

12,05

## Мессбаэровские исследования наночастиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> типа ядро/оболочка

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, А.А. Валиуллин<sup>2</sup>, Н. Khurshid<sup>3</sup>, Z. Nemati<sup>3</sup>, Н. Srikanth<sup>3</sup>, М.Н. Phan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> Department of Physics, University of South Florida, Tampa, Florida, USA

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2017 г.)

Методом термического разложения синтезированы сферические наночастицы FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Электронная микроскопия показала, что наночастицы FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> являются частицами типа ядро/оболочка и имеют сферическую форму со средним размером ~ 20 nm. Установлено, что полученные наночастицы FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обладают обменной связью. Исследовано влияние анизотропии на эффективность нагрева (гипертермический эффект) наночастиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> внешним переменным магнитным полем. Удельная скорость поглощения (SAR) исследуемых наночастиц составляют 135 W/g при напряженности внешнего переменного магнитного поля 600 Oe частотой 310 kHz. На основании экспериментальных данных сделан важный вывод, что намагниченность насыщения не является единственным фактором, определяющим величину SAR и эффективность нагрева магнитных наночастиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> может быть повышена за счет увеличения эффективной анизотропии. Мессбаэровские спектроскопия фазового состава синтезированных наночастиц ясно указывает, что в МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> одновременно присутствуют три фазы, а именно, магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вюститита FeO.

Один из авторов (А.А. Валиуллин) благодарит Программу повышения конкурентноспособности Казанского федерального университета за частичную поддержку.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45396.210

### 1. Введение

Магнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа, в том числе магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), маггемита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и вюститита (Fe<sub>x</sub>O), из-за присущих им магнитных свойств в сочетании с наноразмерными и поверхностными эффектами, имеют фундаментальное научное и практическое значение. МНЧ перспективны для множества разнообразных применений, в том числе и для биомедицины, в качестве усилителей контрастности снимков магнитно-резонансной томографии [1], для магнитной гипертермической терапии злокачественных опухолей [1–4], целевая доставка лекарственных средств [5]. Однако магнитные характеристики перечисленных МНЧ не полностью удовлетворяют требованиям биомедицины. Одной из проблем является задача создания МНЧ, автоматически прекращающих процесс нагревания при достижении температур 42–43°C. Кроме того, основное ограничение заключается в относительно небольшой способности известных МНЧ к нагреву или низкой удельной скорости поглощения (SAR). Для улучшения существующих процедур гипертермии и устранения рисков высоких концентраций используемых МНЧ, значения SAR должны быть существенно увеличены. Исследования показали, что значение SAR определяется различными параметрами, в том числе размером

МНЧ, намагниченностью насыщения, эффективной анизотропией [6–8]. Зависимость SAR от намагниченности насыщения является линейной для частиц макроскопических размеров, но уменьшение размера частиц до наноуровня приводит к понижению намагниченности насыщения и соответственно величины SAR. В принципе, повышение величины SAR в наноразмерных магнитных системах представляет собой сложную задачу. Тем не менее, в [9] было установлено, что изменение морфологии МНЧ (поверхностной анизотропии), можно усилить магнитный отклик МНЧ оксида железа за счет придания им определенной формы. С другой стороны, в [10] сообщалось, что в МНЧ типа ядро/оболочка, эффективная анизотропия может быть повышена за счет формирования обменных связей, приводящих к усилению магнитного отклика и, следовательно, эффекта гипертермии.

Перспективным для подобных исследований является система FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, состоящая из ядра FeO (вюстит), окруженного оболочкой Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит). Fe<sub>x</sub>O имеет структуру дефектной каменной соли с упорядоченным распределением вакансий железа. Fe<sub>x</sub>O можно окислить до магнетита и, наконец, до маггемита,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Метастабильность Fe<sub>x</sub>O наномасштабных размеров позволяет генерировать смешанные фазы оксидов железа, как магнетит, маггемит и вюстит. Все три соедине-

ния основаны на приблизительно гранцентрированной кубической структуре кислорода. Вюстит ( $\text{Fe}_x\text{O}$ ) является парамагнитным при комнатной температуре, а при температурах ниже точки Нееля  $T_N \approx 190$  К становится антиферромагнитным или слабоферримагнитным (см., например, [11] и ссылки там). Переход сильно связан с дефектностью вюстита. Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) при комнатной температуре имеет обратную кубическую структуру шпинели и упорядочен ферримагнитно (FM) в области температур ниже точки Кюри  $T_C \approx 860$  К. В такой системе наблюдается нестехиометрия во всех трех фазах, характеризующимися различными свойствами. Они могут демонстрировать магнитное обменное взаимодействие, вызванное границами раздела между антиферромагнитным  $\text{Fe}_x\text{O}$  и ферримагнитным  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , приводящим к смещению гистерезиса и повышению коэрцитивной силы (см. [12] и ссылки там). Кроме того, на свойства этих разнофазных наночастиц могут влиять структуры границ раздела между фазами [13].

Использование соединения  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  и последующее его окисление на воздухе позволили изучить обменную связь в наночастицах, в которых  $\text{FeO}$  является ядром, а оболочкой — другие изоструктурные ферримагнитные (FM) оксиды (например,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [14–18]. Хотя химические превращения наночастиц  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_4$  изучались весьма активно (см. [14] и ссылки там), тем не менее, их аномальные магнитные свойства, такие как пониженная намагниченность насыщения, по сравнению с объемными величинами, обменное смещение в однофазных наночастицах и высокополевые восприимчивости все еще плохо изучены и обычно приписываются сколу спиновой структуры или дефектам на внешней поверхности частиц [19,20]. Отсюда следует, что необходимы исследования, связывающие структурные особенности (например, дефекты) внутри магнитных наночастиц (МНЧ) с наблюдаемыми аномальными магнитными свойствами. В [21] показано, что наличие дислокаций и границ двойников в МНЧ приводит к большим расхождениям между магнитным и геометрическим распределением размеров. В то время как в [22] отметили, что магнитные разупорядочения в МНЧ вызваны сильными напряжениями в ядре частицы.

