Письма в ЖЭТФ, том 120, вып. 3, с. 178 – 183 © 2024 г. 10 августа

Покрывающая способность наночастиц сульфида серебра в сульфидных композитах

С. И. Садовников, И. И. Леонидов, А. А. Валеева, А. И. Гусев[1)]

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2024 г.
После переработки 1 июля 2024 г.
Принята к публикации 3 июля 2024 г.

Методом химического соосаждения синтезированы сульфидные композиты ZnS/Ag_2S с разным содержанием сульфида серебра. Размер наночастиц ZnS и Ag_2S в композитах ZnS/Ag_2S, содержащих менее 1.0 мол. % Ag_2S, составляет ~ 4 и не более 3 нм соответственно. Введение наночастиц сульфида серебра в композиты ZnS/Ag_2S приводит к осаждению Ag_2S на поверхность наночастиц ZnS. Легирование наночастиц ZnS всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag_2S достаточно для образования покрывающей оболочки сульфида серебра на поверхности наночастиц ZnS.

DOI: 10.31857/S0370274X24080036, EDN: WDTYRH

Сульфиды серебра Ag_2S и цинка ZnS используются в люминофорах, солнечных элементах, светодиодах, катализаторах. Композиты и гетеронаноструктуры на основе нанокристаллических полупроводниковых сульфидов Ag_2S и ZnS позволяют регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваются как перспективные наноматериалы для твердотельных ультрафиолетовых лазеров, быстродействующих переключателей сопротивления, для применения в фотокатализе [1–3].

Низкотемпературная полупроводниковая фаза сульфида серебра – акантит α-Ag_2S с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой существует при температуре ниже 450 K. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита α-Ag_2S равна 0.9–1.1 эВ [4].

Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификация α-ZnS имеет кубическую структуру сфалерита ZnS (тип $B3$) и стабильна при температуре ниже 1290 K. В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид цинка является широкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны E_g кубического α-ZnS составляет 3.50–3.76 эВ [5, 6].

Одним из методов получения композитных структур ZnS/Ag_2S с высоким (10 мол. % и более) содержанием сульфида серебра является соосаждение из водных коллоидных растворов [3, 7].

В настоящее время проблема синтеза композитных структур на основе наноструктурированных сульфидов Ag_2S и ZnS еще не решена полностью. В частности, отсутствуют работы по синтезу композитных структур ZnS/Ag_2S с малым (менее 1 мол. %) содержанием Ag_2S. Систематические исследования низкоконцентрированных композитов ZnS/Ag_2S, содержащих ~ 0.1–1.0 мол. % Ag_2S, отсутствуют. Имеются частные работы по синтезу кристаллов ZnS, допированных серебром [8], по получению нанокомпозитов $ZnS@Ag_2S$ в обратной микроэмульсии [9], по синтезу нанокомпозитов ZnS/Ag_2S методом катионного обмена [10], наночастицы $Ag_2S@ZnS$ типа ядро–оболочка получали в водных растворах с использованием микроволнового излучения [11].

В последнее время появились новые работы по получению и исследованию нанокомпозитов ZnS/Ag_2S. *In situ* синтез нанодисперсной системы ZnS–Ag_2S с помощью катионного обмена, действующей как тепловой биомаркер, описан в работе [12]. Квантовые точки Ag_2S/ZnS типа ядро/оболочка с повышенным квантовым выходом синтезированы на границе раздела в капельном микрореакторе [13]. Сравнительный анализ синтеза и каталитической активности TiO_2 и композитов AgZnS [14] показал, что композит AgZnS (допированный серебром сульфид цинка) обладает повышенным выделением водорода из водных растворов. Повышение фотокаталитической активности композитов AgZnS, CuZnS, CoZnS, полученных катионным допированием ZnS добавками Ag, Cu и Co, в реакциях выделения водорода рассмотрено в работе [15].

