

06,11

Магнитная структура наночастиц феррита висмута BiFeO_3

© А.С. Камзин¹, Е.В. Томина², Б.В. Сладкопечев², В.Г. Семенов³, Л.С. Камзина¹

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

² Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,
Воронеж, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 20 февраля 2026 г.

Принята к публикации 6 марта 2026 г.

Синтезированы наночастицы феррита висмута BiFeO_3 и исследованы их свойства и магнитная структура, что необходимо для понимания природы диэлектрических и магнитных свойств этих материалов и эффективных их практических применений. Исследуемые наночастицы синтезированы модифицированными методами спрей-пиролиза и цитратного горения, а затем протестированы в качестве катализаторов. Полученные частицы, по данным рентгеновской дифракции, являются высококристаллическими частицами феррита висмута BiFeO_3 с незначительным количеством примесей $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Мёссбауэровская спектроскопия подтвердила наличие примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Данные мёссбауэровской спектроскопии указывают, что в синтезированных частицах присутствуют только ион Fe^{3+} , а ионы Fe^{2+} не наблюдаются. Впервые представлены прямые экспериментальные данные указывающие, что частицы BiFeO_3 являются частицами типа ядро/оболочка, в котором антиферромагнитное ядро BiFeO_3 окружено оболочкой со скошенной структурой магнитных спинов. Это означает, что слабое ферромагнитное состояние обусловлено некомпенсированными поверхностными спиновыми моментами.

Ключевые слова: феррит висмута BiFeO_3 , спрей-пиролизный и цитратный синтез, мёссбауэровская спектроскопия, магнитная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62945.9126

1. Введение

Одним из материалов, объединяющих магнитные и сегнетоэлектрические свойства, активно изучаемых в плане практических применений, является соединение BiFeO_3 , впервые полученное в 1960-х годах группой ученых под руководством Г.А. Смоленского [1,2] и названное ими сегнетомагнетиками [3]. После выхода в свет обзора [4] для этих материалов укрепилось название мультиферроики (МФ). Феррит висмута BiFeO_3 (далее ВФО) и соединения на его основе привлекательны с фундаментальной точки зрения потому, что является единственным однофазным перовскитом, обладающим свойствами МФ при комнатной температуре, проявляя при этом сильную взаимосвязь структуры с магнитными и электрическими свойствами [5–7]. С практической точки зрения ВФО используется как основа для создания магнитоэлектрических материалов потому, что характерными особенностями ВФО являются высокие значения температур магнитного ($T_N \sim 643$ К) и сегнетоэлектрического упорядочения ($T_c \sim 1083$ К) [8,9]. Мультиферроидные свойства ВФО весьма перспективны для использования в современных технологических устройствах [10]. МФ ВФО обладает наилучшими свойствами для фотоиндуцированных применений потому, что благодаря относительно малой ширине запрещенной

зоны в ВФО, он может использовать большую часть спектра солнечного света [10,11]. Поэтому наночастицы (НЧ) ВФО являются эффективным фотокатализатором видимой области света для производства водорода с использованием воды и солнечной энергии [12], а также для очистки окружающей среды от органических загрязнителей [11–17]. Частицы ВФО исследуются также в плане применения в биомедицине, например, для лечения злокачественных опухолей [18]. Обзор последних достижений, существующих препятствий и перспектив в области применений НЧ на основе ВФО для биомедицины даны в работе [19].

Симметрия допускает существование в НЧ ВФО слабого ферромагнетизма и линейного магнитоэлектрического эффекта, не наблюдаемого в объемных образцах [20]. Это связано с пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа с периодом около 62 нм. Впервые ПСМС было обнаружено в ВФО с помощью нейтронографических исследований [21] и теоретически обосновано в работах [22,23].

Свойства НЧ ВФО существенно отличаются от наблюдаемых в макрокристаллах [24]. Так температура Нееля для объемных образцов ВФО снижается от 643 К [9] до ≈ 550 К для НЧ ВФО размером 5 нм [25,26]. Ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки макрокристал-

лов BFO , приближается к кубическому перовскиту по мере уменьшения размера частиц [25,26]. Очень высокое значение диэлектрической проницаемости было объяснено наличием кислородных вакансий, ненулевым отношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и примесной фазой $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [26]. Гигантское значение диэлектрической проницаемости в BFO , было приписано прыжковой поляризации между Fe^{2+} и Fe^{3+} , поляризации границ зерен и очень высокой проводимости или поляризации дефектов [27], что подвергалось сомнению [26]. В работах [28,29] предположили, что испарение кислорода вызывает в BFO смешанное валентное состояние железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}). С другой стороны, в работе [30] установили, что любой дефицит или избыток кислорода приводит к снижению диэлектрического отклика BFO . В статье [31] на основании экспериментальных результатов предположили, что ток утечки, вызванный дефицитом кислорода, не является доминирующим фактором потерь. Таким образом, вопрос присутствия ионов Fe^{2+} и их влияния на свойства BFO остается открытым.

Функциональные свойства частиц BFO зависят от наличия примесных фаз [32,33]. Существует ряд обзоров и сравнений методов синтеза BFO (см., например, [26,32,34,35]). В работе [20] рассмотрены особенности формирования BiFeO_3 при твердофазном взаимодействии оксидов висмута и железа и отмечена невозможность получения частиц BFO при твердофазном синтезе [36]. Сложность синтеза однофазных частиц на основе BiFeO_3 в гидротермальных условиях [37]. Для получения частиц BFO широко используются разные методы [38,39,40–43]. Однако, получению однофазного феррита BFO зачастую препятствуют формирующиеся примеси силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и/или муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [35,36,43], существенно влияющие на физические свойства и эксплуатационные характеристики устройств на основе BFO .

Все это указывает, что для получения однофазных термически стабильных частиц BFO с заданными размерами и морфологией, требуется разработка известных и создание новых методов синтеза наночастиц BiFeO_3 ,

Фундаментальным вопросом, влияющим на практические применения НЧ ферритов, является эффект повышения намагниченности в НЧ ферритов и, в частности, в НЧ BFO , демонстрирующих высокую намагниченность (см. [25–27,44–47] и ссылки в них), заметно превышающую величины, приведенные, например, в работах [48,49]. Причина повышения намагниченности в НЧ BFO , является предметом широких дискуссий [20,25,26,30,31,44,45,47,49–55]. Высказывались различные предположения о природе этого эффекта, а именно: (1) неполная компенсация антиферромагнитных подрешеток на поверхности наночастиц, или поверхностно-индуцированная намагниченность [20,27,49,56,57], создаваемая поверхностным слоем ориентация спиновых моментов в котором отклонена от направления в объеме частицы („скошенная“ магнитная структура — СМС); (2) увеличение угла

скоса спинов на поверхности, вносимого деформацией; (3) подавление спиральной спиновой структуры. Подавление циклоидальной структуры опровергается мёсбауэровскими данными, показавшими сохранение высокой намагниченности даже в образцах со средним размером частиц значительно ниже величины, предполагающей поверхностно-индуцированную намагниченность [52]. Предположение о том, что в НЧ на основе BFO вклад в общую намагниченность вносят примеси, локализованные на границах частиц [35], опровергается магнитными измерениями фазово-чистых порошков BFO , показывающими поведение, типичное для частиц со СМС. Анализ публикаций, посвященных BFO , показал, что прямые экспериментальные данные, указывающие на причины повышения намагниченности наночастиц BFO , отсутствуют.

Таким образом, целью данной работы был синтез высококристаллических НЧ BFO с использованием способов растворного горения и спрей-пиролиза и исследование их свойств и магнитных структур.

