

Sm³⁺含量对 BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ (x ≤ 0.4) 铁氧体纳米纤维结构和磁性能的影响

孟献丰* 郭立举 沈湘黔

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 以金属盐和柠檬酸为原料, 采用溶胶-凝胶法制备直径在 1 μm 以内的 BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ (x ≤ 0.4) 铁氧体纳米纤维。采用 FTIR、SEM、EDS、XRD 和 VSM 对 BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ (x ≤ 0.4) 铁氧体纳米纤维进行表征。结果表明, 经 950 °C 烧结后, BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ (x ≤ 0.4) 铁氧体已成相, 且其微观结构和磁性能受掺杂离子浓度的影响。随着 Sm³⁺ 含量的增加, 饱和磁化强度呈先减小后增大的趋势, 而矫顽力随 Sm³⁺ 含量增加而逐渐增大, 由 x=0 时的 348.8 kA·m⁻¹ 增大到 x=0.4 时的 427.5 kA·m⁻¹。与之相对应, 在液氮(77 K)条件下, 纤维的饱和磁化强度有显著的提高, 而矫顽力则明显下降, 这主要是由于纳米晶的表面自旋提高造成的。

关键词: 钡铁氧体; Sm³⁺ 掺杂; 纤维; 磁性能; 自旋

中图分类号: O614; TQ343.41

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0263-06

Effect of Sm³⁺ Substitution on Structure and Magnetic Properties of BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ (x ≤ 0.4) Ferrite Nanofiber

MENG Xian-Feng* GUO Li-Ju SHEN Xiang-Qian

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ (x ≤ 0.4) ferrite nanofibers below 1 μm were prepared by sol-gel method from starting reagents of metal salts and citric acid. These nanofibers were characterized by FTIR, SEM, EDS, XRD and VSM. The results show that the BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ (x ≤ 0.4) ferrites were obtained at 950 °C. The microstructure and magnetic property of nanofibers are mainly influenced by Sm³⁺ contents. The specific saturation magnetization of BaSm_xFe_{12-x}O₁₉ ferrite nanofiber calcined at 950 °C initially decreases and then increases with a further Sm content, while the coercivity exhibits a continuous increase from 348.8 kA·m⁻¹ (x=0) to 427.5 kA·m⁻¹ (x=0.4). The differences of magnetic properties are attributed to surface spin.

Key words: barium ferrite; Sm substitution; fibers; magnetic property; surface spin

0 引 言

六角钡铁氧体(BaFe₁₂O₁₉)作为一种永磁材料, 具有矫顽力大、共振频率高、热稳定性高和抗腐蚀能力强等特点, 而且具有原料来源广泛、生产成本低、性能稳定等优点, 广泛应用于电子通讯、高密度磁记录媒介、彩色显示、磁光和磁性器件及电磁屏蔽

等领域, 尤其是近年来在微波吸收领域已引起人们极大的兴趣^[1-7]。但是在实际生产过程中, 钡铁氧体的各项性能与其理论值相比尚有较大差距, 同时为了调控其性能的变化, 以满足不同实际应用的需要, 人们开始进行离子掺杂方面的研究^[8-12]。Wang 等^[13]通过化学共沉淀法制备了 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ 粉体, 研究了 Co-Ti 取代 Fe 对结构和磁性能的影响。

收稿日期: 2011-07-14。收修改稿日期: 2011-10-08。

国家自然科学基金(No.50674048), 中国博士后科学基金(No.20080431069)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mx2029@ujs.edu.cn

发现 Co-Ti 含量的增加对初始磁导率和磁共振频率的提高有显著的影响。Liu 等^[14]研究了 La-Co 取代对磁性能的影响,随着 La-Co 浓度的增加,体系的 M_s 和 H_c 显著增加,但 B_r 却明显减小。

