

Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> FERROŞPINELLƏRİNDƏ KLASTERLƏRİN ASSOSİYASIYASI

Ş.N. ƏLİYEV<sup>1,2</sup>, İ.F. YUSİBOVA<sup>1</sup>, T.R. MEHDİYEV<sup>1</sup>,  
X.Ə. HƏSƏNOVA<sup>1</sup>, R.H. NAYİMBƏYOVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu, H. Cavid pr.131, AZ-1143, Bakı, Azərbaycan,

<sup>2</sup> Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, AZ1010 Azərbaycan

Atom qüvvə mikroskopu və kiçik bucaq altında rentgen şüalarının səpilmə metodları vasitəsilə Ni-Zn ferrosşpinelləri tədqiq olunmuş və tədqiq olunan nümunələrdə ölçüləri 4 - 21 nm olan fraktal klaster birləşmələri aşkar edilmişdir. Aqreqatlar üçün əldə edilən fraktal ölçü onu göstərir ki, tədqiq olunan ferrosşpinellər sistemində klaster birləşməsinin məhdud-reaksiya mexanizmi yaranır və daha böyük kristal aqreqatların mövcudluğu neytral yük modeli çərçivəsində klasterlər arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsinin və elektrostatik enerjinin azalması ilə izah olunur. Laylı kvazi ikiölçülü aqreqatın ikiye yaxın fraktal ölçüyə malik olduğunu nəzərə alaraq, üçölçülü aqreqatların əmələ gəlməsinin ilkin nanohissəciklər arasında maqnit qarşılıqlı təsiri nəticəsində yarandığı güman edilir.

**Açar sözlər:** kiçik bucaqlı rentgen şüalarının səpilməsi, AQM, şpinel ferritlər, maqnit alt qəfəs, fraktal-klaster

**PACS:** 4120Gz, 42.72Ai

### Giriş

Şpinel tipli ferritlər struktur və maqnit xassələrinin xüsusiyyətinə görə yeni tədqiqat istiqaməti yaradır. Yüksək doyma maqnitlənməsi, nisbətən yüksək elektrik müqaviməti, aşağı elektrik itkiləri və kimyəvi sabillik kimi üstün xüsusiyyətlər bu materialların transformator nüvələri, radiotezlikli sxemlər, çubuq antenaları, məlumat saxlama cihazları və maqnitoelektronika üçün materiallar kimi geniş tətbiqinə imkan verir. Digər tərəfdən, nanostrukturlu ferritlər biotibbdə faydalı ola bilər. [1,2] işlərində normal şpinel quruluşlu ferrit oksid materiallarından biri olan ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ün maqnit hipertermiyasından istifadə edərək xərçəngli toxumaların müalicəsi üçün alternativ birləşmə kimi istifadə oluna biləcəyi təklif edilmişdir. Qeyd edək ki, bu ferrit ailəsinin maqnit nanoklasterləri superparamaqnitdir və nano-kristalın maqnit momentinin istilik fluktasiyası yalnız nanoklasterin uzaq maqnit nizamlılığını pozmur.

Nanoölçülü ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrit maqnit adətən kubik kristal strukturunda maqnit xassələrinin kimyəvi nizamlılıqdan güclü şəkildə asılı olan model kimi istifadə olunur [3-5]. Ferrit birləşmələrinin struktur və maqnit xassələrinin öyrənilməsinə, həmçinin struktur və maqnit xassələrinin dəqiq müəyyən edilmiş nanomaterialların alınması üçün yeni sintez texnologiyasının işlənilib hazırlanmasına xüsusi diqqət yetirilir. Son zamanlar Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferritlərinin daha da ətraflı tədqiqi bu hissəciklərinin aqreqasiya əmələgətirmək qabiliyyətini göstərdi ki, bu da Ni-Zn ferrit nanosistemlərinin fiziki xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir [6-10]. Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> birləşmələrinin mayelərində, tozlarında, təbəqələrində, bərk cisimlərinə nanohissəciklərin sintezi və əmələ gəlməsi prosesləri zamanı mürəkkəb fraktal-klaster sistemlərinin tərkib hissəsi kimi klasterlərin, fraktalların meydana çıxması ilə aqreqasiya müşahidə edilmişdir. [11,12]. Öz növbəsində, bu ferritlərdə aqreqasiya tədqiqatları göstərdi ki, maqnit spin korrelyasiya müxtəlif konsentrasiya diapazonlarında mövcuddur. Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanohissəciklərinə neytronların kiçik bucaq altında və qeyri-elastik səpilməsi, domendaxili spin dalğaları və domen divarları yaxınlığında lokallaşdırılmış uzun dalğalı maqnit həyəcanlanmasının əhəmiyyətli təsiri haqqında məlumat əldə etməyə imkan verdi [13-16]. Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferritlərinin nazik təbəqələrinin lazer ablaşdırma üsulu ilə sintezi zamanı xarici bircins maqnit sahəsində ellipsoid damcıabənzər klasterlərin yaranma prosesinin intensivləşdiyi müəyyən edilmişdir [12]. Bu ferritlərin nazik təbəqələrinin səthindəki nanostruktur qeyri-bərabərliklərinin xarakterik ölçüləri ferritlərin tərkibindən asılı olaraq 2-25 nm aralığında paylanmışdır. Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferritlərinə nanohissəciklərin aqreqasiya mexanizmlərinin başa düşülməsi bu ferritlərin nanostruktur xassələrinin və kationlar arasındakı asılılıqların ətraflı öyrənilməsinə tələb edir. Bu işdə Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= 0,0; 0,25; 0,4; 0,5; 0,6; 0,75 və 1,0), Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> və Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferritlərinin nanostruktur xassələri kiçik bucaq altında rentgen şüalarının səpilməsi və rentgen şüalarının difraksiya analizi, həmçinin atom qüvvə mikroskopu (AQM) ilə ətraflı öyrənilmişdir.

