

12,05

## Разработка и характеристика магнитных наночастиц $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) для биомедицинских применений

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, I.M. Obaidat<sup>2</sup>, В.Г. Семенов<sup>3</sup>, V. Narayanaswamy<sup>4,5</sup>,  
I.A. Al-Omari<sup>6</sup>, B. Issa<sup>4,5,7</sup>, И.В. Бурьяненко<sup>8</sup>

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

<sup>2</sup> Department of Physics, United Arab Emirates University,  
Al-Ain 15551, UAE

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт Петербург, Россия

<sup>4</sup> Research Institute of Medical Sharjah,  
P.O. Box 27272, UAE

<sup>5</sup> Department of Medical Diagnostic Imaging, College of Health Sciences, University of Sharjah,  
Sharjah, P.O. Box 27272, UAE

<sup>6</sup> Department of Physics, Sultan Qaboos University,  
P.O. Box 36, Muscat PC 123, Sultanate of Oman

<sup>7</sup> Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Istinye University,  
Istanbul, 34010, Turkey

<sup>8</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 3 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 3 декабря 2022 г.

Принята к публикации 6 декабря 2022 г.

Представлены результаты исследований свойств синтезированных методом соосаждения магнитных наночастиц (МНЧ) ферритов-шпинелей  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (при  $x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6$ ) с целью создания магнитных частиц для биомедицины. Для изучения полученных МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  использовались рентгеновская дифракция (РД), комбинационное рассеяние света, магнитные измерения и мёссбауэровская спектроскопия (МС). Установлено, что синтезированные МНЧ  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  однофазны. По результатам РД-измерений установлено, что средние размеры кристаллитов составляют 13 nm для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) и при повышении концентрации Zn уменьшаются до 7 nm для  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.6$ ), что согласуется с мёссбауэровскими данными, показавшими, что размеры кристаллитов меняются в пределах от 14 до 8 nm. На спектрах комбинационного рассеяния МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  в области  $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается расщепление линии  $A_{1g}$ , указывающее, что исследуемые частицы обладают структурой обратной шпинели. Изменение соотношения интенсивностей пиков  $A_{1g}(1)$  и  $A_{1g}(2)$  указывает на значительное перераспределение катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  между тетра- и октаэдрическими позициями в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при повышении количества Zn, что подтверждается мёссбауэровскими данными. Обнаружено, что малые размеры МНЧ приводят к усилению эффектов размерности и влиянию поверхности на магнитную структуру поверхностного слоя. Анализ МС показал, что на поверхности МНЧ существует слой, магнитная структура которого отличается от структуры объема кристаллита. При повышении количества ионов Zn толщина этого слоя увеличивается, и при  $x = 0.6$  частица становится полностью парамагнитной. Мёссбауэровские исследования показали, что частицы  $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.2$ ) находятся в суперпарамагнитном состоянии и температура магнитной блокировки составляет  $\sim 315 \text{ K}$ , что наиболее приемлемо для лечения злокачественных опухолей методом магнитной гипертермии.

**Ключевые слова:** ферриты-шпинели  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , магнитная структура, суперпарамагнетизм, мёссбауэровская спектроскопия, материалы для биомедицины.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54749.544

### 1. Введение

Керамические магнитные наночастицы (МНЧ) привлекают большое внимание благодаря их разнообразным применениям, особенно в биомедицинских отраслях. Практическое использование МНЧ в различных областях в виде магнитных жидкостей (МЖ), например,

в качестве магнитно-жидкостных уплотнений, магнитных смазывающих материалов, систем визуализации структуры постоянных магнитных полей и доменной структуры магнетиков, магнитоуправляемых светочувствительных гидромеханических преобразователей и т.п. [1,2] требует всестороннего изучения свойств МНЧ. С фундаментальной точки зрения понимание свойств МНЧ

наномасштабных размеров является одним из основных вопросов магнетизма.

МЖ — это устойчивый коллоидный раствор немагнитной жидкости [3], в котором МНЧ находятся во взвешенном состоянии и управляются внешним магнитным полем [4]. Важнейшим из применений МЖ является биомедицина, а именно: целевая доставка лекарств или диагностических агентов в больной орган [5,6], магнитная гипертермическая терапия злокачественных опухолей введением МЖ в опухоль и последующим нагревом МНЧ переменным магнитным полем, что приводит уничтожению раковых клеток в больном органе [7–9]. Свойства МЖ определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов (магнитных частиц, дисперсионной среды и стабилизатора), но основной компонентой МЖ, формирующей ее свойства, являются магнитные и физические параметры МНЧ [8]. Широкое использование МЖ во многом сдерживается отсутствием технологически простых и эффективных методов синтеза основной компоненты МЖ — высокодисперсных МНЧ, обладающих требуемыми магнитными характеристиками. Контролируемый синтез высококачественных магнитных наночастиц и изучение свойств МНЧ важно с научной точки зрения и связано с пониманием основ наноманетизма [10]. Существенному увеличению в МНЧ соотношения поверхность/объем приводит к формированию уникальных магнитных свойств МНЧ, таких как суперпарамагнетизм; высокая намагниченность насыщения; состояние спинового стекла, аналогичное замерзанию; высокое электрическое сопротивление; высокая проницаемость, и пр. [11–13].

Наиболее часто используемые для биомедицины суперпарамагнитные (СПМ) МНЧ оксидов железа (магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [14–16] не удовлетворяют требованиям современной биомедицины, поэтому необходимы МНЧ с высокими магнитными характеристиками, что требует разносторонних исследований свойств МНЧ.

В последние годы большое внимание разработчиков МНЧ привлекли частицы ферритов шпинелей (ФШ)  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , где  $A = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  и  $B = \text{Fe}^{3+}$  и др. металлы обозначают двухвалентные и трехвалентные катионы, соответственно) [16–23]. Среди таких материалов, феррит кобальта ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), магнитотвердый материал, обладающий с обратной структурой, высокой коэрцитивной силой (около 5.40 кОе), умеренной намагниченностью насыщения ( $80 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  при комнатной температуре), высокой температурой Кюри  $520^\circ\text{C}$ , выраженной магнитокристаллической анизотропией, большим магнитострикционным коэффициентом, химической стабильностью и механической твердостью, привлекает наибольшее внимание в качестве наиболее перспективных МНЧ для различных медицинских применений, таких как МРТ, магнитная сепарация, доставка лекарств с магнитным управлением и терапия рака с помощью гипертермии [18,20–27].

Недостатком МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в применении к биомедицине является токсичность, поэтому ряд работ (см. [22] и ссылки там) был направлен на уменьшение токсичности, например, допированием нетоксичными ионами, например,  $\text{Zn}$  [10,11,28–62]. Было показано, что при допировании МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  в диапазоне от 5 до 15% (по отношению к  $\text{Co}$ ) формируются частицы с повышенной гипертермической эффективностью, но дальнейшее увеличение количества  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к обратному эффекту [34]. В [38,39] методом соосаждения получены МНЧ  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  практически сферической формы со средним размером частиц 13 нм, предназначенные для магнитной гипертермии. Максимальное значение удельного коэффициента поглощения, равное  $114.98 \text{ W/g}$ , было получено в переменном магнитном поле напряженностью  $335.2 \text{ Oe}$  частотой  $265 \text{ kHz}$ , что не превышает физиологически допустимые параметры [39]. Легирование ионами  $\text{Zn}$  кобальтовой шпинели ( $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) приводит к увеличению намагниченности насыщения ( $M_s$ ) при  $0.2 \leq x \leq 0.4$  до  $\sim 100 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  [52–54], что предполагает перспективность этих МНЧ для гипертермического лечения рака, поскольку эффективность гипертермии сильно зависит от мощности удельных потерь, примерно пропорциональной значению  $M_s$ . В МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  обнаружено присутствие наноразмерных магнитных кластеров в бесконечном магнитном каркасе, кластерно-парамагнитных фаз, кластерного стекла, смешанной магнитной фазы, неколлинеарной спиновой структуры и суперпарамагнитных кластеров [9–11,21,26,29,42,56–60], а также редко наблюдаемое в этой системе присутствием смешанной магнитной фазы [42,56]. Однако, несмотря на большое количество публикаций по исследованиям МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , существует ряд невыясненных вопросов, как, например, влияние повышения количества вводимых ионов  $\text{Zn}$  на магнитную структуру частиц. Вопрос об усилении намагниченности в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  связывается с обменом катионов между неэквивалентными подрешетками А и В, с уменьшением скоса спинов в подрешетке В и/или анизотропией, вызванной деформацией. Для объяснения причин усиления намагниченности предлагалась модель типа ядро/оболочка, в которой ядро и оболочка имеют различные магнитные структуры ([61–63] и ссылки там). Такая частица отличается от МНЧ типа ядро/оболочка, в которых ядро и оболочка изготовлены из различных магнетиков [64]. Таким образом, требуются всесторонние исследования структурных, микроструктурных, магнитных и сверхтонких свойств наноразмерных ФШ.

В настоящей работе МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированные методом соосаждения, с близким средним размером, были систематически исследованы с целью изучения влияния увеличивающегося замещения ионами  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ) на структурные, микроструктурные, магнитные и сверхтонкие свойства ферритов системы  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Для исследований использованы

рентгеновская дифракция (РД), спектроскопия комбинационного рассеяния, магнитные измерения и мёссбауэровская спектроскопия.

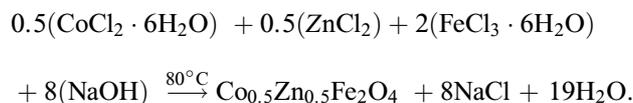
## 2. Синтез МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ и $0.6$ )

Не существует одного глобального метода синтеза МНЧ, который можно было бы предписать для сочетания всех желаемых химических и физических характеристик. Метод, который в конечном итоге используется, зависит от требуемого набора свойств частиц [11,34,35,54–68]. Для получения МНЧ феррита кобальта, легированных  $\text{Zn}^{2+}$ , использованы различные методы, такие как гидротермальный синтез, реакция горения, помол в шаровой мельнице, соосаждение, золь-гель, мокрое химическое спекание, искровое плазменное спекание и даже сочетание этих методик с высокотемпературным прокаливанием.