2. Экспериментальные методики

2.1. Материалы

Для синтеза НЧ BFO использовали пентагидрат нитрата висмута (ч. д. а., CAS 10035-06-0) и нонагидрат нитрата железа (ч. д. а., ТУ 6-09-02-553-96), винную кислоту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, лимонную кислоту (х. ч., ГОСТ 3652-69), азотную кислоту, 25%-ный водный раствор аммиака (ГОСТ 3760-79). Для высушивания синтезированных порошков применялась муфельная печь (SNOL 8.2/1100, АВ „Umega“, Литва).

2.2. Синтез МНЧ BiFeO_3

Для синтеза МНЧ BFO были выбраны способы спрей-пиролиза и растворного горения, усовершенствованные с целью ограничения роста частиц на стадии образования высококристаллизованных НЧ квазисферической формы. Стехиометрическое количество пентагидрата нитрата висмута и нонагидрата нитрата железа по отдельности растворяли в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. Затем эти растворы смешивались.

НЧ BFO -SP синтезировали методом спрей-пиролиза аэрозоля с использованием в качестве хелатора винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Смесь растворов пентагидрата нитрата висмута и нонагидрата нитрата железа помещали в диспергатор установки для синтеза методом спрей-пиролиза [42,43]. В процессе синтеза рабочий газ подавался в камеру диспергатора, где встречный воздушный поток разбивал жидкость на частицы размерами 15–500 μm (первичный аэрозоль). Затем, при столкновении с заслонкой образовался вторичный аэрозоль, размеры частиц которого составляли от 0.8 до 2.0 μm .

Этот аэрозоль переносилась потоком воздуха в реакционную камеру, расположенную в малоинерционной трубчатой печи МТП-2М, разогретой до $670 \pm 1^\circ\text{C}$, имеющей стабилизатор температуры. Полученные частицы ВФО-СП газом-носителем пропускали через воду без дополнительного нагревания, промывали водой и сушили на воздухе в течение 24 ч.

НЧ ВФО-СС синтезировали методом растворного горения с использованием цитратного прекурсора. В растворе нитрата висмута, полученного при постоянном перемешивании в дистиллированной воде, величину рН доводили до 1 добавлением концентрированной азотной кислоты, подавляющей гидролиз и обеспечивающей стабильность раствора до протекания комплексообразования. Растворы нитратов висмута и железа смешивали при постоянном перемешивании при комнатной температуре в течение 30 min, добавляя лимонную кислоту из расчета двукратного превышения числа моль лимонной кислоты над суммарным количеством моль катионов железа и висмута, исходя из стехиометрии для образования цитратных комплексов металлов. Затем значение рН доводили до 7 добавлением каплями 25%-го водного раствора аммиака для создания нейтральной среды, необходимой для полного депротонирования лимонной кислоты и образования стабильных и растворимых аммонийных форм цитратных комплексов висмута. Добавление хелатирующего агента до нейтрализации предотвращает немедленное выпадение нерастворимого гидроксида висмута (BiOOH или Bi(OH)_3) при повышении рН. Результирующий золь нагревали при перемешивании в течение 1 ч. Автосжигание геля проводили до образования мелкодисперсного порошка, который промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и отжигом в муфельной печи при температуре 600°C в течение 1 ч получали частицы ВФО-СС.

2.3. Методы исследований синтезированных НЧ ВФО-СП и ВФО-СС

Для изучения кристаллической структуры и фазового состава синтезированных частиц ВФО были зарегистрированы рентгеновские дифрактограммы образцов с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Dmax 2200, использующего излучение $\text{Cu-K}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ (работающем при 40 kW и 35 mA) в диапазоне углов дифракции от 10 до 90° (2θ) с шагом сканирования 0.02° . Магнитные параметры синтезированных МНЧ (намагниченность насыщения (M_s), коэрцитивное поле (H_c) и остаточная намагниченность (M_r)) были измерены с использованием системы Quantum Design Model 6000.

Магнитные свойства, структура и фазовое состояние синтезированных НЧ ВФО исследованы с помощью мёссбауэровской спектроскопии (МСп), преимуществами которой заключаются в уверенном определении в железосодержащих материалах фазового состава, распределения ионов по неэквивалентным позициям, магнитной

структуры, процентного содержания компонентов, параметров сверхтонких взаимодействий, а также содержания ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} [58–63]. Все это определяется возможностями МСп для однозначной идентификации оксидов железа, что недоступно другим известным методам.

Для мёссбауэровских исследований порошок упаковывали в специальный пластиковый контейнер, предотвращающий взаимодействия частиц с окружающей средой. Мёссбауэровские спектры (МС) получены с регистрацией γ -квантов от источника $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ в геометрии пропускания через образец. Источник γ -квантов в используемом мёссбауэровском спектрометре двигался относительно поглотителя (образца) в режиме постоянного ускорения с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения. Калибровка шкалы скорости проводилась с использованием фольги $\alpha\text{-Fe}$ толщиной $6 \mu\text{m}$ комнатной температуры. Экспериментальные МС математически были обработаны с помощью специализированной программы [64], описывающей спектральные линии пиками лоренцевской формы методом наименьших квадратов. Расхождение между модельными представлениями полученных МС и экспериментальными значениями определяется по статистическим отклонениям. В процедуре минимизации функционала χ^2 -программа производит поиск оптимальных значений ширины, интенсивностей и положений спектральных линий. С помощью программы [64] из экспериментальных МС были восстановлены вероятности распределений эффективных магнитных полей (H_{eff}). С использованием положений спектральных линий по скоростной шкале программа рассчитывает параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): I_S — изомерный сдвиг мёссбауэровских линий, Q_S — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле, приведенные в табл. 2.

3. Экспериментальные данные и их анализ

3.1. Результаты рентгеновских дифракционных исследований

Экспериментальные рентгеновские дифрактограммы (РД) синтезированных МНЧ ВФО показаны на рис. 1. Для сравнения, в нижней части рис. 1, представлена рентгенограмма BiFeO_3 (PDF 01-082-1254). По сравнению с линиями для макрокристаллов рефлексы на дифрактограммах синтезированных НЧ ВФО-СС и ВФО-СП уширены. Это согласуется с высокой дисперсностью полученных частиц и может быть обусловлено как малым размером кристаллитов, так и микронапряжениями в решетке.

Экспериментальные РД были обработаны с помощью метода Ритвельда [65]. Анализ РД (рис. 1) показывает, что рефлексы соответствуют ферриту ВФО, имеющему кристаллическую структуру перовскита. На

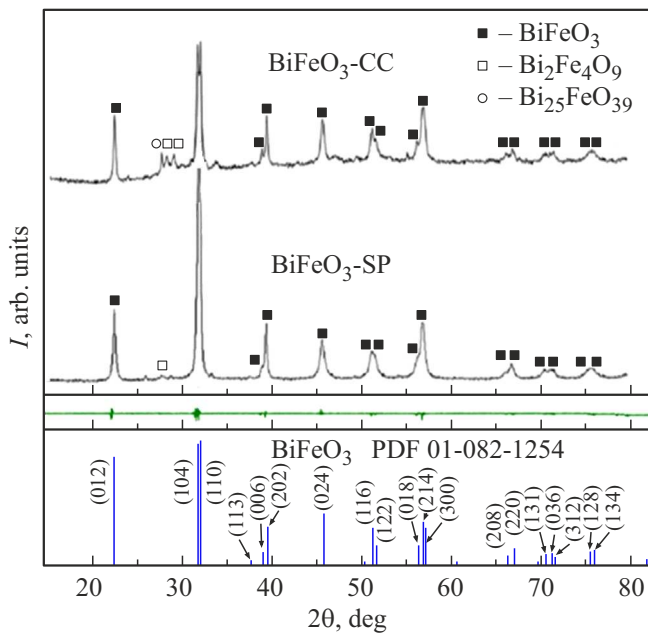


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы НЧ BiFeO_3 -CC и BiFeO_3 -SP в сравнении с данными для BiFeO_3 (PDF 01-082-1254). Здесь $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (PDF 00-042-0201), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF 00-072-1832).