Спектры комбинационного рассеяния света (рамановские спектры) нанокомпозитов $ZnS@Ag_2S$ и $ZnS@Ag_2S/RGO$ (RGO – восстановленный оксид гра-

[1)]e-mail: gusev@ihim.uran.ru

фена) с высокой каталитической активностью в видимой области измерены в работе [16]. Химическое осаждение композитных наночастиц ZnS/Ag_2S и изучение их структуры и оптических свойств методом комбинационного рассеяния света (micro-Raman spectroscopy) описано в работе [17]. Zhang и соавторы [18] получили композитные электроды $ZnS@Ag_2S$ на основе квантовых точек сульфидов серебра и цинка для фотоэлектрохимических датчиков.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) дает важную информацию о строении полупроводниковых наноструктур и является неразрушающим аналитическим методом идентификации различных соединений серебра и цинка, чьи колебательные частоты находятся в ближней инфракрасной области. Изучение комбинационного рассеяния света композитами ZnS/Ag_2S позволяет выявить особенности их строения и роль сульфида серебра в них.

Ранее осаждение сульфидов Ag_2S и ZnS с образованием гетероструктур ZnS/Ag_2S было промоделировано методом классической молекулярной динамики в работе [19], а в работе [20] было рассмотрено строение границы раздела в композитной структуре Ag_2/ZnS. В настоящей работе мы представляем экспериментальное исследование строения композитных структур ZnS/Ag_2S с помощью комплекса методов, включающих рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния.

Гетеронаноструктуры ZnS/Ag_2S с содержанием 10 и более мол. % сульфида серебра получали двухстадийным соосаждением сульфидов Ag_2S и ZnS из водных коллоидных растворов в работах [3, 7]. В данной работе композиты ZnS/Ag_2S с низкой (от 0.1 до 4.0–10.0 мол. % Ag_2S) концентрацией сульфида серебра синтезировали модифицированным соосаждением Ag_2S и ZnS, экспериментально подбирая для синтеза сульфида серебра низкоконцентрированные составы реакционных смесей. Для этого на 100 мол. % сульфида цинка вводилось x мол. % сульфида серебра, поэтому конкретный состав синтезированных композитов представляли как ZnS/Ag_2S-(x), где величина x – содержание Ag_2S в мол. % на 100 мол. % ZnS. Составы реакционных смесей и синтезированных композитных структур ZnS/Ag_2S-(x) приведены в табл. 1.

Осажденные сульфидные нанопорошки и композиты исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\mathrm{Cu}\alpha_{1,2}$-излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20{-}95°$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02°$ и временем сканирования 10 с в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [21]. Средний размер D частиц в синтезированных сульфидах и композитах ZnS/Ag_2S определяли рентгенодифракционным методом по уширению дифракционных отражений, используя зависимость приведенного $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta)\cos\theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2\sin\theta)/\lambda$.

Микроструктуру синтезированных композитов ZnS/Ag_2S изучали с применением просвечивающего электронного микроскопа ThemisZ (Thermo Fisher, USA). Наличие в нем двух корректоров аберраций позволяет получать изображения микроструктуры наночастиц с разрешением по решетке до 0.07 нм как в прямом изображении, так и в режиме HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy), проводить EDX картирование практически с атомарной точностью и с определением позиций как тяжелых (Ag, Zn), так и легких (S) элементов. Микроструктуру композитов ZnS/Ag_2S изучали также методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Carl Zess EVO40 в режиме обратно отраженных электронов, а элементный состав определяли с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) синтезированных сульфидов цинка и серебра и композитных структур ZnS/Ag_2S были зарегистрированы в интервале 50–3500 см$^{-1}$ на рамановском микроскопе Renishaw inVia Reflex, оснащенном конфокальным микроскопом Leica DML2700 и охлаждаемым CCD (cooled charge-coupled device detector) детектором. В области рамановских сдвигов более 1900 см$^{-1}$ интенсивность полос комбинационного рассеяния была на уровне фона, поэтому все представленные далее спектры КРС ограничены 1900 см$^{-1}$. Для съемки спектров КР использовали диодный лазер RL785 ближнего ИК диапазона с длиной волны 785 нм. Спектральное разрешение составляло 1 см$^{-1}$, мощность возбуждающего излучения на образце варьировалась от 0.5 до 1.0 мВт, время экспозиции составляло 100 с. Возможности КРС для изучения мелких кластеров серебра в различных композитах описаны в работах [22, 23].