Целью данной работы было синтезировать и исследовать свойства МНЧ типа ядро/оболочка (Я/О)  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Полученные результаты были сравнены с известными для МНЧ  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  типа Я/О как сферической, так и кубической формы [6,10,15,16,20,23–25]. Установлено, что намагниченность сферических МНЧ  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  типа Я/О больше чем кубических МНЧ  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но эффективная анизотропия (как формы, так и обменная анизотропия) — меньше, а также меньше значение SAR. Предполагается, что большее значение намагниченности насыщения приводит к большей величине SAR, однако полученные результаты обеспечивают альтернативный подход к улучшению SAR манипулированием эффективной анизотропией МНЧ типа Я/О.

## 2. Экспериментальные методики

МНЧ  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  типа Я/О получены методом негидролитического термического разложения ацетилацетоната железа (III) [26]. Термически неустойчивый ацетилацетонат железа (III) начинает разлагаться при температурах около  $100\text{--}105^\circ\text{C}$  с образованием двуокиси углерода и ацетона [27]. Для стабилизации МНЧ в растворе использовалась олеиновая кислота (ОК) и олеиламин (ОА); а также аналогичные длинноцепочечные карбоновые кислоты и первичные амины. Для синтеза  $0.75$  mmol ацетилацетоната Fe (III) растворялось в  $20$  ml октадецена и  $5$  mmol ОК и  $5$  mmol ОА. С целью удаления растворенного свободного кислорода смесь продувалась аргоном, нагретым до  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Затем температура повышалась до  $200^\circ\text{C}$  и смесь стабилизировалась при данной температуре в течение одного часа. Изменение цвета смеси от темно-красного до черного свидетельствует о разложении железа (III). На следующем этапе смесь дополнительно нагревалась до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}$  в минуту и кипятилась с обратным холодильником при  $300^\circ\text{C}$  в течение одного часа. Затем подача тепла выключалась и смесь остывала. В течение всего процесса реакции система непрерывно продувалась смесью газов  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ . Систему открывали добавлением избыточного количества этанола с последующим центрифугированием и осаждением черного порошка. Жидкость выше осадка (супернатант) удалялась, а сухой остаток в виде порошка (преципитат) диспергировали в гексан.

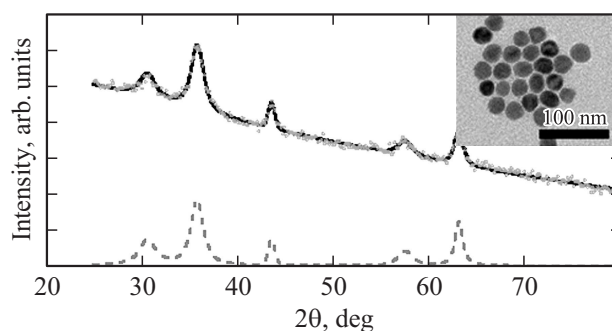
Анализ кристаллической структуры синтезированных МНЧ проведен с помощью рентгеновского дифрактометра (Брукер AXS D8). Электронный микроскоп на просвет (ПЭМ) (FEI Morgagni 268 60 kW) использовался для характеристики размера и формы МНЧ. Магнитные характеристики измерены на образцах в виде порошка, с использованием системы фирмы Quantum Design, вибрационным магнитометром с вибрирующим образцом (VSM). Зависимости намагниченности от температуры (в пределах от  $10$  до  $350$  К) получены при охлаждении как без внешнего магнитного поля (ZFC), так и во внешнем магнитном поле (FC) напряженностью  $50$  Oe. Петли гистерезиса ( $M\text{--}H$ ) измерены при  $50$  и  $300$  К во внешнем поле напряженностью до  $50$  kOe. Поперечная восприимчивость (ПВ) изучалась с помощью зонда лабораторного изготовления в области температур  $50\text{--}300$  К, в постоянном магнитном поле напряженностью до  $20$  kOe, а также в поле напряженностью  $5$  Oe частотой  $10$  MHz. Для изучения магнитной гипертермии была приготовлена суспензия плотностью  $1$  mg/ml, состоящая из диспергированных МНЧ как в воде, а также суспензия из 2%-го раствора МНЧ в агаре. Измерения гипертермического нагрева МНЧ проводили с помощью системы Ambrell Easyheat LI 3542 мощностью  $4.2$  kW. Частота поддерживалась на уровне  $310$  kHz, а напряженность магнитного поля варьировалась от  $400$  до  $800$  Oe.

Одной из важнейших проблем при исследованиях частиц оксидов железа является идентификация и разделение фаз вюстит (FeO), гематита ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и маггемита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Вюстит имеет кубическую кристаллическую структуру, гематит — структуру типа корунда, тогда как магнетит и маггемит имеют структуру типа шпинели и поэтому рентгеновским методом они не могут быть различимы. Параметры сверхтонкого взаимодействия мессбауэровских спектров (МС) магнетита и маггемита очень отличаются и, следовательно, мессбауэровская спектроскопия позволяет разрешить важную проблему фазового анализа в нанотехнологии магнитных материалов. Поэтому, для исследований магнитной структуры и фазового состояния синтезированных МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> типа Я/О была использована мессбауэровская спектроскопия с использованием изотопа <sup>57</sup>Fe и регистрацией гамма-излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Мессбауэровским источником гамма-квантов служил Co<sup>57</sup>(Rd) активностью 20 мCi. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги альфа-железа толщиной 6 мкм при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. МС исследуемых МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> типа Я/О были получены при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных МС проводилась с использованием программы [28]. Параметры сверхтонкого взаимодействия обозначены следующим образом: *IS* — изомерный химический сдвиг (mm/s), *QS* — квадрупольное расщепление (mm/s), *H<sub>эф</sub>* — эффективное магнитное поле (Т). Ширины линий в МС обозначены —  $\Gamma$  (mm/s), % — процентное содержание компоненты. Расхождение теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий определяются из статистических отклонений, предоставленных программой математической обработки [28].