Микроволновая методика позволяет получить монодисперсные частицы за меньшее время. Золь-гель-синтез также позволяет получить МНЧ с низкой дисперсностью, но извлечение синтезированных частиц из геля является проблемой, потому что эффективная очистка поверхности частиц очень затруднительна. Техника электрораспыления/осаждения привлекательна, поскольку распределение получаемых частиц по размерам довольно узкое и отсутствуют поверхностно активные вещества, требующие очистки. Термическая обработка может повысить намагниченность и температуру блокировки МНЧ ферритов, но приводит к нежелательному увеличению размера частиц. Интересно, что МНЧ ферритов продемонстрировали улучшение магнитных параметров при механическом измельчении [64]. Метод соосаждения имеет ряд преимуществ: (i) вместо опасных органических растворителей применяются недорогие и экологически чистые реагенты; (ii) быстрое время реакции; (iii) высокая кристалличность частиц; (iv) не требуется специальных процедур промывки [9,13,37,38,39,48,54–56].

Исходя из вышеизложенного, синтез МНЧ ФШ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$ ) проведен методом химического соосаждения [57,13], модифицированного авторами [39]. Использовались химически чистые компоненты  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97%),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97%),  $\text{ZnCl}_2$  (99%) и гидроксид натрия (NaOH) без дополнительной очистки. Для синтеза каждого состава МНЧ были рассчитаны необходимые количества солей  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3$ , которые растворяли в 200 ml деионизированной воды. Полученную смесь нагревали до  $80^\circ\text{C}$  и в нее, с целью достижения pH до 12–13, каплями при постоянном перемешивании добавляли раствор 1N-NaOH. Затем раствор выдерживался при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 60 min, чего было достаточно для формирования ФШ из гидроксидов.

Осаждение МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  происходило в соответствии с реакцией:

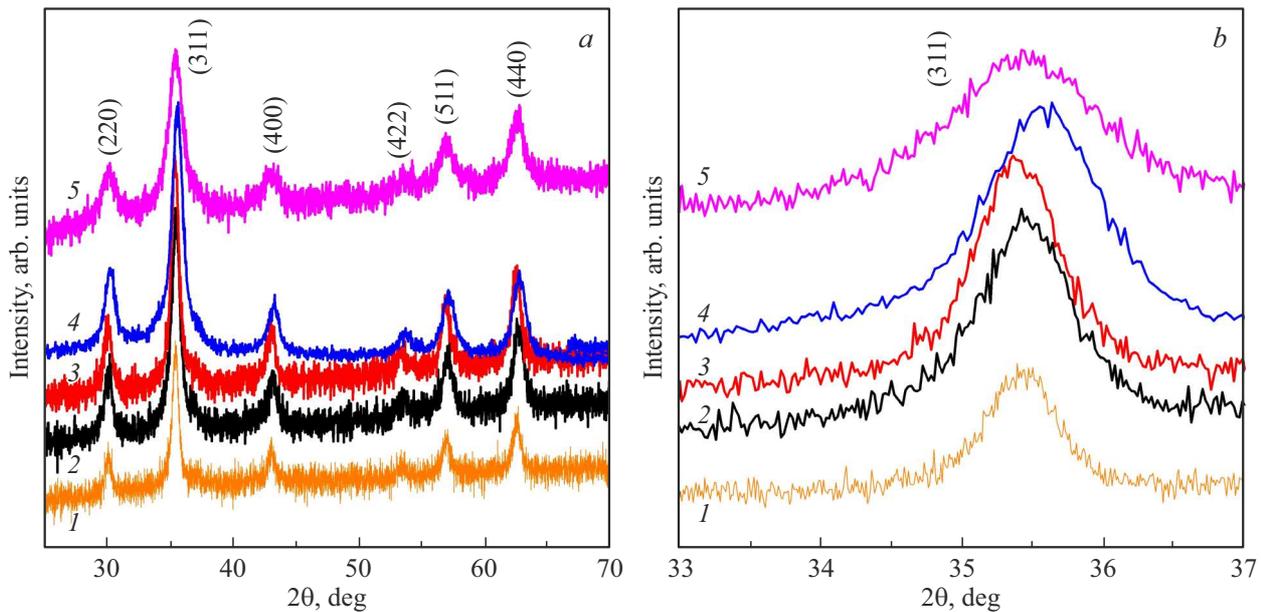


Синтезированные порошки МНЧ фильтровали, несколько раз промывали деионизированной водой, сушили под инфракрасной лампой и затем проводили их исследования. Анализ с помощью SEM-EDS показал, что составы полученных МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  согласуются с использованными для синтеза компонентами ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$ ).

## 3. Методики исследований

Фазовый состав, структуру и размеры синтезированных кристаллитов определяли по профилю дифракционных рентгенограмм, снятых с помощью дифрактометра Bruker XRD с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  и длиной волны  $1.542 \text{ \AA}$  в диапазоне  $2\theta$  от  $20$  до  $80^\circ$ . Спектры комбинационного рассеяния были получены из гранул наночастиц с использованием спектрометра комбинационного рассеяния NOST, состоящего из твердотельного лазера с диодной накачкой, работающего на длине волны  $532 \text{ nm}$  с детектором с зарядовой связью. Магнитные измерения в постоянном магнитном поле проводились с использованием магнетометра с вибрирующим образцом в измерительной системе Quantum Design. В результате были определены намагниченность насыщения  $M_s$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и остаточная намагниченность  $M_r$ .

Для исследований магнитных свойств и магнитной структуры использована мёссбауэровская спектроскопия, являющаяся информативным методом изучения свойств материалов [13,17,26,30,61–64]. Мёссбауэровские спектры (МС) получены на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  с регистрацией  $\gamma$ -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. Мёссбауэровским источником  $\gamma$ -излучения служил  $^{57}\text{Co}$  активностью  $20 \text{ mCi}$  в матрице родия (Rh). Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги  $\alpha$ -железа при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. МС исследуемых образцов были получены при комнатной температуре. Математическая обработка спектров проводилась с использованием программы [65], 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 хи-квадрат ( $\chi^2$ ) в программе проводится поиск оптимальных значений параметров,



**Рис. 1.** *a)* Рентгенограммы наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , *b)* смещение положения пика максимальной интенсивности (311) в зависимости от количества ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 обозначены рентгенограммы ферритов с величинами замещения ионами  $\text{Zn}^{2+}$  при  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$  соответственно.

а именно, ширины, интенсивностей и положений спектральных линий по скоростной шкале. Используя положения линий, рассчитываются параметры СТБ: IS — изомерный сдвиг мёссбауэровских линий, QS — квадратное расщепление,  $H_{\text{eff}}$  — эффективное магнитное поле.

### 3.1. Рентгено-дифракционный анализ МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ и $0.6$ )

Рентгенограммы МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$ ), полученные непосредственно после синтеза, показаны на рис. 1, *a*. Следует отметить, что рентгенограммы, приведенные на рис. 1, аналогичны приведенным, например, в [21,26,36–38,42,68,69]. На рис. 1, *a* видно, что синтезированные порошки ферритов являются однофазными, поскольку на полученных рентгенограммах присутствуют только линии, соответствующие ферритной фазе кубической шпинели, и каких-либо дополнительных линий других фаз  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , возможных из-за использованных прекурсоров и условий синтеза, не обнаружено. Наблюдаемые на рентгенограммах (рис. 1, *a*) линии хорошо согласуются с индексами Миллера кубической структуры шпинели пространственной группы  $Fd\bar{3}m$  и аналогичны приведенным 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). Все дифракционные пики широкие из-за нанокристаллической природы частиц феррита. Рентгенограммы использованы для получения параметра решетки и среднего размера кристаллитов. Параметры решетки элементар-

**Таблица 1.** Средние размеры кристаллитов, параметры решетки и температуры блокирования ферритов  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от количества ионов  $\text{Zn}^{2+}$

Композит, $x$	Средний размер, nm	Постоянная решетки, Å	Температура блокирования $T_b$ , К	Ссылки
0.0	13.4	8.452	> 400	Наст. работа
0.1	12.1	8.412	> 400	''
0.2	10.1	8.393	368.8	''
0.4	9.2	8.371	276.7	''
0.6	7.0	8.398	150.9	''
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	9.3	8.586	–	[70]

ной ячейки, рассчитанные по методу наименьших квадратов, представлены в табл. 1.

Такие изменения параметров решетки связаны с положением атомов кислорода, что подтверждается результатами других работ для подобных систем [74]. Смещение положения дифракционных пиков Zn-замещенных ферритов Co, зависящее от состава, можно объяснить изменением параметра решетки элементарной ячейки. Сдвиг положения пика максимальной интенсивности (311) при изменении количества ионов Zn показан на рис. 1, *b*. Средние размеры кристаллитов образцов, оцененные с использованием дифрактограмм по формуле Шеррера, находятся в диапазоне 9–12 nm и, как видно из табл. 1, уменьшаются при повышении содержания ионов  $\text{Zn}^{2+}$ .

Из табл. 1 видно, что размеры кристаллитов и параметра решетки понижаются с повышением концентрации цинка. Параметр решетки понижается от 8.452 Å для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  до 8.398 Å для  $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Казалось бы, параметр решетки должен увеличиваться с повышением содержания цинка, как наблюдали в [69] и объяснили тем, что ионный радиус цинка (0.88 Å) больше, чем у кобальта (0.83 Å) [70], поэтому параметр решетки растет с повышением содержания цинка. Расхождение данных табл. 1 об изменении параметров решетки с результатами работы [69], возможно, заключается в условиях, используемых для синтеза образцов. На основании рентгенодифракционных данных можно утверждать, что допирование ионами цинка приводит к изменению размеров частиц и структурных свойств, таких как параметр решетки и длины связей в тетраэдрических и октаэдрических позициях кубической структуры шпинели.