到目前为止,对于 Sm 掺杂的钡铁氧体的研究主要集中在粉体^[15],对一维材料尤其是一维纳米结构材料的研究未见报道。一维纳米结构材料由于具有量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、界面效应及高长径比和明显的形状各向异性等特点,使它们的光、电、磁等物理性质发生质的变化,可被潜在的应用于传感器、磁记录、微波吸收、生物医学等领域^[16-17]。目前制备纤维的方法主要有静电纺丝法^[18]、气-液-固相生长法^[19]、电镀模板法^[20]和溶胶-凝胶法^[1]等。本实验采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体纳米纤维,研究 Sm^{3+} 含量对钡铁氧体纤维的形貌、微观结构和磁性能的影响。

1 实验部分

1.1 纤维制备

本实验采用溶胶-凝胶法制备 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体纳米纤维,制备过程参照 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体纤维的制备过程^[21]。将一定量的柠檬酸 $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{A.R.}]$,硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{A.R.}]$,硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{A.R.}]$ 和硝酸钐 $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3]$ 溶于去离子水中,其中柠檬酸根和金属离子的比例在 1.5:1 左右,用氨水调节 pH 值至 3~4,室温下磁力搅拌 24 h 后置于旋转蒸发器中,在 60~75 °C 真空脱水得到凝胶。具有可纺性的凝胶经自制纺丝机制得 1 μm 左右的纤维素丝,以 3 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至不同的温度焙烧制得

目标纤维。

1.2 纤维表征

利用美国 NICOLET 公司的 NEXU470 傅立叶红外光谱仪(FTIR)研究目标产物的结构;通过日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ 管电流为 10 mA,管电压为 50 kV,扫描速度为 4° $\cdot\text{min}^{-1}$,步宽 0.01° $\cdot\text{min}^{-1}$)分析目标产物的物相组成;采用日本 JEOL 公司的 JSM-7001F 型场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)表征所制备纤维的形貌、化学组成和微观结构。使用南京大学仪器厂生产的 HH-15 振动样品磁强计(VSM)测量 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体纤维在 300 K 和 77 K 的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 纤维的结构分析

图 1 和图 2 分别为 950 °C 烧结 1 h 后,目标产物的 XRD 和 FTIR 图谱。从图 1 可以看出,经 950 °C 焙烧后,钡铁氧体相(PDF No.27-1029)已经生成,随着 Sm^{3+} 含量的增加,没有其它杂峰的出现,这说明 Sm^{3+} 已有效进入钡铁氧体晶格,且未破坏其晶体结构。从局部放大图中可以看出,随着 Sm^{3+} 含量的增加,样品的特征衍射峰向小角度有稍许偏移,当含量达到 0.4 时,偏移有明显增大趋势,这主要是由于 Sm^{3+} 的离子半径(0.096 nm)大于 Fe^{3+} 的离子半径(0.065 nm), Sm^{3+} 的掺杂改变了样品的晶胞参数的缘故。根据 114 衍射面衍射峰数据,利用 Scherrer 公式计算了纤维中晶粒的平均尺寸,所得结果列于表 1 中。从表 1 可以看出,随着 Sm^{3+} 含量的增加,所制备