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы типа Я/О. Как следует из данных обработки рентгенограмм с помощью программы (XFIT) [29], интенсивные линии указывают на структуру магнетита, а линии небольшой интенсивности в области ~ 36 и ~ 42° соответствуют фазе FeO. На вставке к рис. 1 представлен снимок исследуемых МНЧ, полученный с помощью ПЭМ, на котором видно, что МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> являются частицами типа Я/О и имеют сферическую форму. По оценкам из расчетов распределения частиц по размерам средний размер МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляет 20 ± 2 нм.

На рис. 2, а показаны зависимости *M–T* сферических МНЧ, измеренные при 50 Ое в режимах *ZFC* и *FC*.



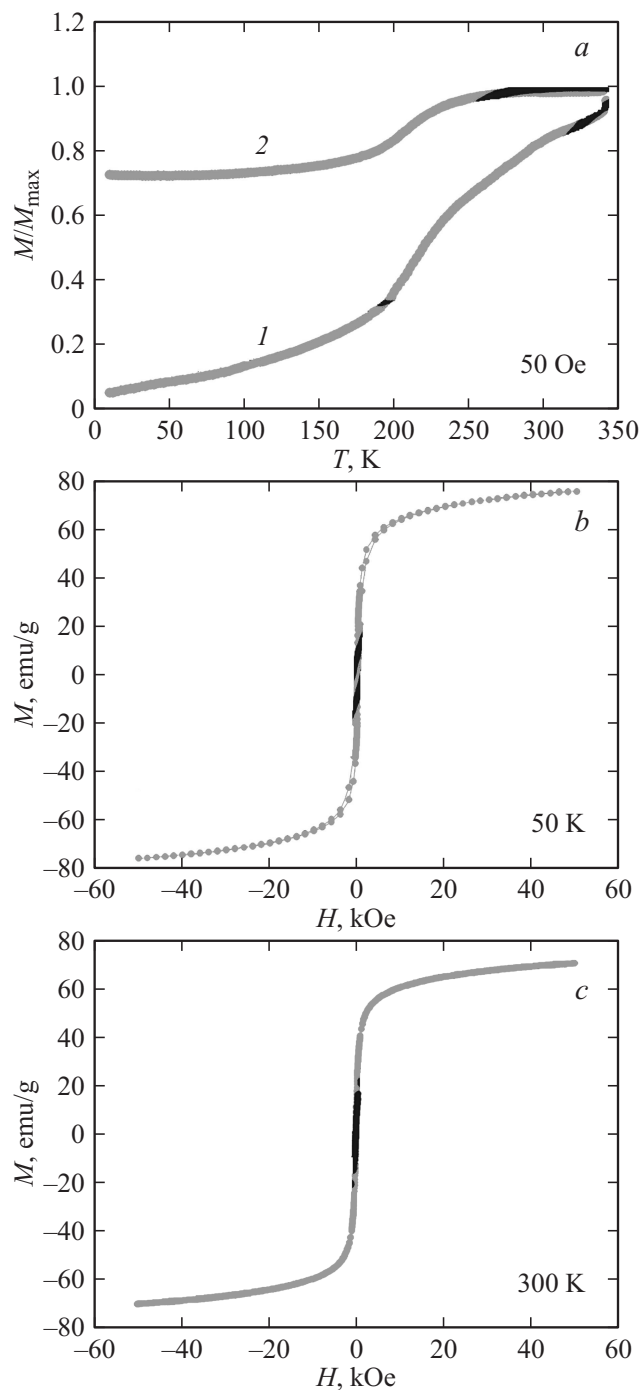
**Рис. 1.** Данные РД для МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы, а также результаты математической подгонки с использованием фаз FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. На вставке представлен снимок МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученный с помощью электронного микроскопа на просвет.

Можно отметить, что магнитное поведение сферических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> аналогично поведению подобных систем [6,16,26]. При нагревании МНЧ в исследуемом диапазоне температур намагниченность частиц увеличивается, а максимум на кривой *M–T*, полученной в режиме *ZFC*, наблюдается при *T* > 350 К, указывая, что в исследуемой области температур МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в заблокированном состоянии в магнитном отношении. Кривая *M–T* в режиме *FC* остается практически неизменной ниже температуры Нееля (*T<sub>N</sub>*), что может быть связано с наличием коллективного спин-стекольного состояния при низких температурах [30].

