

PACS numbers: 61.05.Qr, 75.50.Tt, 76.80.+y, 81.07.Wx, 81.16.Be, 81.40.Rs, 82.80.Ej

ЯГР-дослідження магнітних властивостей нанорозмірних порошків магнетиту

С. І. Ющук, С. О. Юр'єв, Ф. І. Цюпко, О. Б. Біленька

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна

Дрібнодисперсні порошки магнетиту одержували двома методами, які відрізнялися між собою вихідними продуктами — реагентами для його синтезу. В першому методі суміш водних розчинів хлоридів заліза FeCl_2 і FeCl_3 осаджували з допомогою концентрованого NH_4OH до $\text{pH} = 8,0\text{--}10,0$, а в другому використовували розчини хімічно чистої солі Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та FeCl_3 , а осадження проводили аналогічно як і у першому методі. Одержано дрібнодисперсні порошки з розміром частинок від 5 до 25 нм. Окремі порції порошків піддавали термообробці на повітрі при температурах 473, 573 і 673 К. Такий відпал приводить до утворення $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Відпал дрібнодисперсного порошку, одержаного з розчинів хлоридів, у вакуумі 10^{-5} мм рт. ст. при 773 К протягом 20 год. приводить до утворення однофазного магнетиту Fe_3O_4 , для якого спостерігався фазовий перехід, що було встановлено за допомогою ЯГР-мірян.

Fine-dispersed powders of magnetite are obtained by means of the two methods, which differ with each other by raw products—reagents for its synthesis. Within the first method, a mixture of aqueous solutions of ferrous chloride (FeCl_2) and ferric chloride (FeCl_3) is precipitated using concentrated NH_4OH to $\text{pH} = 8.0\text{--}10.0$, and within the second method, a chemically-pure Mohr's salt ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and FeCl_3 solutions are used, and the deposition is carried out similarly as within the first method. Fine-dispersed powders with particle sizes from 5 to 25 nm are obtained. Some portions of powders are subjected to heat treatment in air at temperatures of 473, 573 and 673 K. Such annealing leads to the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The annealing of fine-dispersed powder fabricated from the chloride solutions in a vacuum of 10^{-5} mm Hg at 773 K for 20 hours leads to formation of single-phase Fe_3O_4 magnetite, for which phase transition is observed that was established within the recoilless nuclear resonance fluorescence measurements.

Мелкодисперсные порошки магнетита получали двумя методами, которые отличались между собой исходными продуктами — реагентами для

его синтеза. В первом методе смесь водных растворов хлоридов железа FeCl_2 и FeCl_3 осаждали с помощью концентрированного NH_4OH до $\text{pH} = 8,0-10,0$, а во втором использовали растворы химически чистой соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 , а осаждение проводили аналогично тому, как и в первом методе. Получены мелкодисперсные порошки с размером частиц от 5 до 25 нм. Отдельные порции порошков подвергали термообработке на воздухе при температурах 473, 573 и 673 К. Такой отжиг приводит к образованию $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отжиг мелкодисперсного порошка, полученного из растворов хлоридов, в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при 773 К в течение 20 ч. приводит к образованию однофазного магнетита Fe_3O_4 , для которого наблюдался фазовый переход, что было установлено с помощью ЯГР-измерений.

Ключові слова: магнетит, нанопорошок, ядерний гамма-резонанс, фазовий перехід.

(Отримано 4 лютого 2014 р.; після доопрацювання — 1 грудня 2014 р.)

1. ВСТУП

Мікро- та нанодисперсні порошки магнітних матеріалів все частіше стають об'єктами досліджень їх магнітних властивостей, які суттєво залежать від розмірів частинок та морфології кластерів, що вони утворюють.

Технологія одержання нанопорошків магнітних матеріалів різної структурної модифікації, як на основі металів, так і їх оксидів на сьогоднішній день є описана багатьма авторами, наприклад [1]. Найбільш застосовним для одержання оксидних нанопорошків є метод їх спільного осадження з водних розчинів солей металів [2–4]. Висока ступінь однорідності і більш низька температура синтезу феритів з дрібнодисперсних порошків є основними перевагами такого методу над керамічною технологією.