Таблица 1. Значения ОКР частиц BFO-CC и BFO-SP

Линии для расчетов ОКР частиц	ОКР НЧ BFO-CC	ОКР НЧ BFO-SP
D_1	24 ± 3	12 ± 1
D_2	22 ± 3	12 ± 1
D_3	24 ± 3	9 ± 1
D_{cp}	23 ± 3	11 ± 1

рентгенограммах (рис. 1) для каждого образца наблюдаются характерные пики аналогичные показанным в PDF 01-082-1254 для кристаллической фазы BiFeO_3 . В феррите BFO-CC количество примесной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (PDF 00-042-0201) составляет $\sim 12\%$, а муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF 00-042-0201) — около 14% . На дифрактограмме феррита BFO-SP, наблюдается небольшое количество примеси муллита ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

Для расчета значений областей когерентного рассеивания (ОКР) синтезированных частиц из РД (рис. 1) с применением уравнения Дебая–Шеррера [65], были выбраны три линии максимальной интенсивности. Для учета влияния микронапряжений в решетке синтезированных НЧ на уширение рефлексов был использован метод Вильямсона–Холла [66]. Расчеты по методам Шеррера и Вильямсона–Холла совпадают и указывают, что кристаллиты, полученные при синтезе из цитратного прекурсора (BFO-CC) более крупные, чем синтезированные методом спрей-пиролиза НЧ BFO-SP (см. табл. 1).

3.2. Мёссбауэровская спектроскопия МНЧ BiFeO_3

Мёссбауэровские спектры (МС) комнатной температуры (300 К) синтезированных МНЧ BFO-SP и BFO-CC, а затем протестированных в качестве катализаторов окислительной деградации 2,4-динитрофенола (BFO-SP-K и BFO-SP-K), представлены на рис. 2, а. Точками на рис. 2, а обозначены экспериментальные значения, а сплошными линиями — модельные компоненты наилучшим образом описывающие экспериментальные МС. Следует отметить, что экспериментальные МС МНЧ BFO (рис. 2, а), аналогичны опубликованным (см., например, [27,41,50,52,55,56,67,68,69]).

Сложность математической обработки МС BFO заключается в том, что в этом материале существует ПСМС [21], подтвержденная методом МСП [67,68]. Для анализа МС BFO с ПСМС была предложена модель, предполагающая распределение значений эффективного магнитного поля ($H_{\text{эф}}$) и квадрупольных взаимодействий вследствие непрерывного изменения угла между вектором $H_{\text{эф}}$ и осью градиента электрического поля (ГЭП) в спиновой циклоиде [67,70,71]. Эта модель была использована в программе Spectr Relax [72] для описания BFO и было получено U-образное распределение $H_{\text{эф}}$, на котором наблюдаются два резких пика с четко определенными двумя значениями $H_{\text{эф}}$ [72], с ориентациями магнитных моментов ионов железа параллельно (B_{\parallel}) и перпендикулярно (B_{\perp}) относительно главной оси [111] ГЭП в спиновой циклоиде. Для анализа МС беспримесных BFO используется модель, состоящая из двух ЗС. Два ЗС относятся крайним положениям ориентации спиновых моментов (B_{\parallel} и B_{\perp}).

Асимметрия интенсивностей и уширение линий, характерны для МС НЧ BFO и объясняются зависимостью сверхтонкого поля и квадрупольного расщепления от угла между главной осью ГЭП в структуре. В случае примесей для анализа МС добавляется квадрупольные дублеты.

Сравнение этих моделей, проведенное в работе [73], показало достаточность двух ЗС для достижения хорошего качества описания МС BFO. Поэтому для анализа экспериментальных МС широко используется модель, состоящая из двух ЗС для фазы BFO и двух или одного квадрупольного дублета для примесей [73–80].

Как видно на рис. 2 МС BFO состоят из линий зеемановского секстиплета, асимметричных по интенсивностям и неоднородно уширенных (относительно инструментальной ширины, составляющей 0.27 mm/s). Анализ МС BFO (рис. 2) был проведен с использованием разных количеств ЗС и дублетов с помощью программы MossFit [64]. При обработке МС (рис. 2) варьируемые параметры СТВ оставались свободными, никаких ограничений не накладывалось. Наилучшее соответствие экспериментальным МС (рис. 2) получено при моделировании спектров тремя ЗС и дублетом, показанными на рис. 2 цветными линиями. Качество