### 3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

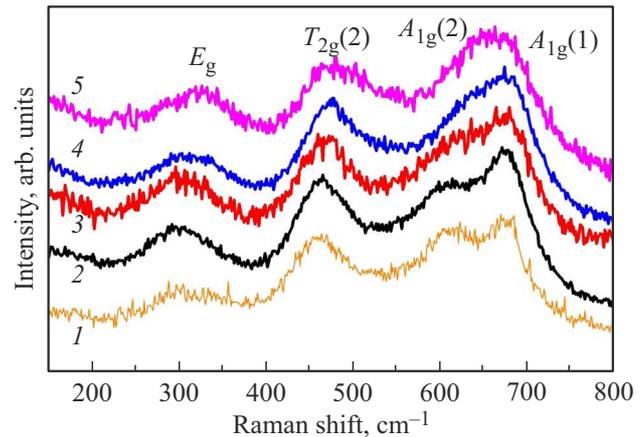
Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния) является средством выявления структурных и колебательных свойств ФШ [71,72]. Этот неразрушающий метод очень чувствителен к положениям катионов, изменяющим соответствующие колебательные моды и, таким образом, позволяет изучать: (i) распределение катионов, (ii) степень инверсии, т. е. долю октаэдрических позиций, занятых двухвалентными катионами в ФШ, (iii) легирование/замещение ферритов. Известно, что ферриты кобальта имеют структуру обратной шпинели пространственной группы  $O_{7h}(\text{Fd}_{3m})^{38}$ , и согласно теории групп ожидаются следующие оптические фононные моды:  $5T_{1u} + A_{1g} + 1E_g + 3T_{2g}$  [73,74].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$ ), снятые при комнатной температуре при длине волны возбуждения 532 nm, создаваемой твердотельным лазером, представлены на рис. 2. Все рамановские сдвиги и связанные с ними колебательные моды приведены в табл. 2.

На спектрах КР всех образцов (рис. 2) присутствуют три широкие полосы:  $\sim 300$ ,  $\sim 460$  и  $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ , обозначенные на рис. 2 как  $E_g$ ,  $T_{2g}(2)$  и  $A_{1g}$ , генерируемые

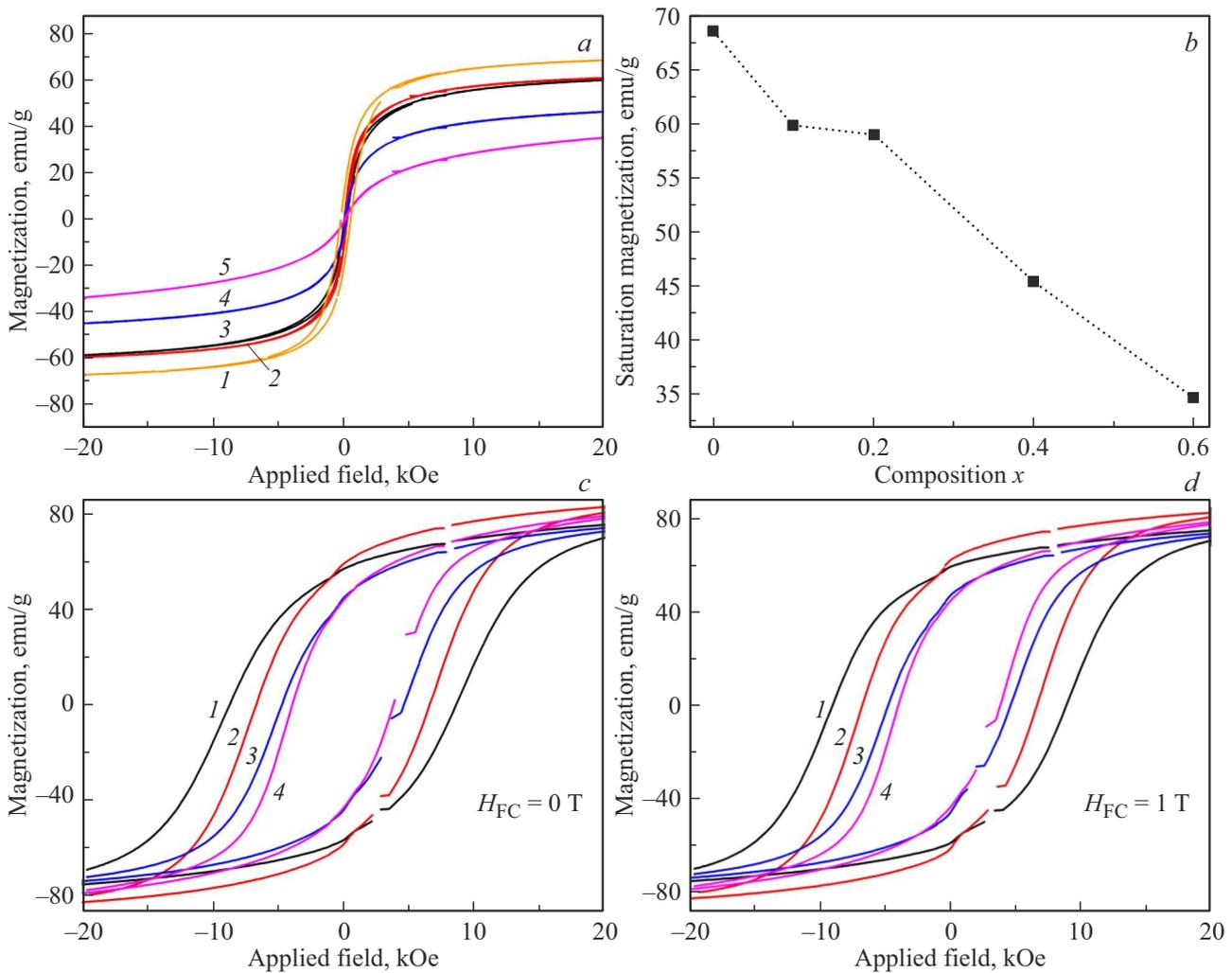
**Таблица 2.** Положения линий на спектрах КР МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Композит, $x$	$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(2)$	$T_{2g}(2)$	$E_g$
0.0	686.7	624.8	460.7	296.9
0.1	678.7	624.8	465.7	299.9
0.2	670.4	608.0	467.9	301.1
0.4	669.9	—	475.8	308.2
0.6	658.2	—	482.7	324.7



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 обозначены спектры ферритов с величинами замещения ионами  $\text{Zn}^{2+}$   $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$  соответственно.

колебаниями катионов кислорода и металла в октаэдрических и тетраэдрических позициях и соответствующие кубической кристаллической симметрии структуры обратной шпинели [71,75,76]. Некоторое уширение пиков обусловлено наноразмерностью кристаллитов [72,73]. Полоса в области  $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$  относится к фоновой моде  $A_{1g}$  и соответствует симметричному растяжению связи металл–кислород в тетраэдрических позициях, а полоса при  $460 \text{ cm}^{-1}$  (фонная мода  $T_{2g}(2)$ ) относится к октаэдрическим позициям. Полоса  $A_{1g}(2)$ , расположенная при  $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$ , является основной характеристикой обратных и смешанных шпинелей и показывает степень инверсии шпинели. Эта полоса относится к двухвалентным катионам ( $\text{Co}^{2+}$ ), расположенным в тетраэдрической позиции [71,72]. На рис. 2 в области  $\sim 555 \text{ cm}^{-1}$  отсутствует высокочастотная полоса  $T_{2g}(3)$ , возникающая из-за асимметричного деформационного движения кислорода, координированного с  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрических позициях, как это наблюдали в [71,75,76]. Это возможно из-за шероховатой поверхности образцов, на котором снимались спектры. Полоса  $T_{2g}(2)$  при  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$  относится к атомам кислорода, связанным с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающими октаэдрические позиции ( $\text{FeO}_6$ ). Моде  $E_g$  связана с симметричным изгибным движением анионов кислорода в тетраэдрических звеньях  $\text{AO}_4$  [71]. Наблюдаемая полоса в области  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  может быть отнесена к фоновой моде  $E_g$ , коррелирующей с симметричным изгибом металл–кислород в октаподрешетке [71,72,74]. Фонная мода  $E_g$  (в области  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ) может быть использована для контроля присутствия ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структурах шпинели, так как в зависимости от содержания  $\text{Zn}^{2+}$  был обнаружен сдвиг и изменение формы этой линии, как это видно на рис. 2. Смещение полосы  $E_{g1}$  с увеличением количества цинка происходит в синюю сторону, вероятно, из-за изменений в катионном распределении. Кроме того, в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  мода  $A_{1g}$  демонстрирует явное уширение



**Рис. 3.** *a*) Петли магнитного гистерезиса МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученные при комнатной температуре в диапазоне полей от  $-2.0$  до  $+2.0$  Т. Здесь цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 обозначены кривые, полученные для  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при величинах замещения ионами  $\text{Zn}^{2+}$   $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$  соответственно; *b*) намагниченности насыщения в зависимости от концентрации  $x$   $\text{Zn}^{2+}$  в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Петли магнитного гистерезиса, полученные при комнатной температуре при охлаждении *c*) в отсутствии внешнего магнитного поля (ZFC) и *d*) во внешнем магнитном поле (FC) напряженностью 1 Т. Здесь цифрами 1, 2, 3 и 4 обозначены кривые, полученные для  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при величинах замещения ионами  $\text{Zn}^{2+}$   $x = 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$  соответственно.