В той же час мікроструктура, а також і магнітні властивості одержаних таким способом диспергованих матеріалів є мінливими і залежать від багатьох чинників, особливо від складу використаних вихідних продуктів, методів і параметрів синтезу матеріалів та їх температурної обробки.

Мікро- та нанопорошки магнетиту Fe_3O_4 на сьогодні мають успішне практичне використання: традиційно в якості наповнювача магнітних рідин, а також можуть бути використані в медицині для магнітокерованої доставки ліків, при розробці пристроїв електроніки з новими функціональними можливостями тощо.

При всій обізнаності про кристалічну та магнітну структури та інші фізичні властивості об'ємних моно- та полікристалів Fe_3O_4 морфологія малорозмірних частинок магнетиту, зміна їх магнітної мікроструктури і фізичних властивостей в залежності від способу

одержання, а також режимів температурної обробки ще залишаються малодослідженими та не знаходять широкого відображення в науковій літературі.

Мета наших досліджень полягає у вивченні магнітної мікроструктури, морфології та магнітних властивостей нанорозмірних порошків магнетиту Fe_3O_4 , одержаних двома способами спільного осадження.

2. ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Вихідними продуктами — реагентами при одержанні Fe_3O_4 в першому методі (А) слугували 0,01 н. розчини солей FeCl_2 та FeCl_3 , що були взяті в молярному співвідношенні 1:2, тобто в співвідношенні, в якому йони Fe^{2+} та Fe^{3+} входять у магнетит. Сіль FeCl_3 приготувляли кип'ятінням $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (збагачення по Fe^{57} — 86%) в 10% розчині HCl в колбі зі зворотним холодильником. Після повного розчинення $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кислота, що знаходилась в розчині, нейтралізувалась до $\text{pH} = 5,0$ додаванням NH_4OH (зразок № 1). В деяких випадках нейтралізація не проводилась (зразки № 2, 3). При синтезі зразків № 1, 2 через розчини солей дво- та тривалентного заліза продувався очищений аргон для витіснення вільного кисню. Осадження всіх зразків проводили шляхом додавання до суміші розчинів солей концентрованого NH_4OH до $\text{pH} = 8,0\text{--}10,0$. Порошкоподібну масу, що випала в осад, промивали в дистильованій воді при температурі 293 К до зникнення реакції на лужність. Промиті осади висушували при кімнатній температурі протягом 120 год. (зразки № 1, 2) та при 353 К 14 год. (зразок № 3). Далі проводили відпал частини дрібнодисперсного порошку № 1 у вакуумі 10^{-5} мм рт. ст. при 773 К протягом 20 год.

Другий метод (Б), застосований нами для одержання нанокристалічного фериту заліза Fe_3O_4 , збагаченого на 2% мас. ізотопом Fe^{57} , полягав у такому. Змішували 0,1 н розчини хімічно чистої солі Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та хлориду заліза (III), що містили 0,01 моля FeO і 0,01 моля Fe_2O_3 , відповідно. Розчин хлориду заліза (III) був попередньо приготовлений шляхом розчинення в соляній кислоті суміші 2% $\text{Fe}_2^{57}\text{O}_3$ та 98% Fe_2O_3 марки о.с.ч. природного ізотопного складу. Осадження провадили з допомогою концентрованого розчину аміаку до $\text{pH} = 8,0$. Одержаний розчин з осадом гідроксидів нагрівали до кипіння і залишали охолоджуватись на добу. Після фільтрації та промивання дистильованою водою осад сушили 2 доби при кімнатній температурі і 2–3 год. при 378 К до постійної маси. Окремі порції порошків із загальної суміші піддавали термообробці на повітрі при температурах 473, 573 і 673 К протягом 2 год.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що одержані двома методами порошки складаються з частинок з розмірами від 5

до 25 нм. Рентгеноструктурні мірювання вказували на те, що одержані порошки є однофазними, а їх стала кристалічної ґратниці становить $8,383 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Згідно з [5] така стала ґратниці відповідає магнетиту Fe_3O_4 .

Дослідження ядерного гамма-резонансу (ЯГР) проводили при 295 К і 85 К на установці з сталим прискоренням [6]. Використовували джерело резонансних γ -квантів $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$. Мессбауерові спектри обробляли на комп'ютері з допомогою програми Univem MS 701. Ширина лінії в ЯГР-спектрі для металічного α -Fe становила 0,29 мм/с. Ізомерні зсуви вимірювали відносно α -Fe.