Рентгенограммы синтезированных нанопорошков сульфида серебра Ag_2S, сульфида цинка ZnS и композитов ZnS/Ag_2S, осажденных из разных реакционных смесей (табл. 1), показаны на рис. 1.

Дифракционные отражения нанопорошка ZnS и

Таблица 1. Состав реакционных смесей (ммоль · л$^{-1}$), состав x синтезированных композитных структур ZnS/Ag$_2$S-(x) и период решетки a_{B3} сульфида цинка в полученных композитах

#	Синтез Ag$_2$S			Синтез ZnS			Состав x (мол. % Ag$_2$S) композитных структур ZnS/Ag$_2$S-(x)	a_{ZnS}($B3$ type) (нм)
	Ag(NO$_3$)$_2$	Na$_2$S	Na$_3$Cit	ZnSO$_4$	Zn(NO$_3$)$_2$	Na$_2$S		
1	–	–	–	–	50	50	0 (ZnS)	0.53576
2	0.1	0.05	1.0	–	50	50	0.1	0.53576
3	0.9	0.45	0.36	50	–	50	0.9	0.53764
4	4.0	2.0	1.6	–	50	50	4.0	0.53981
5	10	5.0	1.0	–	50	50	10.0	0.53974
6	25	12.5	5.0	–	50	50	25.0	0.53664
7	0.1	0.05	1.0	–	–	–	100 (Ag$_2$S)	–

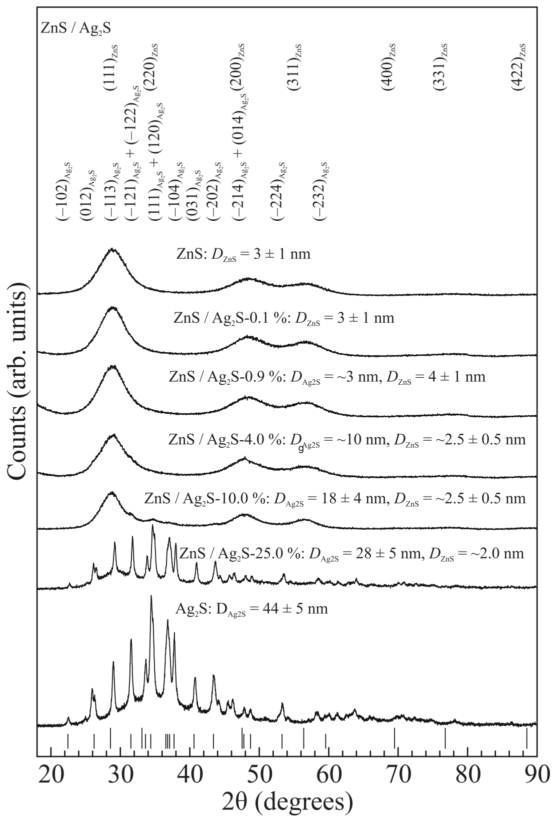

Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных нанопорошков сульфида цинка ZnS, сульфида серебра Ag$_2$S и композитных структур ZnS/Ag$_2$S-(x), осажденных из разных реакционных смесей (табл. 1). Положения дифракционных отражений ZnS и Ag$_2$S отмечены длинными и короткими вертикальными штрихами соответственно

