm 0.02$	17
	B1	$0.572 \pm 0.021$	$0.339 \pm 0.002$	$0.003 \pm 0.003$	$45.96 \pm 0.03$	20
	B2	$1.386 \pm 0.018$	$0.462 \pm 0.002$	$0.007 \pm 0.005$	$42.63 \pm 0.04$	63
0.5	A	$0.640 \pm 0.008$	$0.301 \pm 0.001$	$0.016 \pm 0.003$	$45.69 \pm 0.01$	15
	B1	$1.041 \pm 0.019$	$0.470 \pm 0.001$	$0.034 \pm 0.003$	$41.79 \pm 0.02$	28
	B2	$1.130 \pm 0.017$	$0.459 \pm 0.002$	$0.049 \pm 0.004$	$37.13 \pm 0.05$	45
	D	$0.330 \pm 0.001$	$0.356 \pm 0.000$	$0.366 \pm 0.001$	–	12
0.75	$Fe_2O_3$	$0.249 \pm 0.003$	$0.377 \pm 0.001$	$0.226 \pm 0.002$	$51.50 \pm 0.01$	17
	A	$0.802 \pm 0.061$	$0.045 \pm 0.011$	$0.480 \pm 0.021$	$43.91 \pm 0.10$	7
	B1	$1.610 \pm 0.055$	$0.486 \pm 0.005$	$0.018 \pm 0.010$	$38.23 \pm 0.06$	52
	D	$0.338 \pm 0.002$	$0.356 \pm 0.001$	$0.378 \pm 0.001$	–	26
1.0	$Fe_2O_3$	$0.301 \pm 0.000$	$0.385 \pm 0.007$	$0.207 \pm 0.014$	$51.25 \pm 0.06$	2
	D1	$0.256 \pm 0.006$	$0.352 \pm 0.000$	$0.393 \pm 0.001$	–	36
	D2	$0.517 \pm 0.005$	$0.348 \pm 0.000$	$0.541 \pm 0.008$	–	63

ионов железа в парамагнитной фазе и в соответствии с  $IS$  в высокоспиновом состоянии ( $Fe^{3+}$ ). Дублет с меньшим  $IS$  относится к ионам железа в тетраэдрической А-позиции. Меньшая величина изомерного сдвига для ионов Fe в А-позициях, чем в В-позициях формируется из-за более высокой ковалентности связи Fe–O А-положений.

Мессбауэровские исследования функционализированных МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  указывают, что при величинах замещения от 0 до 0.75 эти частицы обладают структурой типа ядро/оболочка. При этом ядро находится магнитоупорядоченном состоянии, тогда как оболочка в магнитоупорядоченной фазе. Причины формирования структуры типа ядро/оболочка были описаны в разд. 6.1 и заключаются в уменьшении суперобменных взаимодействий в поверхностном слое частицы по сравнению с взаимодействиями в объеме. Поэтому эффективные магнитные поля в поверхностном слое меньше полей ионов железа, расположенных в объеме частиц. Другой причиной может быть то, что в поверхностном слое магнитные моменты образуют некоторый угол с моментами в объеме МНЧ, так называемый эффект скошенного состояния спиновых моментов ионов железа, расположенных в поверхностном слое [66–68].

## 7. Оценка размеров синтезированных МНЧ

В литературе известно множество работ, посвященных изучению изменений МС в зависимости от размера МНЧ [52–54,58,60,75,76], причем в этих работах размеры исследуемых частиц контролировалась различ-