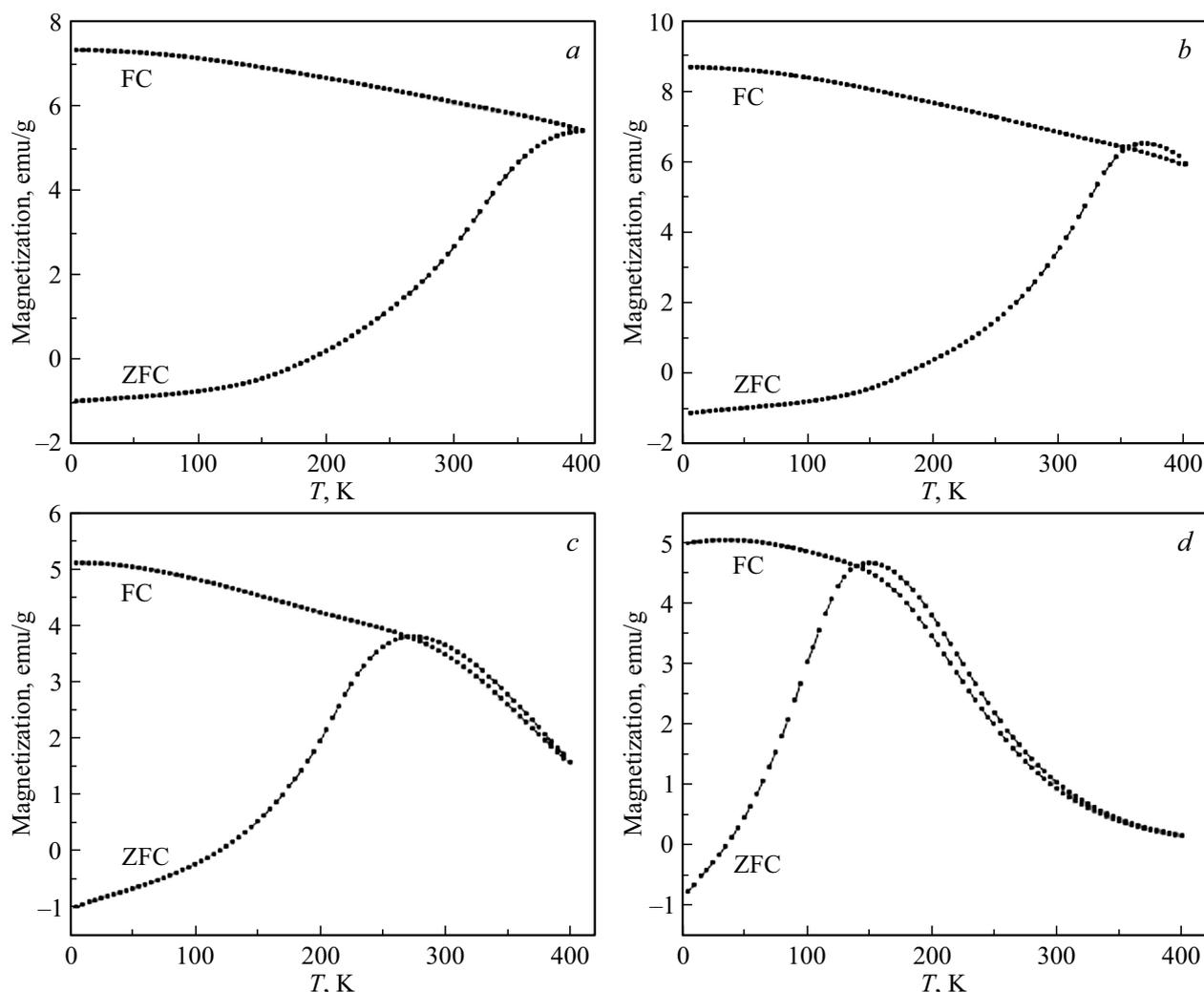
и красное смещение по сравнению с чистым  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , как это видно на рис. 2.

Объемный феррит  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  является инверсной шпинелью, в которой ионы  $\text{Co}^{2+}$  занимают октаэдрические позиции (степень инверсии — 1), тогда как  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  должен обладать нормальной структурой шпинели, в которой все ионы  $\text{Zn}^{2+}$  занимают тетраэдрические узлы (степень инверсии — 0). Однако в наноразмерном состоянии эти фазы могут иметь частично инверсную структуру [45,72]. В частности, когда в шпинели цинк замещает кобальт, ожидается, что ионы  $\text{Zn}^{2+}$  размещаются преимущественно по тетраэдрическим позициям, в то время как ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , находящиеся в тетраэдрических позициях, стремятся занять октаэдрические узлы; следовательно, смещение фоновой моды  $E_g$  в синюю сторону коррелирует с  $\text{Fe}^{3+}$ .

Описываемые здесь исследования являются предварительными и достаточно сложными. Поэтому для корреляции между сдвигом фоновой моды  $E_{g1}$  и количеством ионов  $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  необходимо дальнейшее изучение, с целью получения калибровочной кривой для проведения количественных данных содержания  $\text{Zn}^{2+}$  в синтезированных наноразмерных Co-ферритах.

### 3.3. Магнитные характеристики наночастиц $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Петли магнитного гистерезиса (МН) МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , показанные на рис. 3, *a*, получены при комнатной температуре при наложении внешнего магнитного поля в диапазоне от  $-2.0$  до  $+2.0$  Т. Значения намагниченности насыщения МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$



**Рис. 4.** Зависимости намагниченности от температуры МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученные при комнатной температуре при охлаждении без внешнего магнитного поля (ZFC) и во внешнем поле (FC) напряженностью 1000 Ое. Здесь буквами *a, b, c* и *d* обозначены зависимости, принадлежащие величинам замещения  $x = 0.1, 0.2, 0.4$  и  $0.6$  соответственно.

в зависимости от величины допирования ионами  $\text{Zn}^{2+}$  показаны на рис. 3, *b*. Частицы  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при  $x = 0.0$  обладают максимальным значением намагниченности насыщения, уменьшающимся с повышением концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Зависимости МН, полученные при 5 К при охлаждении без внешнего магнитного поля (ZFC) и во внешнем магнитном поле (FC) напряженностью 1 Т, показаны на рис. 3, *c* и *d* соответственно. Кривые зависимости намагниченности от температуры (диапазон 5–400 К) образцов  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  во внешнем приложенном магнитном поле 1 Т демонстрируют фазовый переход из суперпарамагнитного в магнитно-упорядоченное состояние при понижении температуры (рис. 3). Частицы  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  состава  $x = 0.1$  и  $0.2$  демонстрируют малые значения коэрцитивной силы, тогда как составы с  $x = 0.4$  и  $0.6$  имеют нулевые значения коэрцитивности и остаточной намагниченности. По сравнению с незамещенным образцом  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  образцы Zn-замещенного

феррита кобальта являются магнитомягкими по своей природе по причине низкой коэрцитивности. При понижении температуры наблюдается значительное увеличение намагниченности и коэрцитивной силы.

Намагниченность в ФШ с замещениями ионами металлов зависит от природы вводимых ионов (магнитные или немагнитные), их предпочтительности кристаллографической позиции (А или В) и количества вводимых ионов [29,38,73]. Более высокая намагниченность, связанная с Zn-замещенными ферритами, может быть объяснена тем, что  $\text{Zn}^{2+}$  является немагнитным ионом переходного металла, отдающим сильное предпочтение тетраэдрической позиции (А-позиция) почти во всех известных ферритах [29,38,71].

На рис. 4 показаны зависимости намагниченности от температуры, полученные при охлаждении без наложения внешнего магнитного поля (ZFC) и во внешнем поле напряженностью 1 кОе (FC). Температуры блокировки Tb, полученные из графиков ZFC и FC (рис. 4),

приведены в табл. 1, из которой видно, что значение  $T_b$  для МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при  $x > 0.4$  ниже 300 К. Это означает, что МНЧ составов  $x = 0.4$  и  $0.6$  находятся в суперпарамагнитном состоянии, тогда как частицы состава  $x = 0.1$  и  $0.2$  имеют температуру блокировки выше комнатной температуры, что объясняется совместным влиянием размеров частиц и анизотропии.

Из-за магнитной анизотропии наночастицы магнитный момент обычно имеет две устойчивые ориентации („легкие оси“), антипараллельные друг другу и разделенные энергетическим барьером. При конечной температуре намагниченность может перевернуться и изменить свое направление. Среднее время между двумя переворотами называется временем релаксации Нееля и определяется уравнением Нееля–Аррениуса (1) [77]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (1)$$

Здесь:  $\tau_N$  — время релаксации Нееля (среднее время, требуемое для произвольного переворота намагниченности наночастицы в результате тепловых флуктуаций);  $\tau_0$  — отрезок времени, характерный для материала и называемый „временем попытки“, типичное значение которого находится в пределах от  $10^{-9}$  до  $10^{-10}$  с;  $K$  — постоянная магнитной анизотропии;  $V$  — объем частицы. Таким образом,  $KV$  представляет собой энергетический барьер, связанный с движением намагниченности от своего исходного направления легкой оси к другому.  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Промежуток времени  $\tau_N$  может составлять от наносекунд до годов или намного дольше, и является функцией от объема зерна, поэтому вероятность переворота становится пренебрежимо малой для объемных материалов или крупных частиц.

Температура блокирования из суперпарамагнитного в заблокированное состояние является функцией температуры и определяется уравнением

$$T_b = \frac{KV}{k_B \ln\left[\frac{\tau_m}{\tau_0}\right]}, \quad (2)$$

где  $\tau_m$  — время измерения. Следовательно, в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  из-за большего среднего размера и высокой магнитной анизотропии частицы при  $x = 0.1$  будут иметь температуру блокирования выше, чем при  $x = 0.2$  [78].