композитных структур ZnS/Ag$_2$S-(x) с содержанием $x \leq 4.0$ мол. % сульфида серебра, значительно уширены вследствие малого размера частиц ZnS. Размер D наночастиц ZnS, определенный по уширению дифракционных отражений, составляет до ~ 4 нм (рис. 1). Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [24] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному сульфиду цинка с кубической (пр. гр. $F\bar{4}3m$) структурой типа сфалерита (тип $B3$). Период кристаллической решетки a_{ZnS} наночастиц ZnS равен 0.5358–0.5398 нм (табл. 1). Согласно результатам энерго-дисперсионного рентгеновского анализа содержание цинка Zn и серы S в синтезированных нанопорошках сульфида цинка и композитах со средним размером наночастиц ZnS 3–4 нм составляет 67.1 ± 0.3 и 32.7 ± 0.2 вес. % (или 50.2 ± 0.1 и 49.9 ± 0.1 ат. %), что соответствует стехиометрическому сульфиду ZnS.

Количественный анализ рентгенограмм синтезированных композитов ZnS/Ag$_2$S и сравнение с данными [24, 25] показали присутствие дифракционных отражений моноклинного Ag$_2$S и кубического ZnS (рис. 1). Размер наночастиц сульфида серебра в композитах ZnS/Ag$_2$S-(x) с $x \leq 4.0$ мол. % Ag$_2$S меньше 10 нм, а в композитах ZnS/Ag$_2$S-(x) с $x > 4.0$ мол. % Ag$_2$S составляет от 10 до 28 нм.

На рисунке 2 показаны HAADF изображение композитной структуры ZnS/Ag$_2$S, содержащей 10 мол. % Ag$_2$S, и EDX карты распределения основных элементов Zn, Ag и S, а также общий спектр EDX.

Как видно из рис. 2a, композитная частица размером ~ 500 нм является агломератом множества мелких сульфидных наночастиц, размер которых по данным рентгеновской дифракции не превышает ~ 18 нм. По данным EDX частицы содержат Zn, Ag и S (рис. 2b, c и d). Содержание Zn, Ag и S в композите ZnS/Ag$_2$S-10.0 % составляет ~ 44.1, ~ 8.2 и ~ 47.2 ат. % соответственно (рис. 2e). Соотношение содержаний Zn и Ag составляет 1 : 0.18, что почти