ными методиками. Сравнением экспериментальных МС частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  и  $Zn_xFe_{3-x}O_4@PAK$  с опубликованными можно оценить размеры исследуемых МНЧ. Так, в работах [52–54,58,75,76] даны результаты мессбауэровских исследований МНЧ размерами от 3 до 98 nm. В [49] исследованы МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  с размерами (по данным РД) в пределах от 21 до 7 nm, и при замещениях ионами Zn больше, чем  $x = 0.2$ , были получены МС, аналогичные показанным на рис. 7, а, при таком же содержании Zn. При меньших количествах ионов Zn наблюдаемые в [52] ЗС неэквивалентных подрешеток разрешены в отличие от МС, приведенных на рис. 7, а, разрешение линий на которых отсутствует, что значит, что размеры исследуемых нами частиц меньше, чем 21 nm. Мессбауэровская спектроскопия частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  размерами от 15 до 117 nm показала, что при замещении  $x = 0.5$  размером 15 nm на МС частиц на фоне ЗС наблюдается квадрупольный дублет, и при увеличении размера частиц интенсивность линий ЗС повышается [53]. Там же [53] для частиц  $Fe_3O_4$  ( $x = 0$ ) с размерами 38 nm был получен МС с расщепленными зеемановскими линиями неэквивалентных подрешеток и отсутствие парамагнитного дублета. В [54] на МС частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  размерами от 40 nm (при  $x = 0$ ) до 42 nm (при  $x = 1.0$ ) наблюдали дублет при  $x = 1.0$  даже при температуре жидкого азота. Это значит, что ТВ ниже 77 K. Мессбауэровские спектры частиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  размерами  $\sim 40$  nm демонстрируют спектр с расщепленными зеемановскими компонентами для неэквивалентных подрешеток вплоть до  $x = 0.5$ , а при  $x = 1$  спектр состоит их квадрупольного дублета [54]. На МС частиц  $Fe_3O_4$  размерами 5.3 nm наблюдается широкий

синглет, тогда как в случае частиц размерами 11 nm, наблюдается ЗС с достаточно хорошим разрешением линий [75]. Мессбауровские спектры МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  (при  $0.01 \leq x \leq 0.8$ ) размерами от 3 до 10 nm [58] аналогичны показанным на рис. 7, а.

Сравнение полученных экспериментальных МС с опубликованными в литературе позволяет сделать вывод, что с повышением допирования МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ионами Zn от  $x = 0$  до 1.0 размеры частиц плавно меняются от 15 до 5 nm. Мессбауровские данные, указывающие на уменьшение размеров частиц с повышением количества ионов Zn, согласуются с результатами исследований с помощью СЭМ, но отличаются от данных РД исследований, приведенными на рис. 3.

## Заключение

Исследованы свойства наночастиц  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  при  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ , синтезированных гидротермальным методом, а затем функционализированных (покрытых) ПАК  $Zn_xFe_{3-x}O_4@$ ПАК. Изучены свойства МНЧ в зависимости от количества допированных ионов Zn, а также влияния покрытия (функционализации) ПАК на свойства частиц. Однофазность, отсутствие примесей и суперпарамагнитное состояние синтезированных частиц подтверждены данными РД и МС. Так, на МС МНЧ не обнаружено следов железосодержащих примесей и побочных фаз, а на рентгеновских дифрактограммах отсутствуют линии, принадлежащие примесям и вторичным фазам.

Сравнение полученных и опубликованных мессбауровских данных показало, что размеры МНЧ уменьшаются от 15 до 5 nm при замещении ионами Zn от  $x = 0$  до 1.0. Мессбауровская спектроскопия показала, что как частицы  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , так и  $Zn_xFe_{3-x}O_4@$ ПАК обладают структурой типа ядро/оболочка, в которой ядром называется магнитоупорядоченная центральная область частиц, а оболочкой — разупорядоченный в магнитном отношении поверхностный слой. Результаты МС указывают, что покрытие ПАК приводит к изоляции частиц друг от друга, уменьшению или устранению взаимодействий между частицами, понижению температуры блокирования, уменьшению толщины парамагнитной оболочки и за счет этого увеличению диаметра магнитоупорядоченного ядра. Мессбауровскими исследованиями выявлено новое понимание магнитной структуры исследуемых частиц, влияния покрытия поверхности на свойства МНЧ, подтвержденные рентгеновской дифракцией и магнитными измерениями.

Таким образом, показано, что простым гидротермальным методом синтезированы МНЧ  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ . Функционализацией ПАК созданы МНЧ, сочетающие многофункциональность и суперпарамагнетизм, а также биологическую совместимость, что делает их перспективными для различных применений, в том числе и

для биомедицины, в частности, доставки лекарств, магнитной гипертермии, усилению контрастности изображений.