На рис. 2, б представлены петли гистерезиса (*M–H*) сферических МНЧ, полученные при 50 и 300 К. Величина намагниченности насыщения (*M<sub>S</sub>*) сферических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляет ~ 71–75 emu/g. Можно отметить, что величина *M<sub>S</sub>* сферических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> выше, чем кубических [6], но коэрцитивная сила (*H<sub>C</sub>*) ниже (табл. 1). Значение *M<sub>S</sub>* в кубических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> больше чем у сферических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, это объясняется тем, что фазы FeO в кубических МНЧ больше, а величина *M<sub>S</sub>* в FeO (< 20 emu/g) меньше значения *M<sub>S</sub>* в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (80–100 emu/g) [6,15]. Большее значение *H<sub>C</sub>* для кубических МНЧ объясняется также большим содержанием FeO, что особенно проявляется при низких температурах, так как с увеличением площади промежуточного слоя между FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> индуцируется более высокий анизотропный эффект и, следовательно

**Таблица 1.** Намагниченность, коэрцитивность и нормированная остаточная намагниченность при 300 и 50 К наночастиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> типа ядро/оболочка различной формы

Форма частицы	<i>H<sub>C</sub></i>		<i>M<sub>S</sub></i>		<i>M<sub>r</sub>/M<sub>S</sub></i>	
	50 К	300 К	50 К	300 К	50 К	100 К
Spheres	60	5	75	71	0.11	0.00
Cubes [6]	1050	60	45	48	0.21	0.05



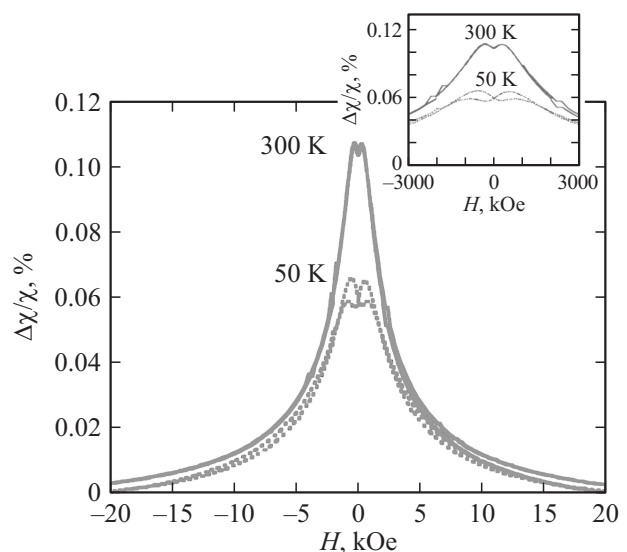
**Рис. 2.** *a* — зависимости ZFC–FC для МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы, полученные во внешнем поле напряженностью 50 Oe (*1* — зависимость ZFC, *2* — FC), а также *b* — петли гистерезиса, измеренные при температуре 50, и *c* — 300 К.

но, повышается коэрцитивность. Это подтверждается также горизонтальным смещением петли гистерезиса МНЧ при охлаждении в поле (так называемый эффект обменного смещения,  $H_{EB} \sim 950$  Oe), наблюдаемый в кубических МНЧ после охлаждения до 15 К во внешнем магнитном поле напряженностью 50 kOe [6].

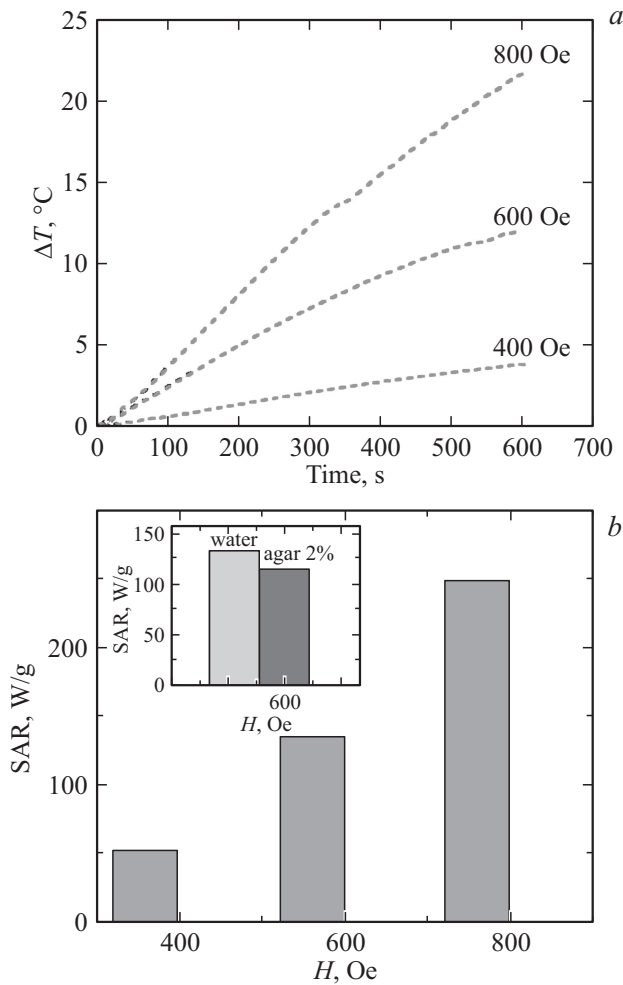
Для количественной оценки влияния эффективной анизотропии на нагревание частиц при магнитной гипертермии, применялся высокоточный генератор [6,16]. Образец помещается в индукционную радиочастотную катушку, генерирующую переменное магнитное поле амплитудой не больше 5 Oe, возмущающее намагниченность образца. Изменение резонансной частоты контура под действием внешнего постоянного магнитного поля может быть непосредственно связано с восприимчивостью образца через индуктивность. Относительное изменение поперечной восприимчивости (ПВ) определяется как [6]

$$\frac{\Delta\chi_T}{\chi_T} (\%) = \frac{\chi_T(H_{\max}) - \chi_T(H)}{\chi_T(H_{\max})} \times 100, \quad (1)$$

где  $H_{\max}$  — максимальное значение приложенного постоянного магнитного поля. Зависимости ПВ, полученные при 300 и 50 К сканированием магнитного поля, показаны на рис. 3, из которого видно существование двух линий, соответствующих эффективным полям анизотропии ( $\pm H_A$ ), причем весьма широкие из-за распределения как частиц по размерам, так и распределения полей анизотропии. При температуре 300 К максимум ПВ расположен в области  $\sim 295$  Oe. Величина  $H_A$  увеличивается при низких температурах и при 50 К значение  $H_A$  для сферических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляет 745 Oe. Кроме того, амплитуда линии ( $\Delta\chi/\chi_{\max}$ ) МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы значительно выше, чем кубической МНЧ [6], что можно объяснить превышением количества FeO в сферических МНЧ. При температуре близкой для гипертермической терапии (40–45°C) сравнение с данными для МНЧ кубической формы [6], показывает: (I) величина  $H_A$  МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы приблизительно в 1.5 раза меньше, чем кубических МНЧ; (II) значение  $M_S$  сферических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



**Рис. 3.** Зависимости поперечной восприимчивости МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы, измеренные при 50 и 300 К.