3. ВИВЧЕННЯ СТУПЕНЯ ДИСПЕРСНОСТІ ЗРАЗКІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Розміри частинок одержаних двома методами порошоків визначали з допомогою електронного мікроскопа. Зразки порошку наносили

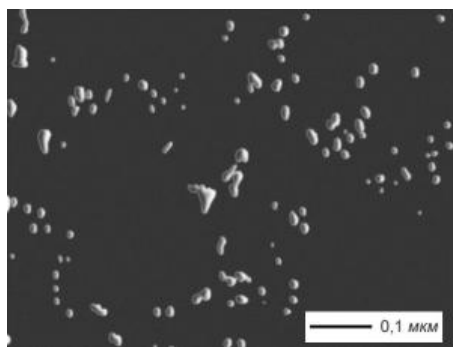


Рис. 1. Мікрофотографія дрібнодисперсного порошку № 1. Середній розмір частинок 11,5–18,0 нм.

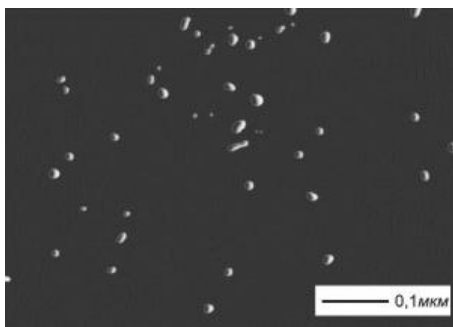


Рис. 2. Мікрофотографія дрібнодисперсного порошку № 2. Середній розмір частинок 8,0–12,0 нм.

на тонке колодійове підложжя, закріплене на мідній сітці. Для кращого розрізнення окремих частинок застосовували темнопільний метод зображення. З вибраної під мікроскопом ділянки порошку одержували мікродифракційну картину, яка складалась з системи кілець, що відповідають окремим відбиттям від частинок речовини. Потім апертурна діафрагма встановлювалася так, щоб крізь неї проходило 2–3 сильних відбивання від частинок. Розміри частинок визначали з мікроснімків одержаного зображення.

Мінімальні розміри частинок, що можна було достовірно розрізнити, становили в околі 5 нм. На рисунках 1, 2 наведено мікрофотографії зразків феритових порошоків № 1 і 2, одержаних методом А. У зразку № 1 найчастіше ($\cong 80\%$) зустрічаються частинки з лінійними розмірами 11,5–18,0 нм. Частка частинок з розмірами $\cong 5,0$ і $\cong 25,0$ нм незначна. Для зразка № 2 найчастіше ($> 60\%$) зустрічаються частинки розміром 8,0–12,0 нм. Частка частинок з розміром $\cong 5,0$ нм тут дещо більша, ніж в № 1.

Розмір найбільших частинок в зразку № 2 не перевищує 20 нм. У зразку № 3 80% частинок мають розміри 8,0–11,5 нм. Решта 20% частинок є меншими від 8,0 нм.

Мікрофотографії порошку, одержаного методом Б, мають вигляд, аналогічний мікрофотографії, яку наведено на рис. 2.

4. МЕССБАУЕРОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Загальновідомо, що в ЯГР-спектрі об'ємного полікристалічного магнетиту при кімнатній температурі спостерігається лише два Зееманових секстети, один з яких відповідає йонам заліза в тетраедричній (А) підґратниці, а другий йонам заліза в октаедричній (В) підґратниці [7, 8].

Для розшифрування ЯГР-спектрів нанорозмірних частинок феритів багатьма авторами пропонуються альтернативні моделі обробки спектрів, зумовлені різними розмірами та різними ступенями кристалізації частинок.

В нашій роботі ЯГР-спектр свіжосинтезованого зразка, одержаного методом Б (рис. 3), за своїм виглядом відповідає нестехіометричному магнетиту. На спектрі цього зразка октаедричним та тетраедричним йонам заліза відповідають секстети з параметрами, характерними для чистого магнетиту, але з відмінним від нього співвідношенням інтенсивностей тетра- та окталіній.