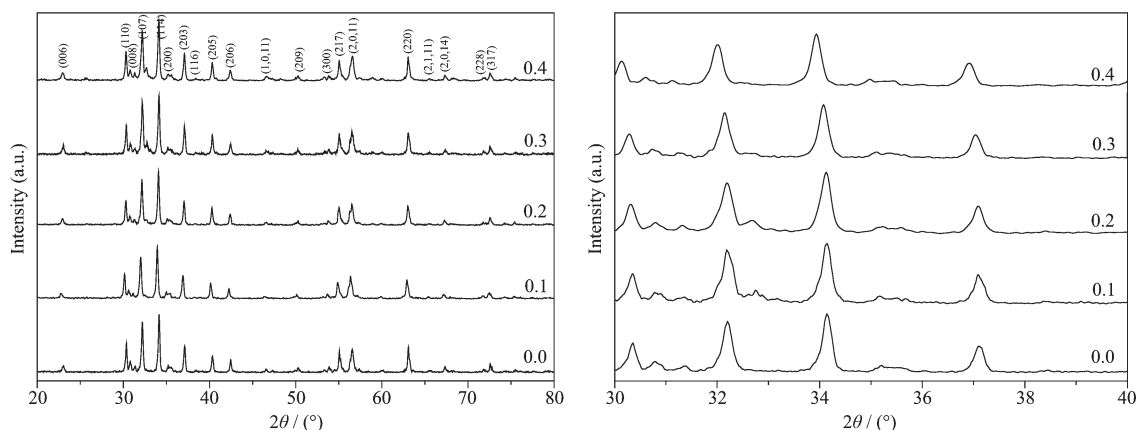


图 1 950 °C 焙烧 1 h,不同 Sm^{3+} 含量 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 纳米纤维的 XRD 图及局部放大图

Fig.1 XRD patterns of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ nanofibers calcined at 950 °C for 1 h with different Sm^{3+} content and partial enlarged drawing

表 1 950 °C 焙烧 1 h, 不同 Sm^{3+} 含量的 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 纳米纤维的晶粒尺寸(D)和 FTIR 特征峰
Table 1 Grain size and FTIR characteristic frequencies (ν_1 , ν_2 , ν_3) of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ nanofibers with different Sm^{3+} contents calcined at 950 °C for 1 h

x in $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	D / nm	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
0	59	441.6	549.6	595.9
0.1	58	436.0	543.9	593.8
0.2	56	432.0	545.8	590.1
0.3	55	430.1	545.8	590.1
0.4	53	430.0	543.2	582.4

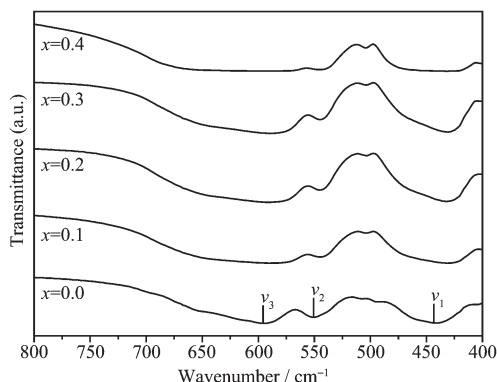


图 2 950 °C 焙烧 1 h, 不同 Sm^{3+} 含量 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 纳米纤维的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR patterns of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ nanofibers calcined at 950 °C for 1 h with different Sm^{3+} content

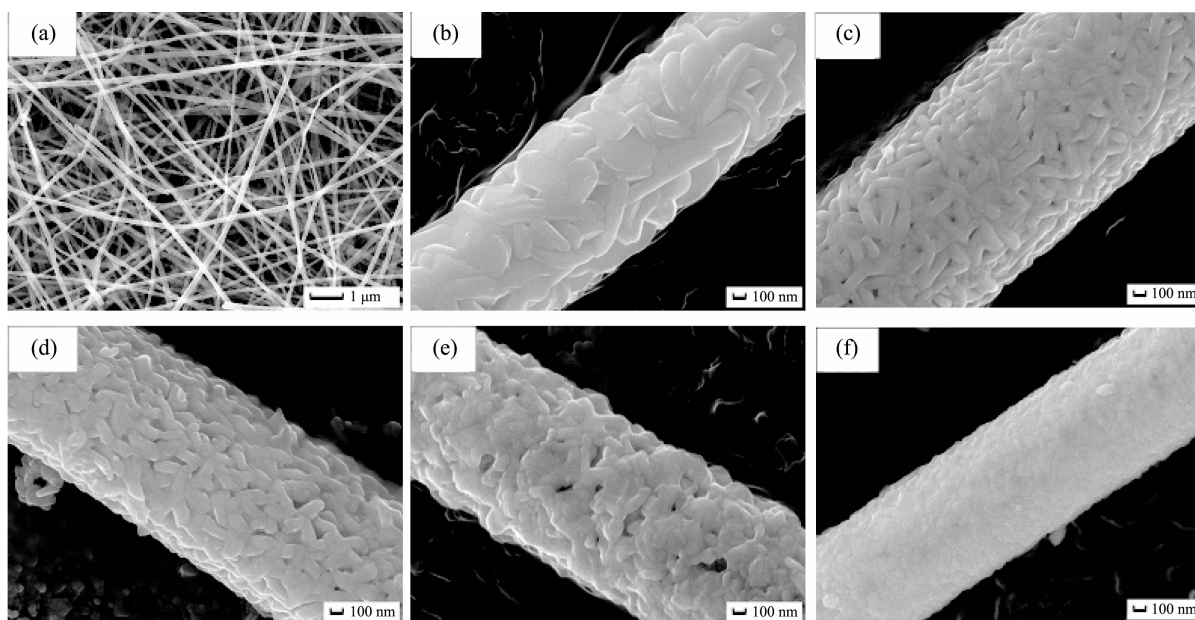
的纤维中晶粒的平均晶粒尺寸由 $x=0$ 时的 59 nm 逐渐减小到 $x=0.4$ 时的 53 nm。这主要是由于 Sm^{3+}