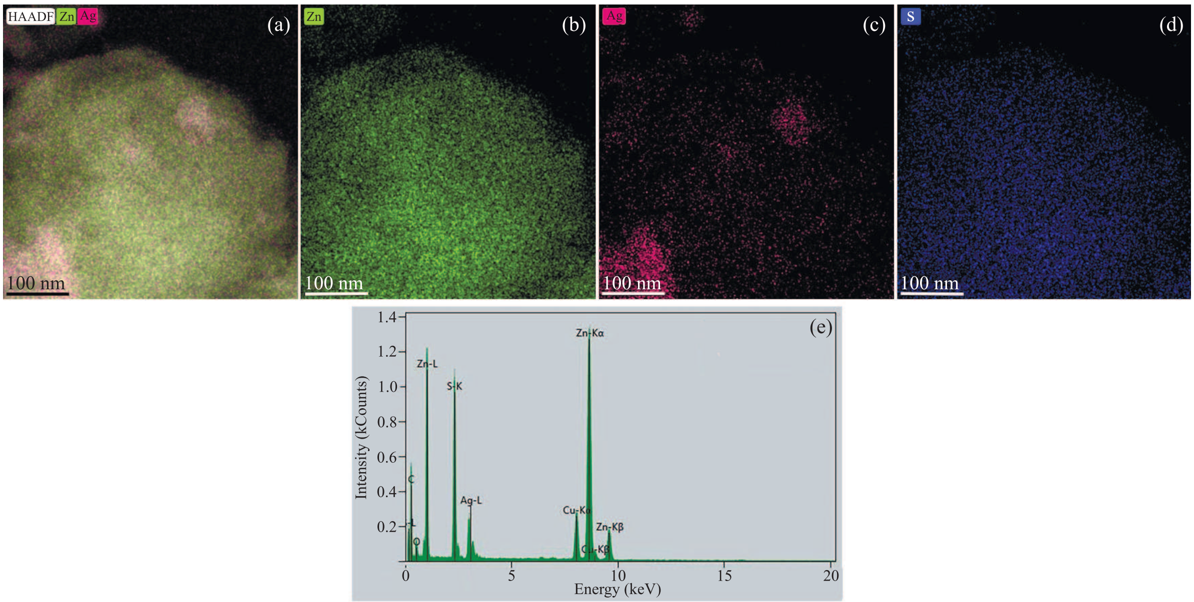

Рис. 2. (Цветной онлайн) HAADF изображение композита ZnS/Ag_2S-10.0 %. Верхний ряд, слева направо: (a) – HAADF-STEM изображение агломерированной наночастицы, EDX карты распределения (b) цинка Zn, (c) – серебра Ag и (d) – серы S. Нижний ряд: (e) – общий EDX спектр композита ZnS/Ag_2S-10.0 %

совпадает с заданным при синтезе соотношением 1 : 0.20.

Спектры КРС сульфидов ZnS и Ag_2S и композитов ZnS/Ag_2S, полученные при 1 % мощности излучения с длиной волны 785 нм, показаны на рис. 3, а характерные полосы комбинационного рассеяния света наносульфидами ZnS и Ag_2S и нанокомпозитами ZnS/Ag_2S-(x) приведены в табл. 2.

В спектре КРС нанопорошка кубического сульфида цинка α-ZnS присутствуют три уширенные полосы в диапазонах 140–180, 254–270 и 345–355 см$^{-1}$ (рис. 3). Согласно [26–28] пик, наблюдаемый при 348–350 см$^{-1}$, соответствует продольной оптической фононной моде, а пик при 275–278 см$^{-1}$ соответствует поперечной оптической фононной моде. Эти пики обусловлены, в основном, колебаниями связей Zn–S. Широкая полоса в области $\sim$254–270 см$^{-1}$ спектра КР относится к поперечной оптической фононной моде второго порядка. Действительно, пики при $\sim$175–180 и $\sim$265 см$^{-1}$ наблюдались в спектрах КРС наночастиц ZnS [29] и крупнокристаллического (bulk) кубического сульфида цинка ZnS [30].

Спектр КРС композита ZnS/Ag_2S-0.1 %, содержащего 0.1 мол. % Ag_2S (рис. 3), почти не отличим от спектра КРС нанопорошка ZnS. Добавление 0.1 мол. % Ag_2S к ZnS привело лишь к дополнительному уширению пиков, наблюдаемых для ZnS. Спектр КРС композита ZnS/Ag_2S-0.9 %, содержащего 0.9 мол. % Ag_2S, существенно отличается от спектра нанопорошка сульфида ZnS (см. рис. 3). В этом спектре практически отсутствуют явно выраженные пики, лишь в диапазоне от 220 до 280 см$^{-1}$ возникает размытая и уширенная полоса, характерная для Ag_2S. Причина этого становится понятной при совместном рассмотрении результатов КРС, рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных. Размер частиц ZnS и Ag_2S в композите ZnS/Ag_2S-0.9 % равен $\sim$4 и $\sim$3 нм соответственно. Рамановские спектры снимаются с поверхности, поэтому при наличии отдельных частиц ZnS и Ag_2S в спектре наблюдались бы полосы ZnS и Ag_2S. Наблюдается же только формирование полосы, характерной для сульфида серебра. Это возможно, если мелкие наночастицы Ag_2S покрыли поверхность более крупных частиц ZnS. поэтому пики от сульфида цинка отсутствуют. Подтверждением служит сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) коллоидного раствора 3 с композитными частицами ZnS/Ag_2S-0.9 % (рис. 4): видно, что Ag_2S преимущественно находится на поверхности наночастиц ZnS. Однако наночастиц сульфида серебра в количестве 0.9–1.0 мол. % недостаточно, чтобы в спектре сформировался явный пик Ag_2S.

