

12,05

Мёссбауэровские исследования состава и магнитной структуры нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ типа ядро–оболочка при температурах 300 и 80 К (Часть I)

© А.С. Камзин¹, I.M. Obaidat², А.А. Валлиулин³, В.Г. Семенов⁴, I.A. Al-Omari⁵

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Department of Physics, United Arab Emirates University, Al-Ain 15551, United Arab Emirates

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Department of Physics, P.O. Box 36, Sultan Qaboos University, PC 123, Muscat, Sultanate of Oman

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 марта 2020 г.

В окончательной редакции 22 мая 2020 г.

Принята к публикации 9 июня 2020 г.

Представлены результаты мёссбауэровских исследований магнитной структуры и состава наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 300 и 80 К. Установлено, что частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ представляют собой нанокompозит (НК) типа ядро/оболочка, в которой магнетит (Fe_3O_4) является, покрытым оболочкой из маггемита ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Показано, что толщина маггемитовой ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) оболочки зависит от технологии синтеза. Обнаружено, что в НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности маггемитовой ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) оболочки формируется слой, магнитная структура которого отличается от структуры внутренней части оболочки ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Между ядром и оболочкой формируется промежуточный слой в спин-стекольном состоянии. Полученные данные о структуре нанокompозитов типа ядро/оболочка открывают перспективы для объяснения свойств таких частиц, представляющих большой интерес для применений в различных областях, в том числе для биомедицины.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнитные композиты типа ядро/оболочка, магнитные нанокompозиты для биомедицины.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49928.056

1. Введение

В настоящее время интенсивно исследуются возможности использования магнитных наночастиц (МНЧ) для биомедицины [1,2]: адресной доставки лекарственных средств непосредственно в очаг заболевания, диагностики болезни, например, повышением контрастности снимков магнитно-резонансной томографии. МНЧ позволяют проводить терапию онкологических заболеваний с помощью магнитной гипертермии (МГТ) [3,4] — частицы оксида железа, размещенные в области опухоли, нагреваются внешним переменным магнитным полем, как впервые было показано в 1957 г. [5]. При достижении температур 42–44°C злокачественные клетки погибают, тогда как здоровые клетки не повреждаются [4–7]. МГТ лечение с использованием локализованных в опухоль МНЧ является одним из наиболее перспективных методов лечения агрессивного, разрушительного и не поддающегося лечению рака головного мозга — глиобластомы [8]. Интенсивно изучаются возможности использования МНЧ для объединения и одновременного

применения диагностических и терапевтических методов — тераностики [9,10].

Из магнитных материалов магнетит (Fe_3O_4) является наиболее используемым в биомедицине, потому что высоко совместим биологически (см. [11,12] и ссылки там). Однако магнетит уже исчерпал пределы своих возможностей для биомедицинских применений [13] потому, что обладает слабым магнитным откликом, а также химически нестабилен. Для повышения стабильности частицы магнетита стали покрывать защитным поверхностным слоем. В результате были разработаны технологии синтеза нанокompозитов (НК) со структурой типа ядро — оболочка (Я/О). Взаимодействие намагниченностей ядра и оболочки может формировать в НК типа Я/О синергетические и/или новые необычные свойства (см. [3,14–17] и ссылки там). Свойствами НК типа Я/О можно, меняя пропорции и размеры материала ядра и/или оболочки. Материалы покрытия могут быть органическими, полимерными [18–20], оксидными, а также неорганическими, как диоксид кремния [21], углерод [22], драгоценные металлы (Au [23], Ag [24]). Однако, такие оболочки понижают магнитный отклик

полученных МНЧ. Поиски эффективного и биологически совместимого слоя на поверхности магнетита привели к тому, что оказалось возможным формирование защитного слоя на частицах Fe_3O_4 за счет естественного процесса окисления поверхности, аналогичного тому, как это происходит в МНЧ Co [25]. Естественное окисление магнетита приводит к формированию на поверхности частиц магнетита (Fe_3O_4) слоя из маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [26]. Маггемит в качестве защитного слоя повышает химическую стабильность и магнитный отклик сформированного НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О [26,27]. Важным преимуществом НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О является биологическая совместимость как ядра, так и оболочки [28–33]. Кроме того, высокая эффективность нагрева НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О внешним переменным магнитным полем делает эти материалы весьма привлекательными для гипертермического лечения [32,33].

Известно большое количество, посвященных методам синтеза НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О [33–38], и исследованиям их свойств [27,29–33,39–45]. Однако, управляемость свойствами таких НК для различных применений, их магнитная структура и влияние на магнитные свойства, природа обменного смещения и другие эффекты изучены далеко не полностью. Весьма спорным является утверждение существования на поверхности наночастиц „магнитно-мертвого слоя“ [39]. В связи с вышеизложенным, актуальной задачей, как для решения фундаментальных задач, так и прикладных является исследование структуры НК типа Я/О и зависимости их свойств от соотношения размеров ядра и оболочки.

При изучении НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О для идентификации фаз магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также для исследований кристаллической и магнитной структур, фазовых состояний, распределения НК по размерам и степени окисления железа в таких НК используются различные методы: рентгеновская дифракция (РД), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопические методы (эффект Мёссбауэра, EXAFS). Однако эти методы работают в разных масштабах выборки. И даже в случае однодоменных частиц, величины размеров частиц, полученных методами ПЭМ и РД не сопоставимы, если только образцы не являются высоко монодисперсными (что вряд ли имеет место для реальных образцов). Причиной несопоставимости является, главным образом то, что в случае ПЭМ средние значения размеров частиц получены из ограниченного числа НК (обычно 100–300), а при использовании РД или мёссбауэровской спектроскопии распределение по размерам получается из гораздо большего количества частиц. Однозначная идентификация частиц Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ нанометрового размера методом рентгеноструктурного анализа невозможна потому, что постоянные кристаллических решеток этих оксидов близки ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.397 \text{ \AA}$, $a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 8.374 \text{ \AA}$). Точный анализ мёссбауэровских спектров (МС) очень затруднен, если размеры частиц менее 10 nm потому,

что при таких размерах НЧ-эффект суперпарамагнитной релаксации приводит к уширению и перекрытию зеемановских линий в МС, что делает сверхтонкую структуру спектров неразрешенной и количественный анализ МС чрезвычайно сложным [46]. Однако при размерах НЧ более 10 nm, когда отсутствуют релаксационные эффекты, уникальная чувствительность эффекта Мёссбауэра к локальному окружению атомов Fe в кристаллической решетке, позволяет мёссбауэровской спектроскопии уверенно различить фазы оксидов и гидроксидов железа [47,48], что недоступно другим методикам.

Целью настоящей работы было, проведение мёссбауэровских исследований состава, структуры и фазовых состояний магнитных НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О. Перспективность НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О для различных практических, а особенно для биомедицинских применений определяет мотивацию систематических исследований таких НК, важных не только с академической, но и практической точки зрения.

2. Методики экспериментов

НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для исследований были синтезированы методом соосаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в водных средах [49,50], проводимым под строгим контролем величины pH и ионной среды и позволяющим управлять размерами и распределением частиц по размерам, как это было описано в [33,51]. В процессе синтеза поддерживалась температура 80°C и атмосферное давление. В таких условиях при разных временах выдержки были получены НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33,51], обладающие одинаковым диаметром ядра, но различными толщинами оболочки.