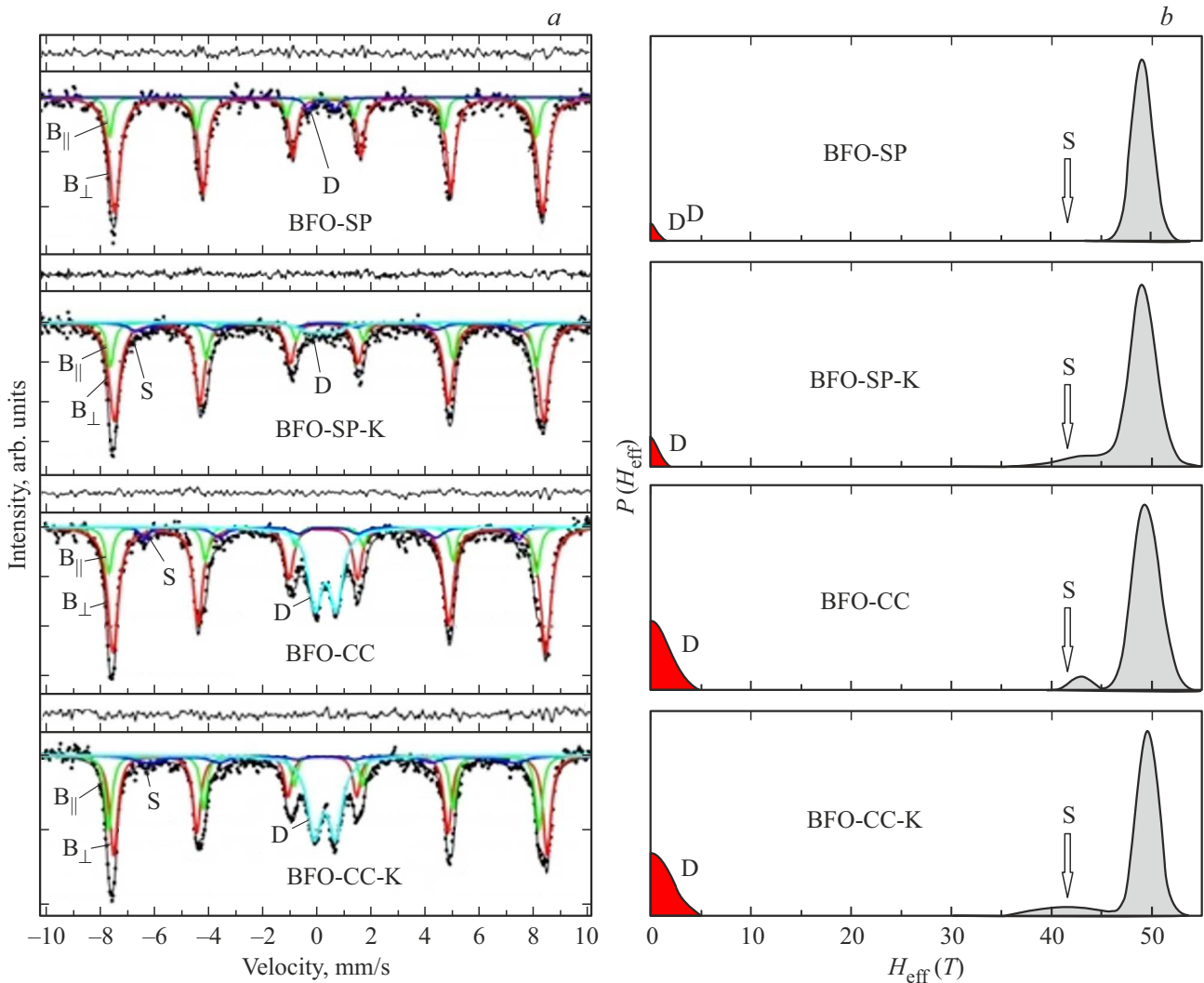


Рис. 2. *a* — экспериментальные мёссбауэровские спектры при комнатной температуре и их модельные представления НЧ BFO-SP и BFO-CC, синтезированных способами спрей-пиролиза и растворного горения и подвергнутых катализу (BFO-SP-K и BFO-CC-K). Секстиплеты B_{\parallel} и B_{\perp} принадлежат ионам Fe расположенным в объеме частиц, S — ионам Fe, расположенных в поверхностном слое, D — дублеты примеси $Bi_{25}FeO_{39}$. *b* — зависимости $P(H_{\text{eff}})$.

обработки МС определяется разницей между модельными и экспериментальными значениями спектров, а также величиной отклонения (χ^2). На рис. 2 над каждым МС показана разница между модельными и экспериментальными значениями, на которых видно, что эта разница является минимальной. Полученные при анализах спектров величины χ^2 находились в пределах от 1.1 до 1.2, что указывает на высокое соответствие моделей экспериментальным МС.

Результаты обработки спектров представлены в табл. 2. Здесь величины изомерных сдвигов (I_S) приведены относительно металлической фольги α -Fe комнатной температуры. Отрицательное значение Q_S означает, что спиновые моменты ориентированы перпендикулярно главной оси ГЭП [81]. В табл. 2 также показаны площади компонент (I_n), указывающих на количество ионов Fe в соответствующих положениях.

Следует отметить, что МС (рис. 2) были также обработаны при наложении ограничений, как, например, величины Q_S для ЗС B_{\parallel} и ЗС B_{\perp} были зафиксированы в соотношении 2 к -1, как это было предложено в работе [82]. Однако, полученные при таком ограничении результаты мало отличались от приведенных в табл. 2.

4. Обсуждение результатов Мёссбауэровских исследований

4.1. Природа формирования дублетов в исследуемых частицах BFO

В совершенных кристаллитах BFO комнатной температуры должны наблюдаться только ЗС [83–85]. Однако, на рис.2, *a* видно, что МС НЧ BFO кроме ЗС наблюдается дублет, изомерные сдвиги которого варьируются от

Таблица 2. Параметры СТВ НЧ ВFO синтезированных методом спрей-пиролиза ВFO-SP и растворного горения ВFO-CC и затем подвергнутых каталитическому разложению 2,4-динитрофенола (ВFO-SP-К и ВFO-CC-К). Секстиплеты ионов Fe, расположенных ядре частицы V_{\parallel} и V_{\perp} , секстиплеты ионов Fe, расположенных в оболочке, окружающем ядро НЧ — S. Дублеты D относятся в примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Ширины линий (G), изомерные сдвиги (I_S), квадрупольные расщепления (Q_S), эффективные магнитные поля (H_{eff}) и площади компонент (I_n), рассчитанные из экспериментальных МС МНЧ

Образец	Компонента	G , mm/s	I_S , mm/s	Q_S , mm/s	H_{eff} , Т	I_n , %
ВFO-SP	V_{\perp}	0.46 ± 0.02	0.43 ± 0.01	-0.06 ± 0.01	49.09 ± 0.02	80
	V_{\parallel}	0.25 ± 0.03	0.22 ± 0.01	0.09 ± 0.01	48.97 ± 0.05	17
	D	0.37 ± 0.11	0.20 ± 0.04	0.99 ± 0.08	—	3
ВFO-SP-К	V_{\perp}	0.47 ± 0.02	0.39 ± 0.01	-0.17 ± 0.01	49.24 ± 0.03	64
	V_{\parallel}	0.29 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.23 ± 0.01	48.83 ± 0.06	19
	S	0.85 ± 0.31	0.41 ± 0.05	-0.09 ± 0.10	43.79 ± 0.50	11
	D	1.06 ± 0.35	0.19 ± 0.10	0.81 ± 0.18	—	6
ВFO-CC	V_{\perp}	0.47 ± 0.01	0.38 ± 0.01	-0.22 ± 0.01	49.64 ± 0.01	57
	V_{\parallel}	0.30 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.24 ± 0.01	49.04 ± 0.04	14
	S	0.49 ± 0.07	0.50 ± 0.02	-0.15 ± 0.04	42.95 ± 0.13	8
	D	0.58 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.76 ± 0.01	—	21
ВFO-CC-К	V_{\perp}	0.39 ± 0.01	0.38 ± 0.01	-0.29 ± 0.01	49.71 ± 0.01	41
	V_{\parallel}	0.30 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.16 ± 0.01	49.33 ± 0.01	25
	S	1.20 ± 0.19	0.44 ± 0.03	-0.18 ± 0.06	41.95 ± 0.28	10
	D	0.61 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.77 ± 0.01	—	25

0.12 mm/s до 0.35 mm/s, что соответствует высокоспиновым катионам Fe^{3+} .

Важным вопросом при исследованиях НЧ ВFO является установление состава вторичных фаз. Величина I_S дублетов на МС (рис. 2) находится в пределах от 0.20 ± 0.04 до 0.32 ± 0.01 , а Q_S — от 0.77 ± 0.01 до 0.99 ± 0.08 mm/s. Эти значения опровергают принадлежность дублетов на рис. 2 парамагнитной фазе потому, что для BiFeO_3 в парамагнитной фазе получены $I_S = 0.141 \pm 0.02$ mm/s и $Q_S = 0.444 \pm 0.004$ mm/s [84], $I_S = 0.113 \pm 0.006$ mm/s и $Q_S = 0.413 \pm 0.014$ mm/s [85], $Q_S = 0.44$ mm/s [86] и $Q_S = 0.40 \pm 0.02$ mm/s [87]. На МС BiFeO_3 комнатной температуры наблюдали один дублет с параметрами $I_S = 0.322$ и $Q_S = 0.504$ mm/s [87], вероятнее всего принадлежащий мелким частицам BiFeO_3 в парамагнитном состоянии. На МС, полученных при комнатной температуре НЧ ВFO, дублеты с $Q_S = 0.83 \pm 0.16$ [41], $Q_S = 0.75$ mm/s [55], $Q_S = 0.77(1)$ [88], были отнесены к НЧ BiFeO_3 в парамагнитной фазе, видимо полагая, что он принадлежит мелким частицам ВFO. Однако, это не согласуется с данными для ВFO выше температуры магнитного упорядочения [83–87].