**Təcrübi hissə**

Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= 0,0; 0,25; 0,4; 0,5; 0,6; 0,75;1,0) ferrit mikrotozları yüksək temperaturlu termik metod ilə sintez olunmuş və nümunələrin tablanması 960°C temperaturda həyata keçirilmişdir. Nəticələri müqayisə etmək üçün Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> və Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrit nanotozları da sintez olunmuşdur. Mis ferritlərdə nanohissəciklərin aqreqasiyası gözlənilir. Texnoloji proseslərin geniş təsviri [17-19] işlərimizdə ətraflı verilmişdir. D8 ADVANCE rentgen spektrometrindən (Brucker, Almaniya) istifadə etməklə alınmış nümunələrin keyfiyyətinə nəzarət edilmişdir [11, 12, 17-20].

### Təcrübi hissə

Nazik təbəqələrin topologiya komponenti kimi ferrit nanohissəciklərinin birbaşa vizuallaşdırılması üçün atom qüvvəsi mikroskopiyasını tətbiq edilmişdir. Bu təcrübələr AIST-NT ölçmə başlıqlı Smart SPM™ atom qüvvə mikroskopunda (Tokyo Instruments, Yaponiya), yarımkontakt rezonans rejimində aparılmışdır. Məlum olduğu kimi [11, 12, 17-

20], təmassız/yarı kontakt rejimi üçün NSG10\_DLC (Tips Nano, Estoniya) istifadə edilən kanteleverin zondunu nə qədər kəskin olarsa AQM-relyefi bir o qədər az təhrif olunur.

Kiçik bucaqlı rentgen şüalarının səpilmə (SAXS) təcrübələri GeniX3D (Mo-K $\alpha$  kənarı,  $\lambda = 0,71078 \text{ \AA}$ ) şüalanma mənbəli Xeuss 3.0 (Xenocs, Fransa) qurğusu ilə həyata keçirilmişdir. Kiçik bucaqlı rentgen şüalarının səpilmə spektrləri Eiger2 detektorundan istifadə etməklə, nümunə-detektor arası məsafənin müxtəlif qiymətlərində (1-4 m) qeydə alınmışdır. Kiçik bucaqlı səpilmə məlumatlarının təhlili SasView proqram paketi vasitəsilə aparılmışdır [6-9].