Характеризация синтезированных НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проводилась с использованием различных методик, результаты которых описаны в [33,51]. Так, с помощью рентгеноструктурного анализа (XRD) было установлено, что все линии на рентгенограммах относятся к Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и признаков вторичных фаз не обнаружено. Принадлежность НК к структуре типа Я/О, подтверждена данными электронной дифракции выбранной области (ЭДВО). С помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР) установлено, что полученные НК имеют почти сферическую форму. Гистограммы размеров частиц, полученные с использованием ПЭМ, указали на узкие распределения по размерам. Снимки, полученные с помощью ПЭМВР и ЭДВО, отображают структуру частиц как НК типа Я/О. Результаты исследований [33,51] показали, что толщина оболочки НК зависит от времени окисления частиц магнетита. Так, в [33,51] утверждается, что при выдержке в течение 1, 2 и 3 часов были получены НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с одним и тем же диаметром ядра (8 nm) и с толщинами оболочки 1, 3 и 5 nm, далее обозначенные как 1Н, 2Н и 3Н, соответственно.

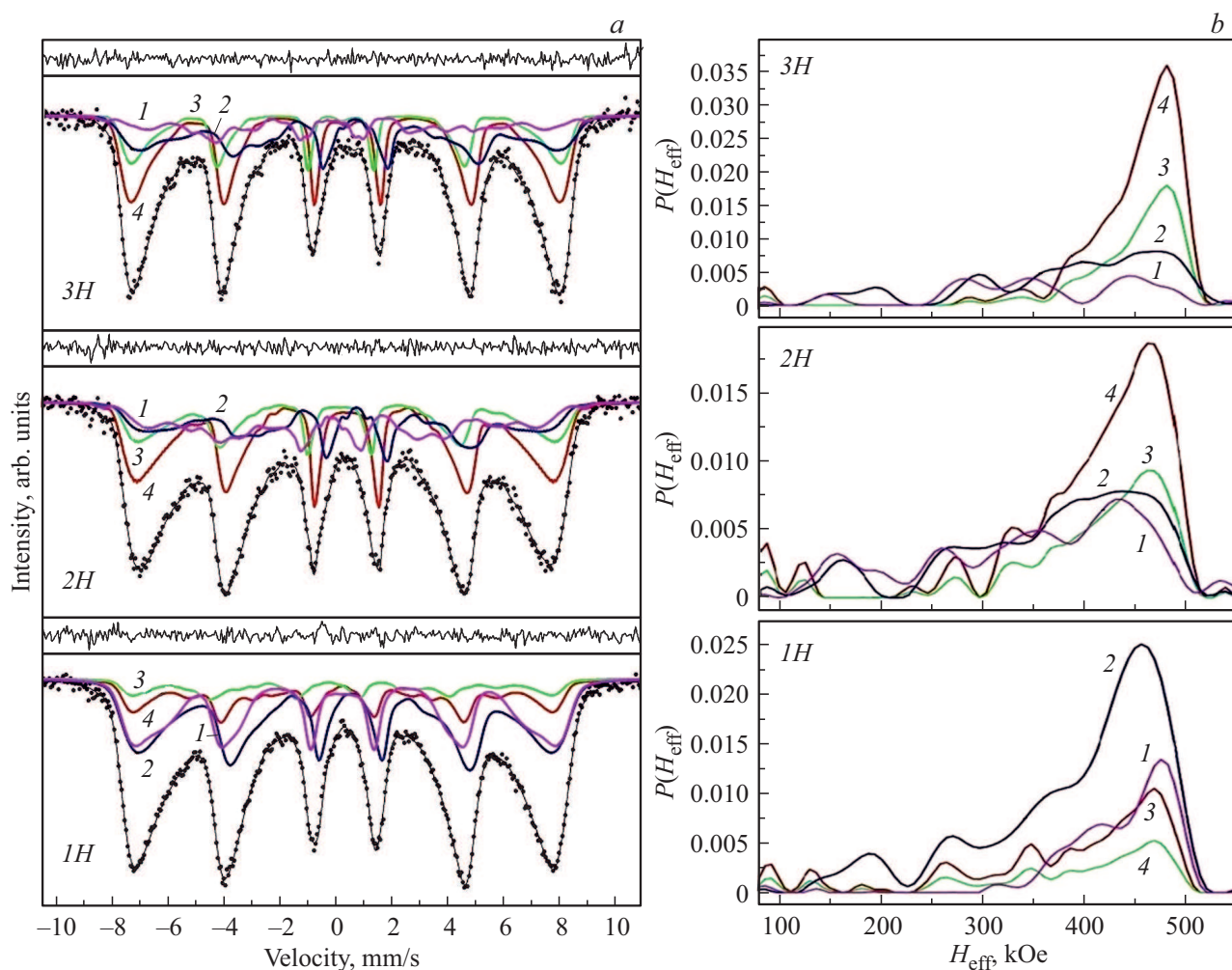


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ типа Я/О при температуре 300 К (а) и восстановленные из спектров функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$ (b). Над каждым спектром показана разность между экспериментальными и модельными значениями. Обозначения 1H, 2H и 3H относятся к образцам, синтезированным за 1, 2 и 3h соответственно. Цифрами 1 и 2 обозначены секстиплеты, относящиеся к Fe_3O_4 , 3, 4 — к $\gamma-Fe_2O_3$.

В настоящей работе исследования НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ были проведены с использованием мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровские измерения проводились с регистрацией гамма-квантов от источника $Co^{57}(Rd)$ в геометрии пропускания через образец. Скорость доплеровского смещения источника относительно исследуемого образца поддерживалась в режиме постоянных ускорений и калибровалась с использованием фольги $\alpha-Fe$ толщиной $6\mu m$ при комнатной температуре. Для предотвращения дополнительного окисления исследуемые наночастицы помещались в специальный пластиковый контейнер.

Математическая обработка экспериментальных MC НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ и расчеты параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) проводились с помощью специализированной программы [52]. Расхождение теоретических значений параметров СТВ определяются из статистических отклонений [52]. В процедуре минимизации функционала хи-квадра (χ^2) в программе

проводится поиск оптимальных значений параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ): δ -изомерного сдвига мёссбауэровской линии, QS -квадрупольного расщепления, H_{eff} -эффективного магнитного поля.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Экспериментальные мёссбауэровские спектры НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$

Экспериментальные MC НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, полученные при температура 300 и 80 К, представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Обозначения на рисунках 1H, 2H и 3H относятся к НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, синтезированным в течение 1, 2 и 3h соответственно. На экспериментальных MC наблюдаются только линии земановского расщепления, принадлежащие Fe_3O_4