В спектре КРС сульфида серебра Ag_2S (см. рис. 3) присутствует серия полос в диапазоне 90–280 см$^{-1}$, обусловленных, в основном, связями Ag–S. Это согласуется с данными [31, 32], согласно которым спектр КР акантита α-Ag_2S характеризуется

Таблица 2. Характерные полосы КРС для нанокристаллических сульфидов ZnS и Ag_2S и нанокомпозитов ZnS/Ag_2S-(x)

#	Состав x (мол. % Ag_2S)	Характерные полосы КРС ($см^{-1}$)
1	ZnS ($x = 0$)	140–180, 254–270, 345–355
2	ZnS/Ag_2S-0.1 %	250–275
3	ZnS/Ag_2S-0.9 %	размытая полоса в области 220–280
4	ZnS/Ag_2S-4.0 %	формирование в области 220–280 полосы, характерной для Ag_2S
5	Ag_2S ($x = 100$ %)	размытая уширенная полоса 210–280, образованная перекрытием пиков, характерных для крупнокристаллического Ag_2S

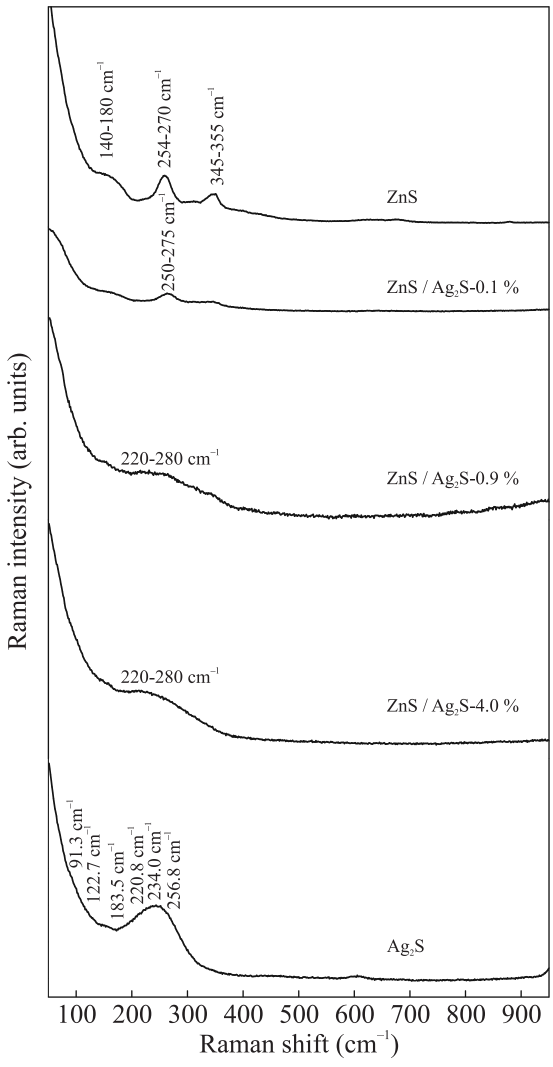

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния сульфидов ZnS и Ag_2S и композитных структур ZnS/Ag_2S-(x) с разным содержанием x сульфида серебра Ag_2S