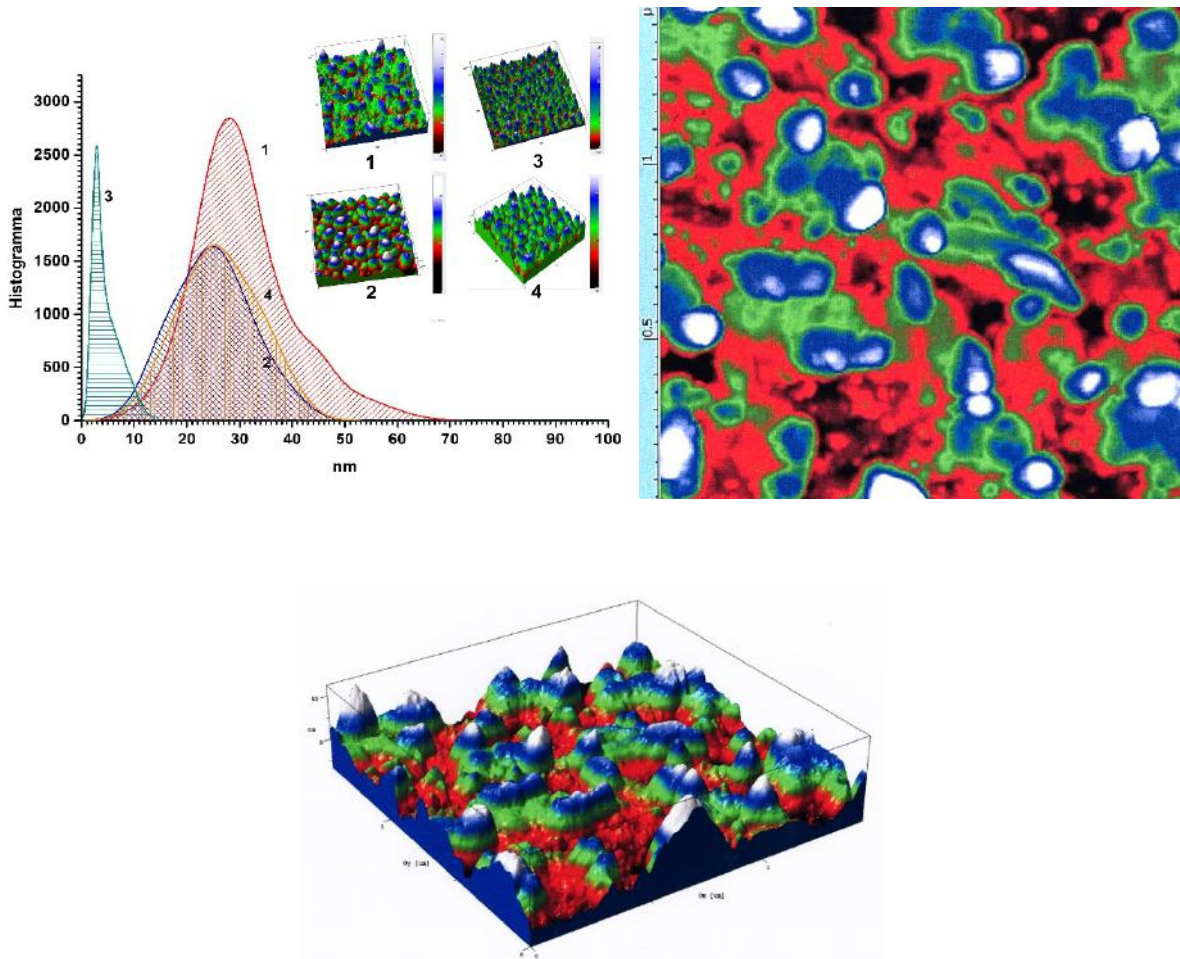
Yüksək təzyiqli rentgen tozunun difraksiya təcrübələri SAXS/WAXS Xeuss 3.0 sistemindən (XENOCs, Qrenobl, Fransa) istifadə edilməklə hazırlanmışdır. Rentgen şüalarının difraksiya nümunələri

Dectris Eiger 2R 1M detektoru vasitəsilə əldə olunmuşdur.

## NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

### Atom Qüvvəsi Mikroskopu

Ferritlərin aqreqasiya olunmuş nanohissəciklərinin topoqrafiyası atom qüvvə mikroskopundan istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Bütün ferrit birləşmələri üçün aqreqasiya klasterlərin əmələ gəlməsi müşahidə olunur [11,12,18]. Müvafiq AFM profilləri Şəkil 1-də göstərilmişdir. Alınmış topoqrafiya məlumatlarından klaster ölçüləri hesablanmış və ölçüyə görə paylanması yenidən qurulmuşdur [şəkil 1,a].



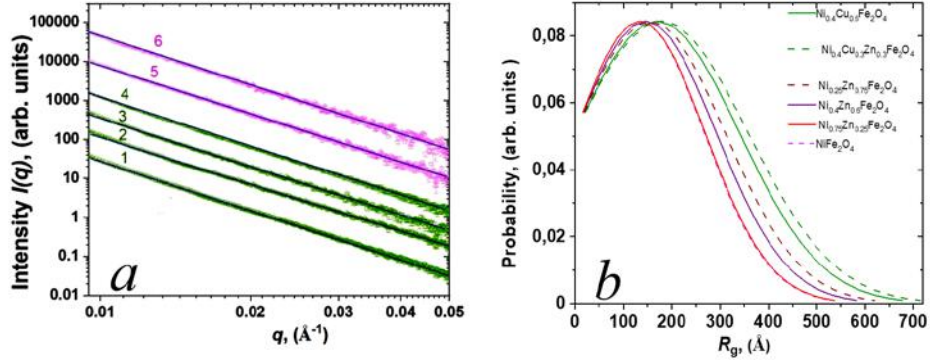
Şəkil 1. a. Tədqiq olunan ferritlərin AQM profilləri və ölçüyə görə paylanması: 1.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 2.  $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 3.  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 4.  $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . b  $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrit nazik təbəqəsinin səthinin AQM profili. Sahə ölçüsü  $0,6 \times 0,6 \text{ \mu m}$ -dir.