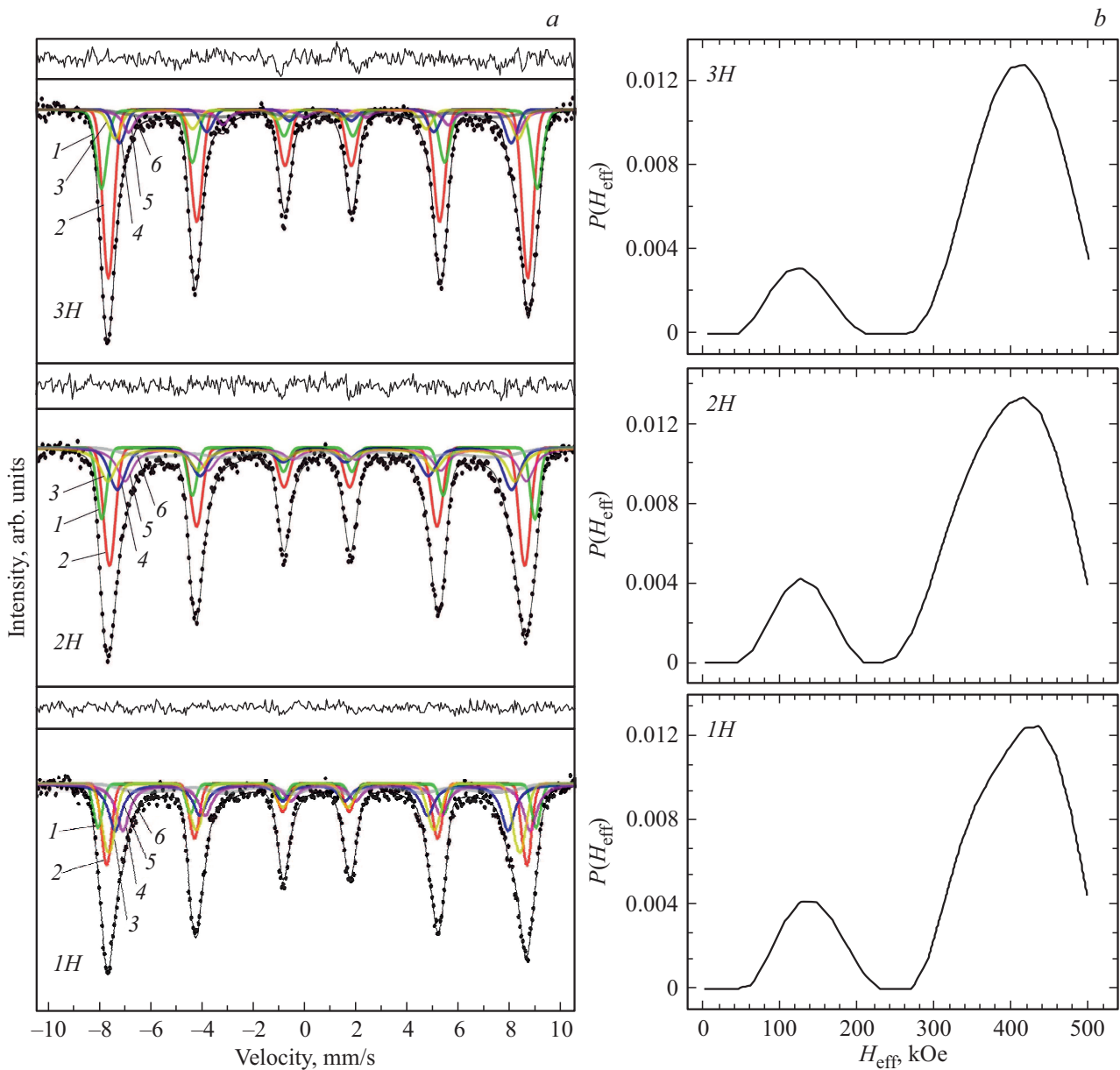


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О при температуре 80 К (а) и восстановленные из спектров функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ (b). Над каждым спектром показана разность между экспериментальными и модельными значениями. Обозначения 1H, 2H и 3H относятся к образцам, синтезированным за 1, 2 и 3 h соответственно. Цифрами 1 и 2 обозначены секстиплеты, относящиеся к Fe_3O_4 , 3, 4 и 5 — к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 6 — к поверхностному слою оболочки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и указывающие на магнитоупорядоченное состояние исследуемых частиц. Посторонних фаз в образцах не обнаружено, что подтверждает результаты исследований НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33,51]. На МС в области нуля скоростей отсутствуют линии, указывающие на существование в образцах парамагнитной фазы или релаксационного поведения частиц. Все это указывает на достаточно узкое распределение исследуемых частиц по размерам.

На рис. 1, а и 2, а экспериментальные значения показаны точками, а модельные спектры, полученные при

математической обработке экспериментальных МС с помощью программы [52], показаны сплошными линиями. Хорошее соответствие использованных моделей экспериментальным спектрам НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подтверждается минимальными величинами разности между модельными и экспериментальными значениями, показанными над каждым спектром, а также величинами χ^2 , находящимися в пределах 1.0–1.2. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), рассчитанные на основании положений зеемановских линий в МС НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приведены в табл. 1 и 2. Восстановлен-

Таблица 1. Параметры СТВ, рассчитанные из полученных при 300 К мёссбауэровских спектров НК типа Я/О Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ (Комп — компоненты МНЧ, G — ширины 1-ой и 6-ой линий секстиплетов, δ — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff}-эффективное магнитное поле, S — площадь линии каждого секстиплета в % от общей площади спектра, ∑ S — суммы площадей линий поглощения ядром Fe₃O₄ и оболочкой γ-Fe₂O₃ в % от общей площади спектра. Изомерные сдвиги приведены относительно α-Fe)

Образец	Ядро/Обложка	G, mm/s	δ, mm/s	QS, mm/s	H _{eff} , kOe	S, %	∑ S, %
1H	Fe ₃ O ₄	0.528 ± 0.060	0.473 ± 0.040	-0.092 ± 0.040	454.7 ± 5.0	50 ± 9	69
		0.240 ± 0.060	0.397 ± 0.028	0.038 ± 0.020	473.9 ± 8.2	19 ± 9	
	γ-Fe ₂ O ₃	0.240 ± 0.050	0.219 ± 0.060	0.046 ± 0.070	468.6 ± 3.0	20 ± 1	31
		0.447 ± 0.160	0.199 ± 0.090	0.298 ± 0.260	468.6 ± 3.0	11 ± 3	
2H	Fe ₃ O ₄	0.245 ± 0.210	0.605 ± 0.060	-0.195 ± 0.060	434.3 ± 8.0	24 ± 6	44
		0.247 ± 0.220	0.151 ± 0.060	0.200 ± 0.060	438.1 ± 6.0	20 ± 6	
	γ-Fe ₂ O ₃	0.245 ± 0.120	0.399 ± 0.060	0.025 ± 0.070	459.0 ± 5.0	37 ± 3	56
		0.240 ± 0.240	0.300 ± 0.140	0.112 ± 0.140	459.0 ± 5.0	19 ± 6	
3H	Fe ₃ O ₄	0.240 ± 0.230	0.636 ± 0.050	0.264 ± 0.060	439.7 ± 8.0	9 ± 5	27
		0.240 ± 0.180	0.232 ± 0.050	-0.102 ± 0.040	478.1 ± 2.0	18 ± 6	
	γ-Fe ₂ O ₃	0.286 ± 0.090	0.379 ± 0.100	0.032 ± 0.090	481.6 ± 1.1	45 ± 2	73
		0.240 ± 0.130	0.273 ± 0.160	0.067 ± 0.170	481.6 ± 1.1	28 ± 4	

Таблица 2. Параметры СТВ, рассчитанные из полученных при температуре 80 К мёссбауэровских спектров НК типа Я/О Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃. (Поверх. об. — поверхностный слой оболочки НК, G — ширина 1-ой линии и 6-ой линии секстиплетов, δ — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле, S — площадь линии секстиплета в % от общей площади спектра, ∑ S — суммы площадей линии поглощения ядром Fe₃O₄ и оболочкой γ-Fe₂O₃ в % от общей площади спектра. Изомерные сдвиги приведены относительно α-Fe)