Дублеты на МС ВFO обычно приписываются силленииту $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и/или муллиту $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в парамагнитных состояниях. Исследования кристаллов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, впер-

вые синтезированных и описанных в работе [89], показали, что при 300 К МС $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состоят из двух дублетов с величинами Q_S равными 0.96 и 0.39 mm/s [90,91]. В последующих исследованиях установлено, что величины Q_S дублетов в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ варьируются в пределах 0.96 ± 0.85 и 0.39 ± 0.33 mm/s [46,47,50,75,92]. При 77 К на МС $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ наблюдали 3С и дублет с величиной $Q_S \sim 0.5$ mm/s, но принадлежность дублета не обсуждалась [91]. В ряде работ МС BiFeO_3 описывают суперпозицией двух 3С и двух дублетов с величинами $Q_S = 0.5269 \pm 0.0046$ и 0.7806 ± 0.0071 mm/s [92], $Q_S = 0.36$ и 0.95 mm/s [46,93]. В работе [93] дублет с большей величиной $Q_S = 0.95$ mm/s был отнесен примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, а с меньшей ($Q_S = 0.36$) — $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Дублеты, наблюдаемые на МС ВFO (рис. 2), с величиной Q_S , варьируемой от 0.77 ± 0.01 до 0.99 ± 0.08 mm/s, можно отнести к примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Этот вывод поддерживается данными РД: на рентгенограммах (см. рис. 1) присутствуют линии, принадлежащие $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

В НЧ ВFO могут образоваться кислородные вакансии, приводящие к утечкам, что ставит под угрозу перспективность практического применения этого материала [29,30]. В [50,52] предположили, что кислородные вакансии в ВFO образуются на поверхности, а внутри частиц — избыток кислорода. В НЧ отношение поверхность/объем велико и количество кислородных вакансий

на поверхности НЧ должно быть высоким, что приводит к понижению координации и степени окисления железа. Следовательно, значение I_S должно увеличиваться до величин существенно больших характерной величины для Fe^{3+} в октаэдрической координации кислорода. МСП позволяет однозначно идентифицировать ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} по их химическим сдвигам, составляющим $\sim 0.2-0.5$ mm/s для ионов Fe^{3+} и $\sim 0.9-1.1$ mm/s для Fe^{2+} [60–63]. Из табл. 2 видно, что величины I_S как ЗС так и дублетов находятся в пределах $0.2-0.5$ mm/s, указывая на высокоспиновое состояние катионов Fe^{+3} . Подавление кислородных вакансий увеличивает удельное сопротивление и мультиферроидное поведение этих систем. Таким образом, синтезированные наноразмерные частицы должны обладать улучшенными мультиферроидными свойствами с многообещающим потенциалом.

4.2. Магнитная структура исследуемых частиц ВФО

Одним из фундаментальных вопросов, важным в прикладном отношении, является повышение намагниченности насыщения в НЧ $BiFeO_3$, широко обсуждаемый в литературе [20,44–47,50–55]. На рис. 2 и в табл. 2 видно, что величины эффективных магнитных полей ЗС ($B_{||}$ и B_{\perp}) (см. табл. 2), типичны для НЧ ВФО, и указывают на магнитоупорядоченное состояние исследуемых частиц. Кроме ЗС ($B_{||}$ и B_{\perp}) на всех МС (рис. 2) присутствует секстиплет, обозначенный как S. Ширины линий секстиплета S больше ширин линий секстиплетов $B_{||}$ и B_{\perp} . Величины полей $H_{\text{эф}}$ значительно меньше, полей ЗС $B_{||}$ и B_{\perp} , указывают на существенное уменьшение количества суперобменных взаимодействий (СОВ) ионов Fe, принадлежащих секстиплету S и ответственных за величину $H_{\text{эф}}$. Причиной уменьшения количества СОВ в поверхностном слое может быть присутствие такого „дефекта“ как поверхность, благодаря которой отсутствует часть ионов Fe и СОВ ионов Fe в поверхностном слое НЧ оборваны. Это приводит к понижению эффективных полей, а также к изменению ориентации магнитных моментов ионов Fe в поверхностном слое относительно направления в объеме. В результате, в поверхностном слое частиц формируется так называемая „скошенная“ магнитная структура (СМС). В некоторых работах предполагалось, что НЧ ВФО представляют собой частицы типа ядро/оболочка, в которой антиферромагнитное (АФМ) ядро окружено ферромагнитной (ФМ) оболочкой, формируемой в тонком поверхностном слое [44,45,50,94,95]. Однако, эти выводы не были подкреплены экспериментальными данными и аргументированы.

Впервые предположение о существовании в МНЧ анизотропного поверхностного слоя, меняющего магнитные свойства частиц, было высказано на основании исследований намагниченности [96]. Теоретически существование такого поверхностного слоя впервые предсказано Неелем [97]. Причина такого эффекта заклю-

чается в значительном увеличении в НЧ соотношения поверхность/объем и существенном усилении роли поверхности в формировании свойств частиц. На основании мёссбауэровских исследований в сильных внешних магнитных полях (ВМП) было сделано предположение существования в МНЧ слоя со скошенной магнитной структурой (СМС) [98], однако, вопрос существования поверхностного слоя со СМС до сих пор является дискуссионным.

Первые прямые доказательства существования слоя со СМС на поверхности макрокристаллов Fe_3VO_6 , BaM ($BaFe_{12}O_{19}$), а также $MAFe_{12}O_{19}$, (где $M = Ba$ или Sr , $A = Sc$ или Al) были представлены в работах [99,100] (см. сами работы и ссылки там). Эти результаты были получены с помощью нового уникального метода, названного „Одновременная гамма-, рентгеновская и электронная мёссбауэровская спектроскопия“ (ОГРЭМС) предложенного и использованного в работах [101,102], причем без применений высоких ВМП. Уникальность метода ОГРЭМС в том, что с помощью разработанного трехкамерного детектора одновременно регистрируются γ -кванты, рентгеновское характеристическое излучение и конверсионные электроны, несущие информацию об объеме кристалла и поверхностных слоя наноразмерных толщин. Это позволяет напрямую сравнивать свойства объема и поверхностного слоя кристаллов. Позже в зарубежной литературе метод ОГРЭМС был назван „Simultaneous Triple Radiation Mossbauer Spectroscopy“ (STRMS) [103].

Наблюдаемый слой со СМС на поверхности макрокристаллов [99–103] должен сохраняться и при их измельчении. Первые прямые экспериментально обоснованные доказательства существования на поверхности частиц слоя со СМС были получены из МС, зарегистрированных без использования высоких ВМП в геометрии пропускания γ -квантов через образец, а именно, НЧ типа ядро/оболочка [60], МНЧ ферритов-шпинелей [61,62] и МНЧ ферритов-гранатов [63].

Таким образом, структуру исследуемых НЧ ВФО можно представить как частица типа ядро/оболочка, в котором антиферромагнитное (АФМ) ядро окружено поверхностным слоем (оболочкой — S) со СМС. Обменная связь на границе раздела между ядром и оболочкой приводит к явлению, называемому „обменным смещением“, которое в последние годы вызывает значительный интерес благодаря своим важным потенциальным применениям в различных устройствах [13–17,44]. Эффект обменного смещения был обнаружен в частицах ВФО и ВФО легированных ионами металлов и было показано, что, как величина поля обменного смещения, так и его зависимость от температуры определяются качеством образца [11,18–20,50].

Информативным способом анализа экспериментальных МС МНЧ является математическая обработка с использованием процедуры восстановления из экспериментальных МС функций вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{эф}})$ [64]. Результаты

такой обработки МС НЧ ВFO представлены на рис. 2, *b*. На рис. 2, *b* видно, что величины H_{eff} компоненты S существенно меньше значений H_{eff} для V_{\perp} и V_{\parallel} . Полученные данные поддерживают вывод, что синтезированные НЧ BiFeO_3 являются частицами типа ядро/оболочка, в поверхностном слое которых имеет место скошенная магнитная структура.