Göründüyü kimi,  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferritinin profili klasterlərin orta ölçüsü  $\sim 5 \text{ nm}$  olan daha kiçik ölçülü oblastda dar paylanma ilə xarakterizə olunur. Digər ferritlərdə isə geniş paylanma ilə daha böyük aqreqatların (orta ölçülər 15-25 nm) müşahidə olunur. Şəkil 1,b-də  $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferritinin topoqrafik profilinin böyüdülmüş şəkli təsvir olunmuşdur. Burada bir qədər uzanmış böyük aqreqatlar bir-birindən daha kiçik nanohissəciklərlə ayrılır. Müşahidə olunan paylanmaların

digər bir xüsusiyyəti, təbəqələrin səthində klasterlərin simmetrik olaraq formalaşmasıdır.

### Kiçik bucaqlı rentgen şüalarının səpilməsi

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; və  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrit nanotozlarının Guinier əyriləri şəkil 2-də verilmişdir [22].



Şəkil 2. a. Kiçik bucaqlı rentgen şüalarının səpilməsi və b. Verilmiş nöqtədə olma ehtimalı Rg: 1- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 2 – Ni<sub>0,75</sub>Zn<sub>0,25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3 – Ni<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 4 – Ni<sub>0,75</sub>Zn<sub>0,25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 5 – Ni<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 6 – Ni<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;

Əyrilərin meyil etmə dərəcəsində cüzi dəyişikliklər müşahidə olunur, bu da səpilən obyektlərin fraktal ölçülərinin dəyişməsinə uyğundur. Fraktal səpilmə modeli seçilmişdir [6-10]. Bu modeldə səpilmə

obyektlərinin fraktal ölçüləri qiymətləndirilmiş və fraktal nizamızsız aqreqatlar üçün klassik asılılıqlardan istifadə etməklə fraktal səpilmənin ölçüdən asılı olaraq paylanması müəyyən olunmuşdu [22]:

$$I(q) = \phi V_{block}(\rho_{block} - \rho_{solvent})^2 P(q) S(q) + B, \quad (1)$$

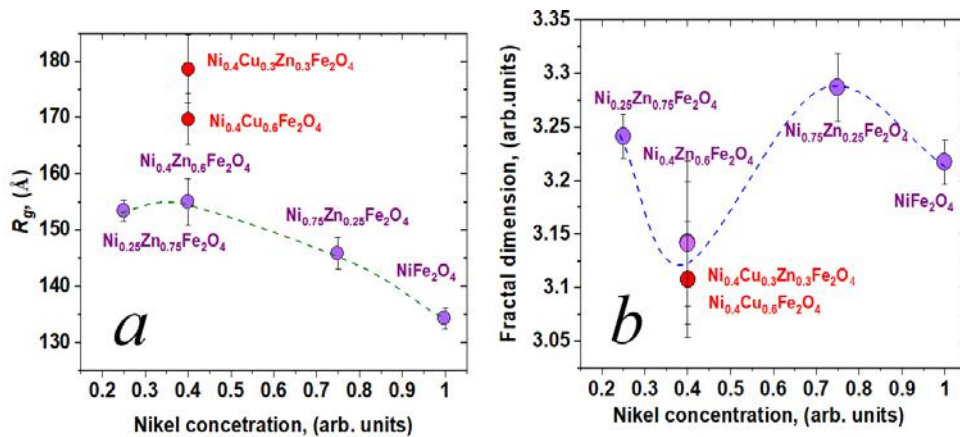
burada  $\phi$  -  $V_{blok}$  həcmli fraktal "blokdakı" sferik hissəciklərin həcmi,  $\rho_{blok}$ ,  $\rho_{halledici}$  vahid həcmdə fraktal blok və həlledici üçün səpilmə sıxlıqlarıdır, B- fon faktorudur və  $P(q)$  və  $S(q)$  ayrı-ayrı fraktal bloklardan və fraktal strukturlarda blokların məkan paylanması əks etdirən müvafiq səpilmə paylanmalarıdır [22-25]. Bloklardan ibarət fraktal strukturdan səpilmə aşağıdakı şəkildə təsvir olunur:

$$S(q) = 1 + \frac{D_f \Gamma(D_f - 1)}{[1 + 1/q\xi^2]^{(D_f - 1)/2}} \frac{\sin[(D_f - 1)\tan^{-1}(q\xi)]}{(qR_0)^{D_f}}, \quad (2)$$