ЯГР-спектр, виміряний за кімнатної температури, ми розкладали на 3 секстети і 1 дублет. Секстет 1 відноситься до йонів Fe^{3+} , що знаходяться в тетраедричних положеннях. Секстет 2 відповідає йонам ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), що знаходяться в кисневих октаедрах. Інтенсивності першого і другого секстетів відрізняються і становлять відповідно 57,41% і 24,35%, що не узгоджується із заселеностями тетраед-

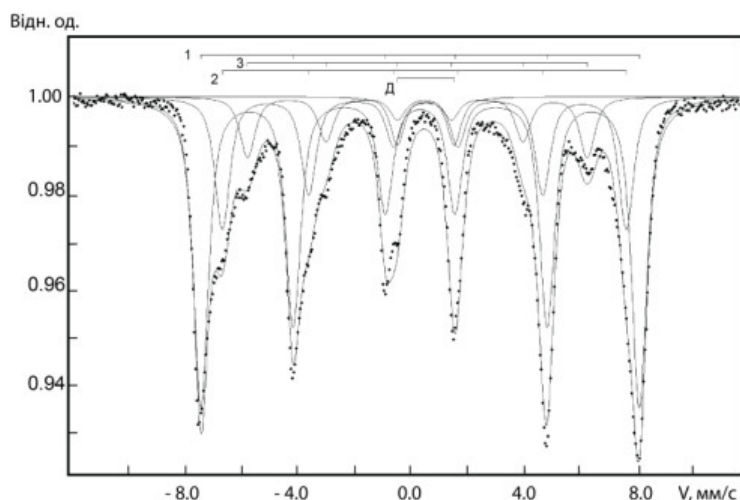


Рис. 3. Спектр Fe^{57} при 295 К зразка дрібнодисперсного порошку, що не піддавався термообробці.

ричної і октаедричної підґратниць стехіометричного магнетиту [9]. На нашу думку, цей факт, очевидно, пов'язаний з особливостями формування нанорозмірних частинок фериту Fe_3O_4 , одержаного за даною технологією.

В елементарній комірці стехіометричного магнетиту Fe_3O_4 32 йони кисню розміщені в вузлах гранецентрованої кубічної ґратниці, а йони заліза займають положення з тетраедричним і октаедричним кисневим оточенням. Вісім тетраположень заселені йонами Fe^{3+} , вісім октаположень — йонами Fe^{2+} , і ще вісім октаположень — йонами Fe^{3+} . Якщо магнетит нестехіометричний, то вважається, що в октаположеннях утворюються катіонні вакансії. Це приводить до того, що у Мессбауеровому спектрі магнетиту інтенсивність ліній, які відповідають октаедричним йонам заліза, буде зменшуватись. Крім того, згідно [10], при кімнатній температурі відношення ймовірностей Мессбауерового ефекту $f_{\text{окта.}}/f_{\text{тетра.}} = 0,94 \pm 0,02$, що також робить внесок у зменшення інтенсивності резонансних ліній секстету 2 порівняно з секстетом 1.

Однак, ці причини є недостатніми, щоб пояснити таку різницю відмінності інтенсивностей ліній тетра- і октасекстетів, адже октаедричних йонів у стехіометричному магнетиті є удвічі більше, ніж тетраедричних. ЯГР-дослідження монокристалічного магнетиту при 4,2 К, проведене в [11], виявило наявність п'яти нееквівалентних В-положень заліза з різними значеннями ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ від 350 до 539 кЕ. Очевидно, ще можуть виникати додаткові нееквівалентні положення для йонів заліза через спотворення кристалічної ґратниці дрібнодисперсного фериту.