Образец	Компоненты НК	G, mm/s	δ, mm/s	QS, mm/s	H _{eff} , kOe	S, %	∑ S, %
1H	Fe ₃ O ₄	0.606 ± 0.040	0.722 ± 0.030	-0.042 ± 0.023	474.9 ± 4.0	24 ± 3	68
		0.606 ± 0.040	0.248 ± 0.025	0.064 ± 0.020	492.4 ± 2.4	22 ± 1	
		0.606 ± 0.040	0.349 ± 0.030	0.025 ± 0.020	496.8 ± 5.0	22 ± 1	
	γ-Fe ₂ O ₃	0.447 ± 0.040	0.412 ± 0.016	0.011 ± 0.016	507.8 ± 1.9	13 ± 1	21
		0.404 ± 0.040	0.447 ± 0.012	0.005 ± 0.011	529.6 ± 1.9	8 ± 3	
	Поверх. об.	0.855 ± 0.340	0.595 ± 0.090	0.035 ± 0.060	449.2 ± 13.0	11 ± 3	11
2H	Fe ₃ O ₄	0.752 ± 0.140	0.723 ± 0.100	0.005 ± 0.040	476.7 ± 5.0	15 ± 3	45
		0.752 ± 0.140	0.320 ± 0.060	0.025 ± 0.040	485.4 ± 7.0	15 ± 1	
		0.752 ± 0.140	0.303 ± 0.130	-0.095 ± 0.070	492.1 ± 7.0	15 ± 1	
	γ-Fe ₂ O ₃	0.535 ± 0.034	0.426 ± 0.016	0.006 ± 0.014	502.1 ± 1.8	27 ± 1	43
		0.442 ± 0.026	0.468 ± 0.010	0.012 ± 0.008	523.8 ± 1.5	16 ± 3	
	Поверх. об.	1.071 ± 0.340	0.622 ± 0.080	0.005 ± 0.050	423.2 ± 15.0	12 ± 3	12
3H	Fe ₃ O ₄	0.560 ± 0.080	0.879 ± 0.050	-0.245 ± 0.040	469.8 ± 4.0	10 ± 1	30
		0.560 ± 0.080	0.425 ± 0.031	-0.095 ± 0.021	472.9 ± 4.0	10 ± 2	
		0.560 ± 0.080	0.238 ± 0.040	0.144 ± 0.050	487.1 ± 4.0	10 ± 1	
	γ-Fe ₂ O ₃	0.512 ± 0.015	0.436 ± 0.005	0.002 ± 0.005	506.6 ± 1.0	38 ± 1	59
		0.501 ± 0.020	0.467 ± 0.010	0.019 ± 0.010	526.4 ± 1.4	21 ± 2	
	Поверх. об.	1.298 ± 0.500	0.558 ± 0.110	0.090 ± 0.090	424.0 ± 12.0	11 ± 3	11

ные из МС НК Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ функции распределения эффективных магнитных полей (P(H_{eff})), полученные с помощью специализированной программы [52], представлены на рис. 1, b и 2, b.

Анализ экспериментальных мёссбауэровских спектров НК Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ и принадлежность спектральных линий к магнетиту и маггемиту обосновывались на следующих фактах. Поскольку магнетит и маггемит

имеют структуру шпинели, в которых ионы железа занимают два неэквивалентных (*A* и *B*) кристаллографических положения, то мёсбауэровские спектры должны представлять собой суперпозицию зеемановских секстиплетов, принадлежащих ионам железа, занимающим эти различные кристаллографические (*A* и *B*) и электронные (Fe^{3+} и Fe^{2+}) состояния. Для того, чтобы различить фазы $\gamma-Fe_2O_3$ и Fe_3O_4 используются такие параметры СТВ, как изомерный сдвиг (δ) и эффективное магнитное поле (H_{eff}), извлекаемые при обработке экспериментальных спектров. По относительным интенсивностям секстиплетов, принадлежащих фазам $\gamma-Fe_2O_3$ и Fe_3O_4 , определяется содержание в НК компонентов $\gamma-Fe_2O_3$ и Fe_3O_4 .

В магнетите Fe_3O_4 ионы Fe^{2+} занимают половину позиций октаэдрической В-подрешетки, а ионы Fe^{3+} равномерно распределяются по тетраэдрическим А- и оставшейся половине октаэдрических В-положений [53]. Поэтому на мёсбауэровских спектрах магнетита должны присутствовать три зеемановских секстиплета, обусловленные вкладами ионов железа в кристаллографических А- и В-позициях. Однако, в магнетите существует фазовый переход Вервея, наблюдаемый в массивных кристаллах Fe_3O_4 при температуре $T_V = 119$ К [53–55]. При переходе Вервея происходит изменение электронного состояния катионов железа в В-позициях кристаллической решетки, связанное с изменением ее симметрии. В области температур выше T_V ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} в В-позициях кристаллической решетки находятся в состоянии электронного обмена и можно говорить о них как о катионах $Fe^{2.5+}$, которым должен соответствовать один парциальный зеемановский секстиплет. При температурах ниже T_V электронный обмен отсутствует.

Маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$) обладает двумя неэквивалентными подрешетками: тетра- (А) и октаэдрической (В), но в отличии от магнетита, в подрешетках находятся только ионы Fe^{3+} [53]. Поэтому МС маггемита представляют собой суперпозицию двух парциальных зеемановских секстиплетов, принадлежащих ионам железа в А- и В-подрешетках [56–63].

3.2. Анализ мёсбауэровских спектров НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ комнатной температуры

Мёсбауэровские спектры макрокристаллов магнетита при комнатной температуре, на которых наблюдается два секстиплета, соответствующие катионам Fe в кристаллической решетки магнетита, хорошо известны в литературе (см., например, [31,54,55]). Поэтому, экспериментальные МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, полученные при температуре 300 К (рис. 1, а), были математически обработаны с использованием модели, состоящей из четырех зеемановских секстиплетов, два из которых относятся к компоненте Fe_3O_4 , и два к компоненте $\gamma-Fe_2O_3$. Для фазы маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$) интенсивности двух парциальных зеемановских спектров фиксировались в соотношении 1 : 2, в соответствии с распределением

ионов Fe по неэквивалентным позициям в структуре $\gamma-Fe_2O_3$ [56–63]. По положениям зеемановских линий МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, полученных при 300 К, были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), представленные в табл. 1.

В случае магнетита, величины изомерных сдвигов при комнатной температуре для ионов железа, занимающих тетраэдрическую подрешетку магнетита (см. табл. 1), характерны для ионов ионов железа в высокоспиновом состоянии (Fe^{3+}). Значения изомерных сдвигов для ионов Fe в октаэдрическом окружении существенно выше и являются промежуточными между величинами изомерных сдвигов для Fe^{2+} и Fe^{3+} , что объясняется электронным обменом между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических положениях.

3.3. Анализ мёсбауэровских спектров НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, полученных при 80 К

При математической обработке МС магнетита, полученных при температуре 80 К (рис. 2, а), следует учитывать, что в магнетите существует переход Вервея при $T_V = 119$ К для макроскопических кристаллов [53]. Существующий при 300 К электронный обмен в при температурах ниже T_V исчезает и должен наблюдаться МС, состоящий из трех зеемановских секстиплетов [54,55]. Два из этих секстиплетов принадлежат ионам железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , занимающим В-позиции, и при температурах ниже T_V эти секстиплеты начинают разрешаться потому, что изомерный сдвиг (ИС) ионов Fe^{2+} , составляющий 0.7–0.8 mm/s, тогда как ИС ионов Fe^{3+} существенно меньше (0.2–0.3 mm/s). Третий секстиплет принадлежит ионам Fe^{3+} занимающим А-положения.