**Рис. 4.** *a* — зависимости скорости температуры нагрева МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы, от напряженности внешнего магнитного поля в пределах от 400 до 800 Ое. *b* — значения SAR, полученные из кривых нагрева МНЧ. На вставке показаны значения SAR, полученные при 600 Ое для НЧ диспергированных в воду (слева) и в агар (справа).

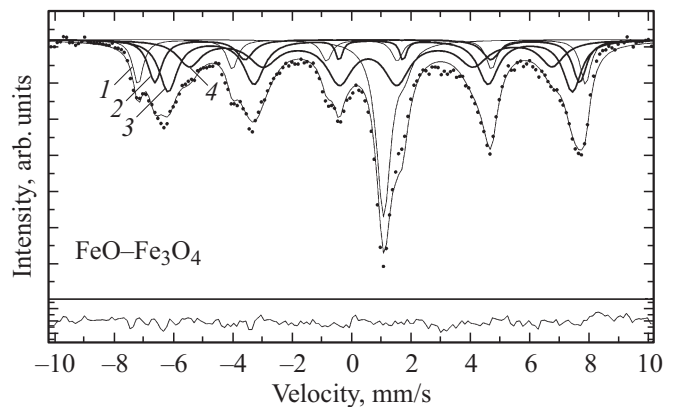
в  $\sim 1.5$  раза больше чем МНЧ кубической формы. Следовательно, влияние этих параметров на величину SAR исследуемых МНЧ различно. Для проверки этого предположения, значение SAR для МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы было рассчитано с использованием калориметрического метода [6,17]:

$$SAR = \frac{m_s}{m_n} C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2)$$

Здесь  $C_p$  — удельная теплоемкость раствора,  $m_s$  — масса раствора,  $m_n$  — масса МНЧ,  $\Delta T/\Delta t$  — начальный наклон зависимости температуры нагрева, представленной на рис. 4, *a*. Как видно на рис. 4, *a*, при увеличении магнитного поля скорость нагрева постепенно возрастает. Таким образом, повышением напряженности внешнего поля можно легко достичь желаемого диапазона нагрева МНЧ в области температур 40–44°C, при которой

злокачественные клетки, как более чувствительные к высокой температуре, погибают, но на здоровые клетки такие температуры не оказывают воздействия [2,4]. Это становится все более очевидным при сравнении величин SAR, представленных на рис. 4, *b*. На основании данных ПВ, можно сделать вывод, что повышение эффективной анизотропии приводит к увеличению значения SAR даже в случае обменно-связанных МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, намагниченность насыщения которых ниже. Это свидетельствует о важности для магнитной гипертермии такого параметра как магнитная анизотропия. Для более точного определения эффективности нагрева МНЧ, реальные условия были имитированы диспергированием МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в агар и, таким образом, созданием жидкости с несколько большей вязкостью, ограничивающей физическое вращение частиц. На вставке к рис. 4, *b*, приведены значения SAR, полученные в сферических МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, диспергированных как в воду, так и в агар. Величина SAR сферических МНЧ (см. вставку рис. 4, *b*), диспергированных в агар, на 10% превышает значения SAR для частиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, диспергированных в воду. Это указывает на незначительность вклада физического вращения МНЧ в эффективность нагрева. Аналогичный результат был получен также в случае МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> кубической формы [6].

Мессбауэровские исследования МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Для мессбауэровских измерений порошок МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> помещался в специальный пластиковый контейнер. Пример экспериментального МС МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы, полученного при комнатной температуре (RT) в отсутствие внешнего магнитного поля, показан на рис. 5. МС проявляет сложные



**Рис. 5.** Мессбауэровский спектр МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученный при комнатной температуре. Точками показаны экспериментальные значения, линиями — модельная кривая. Линии зеемановского расщепления, обозначенные цифрой 1 — относятся к фазе магнетита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 2 — к тетраэдрическим позициям в структуре магнетита, 3 — к октаэдрическим положениям в структуре магнетита, 4 — к ионам железа, располагающимся в межфазных областях, а также в поверхностном слое частиц. Ниже спектра показана разность между экспериментальными данными и теоретической моделью.

**Таблица 2.** Параметры сверхтонких взаимодействий для наночастиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> типа ядро/оболочка сферической формы, полученные из экспериментальных мессбауэровских спектров ( $K$  — компонента спектра,  $\Gamma$  — ширины линий дублета,  $\Gamma_1$  — ширины внешних линий зеемановского секстиплета,  $IS$  — изомерный химический сдвиг относительно металлического железа,  $QS$  - квадрупольное расщепление,  $H_{\text{eff}}$  — эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа,  $S$  — относительная площадь компоненты в спектре)