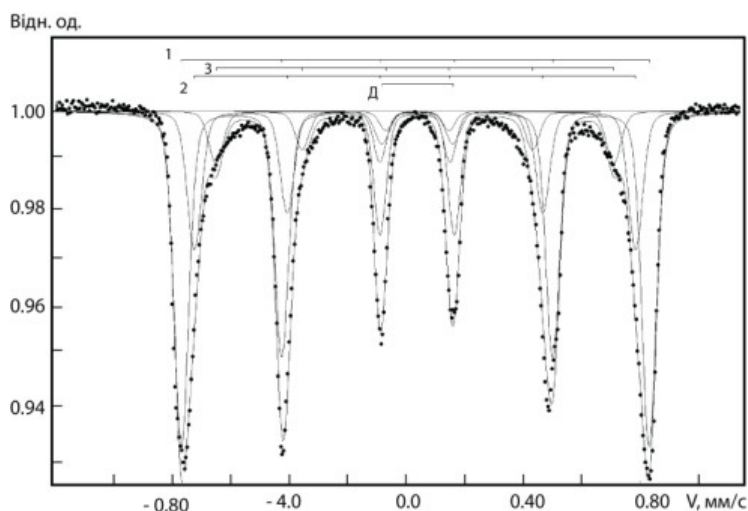


Рис. 4. Спектр Fe^{57} при 295 К зразка дрібнодисперсного порошку після відпалу при 673 К.

Для тетраїонів Fe^{3+} в магнетиті також існують нееквівалентні положення, викликані різним В-оточенням, але їм відповідають близькі значення $H_{\text{еф}}$, що приводить лише до розширення резонансних ліній. Оскільки секстет 3 (рис. 3) має ізомерний зсув, характерний для октаедричних положень заліза, то ми цей секстет також відносимо до йонів ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) в октаедрах. При зменшенні розміру частинок феритового порошку частина октаїонів заліза переходить у стан близький до суперпарамагнітного, і саме ці йони на ЯГР-спектрі відповідають за секстет № 3 [12].

Квадрупольний дублет Д з малою інтенсивністю (3,9%) і великим розщепленням $\Delta = 2,01$ мм/с, очевидно, належить двовалентним йонам заліза, що знаходяться в немагнітній фазі. Можливо, це ультрадрібні частинки магнетиту, що перебувають в парамагнітному стані, або залишки солі Мора, яка використовувалась при синтезі зразків.

На рисунку 4 наведено ЯГР-спектр зразка, відпаленого на повітрі при 673 К. Порівняно зі спектром невідпаленого порошку (рис. 3) зникла структурованість резонансних ліній, а загальна їх ширина зменшилася.

В таблиці 1 наведено значення ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} , ізомерних зсувів δ для трьох секстетів, а також квадрупольних розщеплень Δ та ізомерних зсувів для дублетів, на які було розкладено кожен спектр. Видно, що зі зростанням температури відпалу значення $H_{\text{еф}}$ для всіх секстетів зростають. Це може бути пов'язано зі збільшенням розмірів частинок внаслідок їх спі-

ТАБЛИЦЯ 1. Ефективні магнітні поля $H_{\text{еф}}$, ізомерні зсуви δ , квадрупольні розщеплення Δ , відносні інтенсивності $S_{\text{відн.}}$ секстетів і дублета в нанопорошках Fe_3O_4 , одержаних методом Б.

Лінії	ЯГР-параметри	Без термообробки	Відпал при 473 К	Відпал при 573 К	Відпал при 673 К
Секстет № 1	$H_{\text{еф}}$, кЕ	482	489	492	497
	δ , мм/с	0,32	0,32	0,32	0,34
	$S_{\text{відн.}}$, %	57,7	67,4	67,9	61,8
Секстет № 2	$H_{\text{еф}}$, кЕ	444	371	420	423
	δ , мм/с	0,50	0,37	0,34	0,34
	$S_{\text{відн.}}$, %	24,35	10,31	8,37	9,63
Секстет № 3	$H_{\text{еф}}$, кЕ	373	452	463	469
	δ , мм/с	0,35	0,32	0,31	0,30
	$S_{\text{відн.}}$, %	11,2	17,9	21,9	25,5
Дублет	Δ , мм/с	2,01	2,28	2,39	2,41
	δ , мм/с	0,52	0,30	0,36	0,38
	$S_{\text{відн.}}$, %	3,9	4,4	1,87	2,9

Примітка: Точність мірювання $H_{\text{еф}}$ становила $\pm 1,0$ кЕ, δ — $\pm 0,02$ мм/с, Δ — $\pm 0,02$ мм/с.