Burada  $\xi$ - blokun ölçüsünə uyğun korrelyasiya uzunluğu,  $D_f$  – fraktalın ölçüsü,  $R_0$ - blokun klasterinin ölçüsüdür. (1) və (2) funksiyalarından istifadə etməklə ferrit aqreqatlarının ölçüyə görə paylanması hesablanmışdır.

Alınmış məlumatlar şəkil 2, b-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi aqreqatların orta ölçülü oblastı böyük ölçülü oblasta tərəf bir qədər sürüşdüüyü halda paylanmanın eni nəzərə sarpan dərəcədə dəyişir. Maksimum orta ölçülü aqreqatlar Ni<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> və Ni<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferritlərdə müşahidə edilir.

Ekperimental nəticələrin (1) funksiyası ilə uzlaşması uyğun olaraq şəkil 3a və 3b-də təsvir olunmuşdur, burada  $R_g$ - aqreqatların ətalət radiusudur. Bununla belə, Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nümunəsi üçün nanohissəciklərin orta ölçüləri SAXS təcrübəsində mövcud olan  $q$  diapazonundan kənarıdır. Müşahidə olunan aqreqatların fraktal ölçüləri kütlə və səth fraktalları arasındakı sərhəddə yerləşir və vahid sıxlıqlı hissəciklərin təsirini göstərə bilər.



Şəkil 3. Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrit nanotozların tərkibindən asılılıqlar: a. Rg- klaster aqreqatının ətalət radiusu; b. Df - fraktalın ölçü.

$R_g$  - ətalət radiusunun ferritin tərkibindən asılılığı şəkil 3a-dan aydın verilmişdir. Ni<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> və Ni<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mis əlavə edilmiş ferritlər daha böyük aqreqatlarla xarakterizə olunur. Nikel ferritləri üçün sinkin tərkibinin azalması ilə aqreqatların ölçüsündə bir

qədər azalma müşahidə edilmişdir. Ferritlərdə nikelin konsentrasiyasının dəyişməsi ilə  $D_f$  – fraktalın ölçüsü praktiki olaraq dəyişir (şəkil 2b). Bu iş bütün tədqiq edilən birləşmələrdə aqreqasiya prosesinin oxşar təbiə-

tini göstərir. R<sub>g</sub> ətalət radiusu üçün əldə edilmiş məlumatlardan sferik yaxınlaşma ilə aqreqatların ölçüsünü təxmin edə bilirik, müşahidə olunan klasterlərin diametri  $D = 2(5/3)^{1/2}R_g$  kimi hesablanır [22]. Yaranan ferrit aqreqatları 30-38 nm diapazonundadır ki, bu da AQM -də alınan nəticələrlə uyğunlaşır [11,12,18,19].

### Müzakirə

Nano qurluqlu obyektlərin fraktal ölçüsü məhdud-reaksiyalı klaster aqreqatlarının yaranma mexanizmi ilə müəyyən olunur [26-29]. Böyük ölçülü kristal aqreqatların mövcudluğu neytral-yük modeli çərçivəsində izah oluna bilər [30,32]. Bu modelə əsasən aqreqatların ölçüsü hissəciklər arasında elektrostatik qüvvələrin azalması hesabına böyüyə bilər. Maqnit ferritlərdə aqreqasiya prosesi nanohissəciklərin ölçüyə görə paylanmasını dəyişə bilər. Ehtimal olunur ki, hissəciklər arasında maqnit qarşılıqlı təsir böyük aqreqatın mərkəzinə zərrəciklərin tədricən diffuziyası nəticəsində daha yığcam aqreqatların əmələ gəlməsinə səbəb ola bilər. Güman etmək olar ki, Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferritlərində müşahidə olunan və radiusu 2 nm olan nanohissəcik ikiölçülülük və ya üçölçülülük aqreqatların əmələ gəlməsi üçün ilkin blokdir. Laylı kvazikiölçülülük aqreqatın fraktal ölçüsü D<sub>f</sub> ikiyə yaxın olacağını nəzərə alaraq, ilkin nanohissəciklər arasında əlavə maqnit qarşılıqlı təsir hesabına üçölçülülük aqreqatların əmələ gəlməsi ehtimal olunur.