### 3.4. Мёссбауэровские исследования МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

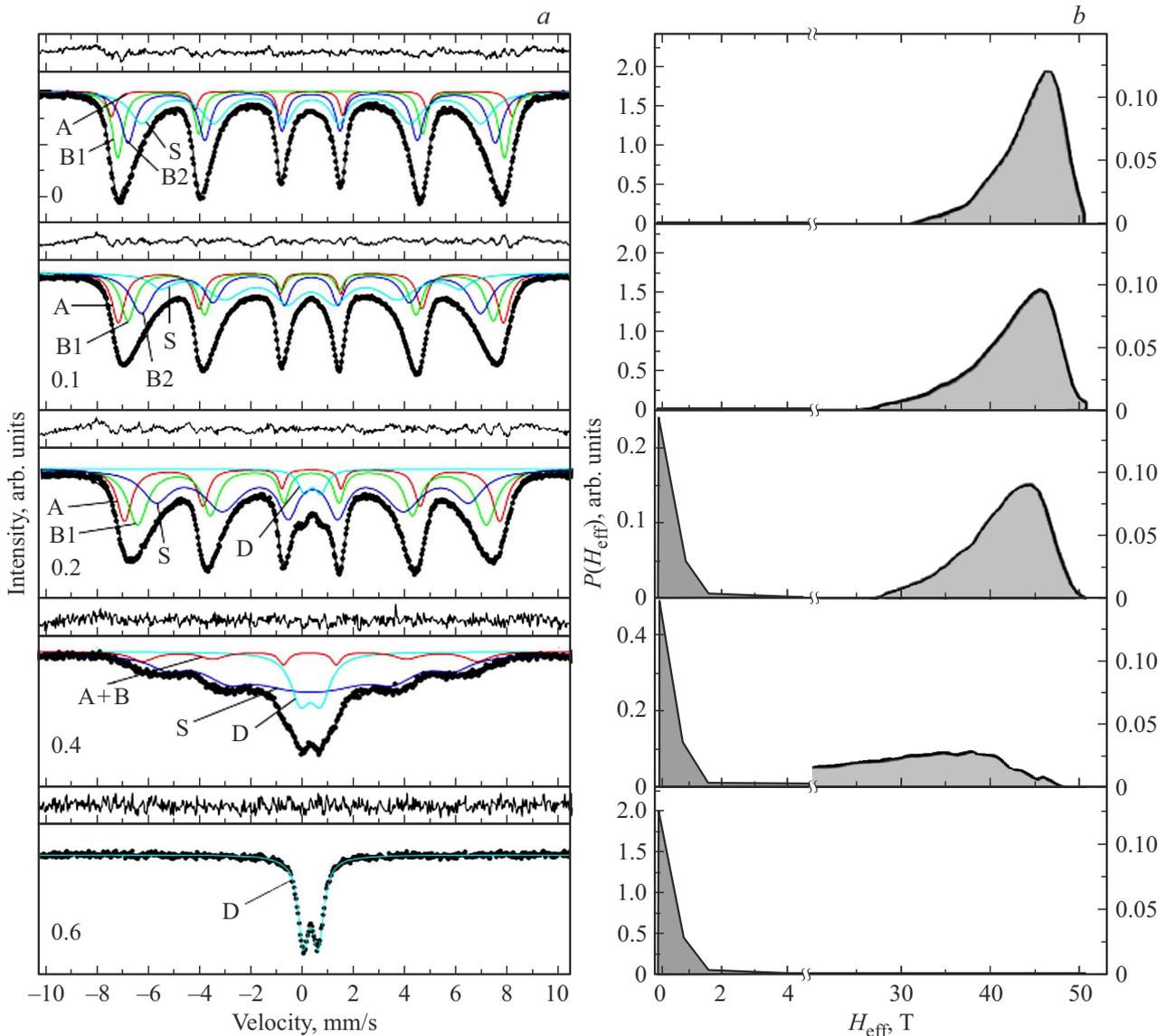
Мёссбауэровская спектроскопия предоставляет важные данные о фазовом составе, локальных электронных конфигурациях, магнитной структуре и явлениях магнитной релаксации наноразмерных систем. Экспериментальные мёссбауэровские спектры (МС)  $^{57}\text{Fe}$  МНЧ феррита  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , зарегистрированные при комнатной температуре, представлены на рис. 5, а.

Как видно на рис. 5, а, экспериментальные МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  состоят из асимметричных в сторону нуля скоростей линий зеемановских секстиплетов (ЗС). При повышении количества ионов Zn от  $x = 0.2$ , на фоне ЗС в области нулевых скоростей появляются линии дублета, интенсивность которых растет с увеличением количества ионов Zn. Следует отметить, что полученные МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 5, а) аналогичны наблюдаемым для  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при соответствующих количествах ионов Zn [30,35,40,45,68,79–84]. МС МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (рис. 5, а) существенно отличается от спектров макрокристаллического феррита, на которых зеемановские линии подрешеток (А) и [В] разрешаются [85].

На МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 5, а) экспериментальные значения показаны точками, а модельные спектры, полученные при математической обработке экспериментальных МС с использованием программы [65], изображены сплошными линиями. Хорошее соответствие использованных моделей экспериментальным МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  подтверждается минимальными величинами 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  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  рассчитаны параметры СТБ, представленные в табл. 3.

Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно металлической фольги  $\alpha\text{-Fe}$ . Примесные (вторичные) фазы оксидов железа в исследуемых материалах должны проявляться на МС  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  как дополнительные ЗС или дублеты, с отличающимися параметрами СТБ. Поэтому любую примесную фазу в количествах не менее 3 ат.% железа можно легко определить из МС. Анализ экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 5, а) не показал линий вторичной фазы; следовательно, примеси в исследуемых МНЧ отсутствуют, что согласуется с данными РД и рамановских исследований.

Спектральные линии, принадлежащие ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , надежно идентифицируются в мёссбауэровской спектроскопии по их химическим сдвигам, составляющим  $\sim 0.2\text{--}0.5$  мм/с для  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\sim 0.9\text{--}1.1$  мм/с для  $\text{Fe}^{2+}$  [13]. Однако в случае МНЧ ФШ величины IS, принадлежащие ионам железа в высокоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , как правило, находятся в пределах  $0.3\text{--}0.6$  мм/с. В табл. 3 представлены значения IS для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических А- и октаэдрических В-позициях в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от величины замещения. Как видно из табл. 3, значения IS ионов Fe в [В]- и (А)-позициях практически совпадают и не зависят от количества ионов Zn, что свидетельствует о нечувствительности s-электронов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к количеству Zn. Высокие значения химических сдвигов (от 0.9 до 1.1 мм/с), принадлежащие ионам Fe в низкоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{2+}$ , на МС  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  отсутствуют. Диапазон значений IS для А- и В-позиций



**Рис. 5.** *a)* Мёсбауэровские спектры МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученные при комнатной температуре. Точками изображены экспериментальные величины, а модельные компоненты показаны сплошными цветными линиями: Секстиплет, принадлежащий ионам Fe, в А-позициях обозначен буквой А, а в В-позициях — В1, В2, парамагнитный дублет — D (в соответствии с цветами). Секстиплет ионов Fe, занимающих положения в поверхностном слое, обозначен как S. *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 [65].

находится в пределах 0.3–0.5 mm/s, указывая, что в исследуемых МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  присутствуют только ионы железа в высокоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ .

Как на рис. 5, *a*, так и в большинстве опубликованных исследований ферритов МС состоят из асимметрично уширенных в сторону нуля скоростей линий ЗС, что указывает на наличие нескольких зеемановских подспектров, формирующихся из-за различных возможных конфигураций ближайших соседей ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающих неэквивалентные позиции [87,88]. Наблюдаемое на МС асимметричное уширение зеемановских линий связано с распределением сверхтонкого поля, вызванного случайным размещением ионов Fe и Zn по узлам

кристаллической решетки, описываемого биномиальным распределением [35,87,88]:

$$P(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}, \quad n = 6, k = 0, \dots, 6, \quad (3)$$

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  $p = x$ . Наличие трех различных катионов (железа, кобальта и цинка) в исследуемых образцах значительно увеличивает шансы случайного распределения этих катионов, что приводит к формированию нескольких различаю-

**Таблица 3.** Значения ширин первых и шестых линий ( $G$ ) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов ( $IS$ ), квадрупольных расщеплений ( $QS$ ), эффективных магнитных полей ( $H_{\text{эф}}$ ) и площадей линий ( $In$ ) ионов Fe в тетраэдрических (A), октаэдрических [B] позициях, в поверхностном слое (S) и дублетов (D) в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от количества ионов Zn ( $x$ )

$x$	Компонента	$G$ , mm/s	$IS$ , mm/s	$QS$ , mm/s	$H_{\text{эф}}$ , Т	$In$ , %
0.0	A	$0.447 \pm 0.026$	$0.321 \pm 0.002$	$0.028 \pm 0.004$	$48.12 \pm 0.06$	21
	B1	$0.553 \pm 0.039$	$0.309 \pm 0.002$	$0.009 \pm 0.003$	$46.26 \pm 0.05$	8
	B2	$0.650 \pm 0.055$	$0.315 \pm 0.002$	$0.017 \pm 0.004$	$44.01 \pm 0.07$	29
	S	$1.222 \pm 0.031$	$0.338 \pm 0.004$	$0.017 \pm 0.008$	$40.96 \pm 0.15$	42
0.1	A	$0.505 \pm 0.016$	$0.315 \pm 0.001$	$0.019 \pm 0.003$	$46.91 \pm 0.04$	12
	B1	$0.615 \pm 0.029$	$0.303 \pm 0.001$	$0.017 \pm 0.003$	$44.84 \pm 0.04$	18
	B2	$0.897 \pm 0.039$	$0.319 \pm 0.002$	$-0.004 \pm 0.003$	$42.04 \pm 0.05$	27
	S	$1.231 \pm 0.028$	$0.332 \pm 0.003$	$0.020 \pm 0.005$	$37.77 \pm 0.11$	43
0.2	A	$0.688 \pm 0.020$	$0.309 \pm 0.002$	$0.020 \pm 0.003$	$45.41 \pm 0.04$	19
	B1	$0.933 \pm 0.049$	$0.303 \pm 0.002$	$0.020 \pm 0.004$	$42.21 \pm 0.06$	32
	S	$1.322 \pm 0.032$	$0.343 \pm 0.004$	$0.019 \pm 0.007$	$37.83 \pm 0.12$	45
	D	$0.564 \pm 0.024$	$0.343 \pm 0.005$	$0.649 \pm 0.012$	–	4
0.4	A+B	$1.125 \pm 0.135$	$0.314 \pm 0.010$	$0.013 \pm 0.020$	$40.51 \pm 0.27$	11
	S	$1.560 \pm 0.221$	$0.338 \pm 0.013$	$0.005 \pm 0.020$	$34.62 \pm 0.39$	70
	D	$0.915 \pm 0.027$	$0.331 \pm 0.004$	$0.794 \pm 0.011$	–	19
0.6	D	$0.503 \pm 0.006$	$0.336 \pm 0.002$	$0.576 \pm 0.004$	–	100

щихся по заселенностям октаэдрических [B]-позиций. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в (A)-позициях обычно не обладают распределением эффективного поля, поскольку у ионов Fe (A)-узлов отсутствуют атомы Zn в качестве ближайших соседей. Это связано с предпочтением ионов  $\text{Zn}^{2+}$  к размещению по положениям в (A)-подрешетке, тогда как ионы  $\text{Co}^{2+}$  стремятся занять узлы [B]. Поэтому в МС атомам Fe в (A)-позициях принадлежит только один ЗС. Сверхобменное взаимодействие А–В определяют сверхтонкие поля ионов (A)-позиций, имеющих двенадцать ближайших соседей в [B]-позициях и, следовательно, меньше зависящих от случайного распределения катионов в В-узлах. Ближайшими соседями ионов Fe [B]-позиций являются только шесть катионов в (A)-позициях, и случайное распределение катионов по этим положениям существенно больше влияет на сверхтонкие поля ионов Fe [B]-узлов. Другими словами, изменение в распределении катионов по В-позициям только на 1/12 часть влияет на А-позицию, тогда как изменение в распределении катионов по А-позициям приводит к изменениям в В-подрешетке на 1/6 [89]. Ковалентность связи Fe(A)–O больше, чем у Fe[B]–O, что качественно объясняет, почему перенос спиновой плотности от (A) к [B] в структуре шпинели более эффективен, чем наоборот [89]. Кроме того, в ФШ

сверхтонкое магнитное поле ионов Fe (A)-подрешетки больше, чем поле ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в В-позициях [13,26,35,87]. В результате в ферритах эффективное магнитное поле, испытываемое ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (A)-позиций, не зависит от распределения магнитных ионов по [B]-узлам, тогда как сверхтонкое поле ионов Fe [B]-позиций сильно зависит от ближайшего окружения ионами (A)-позиций.