的 4f 电子层具有稳定的结构, 随着 Sm^{3+} 取代 Fe^{3+} , 提高了 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 铁氧体纤维的热稳定性, 因此需要更高的能量使铁氧体结晶化完全和晶粒长大, 从而抑制了晶粒的生长^[22-23]。

从图 2 可知, 在 430 cm^{-1} 、540 cm^{-1} 和 590 cm^{-1} 附近出现了归属于 M 型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的特征吸收峰, 说明 Sm^{3+} 的掺杂并没改变 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的晶体结构, 这与 XRD 的结果一致。但随着 Sm^{3+} 含量增加, 特征峰出现宽化现象, 且特征峰向低波数方向移动, 对应的 ν_1 , ν_2 和 ν_3 值列于表 1。这主要是因为 Sm^{3+} 的半径大于 Fe^{3+} 的半径, 随着 Sm^{3+} 取代 Fe^{3+} 进入晶格, 改变了铁氧体晶格中 Fe-O 键的距离, 使晶格产生畸变, 从而使吸收峰向低频方向移动^[24]。

2.2 纤维的形貌分析

图 3 给出了 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 纳米纤维在 950 °C 焙烧 1 h 后的 SEM 像。从图 3 可以看出, 所



(a) 0.2 (b) 0 (c) 0.1 (d) 0.2 (e) 0.3 and (f) 0.4

图 3 950 °C 焙烧 1 h 后, 不同 Sm^{3+} 含量的 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 纳米纤维的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ nanofibers with different Sm^{3+} contents calcined at 950 °C for 1 h

制备的纤维具有较大的长径比,纤维的直径均匀分布在 $1\ \mu\text{m}$ 以内。当掺杂量为 0 时,可以看到纤维的表面主要由六角片状颗粒组成,片厚约为 $100\ \text{nm}$,且排列较为紧密。随着 Sm^{3+} 离子掺量的不断增加,根据 XRD 结果,组成纤维的晶粒逐渐减小,晶粒相互团聚,六角片状颗粒不再明显。

表 2 950 °C 焙烧 1 h 后,不同 Sm^{3+} 的 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 纳米纤维 EDS 成分分析和磁性能

Table 2 EDS elemental analysis and magnetic property of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ nanofibers with different Sm contents calcined at 950 °C for 1 h

x in $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	Ba / at%	Sm / at%	Fe / at%	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$H_c / (\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$
0	3.1	—	37.4	68.7	42.2	348.8
0.1	3.1	0.3	37.2	61.1	37.1	405.5
0.2	3.2	0.6	36.9	55.5	34.5	412.5
0.3	3.1	0.9	36.5	53.2	33.8	421.6
0.4	3.2	1.2	36.3	57.8	34.8	427.5