Bir qayda olaraq, bu cür aqreqatların ölçüyə görə paylanması orta və standart meyillərin cəmindən ibarət

Qauss əyrisinə malikdir. Loqarifmik normal paylanmanın hesablanması alternativ olaraq dəyişənin orta qiymətinin və loqarifmik dispersiyalı standart meyil modelindən istifadə edilə bilər. Maqnetik hissəcikləri üçün normal loqarifmik usulu tətbiq etməklə təcrübə nəticələrinə əsasən aqreqatlar üçün 4-21nm ölçü diapazonu alınmışdır ki, bu da Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrit hissəcikləri üçün müəyyən olunmuş ölçülərlə korrelyasiya olunur.

### NƏTİCƏ

Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrosinelərinin EPR tədqiqatlarından [11, 35] əldə edilmiş maqnit spektrlərində müşahidə olunan xüsusilik AQM və SAXS üsulları ilə aşkar edilən fraktal-klaster aqreqatlarının mövcudluğu ilə izah oluna bilər. [12,35,36] işlərində göstəriləni kimi texnoloji sintez prosesində nazik təbəqələrin səthində fraktal-klaster strukturlarına effektiv təsir imkanının mümkünlüyü bu spinellərin informasiyanın ötürülməsi və saxlanması qurğularında, nanoelektronika qurğu və elementlərinin hazırlanmasında və s. praktiki tətbiqi üçün vacib amildir.

### Təşəkküllər.

Bu iş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondu tərəfindən maliyləşdirilmişdir: № EIF-2013-9(15)- 46/05/ 1-M-12 və EIF-B GM-3-BRFTF-2+ /2017.

- [1] A. Meidanchi, O. Akhavan, S. Khoei, Ali A Shokri, Z. Hajikarimi, N. Khansari. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as radiosensitizers in radiotherapy of human prostate cancer cells, Mater Sci Eng C Mater Biol Apple. 46 (2015) 394-9. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.062>. Epub 2014 Oct 24
- [2] Sh. Dong, J. Xu, T. Jia, M. Xu, Ch. Zhong, G. Yang, J. Li, D. Yang, F. He, Sh. Gai, P. Yang and J.Lin. Upconversion-mediated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatforam for NIR-enhanced chemodynamic and photodynamic therapy, Chem. Sci. 10 (2019) 4260-4271. <https://doi.org/10.1039/c9sc00387hrsc.li/chemical-science>.
- [3] W. Schafer, W. Kockelman, A. Kirfel, W. Potzel, F.J. Burghart, G.M. Kalvius, A. Martin, W.A. Kaczmarek, S.J. Campbell. Structural and Magnetic Variations of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinels-Neutron Powder Diffraction Studies, Mater. Sci. Forum 321 (2000) 802–807.
- [4] H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, G. Oliveri, G. Busca. Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders, Journal of Applied Physics , vol.81, no.4, (1997)1851-1857. <https://doi.org/10.1063/1.364068>
- [5] S.A. Oliver, H.H. Hamdeh. Localized spin canting in partially inverted ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fine powders, Phys. Rev. B 60 (1999) 3400–3405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3400>
- [6] E.G.R. Putra, B.S. Seong, E. Shin, A. Ikram, S. A. Ani, Darminto. Fractal Structures on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ferrofluid: A Small-Angle Neutron Scattering Study. J. of Phys. 247 (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/247/1/012028>.
- [7] W. Wagner, J. Kohlbrecher. Small-angle neutron scattering, in Modern Techniques for Characterization Magnetic Materials, Academic Publishers, New York, 2005.
- [8] A. Michels. Magnetic small-angle neutron scattering of bulk ferromagnets. J. Phys. Condens. Matter 26 (2014) 383201(41pp), <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/38/383201>.
- [9] D. Honecker, M. Bersweiler, S. Erokhin, D. Berkov, K. Chesnel, D.A. Venero, A. Qdemat, S. Disch, K. J. Jochum, A. Michels and P. Bender. Using small-angle scattering to guide functional magnetic nanoparticle design. Nanoscale Adv. 4 (2022) 1026–1059. <https://doi.org/10.1039/d1na00482d>.