Исходя из вышеизложенного, для обработки МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  использовались модели, состоящие из секстиплетов и дублета, что дало удовлетворительное описание экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  по критерию  $\chi^2$ . На МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при  $x = 0$  наблюдается ЗС. При  $x = 0.2$  на МС на фоне ЗС (96%) появляется слабоинтенсивный квадрупольный дублет (4%), интенсивность которого увеличивается с повышением количества ионов Zn, тогда как интенсивность секстиплета уменьшается и при  $x = 0.6$  на МС наблюдается только парамагнитный дублет. Такие изменения МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при увеличении концентрации ионов Zn объясняются суперпарамагнитной релаксацией [26,81]. Если время релаксации  $\tau$  наночастиц меньше времени измерения ( $\tau_m = 10^{-7}$  s для  $^{57}\text{Fe}$ ), то МС состоят из дублета. При  $\tau \gg \tau_m$  на МС наблюдается ЗС с хорошим разрешением линий поглощения.

На МС МНЧ  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  в [86] парамагнитный дублет наблюдали на фоне двух ЗС, один из которых имел хорошее разрешение, тогда как линии второго секстиплета не разрешались, потому что ширины линий поглощения этого секстиплета были значительно больше ширины первого, а эффективное поле существенно меньше. Наблюдаемые на МС такие два разные секстиплета объясняли в [86] наличием в образце двух типов частиц, а именно: секстиплет с хорошим разрешением указывает на присутствие в образце частиц с магнитным упорядочением, для которых  $\tau \gg \tau_m$ , тогда как секстиплет с широкими неразрешенными линиями принадлежит частицам, находящимся в суперпарамагнитном состоянии ( $\tau \ll \tau_m$ ). Два отличающихся ЗС наблюдаются вследствие разного распределения катионов и формирования двух типов частиц в образце. Однако маловероятно, что в синтезированных определенным методом образцах, являющихся однофазными с хорошо кристаллизованными частицами, как это показывают рентгеноструктурные исследования, присутствуют две группы частиц разных типов.

Величины QS (табл. 3) неэквивалентных позиций ионов железа в исследуемых МНЧ ФШ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  в пределах погрешности эксперимента близки к нулю (кроме QS для дублетов), что свидетельствует о сохранении кубической симметрии ионов  $Fe^{3+}$  и его окружением. Значение QS дублетов менее 0.8 mm/s указывает на то, что в МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ионы Fe также находятся в высокоспиновом состоянии  $Fe^{3+}$ , поскольку для ионов  $Fe^{2+}$  в низкоспиновом состоянии величина QS существенно выше.

Температура блокирования  $T_b$  определяется из МС как температура, при которой площади секстиплетов и парамагнитного дублета равны. Результаты анализа площадей спектральных линий компонентов в МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (табл. 2) позволяют утверждать, что с повышением содержания ионов Zn значение  $T_b$  понижается и при  $x = 0.6$  становится ниже комнатной температуры, что согласуется с данными магнитных измерений.

Принадлежность наблюдаемых секстиплетов (рис. 5, а) к ионам железа, занимающим (А)- и [В]-подрешетки, определялась по величине эффективных магнитных полей. Секстиплет с наибольшим значением эффективного поля относится к ионам Fe (А)-подрешетки, а другие секстиплеты с аналогичными ширинами линий поглощения, но меньшими эффективными полями, принадлежат ионам Fe в [В]-узлах, со вкладом, определяемыми биномиальным распределением (3).

Как видно на рис. 5, а, на МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , кроме секстиплетов (А) и [В], наблюдается секстиплет, обозначенный на рис. 5, а как S, эффективные поля которого меньше полей на ионах железа в (А)- и [В]-позициях, а ширины линий значительно больше ширины линий других секстиплетов. Следует отметить, что аналогичные МС с линиями секстиплетов, асимметричными в направлении нуля скоростей, наблюдались,

например, в [30,35,40,45,68,79–84,86,90], однако объяснений этому факту не давалось.

Рассмотрим причины формирования в МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ЗС S. Один из вкладов дают ионы Fe, ближайшими соседями которых являются магнитные ионы в количестве меньшем, чем у ионов железа в позициях В1 и В2. Как известно, при уменьшении размера частицы многократно увеличивается соотношение поверхность/объем, что существенно изменяет суперобменные взаимодействия ионов железа, занимающих положения в поверхностном и приповерхностном слоях наночастицы и утративших часть ближайших магнитных соседей [91]. Это может приводить к формированию скошенных ориентаций спиновых моментов на поверхности МНЧ [92–94] либо к формированию „магнитомертвого“ или спин-стекольного поверхностного слоя [21,95], понижающего намагниченность и температуру магнитного упорядочения МНЧ. Следовательно, вклад в секстиплет S также дают ионы железа, расположенные на поверхности и в приповерхностном слое МНЧ и потерявшие в силу присутствия поверхности некоторые суперобменные связи. Таким образом, эволюцию МС МНЧ  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  при допировании ионами Zn можно объяснить следующим образом. Существование на поверхности МНЧ  $CoFe_2O_4$  ( $x = 0$ ) „магнитомертвого слоя“ опровергается тем, что на МС (рис. 5, а) при  $x = 0$  не наблюдается парамагнитный дублет. Вклад, существенно увеличивающий ширины линий секстиплета S, дают ионы железа, расположенные на поверхности частиц, у которых отсутствует часть магнитных соседей, что приводит к формированию скошенной спиновой структуры в поверхностном слое частицы. Существование в МНЧ ферритов  $MFe_2O_4$  (где M — ион металла) магнитной структуры, суть которой заключается в том, что объем частицы обладает структурой шпинели с коллинеарным расположением спинов типа Нееля, тогда как в тонком поверхностном слое формируется скошенная ориентация спинов, показано в [21,31,61,63,86,92–94] мёссабауровскими исследованиями в сильных внешних магнитных полях. (Следует отметить, что впервые существование скошенной спиновой структуры в тонком поверхностном слое макроскопических кристаллов было показано авторами [96].) Поэтому можно предположить, что при уменьшении размера кристаллитов скошенная спиновая структура в поверхностном слое сохраняется.

Введение небольшого количества Zn ( $x > 0.2$ ) приводит к дополнительному разрушению суперобменных связей в поверхностном слое частиц  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , и на МС (рис. 5, а) появляется парамагнитный дублет, указывающий, что поверхностный слой небольшой толщины перешел в парамагнитное состояние. Разрушение обменных связей из-за поверхности приводит также к понижению эффективных полей на ионах Fe приповерхностного слоя. С повышением количества замещающих ионов толщина этого парамагнитного слоя увеличивается и постепенно захватывает все более глубокие приповерхностные слои оболочки. При  $x = 0.6$

вся частица  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  полностью становится парамагнитной при комнатной температуре.

Наблюдаемое в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , как, впрочем, и в других частицах ФШ, состояние с разными магнитными структурами объема и поверхностного слоя невозможно выявить, например, методами электронной микроскопии или другими, кроме как методом мёссбауэровской спектроскопии. Связано это с тем, что МНЧ ФШ синтезируются определенным способом, являются однофазными и хорошо кристаллизованными и состоят из одного материала. Последнее отличает частицы ФШ от МНЧ типа ядро/оболочка, в которых ядро и оболочка изготовлены из разных магнетиков, например, магнетита и маггемита [62]. Таким образом, на основании результатов мёссбауэровских исследований можно утверждать, что объем и поверхностный слой наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ), обладают разными магнитными структурами.

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

Использование линий Лоренца для обработка МС с целью изучения распределения эффективного магнитного поля  $P(H_{\text{eff}})$ , возникающего из-за локальной неоднородности распределения катионов, не является эффективной в случае отсутствия разрешения секстиплетов. Если ионы Fe окружены различными типами локальной химической среды, наиболее надежным является метод обработки МС с использованием функции Voigt в качестве спектральной линии [97,98]. Поэтому из экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  с помощью программы [65] были восстановлены функции  $P(H_{\text{eff}})$ , представленные на рис. 5, b. Полученные функции  $P(H_{\text{eff}})$  отличаются от кривой  $P(H_{\text{eff}})$  макрокристаллов ФШ, на которой наблюдаются два максимума, принадлежащие ионам железа в двух неэквивалентных подрешетках.

На функциях  $P(H_{\text{eff}})$ , полученные для МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 5, b), до  $x < 0.4$  наблюдается пик в области полей от 43 до 47 Т, асимметричный в направлении меньших величин полей. Область от 0 до 1.6 Т соответствует на МС линиям дублета, относящимся к доле частиц в парамагнитном состоянии, вероятность присутствия которых, как видно на рис. 5, b, возрастает по мере повышения количества ионов Zn в МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Кривые  $P(H_{\text{eff}})$ , наблюдаемые в области от 45 Т и ниже (рис. 5, b), относятся к линиям ЗС, имеющим различные окружения. При увеличении количества замещающих ионов Zn (рис. 5, b), вероятность присутствия ЗС понижается, а положение максимума сдвигается в сторону меньших эффективных полей, указывая, что замещение ионами Zn приводит к понижению  $H_{\text{eff}}$  и доли магнитоупорядоченного состояния, тогда как доля парамагнитной фазы увеличивается. При  $x = 0.6$  на функции  $P(H_{\text{eff}})$  наблюдается

только линия парамагнитной фазы, указывая, что МНЧ перешли в парамагнитное состояние.