Анализ и сравнение полученных МС с данными, опубликованными в работах [27,41,46,50,52,55,69,83,85], позволяют утверждать, что размеры исследуемых МНЧ ВFO-СС находятся в пределах от 20 до 25 nm, а частиц ВFO-SP от 10 до 15 nm.

5. Заключение

Высококristаллические порошки были синтезированы модифицированными методами спрей-пиролиза и цитратного горения. Проведены систематические исследования свойств, фазового состава и магнитной структуры синтезированных наночастиц феррита BiFeO_3 . Дифракционные пики на рентгенограммах ВFO указывают на принадлежность синтезированных частиц к ферритам висмута BiFeO_3 и обладают высокой степенью кристалличности. Рентгеновская дифракция показала, что частицы BiFeO_3 -СС содержат примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, тогда как в НЧ BiFeO_3 -SP примесь $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ отсутствует, а количество примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ существенно меньше. Мёссбауэровские данные подтвердили присутствие примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, что подчеркивает необходимость МСП для определения фаз с атомным разрешением. МСП показала, что ионы железа в синтезированных НЧ ВFO находятся в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} , а ионов Fe^{2+} не обнаружено. Это указывает на эффективность модифицированных методов синтеза для предотвращения испарения Bi или образования кислородных вакансий.

Впервые, с помощью мёссбауэровской спектроскопии представлены прямые экспериментальные доказательства, что исследуемые НЧ ВFO являются частицами типа ядро/оболочка, в которых АФМ магнитоупорядоченное ядро окружено поверхностным слоем, в котором ориентация магнитных моментов ионов Fe отличаются от направления моментов в объеме частиц. Следовательно, на поверхности исследуемых частиц существует скошенная магнитная структура. Обсуждены причины формирования такой структуры в НЧ BiFeO_3 , оказывающей существенное влияние поверхности на магнитные свойства частиц.

Полученные в работе результаты открывают новые пути в создании частиц BiFeO_3 с контролируемым поверхностным спиновым упорядочением, что важно для разнообразных практических применений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. *ЖЭТФ* **28**, 1491 (1958).
- [2] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, В.А. Исаупов. *ЖТФ* **28**, 2152 (1958).
- [3] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. *УФН* **137**, 415 (1982). [G.A. Smolenskii, I.E. Chupis. *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982)].
- [4] H. Schmid. *Ferroelectric*. **162**, 317 (1994).
- [5] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wutting, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003). DOI: 10.1126/science.1080615
- [6] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **174**, 465 (2004). DOI: 10.3367/UFNR.0174.200404n.0465 [A.K. Zvezdin, A.P. Pyatakov. *Phys. Usp.* **47**, 416 (2004). DOI: 10.1070/PU2004v047n04ABEH001752]
- [7] J.G. Wu, Z. Fan, D.Q. Xiao, J.G. Zhu, J. Wang. *Prog. Mater. Sci.* **84**, 335 (2016). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001
- [8] С.В. Киселев, Р.П. Озеров и Г.С. Жданов. *Докл. Акад. Наук СССР*. **145**, 1255 (1962). [S.V. Kiselev, R.P. Ozerov, G.S. Zhdanov. *Sov. Phys. Dokl.* **7**, 742 (1963)].
- [9] Ю.Е. Рогинская, Ю.Ю. Томашпольский, Ю.Н. Веневцев, В.М. Петров, Г.С. Жданов. *ЖЭТФ* **23**, 47 (1966). [Yu.E. Roginskaya, Yu.Yu. Tomashpol'skii, Yu.N. Venetsev, V.M. Petrov and G.S. Zhdanov. *Sov. Phys. JETP* **23**, 47 (1966)].
- [10] J.T. Heron, J.L. Bosse, Q. He, Y. Gao, M. Trassin, L. Ye, J.D. Clarkson, C. Wang, Jian Liu, S. Salahuddin, D.C. Ralph, D.G. Schlom, J. Iriguez, B.D. Huey, R. Ramesh. *Nature* **516**, 370 (2014). DOI: 10.1038/nature14004
- [11] M.M. Seyfour, D.Y. Wang. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* **46**, 83 (2021). DOI: 10.1080/10408436.2019.1708700
- [12] M.A. Basith, N. Yesmin, R. Hossain. *Adv.* **8**, 29613 (2018). DOI: 10.1039/c8ra04599b
- [13] J. Zhou, L. Jiang, D. Chen, J. Liang, L. Qin, L. Bai, X. Sun, Y. Huang. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **90**, 535 (2019). DOI: 10.1007/s10971-019-04932-5
- [14] A. Haruna, I. Abdulkadir, S.O. Idris. *Heliyon*. **6**, e03237 (2020).
- [15] S. Mittal, S. Garg, H. Bhandari, V. Sharma. *Inorganic Chem. Commun.* **144**, 109834 (2022). DOI: 10.1016/j.inoche.2022.109834
- [16] P.M. Rajaiitha, S. Hajra, M. Sahu, K. Mistewicz, B. Toroń, R. Abolhassani, S. Panda, Y.K. Mishra, H.J. Kim. *Mater. Today Chem.* **23**, 100692 (2022).
- [17] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, E.V. Eremin, M.S. Molokeev, A.V. Shabanov, O.B. Romanova, A.M. Kharako. *J. Alloys Comp.* **958**, 170445 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170445
- [18] C. Rameshkumar, R. Gayathri, R. Subalakshmi. *Mater. Today: Proceed.* **43**, 3662 (2021). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.840
- [19] X. Chen, D. Sun, Z. He, S. Kang, Y. Miao, Y. Li. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **233**, 113642 (2024).
- [20] A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland. *Phase Transit.* **79**, 1019 (2006).
- [21] P. Fisher, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szimanski. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1931 (1980).