- [10] G. Fitria, A. Patriati, Mujamilah, M.C. Prihatiningsih, E.G R. Putra, and S.S. Hierarchical. Structure of Magnetic Nanoparticles -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Ferrofluids Revealed by Small Angle X-Ray Scattering, J. Chem.21 (3) (2021) 635 – 643. <https://doi.org/10.22146/jjc.59114>
- [11] Sh.N. Aliyeva, Y.N. Aliyeva, A.I. Nadjafov, I.S. Hasanov, E. K. Huseynov, T.R. Mehdiyev. EPR and SPM studies of (Zn-Ni) ferrites. PSS(c). 12(6), (2015) 615–619. <https://doi.org/10.1002/pssc.201400273>
- [12] T.R.Mehdiyev, A.M. Hashimov, Sh.N. Aliyeva, I.F. Yusibova, A.V. Agashkov, B.A. Bushuk. Luminescent and optical properties of (Ni, Zn) ferrites, IJTPE Journal. 13 (1) (2021) 81-90.
- [13] Yu.N. Mikhailov, V.A. Kazantsev. Effect of neutron irradiation on long-wavelength magnetic excitations in Zn<sub>0.60</sub>Ni<sub>0.40</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, Solid State Physics. 52 (5) (2010) 894-897. <https://doi.org/10.1134/S1063783410050148>.
- [14] Yu.N. Mikhailov, V.A. Kazantsev. Long-wavelength magnetic excitations in Zn<sub>0.55</sub>Mn<sub>0.45</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, Solid State Physics. 50 (1) (2008) 46-48. <https://doi.org/10.1007/s11451-008-1010-7>.
- [15] Yu.G. Chukalkin, A.E. Warm. Magnetic state of nickel-zinc ferrites in the region of high zinc concentrations, Solid State Physics. 40 (8) (1998) 1503-1504. <https://doi.org/10.1134/1.1130559>.
- [16] Yu.G. Chukalkin, V.R. Stirts, B.N. Goshchitsky. Antifer-ferrimagnetic transformation upon cluster disordering of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Solid State Physics. 30(11) (1988) 3201– 3208.
- [17] S.N. Aliyeva, S. Babayev and T.R. Mehdiyev. “Raman spectra of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders”, J. Raman Spectrosc. 49 (2018) 271–278. <https://doi.org/10.1002/jrs.5276>.
- [18] T. Mehdiyev, A.M. Hashimov, S.H. Jabarov. S.N. Aliyeva and et.al. “Cluster aggregation of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrosinels”, JMMM. 587 (2024) 171326.
- [19] Sh.N. Aliyeva, Y.N. Aliyeva, A.I.Nadjafov, I.S. Hasanov, E.K.Huseynov, T.R. Mehdiyev. “EPR and SPM studies of Zn-Ni ferrites”, Phys. Status Solid (c). 12 (6) (2015) 615-619. <https://doi.org/10.1002/pssc.201400273>.
- [20] I.F. Yusibova. Synthesis and physical properties of Cu-substituted Ni-Zn ferrites, AJP Fizika 25 (2) (2019) 42-45.
- [21] Kh.N. Ahmadova, S.H. Jabarov. Obtaining of Al Nanosized Thin Layers and Their Structural Properties// Arabian Journal for Science and Engineering. (2022) (Springer) <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07449-2>
- [22] A. Guinier, G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-rays. John Wiley and Sons, New York, 1955, pp.113.
- [23] G.V. Fetisov. Synchrotron radiation. Methods for studying the structure of substances, M, Fizmatil, 2007, pp. 672.
- [24] G. Porod. The dependence of small-angle X-ray scattering on the shape and size of colloidal particles in dilute systems, Acta Phys. 2 (1948) 255–292.
- [25] S. Thakur, P. Pandit, S. K. Sharma, S. C. Katyal, M. Singh, and A. Gupta. Magnetic ordering in nickel-zinc nanoferrite thin film formed by Langmuir Blodgett technique, Applied Physics Letters 103, 233102 (2013) <https://doi.org/10.1063/1.4837735>
- [26] R. Ayler. Silica Chemistry., M. Part 1, 1982. pp.416.
- [27] D. A. Kotikov, M.I. Ivanovskaya. The use of the sol-gel method for the synthesis of various structural modifications of iron oxide (III) in the nanoscale state Vestn. 2. 2005 11-15.
- [28] A.V. Adakimchik, N.I. Gorbachuk, M.I.Ivanovskaya, D.A. Kotikov, M.G.Lukashevich, V.B. Odzhaev and Yu.V.Sidorenko. “The Dependence of the Conductivity of SiO<sub>2</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Composites on Air Humidity,” Zh. Fiz. Khim. 84(4), 773–778 (2010) [Russ. J. Phys. Chem. 84 (4), 684–688 (2010)]
- [29] S. Jungblut, J.O. Joswig and A. Eychmüller. Diffusion- and reaction-limited cluster aggregation revisited, Phys. Chem. Chem. Phys., 21 (10) (2019) 5723–5729. <https://doi.org/10.1039/c9cp00549h>
- [30] D. Cruz, M. Pimentel, A. Russo, and W. Cabral. Charge neutralization mechanism efficiency in water with high color turbidity ratio using aluminium sulfate and flocculation Index, Water, 12(2), (2020) 572. <https://doi.org/10.3390/w12020572>.
- [31] F. Vereda, A. Martin-Molina, R. Hidalgo-Alvarez and M. Quesada-Pérez. Specific ion effects on the electro kinetic properties of iron oxide nanoparticles: Experiments and simulations, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (26), (2015) 17069–17078. <https://doi.org/10.1039/c5cp01011j>
- [32] Zhi Li, Zhen Zhao, Qi Wang and Xi-Tao. Yin Density functional theory study on the structures, electronic and magnetic properties of the MFe<sub>3n-1</sub>O<sub>4n</sub> (n = 1-3) (M=Mn, Co and Ni) clusters. Mater. Res. Express. 5 (4) 2018. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabb22>
- [33] E. Limpert, W.A. Stahel and M. Abbt. 2001, Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues: On the charms of statistics, and how mechanical models resembling gambling machines offer a link to a handy way to characterize log-normal distributions, which can provide deeper insight into variability and probability-normal or log-normal: That is the question, That is the question, BioScience, 51 (5), (2001) 341–352. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0341:Indats\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0341:Indats]2.0.co;2)