Исходя из вышеизложенного, МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ при температуре 80 К (рис. 2, а), были обработаны с использованием пяти секстиплетов: тремя секстиплетами, описывающими магнетит Fe_3O_4 при 80, и двумя — соответствующих маггемиту. Однако, такая модель плохо согласовывалась с экспериментальными данным, поэтому был введен еще один (шестой) секстиплет. Следует отметить, что МС исследуемых НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ при 80 К обрабатывались с использованием различных моделей, но наилучшее соответствие экспериментальным спектрам было получено при обработке с применением модели, состоящей из шести секстиплетов. Рассчитанные из МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, полученных при 80 К, параметры СТВ представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что поля H_{eff} для компонентов НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ ниже, чем для объемных кристаллов или для наночастиц магнетита и маггемита [31,64], что связано с меньшими размерами компонентов исследуемых НК. Величины изомерных сдвигов (δ) и H_{eff} согласуются с данными для наночастиц магнетита размерами от 10 до 20 nm (см., например, [57,64]). Величина δ для ядер ^{57}Fe тетраэдрической подрешетки магнетита при 300 К характерна для ионов Fe^{3+} , тогда как для ядер ^{57}Fe в октаэдрическом окружении величина химического

сдвига существенно выше и является промежуточными между δ для Fe^{2+} и Fe^{3+} , что объясняется эффектом перескока электронов.

Полученные значения δ и H_{eff} хорошо согласуются с опубликованными величинами для наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ размерами от 10 до 20 nm: $\delta = 0.42-0.44$ mm/s и $H_{eff} = 50-51$ T, и для ионов железа в октаэдрических положениях в Fe_3O_4 $\delta = 0.46-0.50$ mm/s и $H_{eff} = 47.0-48.5$ T и для ионов железа в тетраэдрических положениях в Fe_3O_4 $\delta = 0.23-0.25$ mm/s, а $H_{eff} = 49-50$ T [65-70]. Величина δ для ядер ^{57}Fe в тетраэдрической подрешетке магнетита при 300 K характерна для ионов Fe^{3+} , тогда как для ядер ^{57}Fe в октаэдрическом окружении существенно выше и является промежуточными между δ для Fe^{2+} и Fe^{3+} , что объясняется эффектом перескока электронов.

3.4. Анализ функций распределения H_{eff} в $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ при 300 и 80 K

На восстановленных из МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ при 300 K (рис. 1, *a*) функциях распределения $P(H_{eff})$ для маггемита (рис. 1, *b*) наблюдаются максимумы в области 475, 420 и 380 kOe. В работах [71,72], с использованием метода молекулярных орбиталей, установлено, что вклады в H_{eff} от каждой из косвенных обменных связей для иона Fe^{3+} в структуре шпинели для окта- и тетраэдрических положений составляют 8 и 2 kOe соответственно. Поскольку для иона Fe^{3+} (A) в ближайшем катионном окружении находятся 12 ионов железа в B-местах, а для иона железа в B-месте — 6 ионов железа в A-местах, отсутствие половины связей должно привести к уменьшению эффективных магнитных полей на несколько десятков kOe, что согласуется с данными работы [57] и нашими экспериментальными данными. Максимум в области 480 kOe на распределениях $P(H_{eff})$ (рис. 1, *b*) можно отнести к ионам железа, находящимся в глубине оболочки. Максимум в области 420 kOe относится к ионам железа, расположенным на поверхности оболочки и не имеющим половины ближайших магнитных соседей. Отсутствие у ионов Fe, расположенных на поверхности, соседних ионов железа также приводит к понижению H_{eff} и фрустрации спиновых магнитных моментов ионов, расположенных в следующем от поверхности слое оболочки, но без эффектов суперпарамагнетизма, что также наблюдалось в [73].

При увеличении толщины оболочки вклад от поверхностного слоя уменьшается, поскольку оболочка становится толще и сигналы от ионов железа на поверхности и следующего от поверхности слоя оболочки становятся менее выраженными на фоне сигнала от всей оболочки. Другим возможным объяснением понижения H_{eff} является формирование скошенной спиновой структуры в поверхностном слое оболочки НК (см., [74] и ссылки там).

На восстановленных из экспериментальных МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ при 80 K (рис. 2, *a*) функциях распределе-

ния $P(H_{eff})$ для дополнительного секстиплета (рис. 2, *b*), максимум, наблюдаемый в области $\sim 340-460$ kOe, формируется от ионов железа, расположенных в глубине от поверхности оболочки (440 kOe), и от ионов железа, занимающих положения на поверхности оболочки и не имеющих половины ближайших магнитных соседей, что приводит к понижению H_{eff} до 360 kOe.

Максимум в области 120-160 kOe на функции $P(H_{eff})$ (рис. 2, *b*) можно объяснить формированием в промежуточном слое между ядром и оболочкой спин-стекольной фазы, эффективные магнитные поля в которой существенно меньше, чем в материале, обладающем кристаллической структурой. Можно предположить, что ядро Fe_3O_4 и оболочка $\gamma-Fe_2O_3$ не находятся в хорошем контакте из-за большой концентрации дефектов на границе раздела ядра и оболочки. Это подтверждается снимками просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения [33], на которых видно, что промежуточный между ядром и оболочкой слой не упорядочен. Дефекты на границе ядро/оболочка могут привести к большой деформации этого переходного слоя, что снижает обменную связь между фазами и, следовательно, уменьшает поле обменного смещения. Дефекты переходного слоя также могут привести к магнитному разупорядочению на границе раздела, что приводит к существованию межфазных нескомпенсированных спинов. Эти межфазные спины могут формировать спин-стекольную фазу (ССФ) со случайными ориентациями спинов. Кроме того, фаза спиновой стекла может существовать на границе раздела ядро-оболочка из-за скошенных межфазных спиновых моментов. Следует отметить, что образование спин-стекольной фазы на поверхности наночастиц наблюдали в [75-77].

Из-за малого размера наночастиц радиус кривизны очень мал и в наночастицах типа ядро-оболочка ожидается несоответствие решетки между материалами оболочки и ядра. Следовательно, в таких нанокompозитах возможен большой межфазный структурный беспорядок. Чем меньше диаметр ядра, тем больше нарушение структуры между фазами ядра и оболочки. Межфазная деформация также может привести к спин-стекольному состоянию. В исследуемых НК размер ядра был зафиксирован, а изменялась только толщина оболочки, и, следовательно, менялись величины напряжений на ядре, формирующие поверхностные дефекты и разные количества ССФ. Кроме того, спиновые моменты в поверхностном слое наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ магнитно разупорядочены в большей степени, чем в частицах Fe_3O_4 того же размера, и, таким образом, при увеличении толщины оболочки ожидается большее количество или повышение толщины слоя ССФ.