интенсивными полосами при ~ 93, ~ 122, ~ 188 и 225–253 $см^{-1}$. В измеренном спектре КРС нанопорошка α-Ag_2S в низкочастотной области 210–280 $см^{-1}$ наблюдается размытый и уширенный пик, образованный перекрытием широких пиков, характерных для крупнокристаллического акантита Ag_2S. Наличие широкой полосы в области 210–260 $см^{-1}$, центрированной около 240 $см^{-1}$, согласуется также с данными работы [33], в которой пик от наночастиц Ag_2S наблюдался около 220 $см^{-1}$. В структуре акантита α-Ag_2S трехатомные цепочки Ag–S–Ag являются нелинейными, поэтому полосы спектра связаны с симметричными Ag–S–Ag продольными колебательными модами. В работе [33] наночастицы Ag_2S моделировали совокупностью кластеров $(AgS)_n$ с $n = 1$–9, имеющих минимальную энергию. В результате моделирования было показано, что полосы, наблюдаемые в спектре КРС наночастиц Ag_2S в области около 250 $см^{-1}$, преимущественно обусловлены радиальными колебаниями кластера $(AgS)_7$, а также кластеров $(AgS)_6$ и $(AgS)_8$ [33]. Согласно [34], фундаментальные моды, которые наблюдаются при ~ 220 $см^{-1}$, соответствуют продольным оптическим фононным колебаниям первого и второго порядков в Ag_2S соответственно.

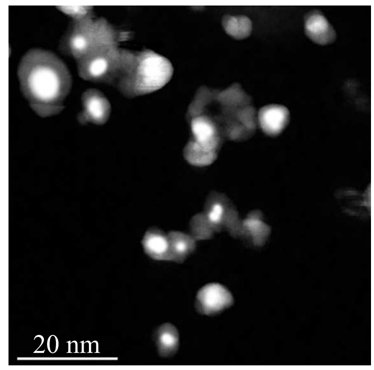

Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия коллоидного раствора 3 с композитными частицами ZnS/Ag_2S-0.9 %: поверхность более светлых наночастиц ZnS покрыта более темной оболочкой из сульфида серебра

Следы пиков, характерных для ZnS, полностью отсутствуют в спектре КРС композитной структуры ZnS/Ag_2S-4.0 % (рис. 3). По сравнению со спектром КРС композита ZnS/Ag_2S-0.9 % в спектре композита ZnS/Ag_2S-4.0 % в диапазоне 220–280 $см^{-1}$ наблюдается формирование полосы, характерной для сульфида серебра Ag_2S. Это означает, что введение в композитные структуры ZnS/Ag_2S-(x) всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag_2S приводит к возникновению на поверхности наночастиц ZnS оболочки из сульфида серебра.

Таким образом, в композитных структурах ZnS/Ag_2S-(x) с малым содержанием Ag_2S сульфид серебра служит покрывающим агентом для наночастиц сульфида цинка. Мы установили, что для возникновения на наночастицах ZnS покрывающей оболочки из сульфида серебра достаточно допирования ZnS всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag_2S.

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект #19-73-20012-П, https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН. Авторы благодарят Е. Ю. Герасимова за помощь в HAADF-STEM исследовании.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