кання, а також окисненням двовалентного заліза і перетворенням магнетиту в ферит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, який має також структуру шпінелі з катіонними вакансіями в октапідгратниці, що відповідає структурній формулі $\text{Fe}^{3+}[\square_{1/3}\text{Fe}_{5/3}^{3+}]_4\text{O}_4$ (у квадратні дужки поміщені йони Fe^{3+} і катіонні вакансії октаедричної підгратниці).

Кристалічна структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ є подібною до структури магнетиту, але на відміну від Fe_3O_4 ферит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не містить йонів Fe^{2+} . Хоча йони Fe^{3+} в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ займають тетраедричні і октаедричні положення, однак, магнітні поля на ядрах цих йонів близькі за величиною, і ЯГР-спектр складається з шести ліній, ніби для одного значення магнітного поля, яке згідно [13] становить $496 \pm 0,7$ кЕ, що добре узгоджується з нашими даними для секстету 1 (див. табл. 1) при температурі відпалу у 673 К. Секстети з меншими значеннями $H_{\text{еф}}$, очевидно відповідають частинкам фериту з меншими розмірами.

На рисунках 5, 6 наведено ЯГР-спектри фериту, одержаного в результаті відпалу у вакуумі дрібнодисперсного порошку № 1. Відпал порошку у вакуумі, як встановлено нами, приводить до утворення кластерних утворень з розмірами 15,0–46,0 нм, що сприяє появі в ЯГР-спектрі чіткої надтонкої структури, характерної для магнетиту. Квадрупольний дублет Д на спектрах (рис. 5, 6) відповідає незначній кількості йонів заліза, які знаходяться в парамагнітному стані.

Як уже повідомлялося, ЯГР-спектри фериту Fe_3O_4 при кімнатній

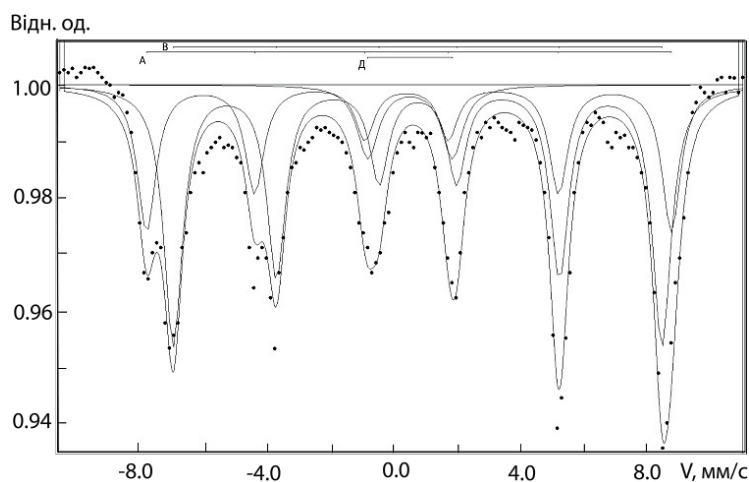


Рис. 5. ЯГР-спектри фериту при 295 К, одержаного в результаті відпалу у вакуумі дрібнодисперсного порошку № 1.

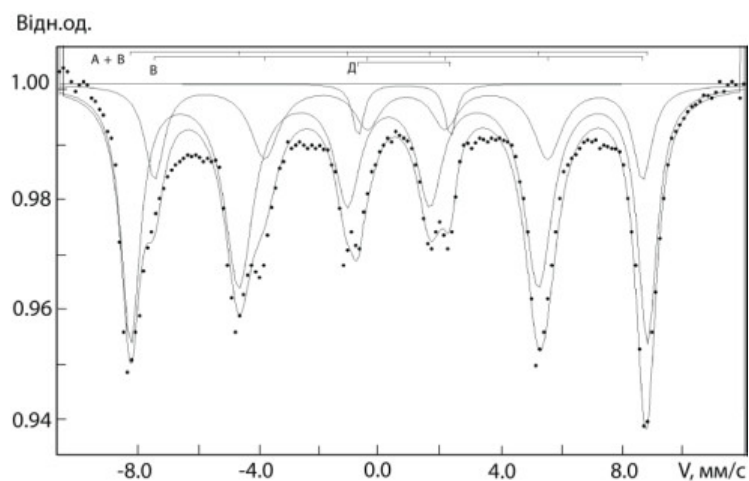


Рис. 6. ЯГР-спектри фериту при 85 К, одержаного в результаті відпалу у вакуумі дрібнодисперсного порошку № 1.