3.5. Расчеты толщин оболочки в НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$

Суммарные площади ($\sum S$) линии фазы магнетита по сравнению с суммарными площадями линий фазы

Таблица 3. Расчетные величины толщины оболочки НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О для ядра диаметром 15 nm, полученные из соотношения суммарных площадей линий секстиплетов оболочки (Ss) к секстиплетам ядра (Sc) в (%) от общей площади мёссбауэровского спектра, перемноженных на коэффициент 0.981 в соответствии с концентрацией атомов Fe в единицах объема $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4

Образец	Диаметр ядра Fe_3O_4 (nm)	Объем ядра Fe_3O_4 (nm^3)	Толщина оболочки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (nm)	Объем оболочки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sc (%) Ядро Fe_3O_4 (nm^3)	Ss (%) Оболочка. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Объем оболочки/Объем ядра	$[\text{Ss} (\%) \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Sc} (\%) \text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot 0.981$
1Н	15 ± 0.1	1767	1.0 ± 0.1	805	69	31	0.456	0.440
2Н	15 ± 0.1	1767	2.4 ± 0.1	2297	44	56	1.300	1.273
3Н	15 ± 0.1	1767	4 ± 0.1	4604	27	73	2.605	2.652

магнетита, как видно из табл. 1 и 2, увеличиваются по мере повышения времени температурной обработки НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что указывает на возрастание толщины оболочки из магнетита в этих НК. Несмотря на то, что оболочки увеличиваются, поверхностный слой оболочки в котором наблюдается скос спинов, остается неизменным по толщине, поэтому вклад от этого поверхностного слоя в спектрах не увеличивается, как это видно из табл. 1 и 2.

Используя данные об интенсивностях парциальных зеемановских секстиплетов, можно провести оценку диаметра ядра и толщину оболочки исследуемых НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Объем ядра НК (V_c) можно рассчитать через его радиус R и постоянную величину $\pi = 3.14$:

$$V_c = (4/3) \cdot R^3. \quad (1)$$

Если из объема всего НК (считая, что радиусом НК является сумма радиуса ядра и толщины оболочки) вычесть объем ядра, то получаем объем оболочки. Из соотношения площадей секстиплетов, принадлежащих ядру (Fe_3O_4) и оболочке ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), можно рассчитать толщину оболочки для заданного диаметра ядра.

Известно множество публикаций по мёссбауэровским исследованиям наночастиц размерами от 4 до 20 nm (см., например, [31,46,55,58,65,69,78–85] и ссылки там). Было установлено, что мёссбауэровская спектроскопия чрезвычайно чувствительна и вид МС очень сильно зависит от размера исследуемых частиц. Так, в случае наночастиц размерами единицы nm скорость релаксации вектора намагниченности больше скорости ларморовской прецессии ядерного спина. В результате среднее значение сверхтонких взаимодействий становится равным нулю и на МС комнатной температуры наблюдаются квадрупольный дублет или синглет. Если размер частицы находится в промежутке между единицами и 10 nm, то МС состоит из широких линий зеемановского расщепления, на фоне которых наблюдается квадрупольный дублет или синглет. С увеличением размера исследуемых наночастиц до 10–12 nm МС существенно преобразуются и состоят только из зеемановских секстиплетов с достаточно широкими линиями, однако разрешение линий, принадлежащих компонентам образца, не наблюдаются. Связано это с тем,

что в наночастицах размерами более 10 nm частота прецессии вектора намагниченности понижается и сохраняет свое направление в течении времени, большем времени ларморовской прецессии. В этом случае на МС наблюдается зеемановские секстиплеты статической сверхтонкой магнитной структуры. Увеличение размера частиц до 20 nm приводит к тому, что зеемановские секстиплеты, принадлежащие в образце разным фазам или компонентам, разрешаются. Это хорошо видно на спектрах магнетита (Fe_3O_4), приведенных в [49].

МС исследуемых НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1 и 2) состоят из зеемановских секстиплетов с неразрешенными линиями, причем линии дублетов в области нуля скоростей не наблюдаются. Таким образом, основываясь на опубликованных данных мёссбауэровских исследованиях наночастиц магнетита размерами от 5 до 25 nm (см., например, [31,46,49,55,58,69,78–85] и ссылки там) можно утверждать, что вид экспериментальных МС НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ аналогичен МС спектрам наночастиц Fe_3O_4 размерами ~ 15 nm. Приняв, что размер ядра НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равен 15 nm, из соотношений интенсивностей линий поглощения ядром (Fe_3O_4) и оболочкой ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), были рассчитаны толщины оболочек. Полученные результаты, составившие 1.0 ± 0.1 , 2.4 ± 0.1 и 4 ± 0.1 nm, приведены в табл. 3.

Следует отметить, что экспериментальные МС, полученные при температуре жидкого азота (рис. 2), аналогичны наблюдаемым в [33]. Однако, в [33,51] данные МС не были проанализированы в полной мере и утверждение, что исследуемые НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, состоят из ядра Fe_3O_4 диаметром 8 nm, покрытые оболочкой толщиной 1, 3 и 5 nm, основано на данных, полученных с помощью рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и электронной дифракции выбранной области (SAED). Размеры МНЧ в [33] были рассчитаны с использованием рентгенограмм с помощью формулы Шеррера. Однако эти методы и мёссбауэровская спектроскопия работают в разных масштабах выборки. Величины размеров частиц, полученных методами XRD, ТЕМ и мёссбауэровская спектроскопия не сопоставимы, если только образцы не являются высоко монодисперсными (что вряд ли имеет место для реальных образцов). Однозначная идентифи-

кация частиц Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$ и расчет их размеров методом XRD невозможен потому, что постоянные кристаллических решеток этих оксидов очень близки. Тогда как, при размерах НЧ более 10 nm, когда релаксационные эффекты отсутствуют, уникальная чувствительность эффекта Мёссбауэра позволяет уверенно различить фазы оксидов железа [47,48] и с достаточно высокой точностью установить размеры частиц, что недоступно другим методикам. Этим объясняется расхождение в размерах ядра НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, полученных в [33] и в настоящей работе, тогда как размеры оболочек, рассчитанные в данной работе и в [33,53] достаточно близки по величинам.

4. Заключение

Методом мёссбауэровской спектроскопии проведены систематические исследования состава и магнитной структуры нанокompозитов (НК) $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, полученных окислением ядра. Монодисперсные НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ типа ядро/оболочка были синтезированы методом соосаждения путем регулирования температуры и времени окисления ядра и получения НК типа Я/О с ядром одного размера и различными толщинами оболочки. На основании экспериментальных мёссбауэровских спектров установлены состав и магнитная структура компонентов, образующих НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$. Установлено, что синтезированы три типа НК типа Я/О, образованные ядром одного размера из магнетита (Fe_3O_4) и покрытые оболочкой разной толщины из маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$). Какие-либо дополнительные фазы не обнаружены. Суммарные площади ($\sum S$) мёссбауэровских линий поглощения магнетита по сравнению с суммарными площадями линий поглощения маггемита (см. таблицы) повышаются по мере возрастания времени синтеза НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$. Это означает, что увеличение продолжительности времени синтеза НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ приводит к повышению толщины оболочки из магнетита. Приняв, что диаметр ядра (Fe_3O_4) исследуемых НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ равен 15 nm, были рассчитаны толщины оболочки ($\gamma-Fe_2O_3$), составившие 1.0 ± 0.1 , 2.4 ± 0.1 и 4 ± 0.1 nm.

Установлено, что на поверхности оболочки имеется тонкий слой, магнитные моменты ионов Fe в котором ориентированы под углом относительно направления моментов во внутренней части оболочки, т.е. на поверхности оболочки сформирован тонкий слой со скошенной (относительно моментов в глубине оболочки) спиновой структурой. Это приводит к большой магнитной анизотропии оболочки $\gamma-Fe_2O_3$ и, вероятно, обменному смещению на кривых $M(H)$. Между оболочкой и ядром обнаружен промежуточный слой, находящийся в спин-стекольной фазе.