Таким образом, 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.

### 3.6. Оценка размеров МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Анализ экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  и опубликованных результатов мёссбауэровских исследований позволяет оценить размеры исследуемых МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . На МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  размерами 1–3 нм [99,100], размерами 2 и 3 нм [101], 4.6 и 5.7 нм [102], 7.8 нм [103] были получены МС, состоящие из дублетов, указывающих на парамагнитное состояние частиц. На МС МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  размерами от 8 до 30 нм, а именно, размерами 8.85 нм [68], 22 нм [103], 25 нм [104] и 30 нм [105] наблюдаются ЗС с хорошо разрешенными линиями, означающими, что частицы в данном диапазоне размеров находятся в магнитоупорядоченной фазе. В [106] для МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  размерами 7.8 нм и в [68] для МНЧ  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  размерами 13.26 нм получены МС, указывающие на суперпарамагнитное состояние частиц. В [100] на МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  размерами 9.2 и 13.8 нм на МС наблюдается сосуществование ЗС и парамагнитного дублета. Сравнение с литературными данными экспериментальных МС МНЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  позволяет утверждать, что размеры исследуемых частиц находятся в пределах от 8 до 14 нм, что согласуется с рентгеноструктурными 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 ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ ), синтезированных простым методом со-осаждения. Структурные и морфологические свойства МНЧ изучены с помощью рентгеновской дифракции (РД), просвечивающей электронной микроскопии, рамановской и мёссбауэровской спектроскопии. Структурный РД-анализ, а также данные рамановской и мёссбауэровской 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 мёссбауэровских данных установлено,

что средние размеры кристаллитов находятся в пределах от 8 до 14 nm в зависимости от величины замещения ионами Zn. Экспериментальные мёссбауэровские 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  $x > 0.1$  к переходу в парамагнитное состояние тонкого слоя на поверхности частиц, толщина которого увеличивается с повышением количества вводимых ионов Zn, и при  $x \geq 0.6$  вся частица становится парамагнитной.

На основании мёссбауэровских исследований впервые без использования внешних магнитных полей получена важная информация о магнитной структуре наночастиц ФШ, об отличиях магнитной структуры объема и поверхностного слоя частицы. В объеме частиц феррита  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 = x < 0.6$ ) наблюдается коллинеарное упорядочение спиновых моментов, тогда как в поверхностном слое спиновые моменты обладают скошенной структурой в силу влияния поверхности. Впервые описан механизм эволюции МНЧ ФШ из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние при введении парамагнитных ионов. Полученные для МНЧ ФШ результаты важны для разработки и создания магнитных наночастиц для различных применений, в том числе для биомедицинских.

### Финансирование работы

I.M. Obaidat и B. Issa выражают благодарность Университету Шарджи и Исследовательской академии Шарджи за грант № 2101050262 на совместные исследования.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии 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. Новопапин, М.А. Серебрякова, С.Я. Хмель. *Теплофизика и аэромеханика* **22**, 4, 411 (2015).
- [4] M.A.A. Kerroum, C. Iacovita, W. Baaziz, D. Ihiawakrim, G. Rogez, M. Benaissa, C.M. Lucaciu, O. Ersen. *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 20, 27775 (2020). DOI: 10.3390/ijms21207775
- [5] 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: <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. *Princip. Magn. Hyperthermia. Magnetochemistry* **5**, 4, 67 (2019). DOI: 10.3390/magnetochemistry5040067
- [8] X. Yu, S. Ding, R. Yang, C. Wu, W. Zhang. *Ceram. Int.* **47**, 5, 5909 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.049>
- [9] M. Veverka, P. Veverka, Z. Jiráček, O. Kaman, K. Knižek, M. Maryško, E. Pollert, K. Závěta. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 16, 2386 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.042>
- [10] A.V. Nikam, B.L.V. Prasad, A.A. Kulkarni. *Cryst. Eng. Commun.* **20**, 35, 5091 (2018).
- [11] K. Sarkar, R. Mondal, S. Dey, S. Majumder, S. Kumar. *J. Magn. Magn. Mater.* **487**, 165303 (2019).
- [12] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H.O. Tekin, H. Khourshid, H. Kumar, A. Mallya, S. Sambasivam, I.M. Obaidat. *Nanomater.* **11**, 5, 1231 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11051231>
- [13] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, B.G. 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
- [14] S. Ranoo, B.B. Lahiri, S.P. Damodaran, J. Philip. *J. Mol. Liquids* **360**, 119444 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119444>
- [15] I.M. Obaidat, B. Issa, Y. Haik. *Nanomater.* **5**, 1, 63 (2015). DOI: 10.3390/nano5010063
- [16] U.M. Engelmann, A.A. Roeth, D. Eberbeck, E.M. Buhl, U.P. Neumann, T. Schmitz-Rode, I. Slabu. *Sci. Rep.* **8**, 13210 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-31553-9
- [17] E. Umut, M. Coşkun, H. Güngüneş, V. Dupuis, A.S. Kamzin. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 3, 913 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05800-y>
- [18] A. Manohar, D.D. Geleta, C. Krishnamoorthi, J. Lee. *Ceram. Int.* **46**, 18, 28035 (2020).
- [19] S.M. Hoque, M.S. Hossain, S. Choudhury, S. Akhter, F. Hyder. *Mater. Lett.* **162**, 60 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.066>
- [20] M. Liu, M. Lu, L. Wang, S. Xu, J. Zhao, H. Li. *J. Mater. Sci.* **51**, 11, 5487 (2016). DOI: 10.1007/s10853-016-9853-3
- [21] G. Lavorato, M. Alzamora, C. Contreras, G. Burlandy, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch. *Particulae* **39**, 4, 1900061 (2019). <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900061>
- [22] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, T.T. Nkambule, B.B. Mamba. *Mater. Sci. Eng. C* **107**, 110314 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110314>
- [23] F.G. da Silva, J. Depuyrot, A.F.C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, D. Peddis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 8, 4888 (2019).
- [24] O. Cadar, T. Dippong, M. Senila, E.-A. Levei. „Progress, Challenges and Opportunities in Divalent Transition Metal-Doped Cobalt Ferrites Nanoparticles Applications“, Ch. 5. In: *Advanced Functional Materials / Eds N. Tasaltin, P.S. Nnamchi, S. Saud. IntechOpen* (2020). DOI: 10.5772/intechopen.93298
- [25] Z. Karimi, L. Karimi, H. Shokrollahi. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 5, 2465 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.045>
- [26] Q. Lin, J. Xu, F. Yang, J. Lin, H. Yang, Y. He. *Materials* **11**, 10, 1799 (2018). DOI: 10.3390/ma11101799
- [27] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio. *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 1, 10 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.157>