- [22] I. Sosnowska, and A.K. Zvezdin. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 167 (1995). DOI: 10.1016/0304-8853(94)01120-6
- [23] M.-M. Tehrani, N.F. Kubrakov, A.K. Zvezdin. *Ferroelectrics* **204**, 181 (1997). DOI: 10.1080/00150199708222198
- [24] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.F. Marucco, S. Fusil. *Phys. Rev. B* **76**, 24116 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.024116
- [25] S. Goswami, D. Bhattacharya, P. Choudhury. *J. Appl. Phys.* **109**, 07D737 (2011). DOI: 10.1063/1.3567038
- [26] S.M. Selbach, T. Tybell, M.A. Einarsrud, T. Grande. *Chem. Mater.* **19**, 6478 (2007).
- [27] A. Feroze, M. Idrees, M. Nadeem, S.A. Siddiqi, M. Saleem, M. Atif, M. Siddique, S.F. Shaukat. *Mater. Res. Express.* **3**, 125015 (2016). DOI: 10.1088/2053-1591/3/12/125015.
- [28] S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, R. Yimnirun. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 062904. (2009). DOI: 10.1063/1.3078825
- [29] E. Markiewicz, B. Hlilczek, M. Błazyk, A. Pietraszko, E. Talik. *J. Electroceram.* **27**, 154 (2011). DOI: 10.1007/s10832-011-9660-9
- [30] G. Dhir, N.K. Verma. *AIP Conf. Proc.* 020193-1 (2220). DOI: 10.1063/5.0001426
- [31] Y. Hong, J. Li, H. Bai, Z. Song, G. Li, M. Wang, Z. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 013103 (2020). DOI: 10.1063/1.5132780
- [32] N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, V.V. Sokolov, V.L. Ugol'kov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. *J. Nanopart. Res.* **20**, 17 (2018). DOI: 10.1007/s11051-018-4125-6
- [33] Y. Du, Z.X. Cheng, S.X. Dou, D.J. Attard, X.L. Wang. *J. Appl. Phys.* **109**, 073903 (2011). DOI: 10.1063/1.3561377
- [34] J. Silva, A. Reayes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes. *Integr. Ferroelectr.* **126**, 47 (2011). DOI: 10.1080/10584587.2011.574986
- [35] S.M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *Adv. Mater.* **20**, 3692 (2008). DOI: 10.1002/adma.200800218.
- [36] А.В. Егорышева, В.Д. Володин, О.Г. Эллерт, Н.Н. Ефимов, В.М. Скориков, А.Е. Баранчиков, В.М. Новоторцев. *Неорг. матер.* **49**, 308 (2013). [A.V. Egorysheva, V.D. Volodin, O.G. Ellert, N.N. Efimov, V.M. Skorikov, A.E. Baranchikov, V.M. Novotortsev. *Inorg. Mater.* **49**, 303 (2013). DOI: 10.1134/S0020168513030023]
- [37] W. Cao, Z. Chen, T. Gao, D. Zhou, X. Leng, F. Niu, Y. Zhu, L. Qin, J. Wang, Y. Huang. *Mater. Chem. Phys.* **175**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.067
- [38] A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh. *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* **8**, 476 (2017). DOI: 10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502.
- [39] К.М. Кенес, О.В. Проскурина, Д.П. Данилович, М.К. Алдабергенов, В.В. Гусаров. *ЖПХ* **90**, 833 (2017). [K.M. Kenges, O.V. Proskurina, D.P. Danilovich, M.K. Aldabergenov, V.V. Gusarov. *Russ. J. Appl. Chem.* **90**, 1047 (2017). DOI: 10.1134/S1070427217070047].
- [40] R.R. Sinha, S.K. Sinha, M. Mursaleen, S. Bera, J. Mahta, A. Kumar. *J. Appl. Phys.* **7**, 44 (2015). DOI: 10.9790/4861-07134447.
- [41] D. Karoblis, D. Griesiute, K. Mazeika, D. Baltrunas, D.V. Karpinsky, A. Lukowiak, P. Gluchowski, R. Raudonis, A. Katelnikovas, A. Zarkov, A. Kareiva. *Materials.* **13**, 3035 (2020). DOI:10.3390/ma13133035.
- [42] E.V. Tomina, N.A. Kurkin, A.K. Korol, Yu.A. Alekhina, N.S. Perov, F. JiYu, I.Ya. Mittova, T.A. Nguyen, V.X. Bui. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **33**, 24594 (2022). DOI: 10.1007/s10854-022-09170-0.
- [43] Е.В. Томина, Н.А. Куркин, И.С. Чередниченко, А.Н. Луккин. *ЖНХ* **69**, 11, 2174 (2024). DOI: 10.31857/S0044457X24110038. [E.V. Tomina, N.A. Kurkin, I.S. Cherednichenko, A.N. Lukin. *Russian J. Inorganic Chem.*, **69** (2024). DOI: 10.1134/S0036023624602654].
- [44] S.K. Srivastav, A. Johari, S.K.S. Patel, N.S. Gajbhiye. *J. Magn. Magn. Mater.* **441**, 503 (2017). DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.06.025.
- [45] A. Zatsiupa, L.A. Bashkirov, I.O. Troyanchuk, G.S. Petrov, A.I. Galyas, L.S. Lobanovsky, S.V. Truhanov. *J. Solid State Chem.* **212**, 147 (2014). DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.019.
- [46] A. Kirsch, M.M. Murshed, P. Gaczynski, K.-D. Becker, Th.M. Gesing. *Z. Naturforsch.* **71**, 5, 447 (2016). DOI: 10.1515/znb-2015-0227
- [47] И.В. Бурьяненко, В.Г. Семенов, Н.А. Ломанова, А.В. Осипов, М.П. Волков, И.В. Плешаков. *ФТТ* **64**, 546 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52334.274. [I.V. Buryanenko, V.G. Semenov, N.A. Lomanova, A.V. Osipov, M.P. Volkov, I.V. Pleshakov. *Phys. Solid State* **64**, 539 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.05.53513.274].
- [48] Z.M. Tian, S.L. Yuan, X.L. Wang, X.F. Zheng, S.Y. Yin, C.H. Wang, L. Liu. *J. Appl. Phys.* **106**, 103912 (2009). DOI: 10.1063/1.3259392.
- [49] S.A.N.H. Lavasani, O. Mirzaee, H. Shokrollahi, A.K. Moghadam, M. Salami. *Ceram. Int.* **43**, 15, 12120 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.069
- [50] J. Park, G.C. Papaefthymiou, G.C. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. *Nano Lett.* **7**, 766 (2007). DOI: 10.1021/nl063039w
- [51] M.E. Castillo, V. Shvartsman, D. Gobeljic, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, D. Lupascu. *Nanotechnology* **24**, 355701 (2013). DOI:10.1088/0957-4484/24/35/355701
- [52] T. Pikula, T. Szumiata, K. Siedliska, V.I. Mitsiuk, R. Panek, M. Kowalczyk, E. Jartych. *Metal Mater. Transact. A* **53**, 470 (2022). DOI: 10.1007/s11661-021-06506-z
- [53] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue, and J. Zhu. *Sci. Rep.*, **3**, 1 (2013). DOI: 10.1038/srep02907
- [54] M. Tahir, S. Riaz, S. Sajjad Hussain, A. Awan, Y.B. Xu, S. Naseem. *J. Magn. Magn. Mater.* **503**, 166563 (2020).
- [55] Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, Д.П. Данилович, А.В. Осипов, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, И.В. Плешаков, М.П. Волков, В.В. Гусаров. *Неорганич. Матер.* **56**, 1342 (2020). DOI: 10.31857/S0002337X20120118 [N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, D.P. Danilovich, A.V. Osipov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. *Inorganic Mater.* **56**, 1271 (2020). DOI: 10.1134/S0020168520120110]
- [56] M. Hasan, Md.F. Islam, R. Mahbu, Md.S. Hossain, M.A. Hakim. *Mater. Res. Bull.* **73**, 179 (2016). DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.09.007.
- [57] J.L. Ortiz-Quinonez, D. Diaz, I. Zumeta-Dube, H. Arriola-Santamaría, I. Betancourt, P. Santiago-Jacinto, N. Nava-Etzana. *Inorg. Chem.* **52**, 10306 (2013). DOI: 10.1021/ic400627c