---

1. X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen and G. Shen, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **38**, 57 (2013).
2. G. Murugadoss, R. Jayavel, M. Rajesh Kumar and R. Thangamuthu, Appl. Nanosci. **6**, 503 (2016).
3. S. I. Sadovnikov, A. V. Ishchenko, and I. A. Weinstein, J. Alloys Compd. **831**, 54846 (2020).
4. R. Zamiri, H. A. Ahangar, A. Zakaria, G. Zamiri, M. Shabani, B. Singh, and J. M. F. Ferreira, Chem. Cent. J. **9**, 28 (2015).
5. M. Cardona and G. Harbeke, Phys. Rev. A **137**, 1467 (1965).
6. M. Sharma, S. Singh, and O. P. Pandey, J. Appl. Phys. **107**, 104319 (2010).
7. С. И. Садовников, И. Д. Попов, ФТТ **62**, 1787 (2020).
8. T. V. Butkhuzi, T. G. Tchelidze, E. G. Chikoidze, and N. P. Kekelidze, Phys. Stat. Sol (b) **229**, 365 (2002).
9. И. В. Сурикова, Д. Р. Яхьяева, Е. В. Гуляева, М. Ю. Королева, Усп. химии хим. технол. **24**, 110 (2010).
10. H. Zhang, B. Wei, L. Zhu, J. Yu, W. Sun and L. Xu, Appl. Surf. Sci. **270**, 133 (2013).
11. M. Karimipour, N. Moradi, and M. Molaei, J. Luminesc. **182**, 91 (2017).
12. T. Dai, Y. Wan, R. Tian, S. Wang, T. Han, and G. Wang, ACS Appl. Bio Mater. **3**, 3260 (2020).
13. Y.-M. Zeng, L.-J. Pan, J. Wang, Y.-L. Fan, Y. Shu, D.-W. Pang, and Z.-L. Zhang, ChemistrySelect **5**, 5889 (2020).
14. J. Zhao, Md. N. Rafat, C.-M. Yoon, and W.-C. Oh, Nanomaterials **12**, 3639 (2022).
15. L. Bao, X. Ren, C. Liu, X. Liu, C. Dai, Y. Yang, M. Bououdina, S. Ali, and C. Zeng, Chem. Commun. **59**, 11280 (2023).
16. Z. M. Fard, M. Bagheri, S. Rabieh, and H. Z. Mousavi, New J. Chem. **44**, 14670 (2020).
17. N. S. Babu, Mater. Today: Proc. **45**, 3976 (2021).
18. L. Zhang, P. Li, L. Feng, X. Chen, J. Jiang, S. Zhang, C. Zhang, A. Zhang, G. Chen, and H. Wang, J. Hazard Mater. **387**, 121715 (2020).
19. S. I. Sadovnikov and I. A. Balyakin, Comput. Mater. Sci. **184**, 109821 (2020).
20. С. И. Садовников, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **113**, 733 (2021).
21. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
22. G. Cardini, M. Muniz-Miranda, M. Pagliai, and V. Schettino, Theor. Chem. Acc. **117**, 451 (2007).
23. A. A. Mosquera, J. M. Albella, V. Navarro, D. Bhattacharyya, and J. L. Endrino, Sci. Rep. **6**, 32171 (2016).
24. JCPDS card # 005-0566
25. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 12466 (2015).
26. W. G. Nilsen, Phys. Rev. **182**, 838 (1969).
27. Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li, and P. K. Chu, J. Appli. Phys. **106**, 123505 (2009).
28. M. Dimitrievska, H. Xie, A. J. Jackson, X. Fontané, M. Esp7'ındola-Rodriguez, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, A. Walsh, and V. Izquierdo-Roca, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 7632 (2016).
29. J. Trajić, R. Kostić, N. Romčević, M. Romčević, M. Mitrić, V. Lazović, P. Balaž, and D. Stojanović, J. Alloys Compd. **637**, 401 (2015).
30. S. Jimenez-Sandoval, A. Lopez Rivera, and J.C. Irwin, Phys. Rev. B **68**, 054303 (2003).
31. I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simburger, and M. Schreiner, E-Preserv. Sci.: Morana RTD **9**, 1 (2012).
32. J. I. Lee, S. M. Howard, J. J. Kellar, K. N. Han, and W. Cross, Metall. Mater. Trans. B **32**, 895 (2001).
33. Y. Delgado-Beleno, M. Cortez-Valadez, C. E. Martinez-Nuñez, R. Britto Hurtado, A. B. Alvarez Ramón, O. Rocha-Rocha, H. Arizpe-Chávez, A. Perez-Rodríguez, and M. Flores-Acosta, Chem. Phys. **463**, 106 (2015).
34. L. Hashmi, P. Sana, M. M. Malik, A. H. Siddiqui, and M. S. Qureshi, Nano Hybrids **1**, 23 (2012).