Таким образом, на основании мёссбауэровских исследований НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ типа ядро/оболочка, впервые получена важная информация о магнитной структуре

ядра и оболочки нанокompозитов типа Я/О, об отличиях магнитной структуры поверхностного и внутренних слоев оболочки, а также структуре промежуточного между ядром и оболочкой слоя. Полученные данные позволяют объяснить магнитные свойства и эффекты обменного смещения в наноструктурах типа Я/О, что важно для разработки и создания магнитных НК для различных применений, в том числе для биомедицины.

Финансирование работы

И.М. Obaidat и I.A. Al-Omari выражают благодарность за финансовую поддержку Программе углубленных исследований UAEU (UPAR) грант № 31S241.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Nanoparticles for Biomedical Applications: Fundamental Concepts, Biological Interactions and Clinical Applications / Ed. Eun Ji Chung, Lorraine Leon, Carlos Rinaldi. Elsevier (2019). 440 p.
- [2] Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics / Ed. Raghvendra Ashok Bohara, Nanasahab Thorat. Elsevier Inc (2019). 424 p.
- [3] Fernando Fabris, Enio Lima, Jr. Emilio De Biasi, Horacio E. Troiani, Marcelo Vásquez Mansilla, Teobaldo E. Torres, Rodrigo Fernández Pacheco, M. Ricardo Ibarra, Gerardo F. Goya, Roberto D. Zysler, Elin L. Winkler. *Nanoscale* **11**, 3164 (2019).
- [4] Ihab M. Obaidat, Venkatesha Narayanaswamy, Sulaiman Alaabed, Sangaraju Sambasivam, Chandu V.V. Muralee Gopi. *Magnetochemistry* **5**, 67 (2019).
- [5] R.K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrott, C.B. Taylor. *Ann. Surg.* **146**, 596 (1957).
- [6] Y.H. Byun, H.S. Gwak, Y-W. Kwon, M.K. Song, S.H. Shin, Y.H. Jo, H. Yoo, S.H. Lee. *Int. J. Hyperthermia* **35**, 168 (2018).
- [7] Nanostructures for Cancer Therapy (Nanostructures in Therapeutic Medicine Series) / Ed. Alexandru Mihai Grumezescu, Anton Ficai. Elsevier (2017). 920 p.
- [8] K. Mahmoudi, A. Bouras, D. Bozec, R. Ivkov, C. Hadjipapayis. *Int. J. Hyperthermia* **34**, 1316 (2018).
- [9] Ю.И. Головин, Н.Л. Клячко, А.Г. Мажуга, С.Л. Грибановский, Д.Ю. Головин, А.О. Жигачев, А.В. Шуклинов, М.В. Ефремова, М.М. Веселов, К.Ю. Власова, А.Д. Усвалев, И.М. Ле-Дейген, А.В. Кабанов. *Рос. нанотехнологии* **13**, 5, 3 (2018).
- [10] W. Xie, Z. Guo, F. Gao, Q. Gao, D. Wang, B-S. Liaw, Q. Cai, X. Sun, X. Wang, L. Zhao. *Theranostics* **8**, 3284 (2018).
- [11] C.J. Xu, S.H. Sun. *Adv. Drug Delivery Rev.* **65**, 732 (2013).
- [12] P. Granitzer, K. Rumpf, Y. Tian, G. Akkaraju, J. Coffler, P. Poelt, M. Reissner. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 193110 (2013).
- [13] M. Jeun, S. Lee, J.K. Kang, A. Tomitaka, K.W. Kang, Y.I. Kim, Y. Takemura, K.W. Chung, J. Kwak, S. Bae. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 092406 (2012).
- [14] Y. Hwang, S. Angappane, J. Park, K. An, T. Hyeon, J-G. Park. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 808 (2012).