- [58] Mossbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science. Vol. 1. / Ed. G.J. Long, F. Grandjean. Springer Science+Business Media, N.Y. (1993). 479 с.
- [59] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. *Modern Trends in Nanoscience*. Editura Academiei Romane, Bucharest (2013). vol. 197.
- [60] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49928.056 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Sol. State* **62**, 1933 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420100157].
- [61] A.C. Камзин, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 1570 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53107.391 [A.S. Kamzin, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. *Phys. Sol. State*, **64**, 1550 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391].
- [62] A.C. Камзин, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина. *ФТТ* **66**, 1228 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58399.74 [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, L.S. Kamzina. *Phys. Sol. State*. **66**, 1183 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.07.58996.74].
- [63] A.C. Камзин, J. Xu, H. Shen, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина, А.В. Копылов. *ФТТ* **67**, 2183 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62146.289-25
- [64] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёсбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [65] U. Holzwarth, N. Gibson. *Nature Nanotechnology* **6**, 534 (2011). DOI: 10.1038/nnano.2011.145
- [66] G. Williamson, W. Hall. *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- [67] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, I. Margiolaki. *Solid State Commun.* **140**, 359 (2006). DOI: 10.1016/j.ssc.2006.08.046
- [68] В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов. *ФТТ* **51**, 518 (2009).
- [69] K.L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kubel, M. Bruns, A. Paesano, Jr. A. Duvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn, F.J. Litterst, P. Heitjans, K.D. Becker, V. Sepelak. *J. Phys. Chem. C* **115**, 7209 (2011). DOI: 10.1021/jp110128t
- [70] J. Landers, S. Salamon, M. Escobar Castillo, D.C. Lupascu, H. Wende. *Nano Lett.* **14**, 6061 (2014). DOI: 10.1021/nl5031375
- [71] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Confer. Proceed.* **1622**, 40 (2014). DOI: 10.1063/1.4898609
- [72] В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мацнев, Т.В. Губайдулина. *Письма в ЖЭТФ* **100**, 518 (2014). DOI: 10.7868/S0370274X14190096 [V.S. Rusakov, V.S. Pokatilov, A.S. Sigov, M.E. Matsnev, T.V. Gubaidulina. *JETP Letters* **100**, 463 (2014). DOI: 10.1134/S0021364014190102].
- [73] A. Pierzga, A. Błachowski, K. Komedera, K. Ruebenbauer, A. Kalvane, R. Bujakiewicz-Korónska. *Philos. Mag.*, **97**, 168 (2017). DOI: 10.48550/arXiv.2409.06678
- [74] J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, A. Govaert. *Solid State Commun.* **18**, 645 (1976). DOI: 10.1016/0038-1098(76)91502-7.
- [75] J. Dzik, T. Pikula, D. Szalbot, M. Adamczyk-Habrajska, B. Wodecka-Dus, R. Panek. *Process. Appl. Ceram.* **14**, 134 (2020).
- [76] G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, J.-M. Le Breton, H. Chiron, J. Juraszek, T.-J. Park, S.S. Wong. *Curr. Appl. Phys.* **15**, 417 (2015). DOI: 10.1016/j.cap.2014.11.008
- [77] E. Jartych, A. Lisinska-Czekaj, D. Oleszak, D. Czekaj. *Mater. Sci. Pol.* **31**, 211 (2013). DOI: 10.2478/s13536-012-0093-1
- [78] I.A. Santos, H.L.C. Grande, V.F. Freitas, L.F. Cotica, S.N. de Medeiros, A. Paesano Jr., E. Radovanovic. *J. Non-Cryst. Solids*. **352**, 1579 (2006). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.122.
- [79] V.F. Freitas, H.L.C. Grande, S.N. de Medeiros, I.A. Santos, L.F. Cotica, A.A. Coelho. *J. Alloys Compd.*, **461**, 48 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.069
- [80] R.Z. Xiao, T. Hu, X.B. Yuan, J.J. Zhou, X.Q. Ma, D.J. Fu. *RSC Adv.* **8**, 12060 (2018). DOI: 10.1039/C8RA00263K
- [81] В.С. Покатилов, А.С. Сигов, А.О. Коновалова. *Известия РАН Сер. Физич.* **579**, 1087 (2015). [V.S. Pokatilov, A.S. Sigov, A.O. Konovalova. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74**, 347 (2010). DOI: 10.3103/S1062873810030135].
- [82] H. Yamamoto, T. Kihara, K. Oka, M. Tokunaga, K. Mibu, M. Azuma. *J. Phys. Soc. Japan.* **85**, 064704 (2016). DOI: 10.7566/JPSJ.85.064704
- [83] D. Kothari, V.R. Reddy, A. Gupta, C. Meneghini, G. Aquilanti. *J. Phys.: Condens. Matter.* **22**, 356001 (2010). DOI: 10.1088/0953-8984/22/35/356001
- [84] S. Layek and H. Verma. *Adv. Mat. Lett.* **3**, 533 (2012). DOI: 10.5185/amlett.2012.icnano.242.
- [85] D. Kothari, V.R. Reddy, V.G. Sathe, A. Gupta, A. Banerjee, A.M. Awasthi, J. Magn. Magn. Mater. **320**, 548 (2008). DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.07.016
- [86] A. Sobolev, I. Presniakov, V. Rusakov, A. Belik, M. Matsnev, D. Gorchakov, I. Glazkova. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 104 (2014). DOI: 10.1063/1.4898617
- [87] A. Biran, P.A. Montano, U. Shimony. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 327 (1971).
- [88] G. Liu, F. Yang, M. Liu, J. Li, G. Zhang, Z. Jiang, A. Peng, J. Xiao, Y. He. *Hyperfine Interactions* **241**, 50 (2020). DOI: 10.1007/s10751-020-01709-z
- [89] А.Г. Тутов, И.Е. МЫЛЬНИКОВА, Н.Н. Парфенова, В.А. Бокков, С.А. КИЖАЕВ. *ФТТ* **6**, 6, 963 (1964). [A.G. Tutov, I.E. Myl'nikova, N.N. Parfenova, V.A. Bokov, S.A. Kizhaev, *Fiz. Tverd. Tela*, **6**, 1240 (1964)].
- [90] В.А. Бокков, С.И. Ющук, Г.В. Попов, Н.Н. Парфенова, А.Г. Тутов. *ФТТ* **13**, 1590 (1971). [V.A. Bokov, S.I. Yushchuk, G.V. Popov, N.N. Parfenova, A.G. Tutov. *Sov. Phys. Sol. State* **13**, 1333 (1971)].
- [91] E. Kostiner, G.L. Shoemaker. *J. Solid State Chem.* **3**, 186 (1971). DOI: 10.1016/0022-4596(71)90025-9.
- [92] И.А. Вербенко, Ю.М. Гуфан, С.П. Кубрин, А.А. Амиров, А.А. Павелко, В.А. Алешин, Л.А. Шилькина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, И.А. Осипенко, Д.А. Сарычев, А.Б. Батдалов. *Вестник РАН. Физика* **74**, 1141 (2010). DOI: 10.3103/S1062873810080307. [I.A. Verbenko, Yu.M. Gufan, S.P. Kubrin, A.A. Amirov, A.A. Pavelko, V.A. Aleshin, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, I.A. Osipenko, D.A. Sarychev, A.B. Batdalov. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74**, 1192 (2010). DOI: 10.3103/S1062873810080307].
- [93] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, V.I. Torgashev, K.A. Googlev, S.P. Kubrin, V.G. Trotsenko, A.A. Bush, A.V. Nikolskii. *J. Alloys Compd.* **664**, 392 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.241.
- [94] B. Ahmmad, M.Z. Islam, A. Billah, M.A. Basith. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 095001 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/9/095001.

- [95] F. Huang, X. Xu, X. Lu, M. Zhou, H. Sang, J. Zhu. *Sci. Rep.* **8**, 2311 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-19676-5.
- [96] A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders. *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968). DOI: 10.1103/physrevlett.27.1140.
- [97] L. Neel. *J. Phys. Rad.* **15**, 4, 225 (1954).
- [98] K. Haneda, A. Morrish. *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 255 (1998). DOI: 10.3379/jmsjmag.22.S1_255
- [99] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **104**, 3489 (1993).
- [100] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. *ФТТ* **41**, 10, 1806 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik. *Phys. Solid State* **41**, 10, 1658 (1999)].
- [101] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. *Physics of Transition Metals. Int. Conf. USSR (1988). Proc. Pt. II.* P. 271.
- [102] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖТФ* **60**, 7, 151 (1990).
- [103] U. Gonzer, P. Schaaf, F. Aubertin. *Hyperfine Interact.* **66**, 95 (1991). DOI: 10.1007/BF02395859

Редактор А.Н. Смирнов