2.3 纤维的磁性能分析

图 4 所示为不同 Sm^{3+} 含量 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体纳米纤维的磁滞回线,对应的磁性能参数,如饱和磁化强度(M_s),剩磁(M_r)和矫顽力(H_c)列于表 2 中。由表 2 可知,随着 Sm^{3+} 含量的增加,样品的饱和磁化强度和剩磁皆有先减小后增大的变化趋势,在 $x=0.3$ 时,分别到达最小值 $53.2\ \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $33.8\ \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$,但都小于母体钡铁氧体($68.7\ \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $42.2\ \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$),且增大幅度不大。这是因为 Fe^{3+} 的离子磁矩主要来源于它的未成对电子的自旋运动磁矩,为 $5\mu_B$,而 Sm^{3+} 的磁矩为 $1.55\mu_B$,当 Fe^{3+} 被 Sm^{3+} 取代后,导致体系的总磁矩减小,并且由于 Sm^{3+} 的半径比 Fe^{3+} 的大,其价轨道的能量比 O^{2-} 的高得多,随着 Sm^{3+} 含量的增加,能量上的不匹配减弱了 A-O-

为了验证制备的 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 纳米纤维的组分设计,利用能谱仪(EDS)对纤维的元素组成进行分析(误差不超过 0.1%),并计算了各元素的原子百分数,所得数值列于表 2。由表 2 可知,利用溶胶-凝胶法制备的 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 纤维的组分基本满足预期组分设计要求。

B 超交换作用,导致饱和磁化强度降低^[26-27]。另一方面,对于纳米颗粒,由于具有大的比表面积,导致了表面结构的无序性, Sm^{3+} 含量的增加会使表面上产生一层伪自旋结构,破坏了晶粒表面磁矩共线性,从而引起晶粒表面或内部的自旋翻转,从而降低了体系中总的磁畴数目,也会使饱和磁化强度降低^[24-25]。

当 Sm^{3+} 含量不小于 0.3 时,一部分 Sm^{3+} 会驻留在晶界中,造成晶格膨胀,晶格参数的变化将会产生晶格应变,从而产生一定的微观内应力,改变了键角并增大 A-O-B 的超交换作用,因此饱和磁化强度略有增加^[15,28]。上述因素综合导致 Sm^{3+} 掺杂样品的饱和磁化强度随 Sm^{3+} 含量的增加呈现先减小后增大的变化趋势。

与之相对应,随 Sm^{3+} 含量的增加,矫顽力呈现出持续增大的变化趋势,由 $x=0$ 时的 $348.8\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 上升到 $x=0.4$ 时 $427.5\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$,增幅为 22%。这主要是因为 Sm^{3+} 的半径大于 Fe^{3+} 的半径,随着 Sm^{3+} 含量的增加,破坏了晶体结构原有的对称性,阻碍了磁畴壁的移动;另外,与 Fe 相比 Sm 的各向异性较大,随着 Sm^{3+} 含量的增加,会使晶体中空隙和晶界增多,颗粒的各向异性增大,从而使矫顽力增加^[14]。

图 5 和图 6 分别给出了样品在室温 (300 K) 和液氮 (77 K) 条件下测试的不同 Sm^{3+} 含量纤维的饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)的变化曲线。由图 5 可知,在液氮 (77 K) 中,样品的饱和磁化强度均明显高于在室温 (300 K) 条件下测得的数据。这一差异主要是由纳米晶体表面的自旋无序程度降低造成的。在