Doubles					
$K$	$\Gamma$ , mm/s	$IS$ , mm/s	$QS$ , mm/s	$S$ , %	
1	$0.56 \pm 0.11$	$1.37 \pm 0.11$	$0.649 \pm 0.11$	17	
Sextets					
$K$	$\Gamma_1$ , mm/s	$IS$ , mm/s	$QS$ , mm/s	$H_{\text{eff}}$ , Т	$S$ , %
1	$0.47 \pm 0.04$	$0.29 \pm 0.02$	$-0.01 \pm 0.05$	$46.87 \pm 0.10$	10
2	$0.64 \pm 0.17$	$0.36 \pm 0.025$	$-0.16 \pm 0.05$	$45.01 \pm 0.27$	16
3	$0.66 \pm 0.10$	$0.62 \pm 0.011$	$0.08 \pm 0.02$	$42.97 \pm 0.10$	26
4	$0.83 \pm 0.09$	$0.53 \pm 0.01$	$-0.03 \pm 0.03$	$38.97 \pm 0.18$	31

магнитные взаимодействия из-за присутствия в исследуемых МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> нескольких магнитных фаз и возможного суперпарамагнитного поведения, характерного для малых магнитных частиц. Как видно на рис. 5, МС МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при комнатной температуре состоит из дублета с неразрешенными линиями, наложенного на линии зеемановских секстиплетов.

Математическая обработка МС МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> осуществлялась с помощью программы [28] с использованием модели, состоящей из: 1 — дублета, расположенного в области нуля скоростей (парамагнитной фазы), 2 — четырех зеемановских секстиплетов, принадлежащих оксидам железа в магнитоупорядоченном состоянии. Точками на рис. 5 представлены экспериментальные данные, а результирующий модельный спектр изображен сплошной линией. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), полученные из математической подгонки экспериментальных МС, приведены в табл. 2. Анализ параметров СТВ, показанных в табл. 2, позволяет сделать следующие выводы. Линии зеемановского расщепления, обозначенные на рис. 5 цифрой 1, можно отнести фазе магнетита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 296 К. Структура магнетита представляет собой дефектную структуру магнетита, катион-дефицитную форму шпинели. В работах [31–34] показано, что при макроскопических размерах частиц МС состоят из линий зеемановского расщепления, преобразующиеся в случае МНЧ ( $\sim 5$  nm) в релаксационные спектры, когда на линии зеемановского расщепления небольшой интенсивности накладывается интенсивный дублет. Однако на МС (рис. 5) наблюдается только зеемановский секстиплет магнетита, а релаксационных явлений обнаружено не было. Аналогичную картину наблюдали на МС МНЧ

магнетита размером 15–20 nm при 295 К и аппроксимировали МС одним секстетом, который связывали с ядрами <sup>57</sup>Fe, относящимися к ионам Fe<sup>3+</sup> [35,36]. Величины эффективных магнитных полей в магнетите в МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> меньше, чем в макрокристаллах магнетита, в которых, кроме того, наблюдаются два неэквивалентных положения ионов железа. Такое понижение эффективных полей и схлопывание зеемановских секстиплетов в один, наблюдается при уменьшении кристаллитов магнетита до наноразмерных величин [33–36]. Из экспериментальных МС массивного магнетита при комнатной температуре были получены следующие величины параметров: секстиплеты с меньшей величиной изомерного сдвига  $\delta = 0.25–0.31$  mm/s (относительно  $\alpha$ -Fe) и более высокими значениями эффективного сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{eff}} = 458–462$  kOe относятся к ядрам <sup>57</sup>Fe в тетраэдрических позициях магнетита, тогда как секстиплеты более высокими значениями изомерного сдвига  $\delta = 0.61–0.68$  mm/s и меньшими величинами эффективного сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{eff}} = 487–495$  kOe — к ядрам <sup>57</sup>Fe, занимающим октаэдрические положения. Сравнивая данные для макрокристаллов магнетита СТВ (см., например, [32,37–40]) с величинами, приведенными в табл. 2 для МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, можно утверждать, что секстиплет с меньшей величиной изомерного сдвига  $\delta = 0.36$  mm/s и более высоким значением эффективного сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{eff}} = 450$  kOe относятся к ядрам <sup>57</sup>Fe, занимающим тетраэдрические позиции (обозначенный на рис. 5 цифрой 2) в структуре магнетита, тогда как секстиплет более высоким значением изомерного сдвига  $\delta = 0.62$  mm/s и меньшим значением эффективного сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{eff}} = 430$  kOe — к ядрам <sup>57</sup>Fe в октаэдрических положениях (обозначенный на рис. 5 цифрой 3). Величина изомерного сдвига для ядер <sup>57</sup>Fe в тетраэдрическом окружении характерна для ионов Fe<sup>3+</sup>, в то время как для ядер <sup>57</sup>Fe в октаэдрическом окружении величина изомерного сдвига существенно выше и занимает промежуточное значение между величинами изомерных сдвигов для Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Последнее объясняется наличием в октаэдрических позициях ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, между которыми происходит перескок электронов в области температур 115–120 К (переход Вервея —  $T_V$ ). Величины эффективных магнитных полей, полученные в случае МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (табл. 2), существенно меньше, чем для макрокристаллов магнетита. Объяснить это можно тем, что размеры исследуемых МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляют менее  $\sim 20$  nm. Понижение эффективных полей при уменьшении размера частиц магнетита показано в [30,37–39].

Зеемановский секстиплет, обозначенный на рис. 5 цифрой 4, можно отнести к ионам железа, располагающимся в межфазных областях, а также в поверхностном слое частиц. Следует отметить, возможность присутствия в исследуемых МНЧ межфазных Fe<sub>x</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> структур. Кроме того, в дополнение



к парамагнитной линии вюстита в области нуля скоростей, широкая центральная область спектра поглощения может содержать линии от суперпарамагнитных вкладов магнетита, включений Fe<sub>x</sub>O и межфазных состояний, проявляющих релаксационные эффекты. Однако, величины таких вкладов очень невелики и, следовательно, эффект Мессбауэра для этих состояний может быть настолько мал, что линии поглощения невозможно выделить на МС, поскольку они значительно меньше по интенсивности спектральных линий фаз магнетита и маггемита.