температурі є накладанням двох секстетів, що відповідають йонам заліза, які знаходяться в тетраедричній і октаедричній підґратницях. В зв'язку з тим, що ефективні магнітні поля на ядрах йонів заліза в А- і В-підґратницях мають близькі значення, не всі компоненти Зееманових спектрів цих підґратниць розрізняються. Невелика різниця полів викликає лише незначне розширення окремих ліній Мессбауєрових спектрів.

ТАБЛИЦЯ 2. Магнітні поля (кЕ) на ядрах Fe^{57} в порошках Fe_3O_4 .

T, K	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$
295		$459 \pm 1,0$	$493 \pm 1,0$
85	$480 \pm 2,0$		$505 \pm 1,0$

Вигляд спектрів на рис. 5, 6 пов'язаний з наявністю в магнетиті переходу лад-безлад при температурі 119 К, відомого як «Вервеїв перехід» [7, 8]. Вище температури переходу при 295 К, де кристал є кубічним, в октаедричних положеннях відбувається швидкий обмін електронами між йонами Fe^{3+} і Fe^{2+} і на ЯГР-спектрі для всіх октайонів заліза спостерігається один Зеєманів секстет В (рис. 5), якому відповідає одне значення H_{ef} (див. табл. 2). При охолодженні нижче 119 К симетрія кристала стає орторомбічною, відбувається зміна низки фізичних властивостей магнетиту, в тому числі різке зростання електричного опору. Електрична провідність різко падає від $250 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $40 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Виникає упорядкування октаедричних йонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , які розміщуються пошарово взаємно перпендикулярними рядами. Між йонами $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ і $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ припиняється швидкий обмін електронами, про що свідчить присутність у спектрі двох Зеєманових секстетів, які відповідають йонам $\text{Fe}^{3+}(\text{A} + \text{B})$ і $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ (рис. 6, табл. 2).

Що стосується квадрупольних дублетів, які знаходяться в центральній частині спектрів (рис. 5 і 6), то вони володіють великими квадрупольними розщепленнями Δ : 2,56 мм/с при 295 К і 2,91 мм/с при 85 К, що дозволяє зробити висновок про їх приналежність до йонів двовалентного заліза в парамагнітній домішці [14].

5. ВИСНОВКИ

При осадженні водних розчинів солей дво- і тривалентного заліза двома методами, що відрізняються вихідними реагентами та параметрами синтезу, одержано нанодисперсні порошки магнетиту Fe_3O_4 з розмірами частинок від 5,0 до 25,0 нм різної стехіометрії.

Встановлена з допомогою ЯГР відмінність заселеностей окта- і тетрапідгратниць йонами заліза порівняно зі стехіометричним магнетитом, очевидно, пов'язана з дрібнодисперсністю фериту, вибором вихідних реагентів та умов синтезу.

Відпал нанодисперсного порошку магнетиту у вакуумі 10^{-5} мм рт. ст. при 773 К (20 год.) приводить до утворення кластерних утворень з розмірами 15,0–46,0 нм, що сприяє появі в ЯГР-спектрі надтонкої магнітної структури, характерної для об'ємних зразків магнітовпорядкованого магнетиту.