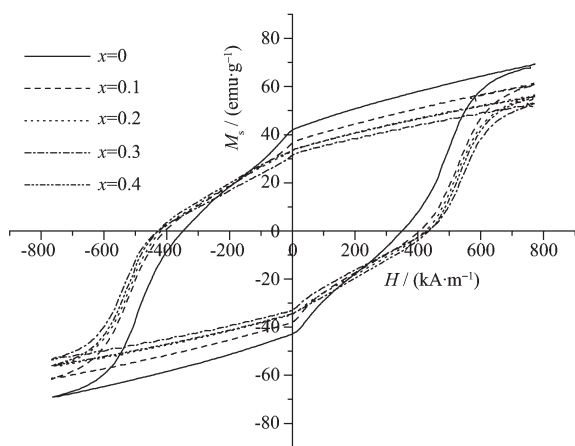


图 4 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 铁氧体纳米纤维的磁滞回线
Fig.4 Hysteresis loop for of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ferrite nanofibers with different Sm^{3+} content

液氮中,样品的热扰动受到限制,使得表面原子的自旋无序状态减弱,在外磁场方向上,原本处于无序状态的磁矩择优取向,从而使得饱和磁化强度增大。与饱和磁化强度不同,样品在液氮(77 K)中的矫顽力变化趋势虽与室温(300 K)大体相同,但数值始终低于室温条件下的数据。这是因为在液氮条件下,随着 Sm^{3+} 含量的增加,会使得磁性离子间的超交换作用减弱,使体系内的自旋电子对开始倾斜,同时磁性离子也由磁共线性向非共线性结构转变,在晶体表面形成一个非磁化层,抑制了超交换作用,从而使矫顽力降低^[29-33]。

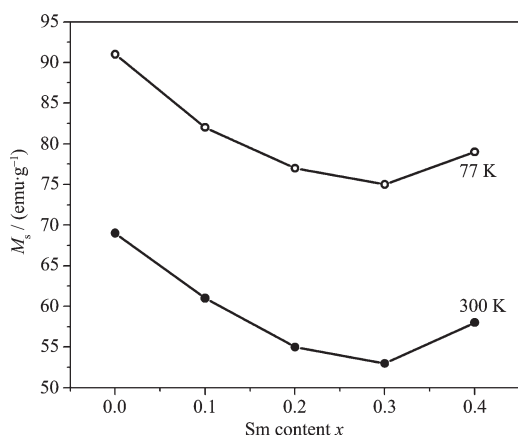


图5 在300 K和77 K下, $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 铁氧体纤维的饱和磁化强度随 Sm 含量的变化曲线

Fig.5 M_s of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ferrite fibers with different Sm content at 300 K and 77 K

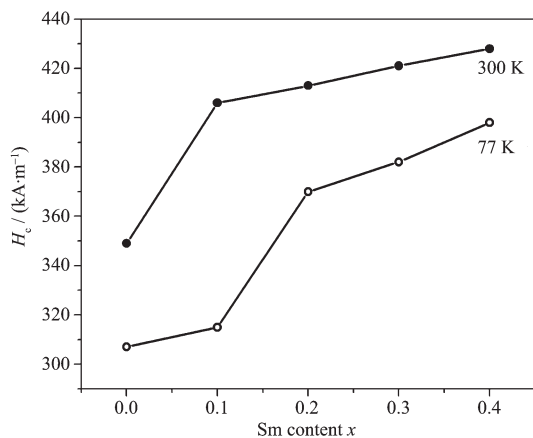


图6 在300 K和77 K下, $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 铁氧体纳米纤维的矫顽力随 Sm^{3+} 含量的变化曲线

Fig.6 H_c of $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ferrite nanofibers with different Sm^{3+} content at 300 K and 77 K

3 结论

以金属盐和柠檬酸为原料,采用溶胶-凝胶法

成功制备了直径在 $1 \mu\text{m}$ 以内的 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体纳米纤维。经 950°C 烧结后, $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体已成相。 $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体纤维的形貌和磁性能受掺杂离子浓度的影响。随着 Sm^{3+} 含量的增加, $\text{BaSm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.4$) 铁氧体纤维的晶粒开始减小。与此同时,饱和磁化强度呈先减小后增大的趋势。而矫顽力逐渐增大,由 $x=0$ 时的 $348.8 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 增大到 $x=0.4$ 时的 $427.5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在液氮(77 K)条件下,纤维的饱和磁化强度有显著提高,而矫顽力则明显下降,这主要是由于纳米晶的表面自旋提高造成的。