Наблюдаемые на МС в области нуля скоростей (рис. 5) линии неразрешенного дублета, отмеченные цифрой 5, характерны для спектров вюстита Fe<sub>x</sub>O нестехиометрического состава [11,35,36,41–44]. В работах [11,41–44] представлены результаты исследований соединений Fe<sub>1-x</sub>O различного состава, приготовленных из порошков α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем отжига в инертных атмосферах, выбранных в соотношении, необходимом для получения вюстита требуемого состава. При отжиге в инертной или окисляющей атмосфере МНЧ вюстита преобразуются в высококачественные нанокристаллы магнетита или маггемита (наблюдаемые с помощью дифракции рентгеновских лучей, SAED и SQUID). Целью исследований [11,41–43] было изучение способности химических методов контролировать размер, морфологию и, в конечном счете, свойства оксидов железа в диапазоне композиций между Fe<sub>x</sub>O и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с упором на наночастицы Fe<sub>x</sub>O в качестве исходного нанокристалла-прекурсора в оксиды более высокой степени окисления. Следует отметить, что экспериментальные МС, представленные на рис. 5, аналогичны спектрам смеси Fe<sub>1.0</sub>O и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 297 К, приведенным в [11,35,44,45]. Однако важным является то, что рентгеноструктурные исследования не позволяют различить фазы магнетита и маггемита, тогда как мессбауэровские измерения позволяют установить не только присутствие этих фаз, но также их отличить. На МС не обнаружены линии, принадлежащие ионам железа в низкоспиновом состоянии Fe<sup>2+</sup>.

Относительные количества фаз магнетита, маггемита и вюстита, полученные из экспериментальных МС поглощения, при допущении одинаковых фракций без отдачи для всех фаз, приведены в табл. 2.

Таким образом, анализ экспериментальных МС МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 5) четко показал, что они состоят из одного секстета, относящегося к маггемиту γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, из двух секстетов, принадлежащие оксиду железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и дублета, отражающего присутствие вюстита FeO. Это означает, что в исследуемых МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> одновременно присутствуют три фазы, а именно магнетит, маггемит и вюстит.

#### 4. Выводы

Синтезированы и исследованы свойства магнитных наночастиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> типа ядро/оболочка сфериче-

ской формы. Взаимодействие между антиферромагнитной оболочкой Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ферромагнитным FeO в наночастицах FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> создает эффект обменного смещения. Показано, что изменением соотношения компонентов и морфологии наночастиц FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, можно регулировать намагниченность насыщения и эффективность анизотропии и, следовательно, управлять эффективностью нагрева наночастиц. Показана возможность повышения параметра SAR магнитных наночастиц с обменной связью путем настройки их эффективной анизотропии, являющейся более удобным параметром с точки зрения создания перспективных для биомедицины материалов. На основании XPS, XRD, магнитных измерений и мессбауэровских данных показано, что МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> типа ядро/оболочка удовлетворяют требованиям гипертермической терапии. Методом мессбауэровской спектроскопии проведен фазовый анализ синтезированных МНЧ. Мессбауэровские данные четко указывают, что в МНЧ FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> одновременно присутствуют три фазы, а именно, магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, маггемита γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вюстита FeO, образующих МНЧ типа ядро/оболочка сферической формы.

#### Список литературы

- [1] K. Hayashi, Y. Sato, W. Sakamoto, T. Yogo. ACS Biomater. Sci. Eng. **3**, 95 (2017).
- [2] D. Ortega, Q. Pankhurst. Magnetic hyperthermia, In Nanoscience. Nanostructures Through Chemistry. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2013). V. 1. P. 60.
- [3] Z. Ling-Yun, L. Jia-Yi, O. Wei-Wei, L. Dan-Ye, L. Li, L. Li-Ya, T. Jin-Tian. Chin. Phys. B **22**, 108104 (2013).
- [4] P. Guardia, A. Riedinger, H. Kakwere, F. Gazeau, T. Pellegrino. Magnetic Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia and Controlled Drug Delivery. Pt 6. In Bio- and Bioinspired Nanomaterials / Eds D. Ruiz-Molina, F. Novio, C. Roscini Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (2015). 460 p.
- [5] K. Chatterjee, S. Sarkar, K.J. Rao, S. Paria. Adv. Colloid Interface Sci. **209**, 8 (2014).
- [6] H. Khurshid, J. Alonso, Z. Nemati, M. H. Phan, P. Mukherjee, M.L. Fdez-Gubieda, J.M. Barandiarán, H. Srikanth. J. Appl. Phys. **117**, 17A337 (2015).
- [7] C.L. Dennis, R. Ivkov. Int. J. Hyperthermia **29**, 8, 715 (2013).
- [8] N.A. Usov, B.Ya. Liubimov. J. Appl. Phys. **112**, 023901 (2012).
- [9] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, A. Makridis, M. Angelakeris, O. Iglesias, P. Guardia, A. Cabot, L. Yedra, S. Estrade, F. Peiro, Z. Saghi, P. Midgley, I. Conde-Leboran, D. Serantes, D. Baldomir. Sci. Rep. **3**, 1652 (2013).
- [10] J.H. Lee, J.T. Jang, J.S. Choi, S.H. Moon, S.H. Noh, J.W. Kim, J.G. Kim, I.S. Kim, K.L. Park, J. Cheon. Nature Nanotechnol. **6**, 418 (2011).
- [11] F.X. Redl, C.T. Black, G.C. Papaefthymiou, R.L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C.B. Murray, S.P. O'Brien. J. Am. Chem. Soc. **126**, 14583 (2004).
- [12] M.H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K.S. Repa, Z. Nemati, R. Das, Ó. Iglesias, H. Srikanth. Nanomater. **6**, 221 (2016).