- [15] M.H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K.S. Repa, Z. Nemati, R. Das, O. Iglesias, H. Srikanth. *Nanomaterials* **6**, 221 (2016).
- [16] B. Kalska-Szostko, U. Wykowska, D. Satuła. *Colloids and Surfaces A* **481**, 527 (2015).
- [17] K. Chatterjee, S. Sarkar, K. Jagajjanani Rao, S. Paria. *Adv. Colloid Interface Sci.* **209**, 8 (2014).
- [18] L.E. Euliss, S.G. Grancharov, S. O'Brien, T.J. Deming, G.D. Stucky, C.B. Murray, G.A. Held. *Nano Lett.* **3**, 1489 (2003).
- [19] R. Hong, N.O. Fischer, T. Emrick, V.M. Rotello. *Chem. Mater.* **17**, 4617 (2005).
- [20] M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng. *Adv. Mater.* **17**, 1429 (2005).
- [21] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodriguez-Gonzalez, L.M. Liz-Marzan. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7420 (2003).
- [22] A.-H. Lu, W. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemmann, F. Schuth. *Chem. Commun.* **1**, 98 (2005).
- [23] Q. Liu, Z. Xu, J.A. Finch, R. Egerton. *Chem. Mater.* **10**, 3936 (1998).
- [24] N.S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Moehwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle. *Nano Lett.* **2**, 62 (2002).
- [25] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. *Phys. Rev.* **105**, 104 (1957).
- [26] U. Colombo, G. Fagherazzi, S. Gazzarrini, G. Lanzavecchia, G. Sroni. *Nature*. **219**, 1036 (1968).
- [27] D.-E. Lee, H. Koo, I.-C. Sun, J.N. Ryu, K. Kim, I.C. Kwon. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2656 (2012).
- [28] Shih-Chi Lee, Chao-Ming Fu, Fu-Hsiung Chang. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 163104 (2013).
- [29] A.V. Bykov, V.I. Nikolaev, E. Reguera Ruiz, Yu.Ya. Kharitonov, O.G. Cherkasova, V.I. Shulgin. *Hyperfine Interact.* **67**, 603 (1991).
- [30] H.S. Dehsari, V. Ksenofontov, A. Möller, G. Jakob, K. Asadi. *J. Phys. Chem. C* **122**, 28292 (2018).
- [31] M. Starowicz, P. Starowicz, J. Zukrowski, J. Przewoznik, A. Lemanski, C. Kapusta, J. Banas. *J. Nanopart. Res.* **13**, 7167 (2011).
- [32] O.M. Lemine. *Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics. Micro and Nano Technologies* (2019). Ch. 7. P. 125–138.
- [33] Ihab M. Obaidat, Chiranjib Nayek, Kaustuv Manna, Gourab Bhattacharjee, Imaddin A. Al-Omari, Abbasher Gismelseed. *Nanomaterials* **7**, 415 (2017).
- [34] J. Mazo-Zuluaga, C.A. Barrero, J. Díaz-Teran, A. Jerez. *Hyperfine Interact.* **148/149**, 153 (2003).
- [35] B. Kalska-Szostko, K. Kropniewicka. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 896 (2012).
- [36] B. Kalska-Szostko, U. Wykowska, A. Basa, K. Szymanski. *Nukleonika* **58**, 35 (2013).
- [37] B. Kalska-Szostko, U. Wykowska, D. Satuła, E. Zambrzycka. *Colloids Surf. B* **113**, 295 (2014).
- [38] W. Wei, W. Zhaohui, Y. Taekyung, J. Changzhong, K. Woo-Sik. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 23501 (2015).
- [39] M. Unni, A.M. Uhl, S. Savliwala, B.H. Savitzky, R. Dhavalikar, N. Garraud, D.P. Arnold, L.F. Kourkoutis, J.S. Andrew, C. Rinaldi. *ACS Nano* **11**, 2284 (2017).
- [40] P. Kaur, L. Maureen Aliru, C.S. Awalpreet, A. Asea, S. Krishnan. *Int. J. Hyperthermia* **32**, 76 (2016).
- [41] E.A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 041302 (2015).
- [42] Y. Hwang, S. Angappane, J. Park, K. An, T. Hyeon, J.-G. Park. *Current Appl. Phys.* **12**, 808 (2012).
- [43] S. Mandal, K. Chaudhuri. *Magnetic Core-Shell Nanoparticles for Biomedical Applications. In Complex Magnetic Nanostructures / Ed. S.K. Sharma. Springer International Publishing* (2017). Ch. 12. P. 425–453.
- [44] R. Frison, G. Cernuto, A. Cervellino, O. Zaharko, G.M. Colonna, A. Guagliardi, Norberto Masciocchi. *Chem. Mater.* **25**, 4820 (2013).
- [45] A. Cervellino, R. Frison, G. Cernuto, A. Guagliardi, N. Masciocchi. *J. Appl. Cryst.* **47**, 1755 (2014).
- [46] D. Polikarpov, R. Gabbasov, V. Cherepanov, N. Loginova, E. Loseva, M. Nikitin, A. Yurenia, V. Panchenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **380**, 78 (2015).
- [47] A.C. Камзин, N. Wakiya. *ФТТ* **60**, 12, 2429 (2018).
- [48] A.C. Камзин, H. Das, N. Wakiya, A.A. Валлиулин. *ФТТ* **60**, 9, 1707 (2018).
- [49] J.S. Salazar, L. Perez, O. de Abril, L.T. Phuoc, D. Ihiwakrim, M. Vazquez, J.-M. Greneche, S. Begin-Colin, G. Pourroy. *Chem. Mater.* **23**, 1379 (2011).
- [50] R.A. Frimpong, J. Dou, M. Pechan, J.Z. Hilt. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 326 (2010).
- [51] Ihab M. Obaidat, Chiranjib Nayek, Kaustuv Manna. *Appl. Sci.* **7**, 1269 (2017).
- [52] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
- [53] Я. Смит, Х. Вейн. *Ферриты. Изд-во ИЛ, М.* (1962). 504 с.
- [54] V. Chlan, J. Zukrowski, A. Bosak, Z. Kakol, A. Kozłowski, Z. Tarnawski, R. Reznicek, H. Stepankova, P. Novak, L. Biało, J.M. Honig. *Phys. Rev. B* **98**, 125138 (2018).
- [55] М.А. Шипилин, И.Н. Захарова, А.М. Шипилин, В.И. Бачурин. *Поверхность: Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования* **6**, 45 (2014).
- [56] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Grenèche, J.P. Jolivet. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 63 (2000).
- [57] И.Н. Захарова, М.А. Шипилин, В.П. Алексеев, А.М. Шипилин. *Письма в ЖТФ* **38**, 2, 1 (2012).
- [58] G.C. Papaefthymiou. *Phys. Rev. B* **80**, 024406-1 (2009).
- [59] H.-R. Yin, J.-S. Jiang. *J. Mater. Sci.* **40**, 3013 (2005).
- [60] J. Ghose, K.S.K. Varadwaj, D. Das. *Hyperfine Interact.* **156/157**, 63 (2004).
- [61] D.G. Klissurski, I.G. Mitov, T. Tomov, L. Gyurova, V. Zapletal, J. Šubrt, K. Bechine. *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 525 (1986).
- [62] M. Fujinami, Y. Ujihira. *J. Mater. Sci.* **20**, 1859 (1985).
- [63] 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).
- [64] E. Murad, J.H. Johnston. In: *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry / Ed. G.J. Long. Plenum Press. NY* (1987). V. 2. 507 p.
- [65] L. Häggström, S. Kamali, T. Ericsson, P. Nordblad, A. Ahnizyaz, L. Bergström. In: *Proc. of the 29th Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2007). Kanpur, India (14–19 October 2007)*. 221 p.
- [66] R.E. Vandenberghe, E. de Grave. In: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. J. Appl. Phys.* **99**, 083908 (2006).
- [67] E. Lima, A.L. Brandl, A.D. Arelaro, G.F. Goya, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, P. Sainctavit. *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 354 (2005).

- [68] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Mengu / Eds. G.J. Long, F. Grandjean. Plenum Press, NY, USA, (1989). V 3. 5 p.
- [69] R.R. Gabbasov, V.M. Cherepanov, M.A. Chuev, M.A. Polikarpov, V.Y. Panchenko. *Hyperfine Interact.* **226**, 383 (2014).
- [70] M. Siddique, N. Hussain, M. Shafi. *J. Mater. Sci. Technol.* **25**, 479 (2009).
- [71] G.A. Sawatzky, C. Boekema, F. van der Woude. *Proc. Int. Conf. Magnetism. Dresden* (1971). P. 238–252.
- [72] F. van der Woude, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **4**, 3159 (1971).
- [73] L. Theil Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. Meedom Nielsen, S. Morup. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13551 (2002).
- [74] Steen Mørup, Erik Brok, Cathrine Frandsen. *J. Nanomaterials* (2013). ID 720629.
- [75] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
- [76] K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussing, I. Letofsky-Papst. *J. Appl. Phys.* **109**, 013912 (2011).
- [77] R. Topkaya, O. Akman, S. Kazan, B. Aktas, Z. Durmus, A. Baykal. *J. Nanopart. Res.* **14**, 1156 (2012).
- [78] V.V. Grecu, S. Constantinescu, Maria Nicoleta Grecu, Rodica Olar, Mihaela Badea, Rodica Turcu. *Hyperfine Interact.* **183**, 205 (2008).
- [79] Sang Won Lee, Sam Jin Kim, In-Bo Shim, Seongtae Bae, Chul Sung Kim. *IEEE Trans MAG.* **41**, 4114 (2005).
- [80] M.D. Carvalho, F. Henriques, L.P. Ferreira, M. Godinho, M.M. Cruz. *J. Solid State Chem.* **201**, 144 (2013).
- [81] И.П. Суздаlev, Ю.В. Максимов, В.Н. Буравцев, В.К. Имшенник, С.В. Новичихин, В.В. Матвеев, И.С. Любутин. *Хим. физ.* **31**, 2, 86 (2012).
- [82] I.P. Suzdalev, Yu.V. Maksimov, V.N. Buravtsev, V.K. Imshenik, S.V. Novichihin, V.V. Matveev, I.S. Lyubutin. *Хим. Физ.* **33**, 7, 94 (2014).
- [83] Saeed Kamali, Tore Ericsson, Roger Wappling. *Thin Solid Films* **515**, 721 (2006).
- [84] J.C. Matos, M.C. Gonçalves, L.C.J. Pereira, B.J.C. Vieira, J. Carlos Waerenborgh. *Nanomater.* **9**, 943 (2019).
- [85] V. Yathindranath, L. Rebbouh, D.F. Moore, D.W. Miller, J. Lierop, T. Hegmann. *Adv. Function. Mater.* **21**, 1457 (2011).

Редактор Т.Н. Василевская