- [28] R.S. Yadav, J. Havlica, M. Hnatko, P. Šajgalík, C. Alexander, M. Palou, E. Bartoníčková, 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>
- [29] S.S. Jadhav, S.E. Shirsath, S.M. Patange, K.M. Jadhav. *J. Appl. Phys.* **108**, 9, 093920 (2010).
- [30] F. Nakagomi, P.E.N. de Souza, T.J. Castro, V.K. Garg, A.C. Oliveira, F.C.E. Silva, A. Franco Jr, P.C. Morais, S.W. da Silva. *J. Alloy. Compd.* **842**, 155751 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155751>
- [31] B.N. Pianciola, E. Lima, H.E. Troiani, L.C.C.M. Nagamine, R. Cohen, R.D. Zysler. *J. Magn. Magn. Mater.* **377**, 44 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.054>
- [32] H.L. Andersen, C. Granados-Miralles, M. Saura-Muzquiz, M. Stingaciu, J. Larsen, F. Søndergaard-Pedersen, J.V. Ahlburg, L. Keller, C. Frandsen, M. Christensen. *Mater. Chem. Front.* **3**, 4, 668 (2019).
- [33] A. Omelyanchik, K. Levada, S. Pshenichnikov, M. Abdollahim, M. Baricic, A. Kapitunova, A. Galieva, S. Sukhikh, L. Astakhova, S. Antipov, B. Fabiano, D. Peddis, V. Rodionova. *Materials* **13**, 21, 5014 (2020). DOI: 10.3390/ma13215014
- [34] M. Albino, E. Fantechi, C. Innocenti, A. López-Ortega, V. Bonanni, G. Campo, F. Pineider, M. Gurioli, P. Arosio, T. Orlando, G. Bertoni, C. De Julián Fernández, A. Lascialfari, C. Sangregorio. *J. Phys. Chem. C* **123**, 10, 6148 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10998>
- [35] 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).
- [36] V. Mamelì, A. Musinu, A. Ardu, G. Ennas, D. Peddis, D. Niznansky, C. Sangregorio, C. Innocenti, T.K. Nguyen, C.C. Thanh. *Nanoscale* **8**, 19, 10124 (2016). DOI: 10.1039/c6nr01303a
- [37] M. Schmidt, H.L. Andersen, C. Granados-Miralles, M. Saura-Muzquiz, M. Stingaciu, M. Christensen. *Dalton Trans.* **45**, 15, 6439 (2016). <https://doi.org/10.1039/c5dt04701c>
- [38] D.S. Nikam, S.V. Jadhav, V.M. Khot, R.A. Bohara, C.K. Hong, S.S. Mali, S.H. Pawar. *RSC Adv.* **5**, 3, 2338 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4ra08342c>
- [39] A.C. Камзин, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *ФТТ* **59**, 1, 149 (2017). DOI: 10.21883/FTT.2017.01.185 [A.S. Kamzin, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *Phys. Solid State* **59**, 156 (2017)] DOI: 10.1134/S1063783417010127
- [40] A. Ramakrishna, N. Murali, Tulu Wegayehu Mammo, K. Samatha, V. Veeraiah. *Physica B: Condens. Matter.* **534**, 134 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.033>
- [41] A. Manikandan, L. John Kennedy, M. Bououdina, J. Judith Vijaya. *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 249 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.013>
- [42] I. Sharifi, H. Shokrollahi. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 15, 2397 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.008>
- [43] G. Barrera, M. Coisson, F. Celegato, S. Raghuvanshi, F. Mazaleyrat, S.N. Kane, P. Tiberto. *J. Magn. Magn. Mater.* **456**, 372 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.072>
- [44] P. Coppola, F.G. da Silva, G. Gomide, F.L.O. Paula, A.F.C. Campos, R. Perzynski, C. Kern, J. Depeyrot, R. Aquino. *J. Nanopart. Res.* **18**, 5, 138 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3430-1>
- [45] 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>
- [46] R.N. Bhowmik, R. Ranganathan. *J. Magn. Magn. Mater.* **248**, 1, 101 (2002).
- [47] H. Parmar, P. Acharya, R.V. Upadhyay, V. Siruguri, S. Rayaprol. *Solid State Commun.* **153**, 1, 60 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.09.021>
- [48] R.V. Upadhyay, H. Parmar, P. Acharya, A. Banerjee. *Solid State Commun.* **163**, 50 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.02.020>
- [49] S. Dey, A. Roy, J. Ghose, R.N. Bhowmik, R. Ranganathan. *J. Appl. Phys.* **90**, 8, 4138 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1401798>
- [50] T. Dippong. *Nanomater. (Basel)* **12**, 1, 107 (2022).
- [51] S. Amiri, H. Shokrollahi. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 1, 1 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>
- [52] T. Dippong, O. Cadar, E.A. Levei, I.G. Deac. *J. Magn. Magn. Mater.* **498**, 166168 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166168>
- [53] G.V. Duong, N. Hanh, D.V. Linh, R. Groessinger, P. Weinberger, E. Schafner, M. Zehetbauer. *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 1, 46 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.167>
- [54] Y.H. Hou, Y.J. Zhao, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, W.Q. Qiu, D.C. Zeng, L.S. Wen. *J. Appl. Phys.* **109**, 7, 07A502 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3535442>
- [55] T.I. Shabatina, O.I. Vernaya, V.P. Shabatin, M.Ya. Melnikov. *Magnetochemistry* **6**, 3, 30 (2020). DOI: 10.3390/magnetochemistry6030030
- [56] I. Sharifi, H. Shokrollahi. *J. Magn. Magn. Mater.* **334**, 36 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.01.021>
- [57] E.A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaió, F. Plazaola, F.J. Teran. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 4, 041302 (2015). DOI: 10.1063/1.4935688
- [58] X. Huang, J. Zhang, W. Wang, T. Sang, B. Song, H. Zhu, W. Rao, C. Wong. *J. Magn. Magn. Mater.* **405**, 36 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.051>
- [59] S. Dey, S.K. Dey, S. Majumder, A. Poddar, P. Dasgupta, S. Banerjee, S. Kumar. *Physica B* **448**, 247 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.073>
- [60] 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. Shahedi Asl. *Ceram. Int.* **46**, 11, Part B, 18391 (2020).
- [61] V. Šepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, I. Bergmann, K.D. Becker. *Chem. Mater.* **18**, 13, 3057 (2006).
- [62] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 11, 1919 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50071.062 / A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2167 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420110153
- [63] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsøe. In: *Mössbauer spectroscopy applications* / Ed. R.L. Cohen. Academic, N.Y. (1990). P. 1.
- [64] 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.

- [65] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение (2010).
- [66] P.N. Anantharamaiah, H.M. Shashanka, R. Kumar, J.A. Chelvane, B. Sahoo. *Mater. Sci. Eng. B* **266**, 115080 (2021).
- [67] K.M. Batoo, E.H. Raslan, Y. Yang, S.F. Adil, M. Khan, A. Imran, Y. Al-Douri. *AIP Advances* **9**, 5, 055202 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5078411>
- [68] M.M. Kothawale, R. Pednekar, U.B. Gawas, S.S. Meena, N. Prasad, S. Kumar. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 2, 395 (2017).
- [69] H. Kiswanto, A. Puspitasari, E. Suharyadi, T. Kato, S. Iwata. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **367**, 1, 012001 (2018). DOI: 10.1088/1757-899X/367/1/012001
- [70] P. Roy, S.M. Hoque, S.I. Liba, S. Choudhury. *AIP Advances* **8**, 10, 105124 (2018). DOI: 10.1063/1.5040890
- [71] V. Bartůněk, D. Sedmidubský, Š. Huber, M. Švecová, P. Ulbrich, O. Jankovský. *Materials* **11**, 7, 1241 (2018). DOI: 10.3390/ma11071241
- [72] N. Monni, V. Mameli, S.A. Sahadevan, S. Gai, C. Cannas, M.L. Mercuri. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 8, 5043 (2019). DOI: 10.1166/jnn.2019.16792
- [73] M. Testa-Anta, M.A. Ramos-Docampo, M. Comesaña-Hermo, B. Rivas-Murias, V. Salgueiriño. *Nanoscale Adv.* **1**, 6, 2086 (2019). DOI: 10.1039/C9NA00064J
- [74] J.P. Singh, R.C. Srivastava, H.M. Agrawal, R. Kumar. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 7, 1510 (2011).
- [75] P.N. Anantharamaiah, P.A. Joy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 15, 10516 (2016).
- [76] P.N. Anantharamaiah, P.A. Joy. *J. Phys. D* **50**, 43, 435005 (2017).
- [77] S. Ota, Y. Takemura. *J. Phys. Chem. C* **123**, 47, 28859 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06790
- [78] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H.O. Tekin, H. Khourshid, H. Kumar, A. Mallya, S. Sabasivam, I.M. Obaidat. *Nanomater.* **11**, 5, 1231 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11051231>
- [79] M. Hashim, S.S. Meena, R.K. Kotnala, S.E. Shirsath, P. Bhatt, S. Kumar, E. Şentürk, R. Kumar, N. Gupta, Alimuddin. *J. Magn. Magn. Mater.* **360**, 21 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.047>
- [80] M.I.A. Abdel Maksoud, A. El-Ghandour, G.S. El-Sayyad, R.A. Fahim, A.H. El-Hanbaly, M. Bekhit, E.K. Abdel-Khalek, H.H. El-Bahnasawy, M.A. Elkodous, A.H. Ashour, A.S. Awed. *J. Inorg. Organometallic Polymers. Materials* **30**, 9, 3709 (2020).
- [81] S.C. Bhargava, P.K. Iyengar. *Phys. Status Solidi B* **53**, 1, 359 (1972). <https://doi.org/10.1002/pssb.2220530138>
- [82] 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>
- [83] 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
- [84] B.F. Bogacz, R. Gargula, P. Kurzydło, A.T. Pedziwiatr, T. Tatarchuk, N. Paliychuk. *Acta Phys. Polonica A* **134**, 5, 993 (2018).
- [85] 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)
- [86] Coey, J.M.D. *Physical Review Letters* **27** (17): 1140 (1971).
- [87] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 2, 747 (1969).
- [88] S. Dey, S.K. Dey, B. Ghosh, P. Dasgupta, A. Poddar, V.R. Reddy, S. Kumar. *J. Appl. Phys.* **114**, 9, 093901 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4819809>
- [89] F. Van Der Woude, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **4**, 9, 3159 (1971).
- [90] E. Wu, S.J. Campbell, W.A. Kaczmarek, M. Hofmann, S.J. Kennedy. *Int. J. Mater. Res.* **94**, 10, 1127 (2003).
- [91] I.M. Obaidat, V. Mohite, B. Issa, N. Tit, Y. Haik. *Cryst. Res. Tech.* **44**, 5, 489 (2009). DOI: 10.1002/crat.200900022
- [92] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner. *J. Appl. Phys.* **81**, 8, 5552 (1997). DOI: 10.1063/1.364659
- [93] K. Haneda, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **63**, 8, 4258 (1988). DOI: 10.1063/1.340197
- [94] J. Marx, H. Huang, K.S.M. Salih, W.R. Thiel, V. Schünemann. *Hyperfine Interact.* **237**, 1, 41 (2016). DOI: 10.1007/s10751-016-1241-5
- [95] M. Muroi, R. Street, P.G. McCormick, J. Amighian. *Phys. Rev. B* **63**, 18, 184414 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.184414>
- [96] A.C. Камзин. *ЖЭТФ* **116**, 5, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. *J. Experim. Theoretical Phys.* **89**, 5, 890 (1999)].
- [97] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 1, 178 (2012).
- [98] Г.Н. Коньгин, О.М. Немцова, В.Е. Порсев. *Журн. приклад. спектроскопии* **86**, 3, 374 (2019).
- [99] E.J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D.H. An, K.U. Kang, B.-G. Lee, K.S. Baek, H.N. Oak. *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 1, L198 (2003).
- [100] Y. Kim, D. Kim, C. Lee. *Physica B* **337**, 1–4, 42 (2003). DOI: 10.1016/S0921-4526(03)00322-3
- [101] N. Moumen, P. Bonville, M.P. Pileni. *J. Phys. Chem.* **100**, 34, 14410 (1996).
- [102] S.W. Lee, C.S. Kim. *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 2, e315 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.042>
- [103] H.H. Hamdeh, W.M. Hikal, S.M. Taher, J.C. Ho, N.P. Thuy, O.K. Quy, N. Hanh. *J. Appl. Phys.* **97**, 6, 064310 (2005). DOI: 10.1063/1.1856219
- [104] S.M. Patange, S.S. Desai, S.S. Meena, S.M. Yusuf, S.E. Shirsath. *RSC Adv.* **5**, 111, 91482 (2015).
- [105] G. Chandra, R.C. Srivastava, V.R. Reddy, H.M. Agrawal. *J. Magn. Magn. Mater.* **427**, 225 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.082>
- [106] M. Ristic, S. Krehula, M. Reissner, M. Jean, B. Hannover, S. Musić. *J. Mol. Structure* **1140**, 32 (2017).

Редактор Е.В. Толстякова