- [13] P. Poddar, T. Fried, G. Markovich. *Phys. Rev. B* **65**, 172405 (2002).
- [14] E. Wetterskog, C.W. Tai, J. Grins, L. Bergstrom, G. Salazar-Alvarez. *ACS nano* **7**, 8, 7132 (2013).
- [15] H.T. Hai, H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa. *J. Appl. Phys.* **107**, 09E301 (2010).
- [16] M.I. Bodnarchuk, M.V. Kovalenko, H. Groiss, R. Resel, M. Reissner, G. Hesser, R.T. Lechner, W. Steiner, F. Schaffler, W. Heiss. *Small* **5**, 20, 2247 (2009).
- [17] D. Kavich, J. Dickerson, S. Mahajan, S. Hasan, J.-H. Park. *Phys. Rev. B* **78**, 174414 (2008).
- [18] X. Sun, N.F. Huls, A. Sigdel, S. Sun. *Nano Lett.* **12**, 246 (2012).
- [19] K. Haneda, A.H. Morrish. *Solid State Commun.* **22**, 779 (1977).
- [20] S. Disch, E. Wetterskog, R.P. Hermann, A. Wiedenmann, U. Vainio, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström, T. Brückel. *New J. Phys.* **14**, 013025 (2012).
- [21] B. Luigjes, S. M.C. Woudenberg, R. de Groot, J.D. Meeldijk, H.M.T. Galvis, K.P. de Jong, A.P. Philipse, B.H. Erne. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14598 (2011).
- [22] M. Levy, A. Quarta, A. Espinosa, A. Figuerola, C. Wilhelm, M. García-Hernández, A. Genovese, A. Falqui, D. Alloyeau, R. Buonsanti, P.D. Cozzoli, M.A. García, F. Gazeau, T. Pellegrino. *Chem. Mater.* **23**, 4170 (2011).
- [23] D. Amara, J. Grinblat, S. Margerl. *Mater. Chem.* **22**, 2188 (2012).
- [24] G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales. *J. Appl. Phys.* **94**, 3520 (2003).
- [25] Y. Tai, L. Wang, G. Yan, J.M. Gao, H. Yu, L. Zhang. *Polym. Int.* **60**, 976 (2011).
- [26] H. Khurshid, W. Li, S. Chandra, M.H. Phan, G.C. Hadjipapanayis, P. Mukherjee, H. Srikanth. *Nanoscale* **5**, 7942 (2013).
- [27] J. Vonhoene, R.G. Charles, W.M. Hickam. *J. Phys. Chem.* **62**, 1098 (1958).
- [28] В.Г. Семенов, В. Панчук. Программа обработки мессбауэровских спектров MOSFIT. Частное сообщение.
- [29] R.W. Cheary, A.A. Coelho. Programs XFIT and FOURYA. In: CCP14 Powder Diffraction Library, Engineering and Physical Sciences Research Council, Daresbury Laboratory, Warrington, England (1996).
- [30] Collective magnetic behaviors in interacting magnetic nanoparticles. In: Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties. Science to Engineering. Research Signpost, Kerala (2012). P. 167.
- [31] И.Н. Захарова, М.А. Шипилин, В.П. Алексеев, А.М. Шипилин. *Письма в ЖТФ.* **38**, 2, 1 (2012).
- [32] I. Diamandrescu, D. Mihaila-Tarabasanu, V. Teodorescu, N. Popescu-Pogriion. *Mater. Lett.* **37**, 340 (1998).
- [33] J.A. Ramos Guivar, A. Bustamante, J. Flores, M. Mejía Santillan, A.M. Osorio, A.I. Martínez, L. De Los Santos Valladares, C.H.W. Barnes. *Hyperfine Inter.* **224**, 1, 89 (2014).
- [34] S. Kubuki, Y. Watanabe, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 134 (2014).
- [35] M. Fujinami, Y. Ujihira. *J. Mater. Sci.* **20**, 1859 (1985).
- [36] K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik, M. Mashlan, I. Markova, D. Jancik, M. Sebela, H. Bartonkova, V. Belessi, P. Novak, D. Petridis. *Biomaterials.* **30**, 2855 (2009).
- [37] Д.Ф. Горожанкин, А.А. Елисеев, К.С. Напольский, А.В. Лукашин, А.В. Кнотько, Ю.В. Максимов, И.П. Суздалев, П. Гернерт, Ю.Д. Третьяков. *Доклады АН* **396**, 6, 784 (2004).
- [38] I. Dézsi, Cs. Fetzter, Á. Gombkötö, I. Szücs, J. Gubicza, T. Ungár. *J. Appl. Phys.* **103**, 104312-1 (2008).
- [39] H. Topsøe, J.A. Dumesic, M. Boudart. *J. Phys.* **35**, 12, C6-411 (1974).
- [40] H.P. Weber, S. S. Hafner. *Zeitschrift für Kristallographie.* **133**, 327 (1971).
- [41] J.C. Park, D. Kim, C.S. Lee, D.K. Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.* **20**, 9, 1005 (1999).
- [42] H.U. Hryniewicz, D.S. Kulgawczuk, E.S. Mazanek, A.M. Pustowka, K. Tomala, M.E. Wyderko. *Phys. Status Solidi A* **9**, 611 (1972).
- [43] C.A. McCammon, D.C. Price. *Phys. Chem. Minerals* **11**, 250 (1985).
- [44] L.F. Checherskaya, V.P. Romanov, P.A. Tatsienko. *Phys. Status Solidi A* **2**, K177 (1973).
- [45] A. Glaria, M.L. Kahn, P. Lecante, B. Barbara, B. Chaudret. *Chem. Phys. Chem.* **9**, 776 (2008).