## Финансирование работы

N. Dogan и A. Bingolbali выражают благодарность за финансовую поддержку Совету по научным и технологическим исследованиям Турции (гранты TUBITAK: № 115E776 и № 115E777).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] С.А. Новопашин, М.А. Серебрякова, С.Я. Хмель. Теплофизика и аэромеханика, **22**, 411 (2015).
- [2] *Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles* (пат. 3215572А США. Papell S.S.; заявл. 09.10.1963; опубл. 02.11.1965)
- [3] R.E. Rosensweig, R. Kaiser. *NTIS Rep. No. NASW-1219; NASA Rep. NASACR-91684. NASA Office of Advanced Research and Technology* (Washington, DC, 1967), 238 p.
- [4] M.A.A. Kerroum, C. Iacovita, W. Baaziz, D. Ihiwakrim, G. Rogez, M. Benaissa, C.M. Lucaciu, O. Ersen. *Int. J. Mol. Sci.*, **21**, 7775 (2020). DOI: 10.3390/ijms21207775
- [5] J.A. Ramos-Guivar, E.O. Lopez, J.-M. Greneche, F.J. Litterst, E.C. Passamani. *Appl. Surf. Sci.*, **538**, 148021 (2021). DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169241
- [6] W. Wang, J.V.I. Timonen, A. Carlson, D.-M. Drotlef, C.T. Zhang, S. Kolle, A. Grinthal, T.-S. Wong, B. Hatton, S.H. Kang, S. Kennedy, J. Chi, R.T. Blough, M. Sitti, L. Mahadevan. *J. Aizenberg. Nature*, **559**, 77 (2018). DOI: 10.1038/s41586-018-0250-8
- [7] M. Abdolrahimi, M. Vasilakaki, S. Slimani, N. Ntallis, G. Varvaro, S. Laureti, C. Meneghini, K.N. Trohidou, D. Fiorani, D. Peddis. *Nanomaterials*, **11**, 1787 (2021). DOI: 10.3390/nano11071787
- [8] E.M. Materon, C.M. Miyazaki, O. Carr, N. Joshi, P.H.S. Picciani, C.J. Dalmaschio, F. Davis, F.M. Shimizu. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **6**, 100163 (2021). DOI: 10.3390/bios12080554
- [9] M.G.M. Schneider, M.J. Martín, J. Otarola, E. Vakarelska, V. Simeonov, V. Lassalle, M. Nedyalkova. *Pharmaceutics*, **14**, 204 (2022). DOI: 10.3390/pharmaceutics14010204
- [10] I.M. Obaidat, V. Narayanaswamy, S. Alaabed, S. Sambasivam, C.V.V.M. Gopi. *Magnetochemistry*, **5**, 67 (2019). DOI: 10.3390/magnetochemistry5040067
- [11] J. Majeed, L. Pradhan, R.S. Ningthoujam, R.K. Vatsa, D. Bahadur, A.K. Tyagi. *Colloids Surf. B*, **122**, 396 (2014). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2014.07.019
- [12] M. Nedyalkova, B. Donkova, J. Romanova, G. Tzvetkov, S. Madurga, V. Simeonov. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **249**, 192 (2017). DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.003
- [13] *Size Effects in Nanostructures: Basics and Applications*, ed. by V. Kuncser, L. Miu (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2014)
- [14] V. Šepelák. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **27**, 61 (2002). DOI: 10.1016/S0151-9107(02)90015-2