- [34] *Sh.N. Aliyeva, T.R. Mehdiyev, S.H. Jabarov, Kh.N. Ahmadova, İ.F. Yusibova.* Temperature dependences of the total spin moment in nanopowders of  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x=0.0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$ ) ferros spinels. *J.Supercond Magn.* 36,(2023)367-371.  
<https://doi.org/10.1007/s10948-022-06458-4>
- [35] *A.V. Agashkov, B.A. Bushuk, A.M. Varanetsky, T.R. Mekhtiev.* Method for obtaining ferrite microstructures with spatially modulated magnetic and electric profiles / *Quantum Electronics, Proceedings of the XII International Scientific and Technical Conference Minsk, November (2019)*
- [36] *Sh.N. Aliyeva, T.R. Mehdiyev, A.M. Hashimov, İ.F. Yusibova, A.A. Sadigova.* Optic radiation of thin-film structure of FD-resistor with active  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  layer, *IJTPE - Issue 50, V. 14, Num. 1, (2022) 161-165.*  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.321-324.802>

**Sh.N. Aliyeva, İ.F. Yusibova, T.R. Mehdiyev, Kh. A. Hasanova, R.H. Nayimbayova**

### **ASSOCIATION OF CLUSTERS IN $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ FERROSPINELS**

Using atomic force microscopy and small-angle X-ray scattering, fractal-cluster formations ranging in size from 4 to 21 nm were detected in all compositions of nickel-zinc ferros spinels. The obtained fractal dimension for the observed aggregates indicates that the reaction-limited mechanism of cluster aggregation is realized in the studied system of ferros spinels, and the existence of larger crystal aggregates is explained within the framework of the neutral charge model due to a decrease in electrostatic forces between clusters. Considering that the layered quasi-two-dimensional aggregate has a fractal dimension closer to two, it is assumed that the formation of three-dimensional aggregates occurs as a result of magnetic interaction between primary nanoparticles.

**Ш.Н. Алиева, И.Ф. Юсибова, Т.Р. Мехтiev, Х.А. Гасанова, Р. Г. Наимбекова**

### **АССОЦИАЦИЯ КЛАСТЕРОВ В $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ФЕРРОСПИНЕЛЯХ**

Методами атомно-силовой микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния во всех составах никель-цинковых феррошпинелей обнаружены фрактально-кластерные образования размером от 4 до 21 нм. Полученная фрактальная размерность наблюдаемых агрегатов указывает на то, что в изучаемой системе феррошпинелей реализуется реакционно-ограниченный механизм кластерной агрегации, а существование более крупных кристаллических агрегатов объясняется в рамках модели нейтрального заряда за счет уменьшения электростатической силы между кластерами. Учитывая, что слоистый квазидвумерный агрегат имеет фрактальную размерность, близкую к двум, предполагается, что образование трехмерных агрегатов происходит в результате магнитного взаимодействия между первичными наночастицами.