Зі зростанням температури відпалу нанодисперсного порошку

магнетиту на повітрі значення H_{ef} для всіх секстетів зростають, що пов'язано з окисненням двовалентного заліза і поступовим перетворенням магнетиту в ферит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для нанопорошку магнетиту з розмірами частинок 15,0–46,0 нм спостерігається фазовий перехід, відомий як «Вервеїв перехід», який раніше фіксувався методом ЯГР в об'ємних зразках моно- і полікристалічного магнетиту.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. С. Бушкова, Ю. М. Тафійчук, І. Я. Вилка, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **10**, вип. 2: 297 (2012).
2. C. Upadhyay, H. C. Verma, C. Rath, K. K. Sahu, V. S. Anand, R. P. Das, and N. C. Mishra, *J. Alloys and Comp.*, **326**, Nos. 1–2: 94 (2001).
3. C. Rath, S. Anand, R. P. Das, K. K. Sahu, S. D. Kulkarni, S. K. Datta, and N. C. Mishra, *J. of Appl. Phys.*, **91**, No. 7: 2211 (2002).
4. K. Taeguyn, H. Seunghan, and Y. Hyeon, *IEEE Trans. Magn.*, **41**, No. 10: 3484 (2005).
5. *X-Ray Diffraction Data Cards* (Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials–Joint Committee on Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods: 1955).
6. С. А. Юрьев, С. И. Ющук, И. Д. Набитович, И. М. Сыворотка, В. С. Михайлик, *Физическая электроника*, **23**: 141 (1981).
7. С. І. Ющук, С. О. Юр'єв, В. А. Трухтанов, *Магнітні поля на ядрах атомів у феритах* (Львів: Вид. Нац. ун-ту «Львівська політехніка»: 2009).
8. R. Vauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, and E. Segal, *Phys. Rev.*, **122**, No. 5: 1447 (1961).
9. Ж. Бляссе, *Кристаллохимия феррошпинелей* (Москва: Металлургия: 1968) (пер. с англ.).
10. R. Greatrex, *Spectroscopic Properties Inorg. and Organomet. Compounds (London)*, **6**, No. 494: 1 (1973).
11. B. J. Evans and E. F. Westrum, *Phys. Rev. B*, **5**, No. 9: 3791 (1972).
12. Ю. Ф. Крупянский, И. П. Суздаев, *ЖЭТФ*, **67**, № 2: 736 (1974).
13. A. Krauth and G. Tomandl, *phys. stat. solidi*, **37**, No. 1: 193 (1970).
14. В. И. Гольданский, *Эффект Мёссбауэра и его применение в химии* (Москва: Изд. АН СССР: 1963).

REFERENCES

1. V. S. Bushkova, Yu. M. Tafiychuk, and I. Ya. Vylka, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, No. 2: 297 (2012) (in Ukrainian).
2. C. Upadhyay, H. C. Verma, C. Rath, K. K. Sahu, V. S. Anand, R. P. Das, and N. C. Mishra, *J. Alloys and Comp.*, **326**, Nos. 1–2: 94 (2001).
3. C. Rath, S. Anand, R. P. Das, K. K. Sahu, S. D. Kulkarni, S. K. Datta, and N. C. Mishra, *J. of Appl. Phys.*, **91**, No. 7: 2211 (2002).
4. K. Taeguyn, H. Seunghan, and Y. Hyeon, *IEEE Trans. Magn.*, **41**, No. 10: 3484 (2005).

5. *X-Ray Diffraction Data Cards* (Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials–Joint Committee on Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods: 1955).
6. S. A. Yur'ev, S. I. Yushchuk, I. D. Nabitovich, I. M. Syvorotka, and V. S. Mihajlik, *Fizicheskaya Elektronika*, **23**: 141 (1981) (in Russian).
7. S. I. Yushchuk, S. O. Yur'iev, and V. A. Trukhtanov, *Magnitni Polya na Yadrakh Atomiv u Ferytakh* [Magnetic Fields on Nuclei of Atoms in Ferrites] (Lviv: Vyd. Nat. Univ. «Lvivska Politehnika»: 2009) (in Ukrainian).
8. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, and E. Segal, *Phys. Rev.*, **122**, No. 5: 1447 (1961).
9. G. Blasse, *Kristallokhimiya Ferroshpineley* [The Crystal Chemistry of Ferros spinels] (Moscow: Metallurgiya: 1968) (Russian translation).
10. R. Greatrex, *Spectroscopic Properties Inorg. and Organomet. Compounds (London)*, **6**, No. 494: 1 (1973).
11. B. J. Evans and E. F. Westrum, *Phys. Rev. B*, **5**, No. 9: 3791 (1972).
12. Yu. F. Krupyanskiy and I. P. Suzdalev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **67**, No. 2: 736 (1974) (in Russian).
13. A. Krauth and G. Tomandl, *phys. stat. solidi*, **37**, No. 1: 193 (1970).
14. V. I. Goldansky, *Effekt Messbauera i Ego Primenenie v Khimii* [Mössbauer Effect and Its Application in Chemistry] (Moscow: Izd. AN SSSR: 1963) (in Russian).