- [15] J. Bennet, R. Tholkappiyan, K. Vishista, N.V. Jaya, F. Hamed. *Appl. Surf. Sci.*, **383**, 113 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.177
- [16] T. Vigneswari, P. Rajib. *J. Mol. Struct.*, **424**, 267 (2017). DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.07.116
- [17] F. Ozel, O. Karaagac, E. Tokay, F. Kockar, H. Kockar. *J. Magn. Magn. Mater.*, **474**, 654 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.11.025
- [18] H. Mahajan, S.K. Godara, A.K. Srivastava. *J. Alloys Compd.*, **896**, 162966 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162966
- [19] E.A. Périogo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran. *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 041302 (2015). DOI: 10.1063/1.4935688
- [20] *Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: Synthesis, Functionalization and Application. A volume in Metal Oxides*, ed. by M. Mahmoudi, S. Laurent (Elsevier, 2018)
- [21] P.D. Shima, J. Philip, B. Raj. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 18825 (2010). DOI: 10.1021/jp107447q
- [22] 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.
- [23] M.A. Daniele, M.L. Shaughnessy, R. Roeder, A. Childress, Y.P. Bandera, S. Foulger. *ACS Nano*, **7**, 203 (2012). DOI: 10.1021/nn3037368
- [24] C. Liu, P. Huang. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 65 (1999). DOI: 10.2136/sssaj1999.03615995006300010011x
- [25] A. Jedlovszky-Hajd, F.B. Bombelli, M.P. Monopoli, E. Tombacz, K.A. Dawson. *Langmuir*, **28**, 14983 (2012). DOI: 10.1021/la302446h
- [26] M. Nandy, B.B. Lahiri, C.H. Yadhukrishna, J. Philip. *J. Mol. Liq.*, **336**, 116332 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116332
- [27] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J.M. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legar, P. Bernhardt, C. Leuvrey, G. Rogez. *Chem. Mater.*, **18**, 4399 (2006). DOI: 10.1021/cm060805r
- [28] S. Xuan, L. Hao, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, Z. Chen. *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 210 (2007). DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.05.017
- [29] В.Г. Семенов, И.И. Панчук. Частное сообщение.
- [30] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B*. (Wiley, N.Y., 2009), p. 424.
- [31] X. Wu, Z. Ding, W. Wang, N. Song, S. Khaimanov, N. Tsidaeva. *Powder Technol.*, **295**, 59 (2016). DOI: 10.1016/j.powtec.2016.03.033
- [32] K. Raja, S. Verma, S. Karmakar, S. Kar, S.J. Das, K.S. Bartwal. *Cryst. Res. Technol.*, **46**, 497 (2011). DOI: 10.1002/crat.201100105
- [33] B.D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction* (Addison Wesley Publishing Company, USA, 1978)
- [34] Y. Tan, Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li. *Chem. Mater.*, **20**, 5029 (2008). DOI: 10.1021/cm801082p
- [35] M. Abareshi, E.K. Goharshadi, S. Mojtaba Zebarjad, H. Khandan Fadafan, A. Youssefi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 3895 (2010). DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.08.016
- [36] J. Liu, Y. Bin, M. Matsuo. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 134 (2012). DOI: 10.1021/jp207354s
- [37] K. Praveena, K. Sadhana, H.S. Virk. *Solid State Phenom.*, **232**, 45 (2015). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.232.45
- [38] M. Srivastava, S.K. Alla, S.S. Meena, N. Gupta, R.K. Mandal, N.K. Prasad. *New J. Chem.*, **42**, 07144 (2018). DOI: 10.1039/C8NJ00547H
- [39] M. Abbas, B.P. Rao, S.M. Naga, M. Takahashi, C. Kim. *Ceram. Int.*, **39**, 7605 (2013). DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.03.01
- [40] M.S. Angotzi, A. Musinu, V. Marnelli, A. Ardu, C. Cara, D. Niznansky, H.L. Xin, C. Cannas. *ACS Nano*, **11**, 7889 (2017). DOI: 10.1021/acsnano.7b02349
- [41] *Mossbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, ed. by G.J. Long, F. Grandjean (Springer Science+Business Media, NY., 1993), v. 1, 479 p.
- [42] B. Fultz. *Mössbauer Spectrometry. Characterization of Materials* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J., 2011)
- [43] E. Umut, M. Coşkun, H. Güngüneş, V. Dupuis, A.S. Kamzin. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **34**, 913 (2021). DOI: 10.1007/s10948-020-05800-y
- [44] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ*, **62**, 1715 (2020). DOI: 10.21883/ФТТ.2020.10.49928.056
- [45] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ*, **62**, 1919 (2020). DOI: 10.21883/ФТТ.2020.11.50071.062
- [46] *Magnetic Properties of Fine Particles*, ed. by J.L. Dormann, D. Fiorani (Elsevier, 2012), 430 p.
- [47] E.C. Stoner, E. Wohlfarth. *Phil. Tr. Roy. Soc. Lond. Ser. A*, **240**, 599 (1948). DOI: 10.1098/rsta.1948.0007
- [48] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, B.C. Козлов, Е.В. Воронина, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari. *ФТТ*, **63**, 807 (2021). DOI: 10.21883/ФТТ.2021.06.50944.004
- [49] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, B.C. Козлов, Е.В. Воронина, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari. *ФТТ*, **63**, 900 (2021). DOI: 10.21883/ФТТ.2021.07.51040.039
- [50] R. Gabbasov, M. Polikarpov, V. Cherepanov, M. Chuev, I. Mischenko, A. Lomov, A. Wang, V. Panchenko. *J. Magn. Magn. Mater.*, **380**, 111 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.11.032
- [51] М.А. Чуев. Письма в ЖЭТФ, **98**, 523 (2013). [M.A. Chuev, *JETP Lett.*, **98**, 465 (2013). DOI: 10.7868/S0370274X1320006X]
- [52] J.M. Byrne, V.S. Coker, E. Cespedes, P.L. Wincott, D.J. Vaughan, R.A.D. Patrick, G. van der Laan, E. Arenholz, F. Tuna, M. Bencsik, J.R. Lloyd, N.D. Telling. *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2518 (2014). DOI: 10.1002/adfm.201303230
- [53] P.M. Zelis, G.A. Pasquevich, S.J. Stewart, M.B.F. Van Raap, J. Apesteguy, I.J. Bruvera, C. Laborde, B. Pianciola, S. Jacobo, F.H. Sanchez. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **46**, 125006 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/12/125006
- [54] S.W. da Silva, 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
- [55] S.B. Singh, Ch. Srinivas, B.V. Tirupanyam, C.L. Prajapat, M.R. Singh, S.S. Meena, P. Bhatt, S.M. Yusuf, D.L. Sastry. *Ceram. Intern.*, **42**, 19188 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.081
- [56] A.G. Roca, J.F. Marco, M. del P. Morales, C.J. Serna. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 18577 (2007). DOI: 10.1021/jp075133m
- [57] Е.С. Васильева, О.В. Толочко, В.Г. Семенов, В.С. Володин, D. Kim. Письма в ЖТФ, **33**, 81 (2007). [E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, V.G. Semenov, V.S. Volodin, D. Kim. *Tech. Phys. Lett.*, **33**, 40 (2007). DOI: 10.1134/S1063785007010117]