参考文献:

- [1] Pullar C, Stacey H, Taylor D, et al. *Acta Mater.*, **2001**, **49** (20):4241-4250
- [2] Mali A, Ataie A. *Scripta Mater.*, **2005**, **53**:1065-1070
- [3] Mu H, Pan F, Chen N, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **48**:1369-1372
- [4] TAN Yu-Zhuo(谭玉琢), MENG Jin-Hong(孟锦宏), SUN Jie(孙杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **12**(24):1989-1993
- [5] ZHOU Ming-Shan(周明善), SHEN Rui-Qi(沈瑞琪), XU Ming(徐铭), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **9**(25):1622-1626
- [6] Parkin P, Elwin G, Barquin F, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **9**(8): 643-645
- [7] GUO Yuan-Zheng(郭远征), LI Cong-Ju(李从举), WANG Jiao-Na(王娇娜). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**(6):1018-1021
- [8] LIU Ping(刘鹏), ZENG De-Chang(曾德长), ZHANG Ya-Hui(张亚辉), et al. *J. Magn. Mater. Devices(Cixing Cailiao Qijian)*, **2007**, **38**:5-12
- [9] Jacoboa E, Hermea C, Bercoffb G. *J. Alloys Compd.*, **2010** (495):513-515
- [10] Teh B, Saravanan N, Jefferson A. *Mater. Chem. Phys.*, **2007** (105):253-259
- [11] Koga N, Tsutaoka J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, **313**:168-175
- [12] LI Qiao-Ling(李巧玲), ZHANG Cun-Rui(张存瑞), ZHAO Jing-Xian(赵静贤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **2**(25):312-216
- [13] Wang S, Li T, Zhou J, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**, **257**:100-106
- [14] Liu S, Hernández-Gómez P, Huang K, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **305**:524-528

- [15] Xu J, Ji J, Zou F, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2011**, **323**: 157-162
- [16] ZHANG Jia(庄稼), CHEN Xue-Ping(陈学平), CHI Yan-Hua(迟燕华), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**: 154-157
- [17] Whitney M, Jiang S, Searson C. *Science*, **1993**, **261**: 1316-1319
- [18] Tanase M, Bauer A, Hultgren A, et al. *Nano Lett.*, **2001**, **1**: 155-158
- [19] Yang Y, Sun W, Tay K, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**(14): 1839-1844
- [20] Dubois S, Marchal C, Beuken M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**(3): 396-398
- [21] Song Z, Shen Q, Xiang J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, **120**: 213-216
- [22] Zhao L J, Yang H, Zhao X P, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**(1): 1-6
- [23] Gama L, Diniz A P, Costa A C F M, et al. *Phys. Rev. B: Condens. Mater.*, **2006**, **384**(1/2): 97-99
- [24] Xiang J, Shen Q, Song Z, et al. *J. Solid. State. Chem.*, **2010**, **183**: 1239-1244
- [25] Zhao J, Yang H, Yu X, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **305**(1): 91-94
- [26] Shen Q, Liu Q, Song Z, et al. *Appl. Phys. A* DOI 10.1007/s00339-011-6294-3
- [27] Bai M, Liu X, Xie T, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2000**, **68**: 182-185
- [28] Rashad M, Mohamed M, El-Shall H. *J. Mater. Process. Technol.*, **2008**, **198**: 139-142
- [29] Hocheppied F, Pileni P. *J. Appl. Phys.*, **2000**, **87**: 2472-2478
- [30] Zhao M, Dunnill W, Zhu Q. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 916-921
- [31] Fang C, Ong K, Zhang Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, **191**: 277-281
- [32] Zhao J, Han Y, Yang H, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, **309**: 11-17
- [33] Zhao M, Dunnill W, Zhu Q, et al. *Chem. Mater.* **2007**, **19**: 916-