- [58] C.E. Johnson, J.A. Johnson, H.Y. Hah, M. Cole, S. Gray, V. Kolesnichenko, P. Kucheryavy, G. Goloverda. *Hyperfine Interact.*, **237**, 27 (2016). DOI: 10.1007/s10751-016-1277-6
- [59] E.R. Bauminger, S.G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, E. Segal. *Phys. Rev.*, **122**, 1447 (1961). DOI: 10.1103/PhysRev.122.1447
- [60] М.А. Чуев. ДАН, **438**, 747 (2011). [M.A. Chuev. *Dokl. Phys.*, **56**, 318 (2011). DOI: 10.1134/S1028335811060097]
- [61] М.А. Чуев. *J. Phys. Cond. Matter.* **20**, 505201 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/50/505201
- [62] М.А. Чуев. ЖЭТФ, **141**, 698 (2012). [M.A. Chuev, *JETP*, **114**, 609 (2012). DOI: 10.1134/S1063776112020185]
- [63] G.A. Sawatzky, C. Boekema, F. van der Woude. *Proc. Int. Conf. on the Appl. of the Mössbauer Effect* (Dresden, Germany, 1971), p. 238.
- [64] F. van der Woude, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, **4**, 3159 (1971). DOI: 10.1103/PhysRevB.4.3159
- [65] И.Н. Захарова, М.А. Шипилин, В.П. Алексеев, А.М. Шипилин. Письма в ЖТФ, **38**, 1 (2012). [I.N. Zakharova, M.A. Shipilin, V.P. Alekseev, A.M. Shipilin. *Tech. Phys. Lett.*, **38**, 55 (2012).]
- [66] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsee. In: *Applications of Mossbauer Spectroscopy*, ed. by R.L. Cohen (Academic Press, N. Y., 1980), v. II, p. 1.
- [67] S. Mørup, E. Brok, C. Frandsen. *J. Nanomater.*, 720629 (2013). DOI: 10.1155/2013/720629
- [68] А.С. Камзин. ЖЭТФ, **116**, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. *J. Experim. Theoret. Phys.* **89**, 890 (1999).]
- [69] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guerault, J.-M. Greneche. *J. Phys. Cond. Matter.*, **12**, 7795 (2000). DOI: 10.1088/0953-8984/12/35/314
- [70] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. ФТТ, **64**, 712 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52406.298
- [71] G.A. Sawatzky, F. Van der Woude, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.*, **39**, 1204 (1968). DOI: 10.1063/1.1656224
- [72] G.A. Sawatzky, F. Van der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.*, **187**, 747 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.187.747
- [73] E. Lima, A.L. Brandl, A.D. Arelaro, G.F. Goya. *J. Appl. Phys.*, **99**, 083908 (2006). DOI: 10.1063/1.2191471
- [74] J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1140 (1971). DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.1140
- [75] S. Ferrari, J.C. Apesteguy, F.D. Saccone. *IEEE Tr. MAG*, **51**, 2900206 (2015). DOI: 10.1109/TMAG.2014.2377132
- [76] P. Masina, T. Moyo, H.M.I. Abdallah. *J. Magn. Magn. Mater.*, **381**, 41 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.12.053