

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 во внешнем магнитном поле (Часть 2)

© 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 24 марта 2020 г.

В окончательной редакции 24 марта 2020 г.

Принята к публикации 15 июня 2020 г.

Представлены результаты мёссбауэровских исследований состава и магнитной структуры наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, помещенных во внешнее магнитное поле напряженностью 1.8 кОе, что является продолжением работы [А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. ФТТ № 10/2020]. Показано, что толщину магнетитовой ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оболочки можно менять условиями синтеза. Установлено, что на поверхности оболочки из магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в нанокompозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существует слой, магнитные моменты в котором не ориентированы коллинеарно моментам, расположенным в глубине оболочки, т.е. существует скошенная спиновая структура. Между ядром и оболочкой формируется промежуточный слой в спин-стекольном состоянии. Полученные данные о структуре частиц типа ядро/оболочка важны для понимания свойств нанокompозитов, 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.2020.11.50071.062

1. Введение

Перспективы использования магнитных наночастиц для биомедицины [1,2] требуют создания новых нанокompозитов (НК), например, типа ядро/оболочка (Я/О). НК типа Я/О обладают большей эффективностью в применении для терапии онкологических заболеваний с помощью магнитной гипертермии (МГТ) [3,4]. При использовании МГТ злокачественные клетки погибают при достижении температур 42–44°C, тогда как здоровые клетки не повреждаются [4–6]. Интенсивно изучаются возможности использования МНЧ для объединения и одновременного применения диагностических и терапевтических методик — тераностики [7,8].

Из магнитных материалов наиболее используемым в биомедицине является магнетит (Fe_3O_4) (см. [4,5] и ссылки там). Однако, существенными недостатками магнетита в применениях для биомедицины является слабый магнитный отклик и химическая нестабильность. Эти недостатки магнетита устраняются, если покрывать частицы магнетита защитным поверхностным слоем.

Известно, что естественное окисление магнетита приводит к формированию на поверхности частиц магнетита (Fe_3O_4) слоя из магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [9].

Магнетит в качестве защитного слоя не только повышает химическую стабильность и магнитный отклик НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О [10], но также не ухудшает биологическую совместимость [11–16]. Кроме того, высокая эффективность нагрева $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О внешним переменным магнитным полем делает эти материалы весьма привлекательными для гипертермического лечения [15,16]. Однако, требуются всесторонние исследования магнитной структуры НК типа Я/О потому, что свойства таких композитов формируются, главным образом, благодаря их магнитной структуре.

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 магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также для исследований кристаллической и магнитной структур, фазовых состояний, распределения НК по размерам и степени окисления железа в таких НК, используются различные методы. Эффективным методом изучения НК, состоящих из оксидов железа,

является мессбауэровская спектроскопия, обладающая уникальной чувствительностью к локальному окружению атомов Fe в кристаллической решетке и позволяющая уверенно различить фазы оксидов и гидроксидов железа [17,18], что недоступно другим методикам.

Целью данной работы является продолжение мессбауэровских исследований, начатых в [19], а также магнитной структуры НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О с использованием внешнего магнитного поля напряженностью 1.8 кОе. Систематические исследования таких НК типа Я/О важны как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, особенно для биомедицинских применений.

2. Методики экспериментов

НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для исследований были синтезированы методом со-осаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в водных средах, проводимых под строгим контролем величины pH и ионной среды и позволяющих управлять размерами и распределением частиц по размерам, как это было описано в [16,20]. В процессе синтеза поддерживалась температура 80°C и атмосферное давление. В таких условиях при разных временах выдержки были получены НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 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 [16,20]. Структура НК, как частиц типа Я/О, состоящих Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, подтверждена данными электронной дифракции выбранной области (ЭДВО) в наших работах [16,20]. 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. ПЭМВР и ЭДВО снимки отображают структуру частиц как НК типа Я/О [16,20]. Результаты исследований [16,20] показали, что толщина оболочки НК зависит от времени окисления частиц магнетита.

Мессбауэровские измерения НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проводились с регистрацией гамма-квантов от источника $\text{Co}^{57}(\text{Rd})$ в геометрии пропускания через образец. Скорость доплеровского смещения источника относительно исследуемого образца поддерживалась в режиме постоянных ускорений и калибровалась с использованием фольги $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 6 мкм при комнатной температуре. Чтобы избежать дополнительного окисления исследуемых наночастиц, мессбауэровские измерения проводились на порошках, помещенных в специальный пластиковый контейнер.

Математическая обработка экспериментальных МС НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и расчеты параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) проводилась с помощью специализированной программы [21]. Расхождение теоретических значений параметров СТВ определяются из стати-

стических отклонений [21]. В процедуре минимизации функционала хи-квадрат (χ^2) в программе проводится поиск оптимальных значений параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ): δ — изомерного сдвига мессбауэровской линии, QS — квадрупольного расщепления, H_{eff} — эффективного магнитного поля.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Мессбауэровские спектры НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 300 К во внешнем магнитном поле и их анализ

На МС НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ комнатной температуры [19] линии зеемановских секстиплетов уширяются в направлении к центру спектра, поэтому сложно отделить динамические эффекты, являющиеся следствием релаксационных явлений, от статических, формирующихся из-за распределения частиц по размерам. Для того, чтобы различить эти эффекты были проведены мессбауэровские измерения НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во внешнем магнитном поле (ВМП) напряженностью 1.8 кОе, приложенном параллельно направлению гамма-излучения. Полученные МС показаны на рис. 1, а. Обозначения на рисунках 1H, 2H и 3H относятся к НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированным в течении 1, 2 и 3 h соответственно.

На экспериментальных МС наблюдаются только линии зеемановского расщепления, указывающие на магнитоупорядоченное состояние исследуемых частиц. Отсутствие на МС широких линий зеемановского расщепления, на фоне которых в области нуля скоростей не наблюдаются линии, указывающих на наличие в образцах парамагнитной фазы, означает достаточно узкое распределение исследуемых частиц по размерам. В случае релаксационного поведения наложение ВМП даже небольшой напряженности должно стабилизировать релаксационные процессы и МС должны состоять из достаточно хорошо разрешенных зеемановских секстиплетов. В случае распределения исследуемых частиц по размерам (даже небольшого) магнитные моменты ионов железа должны ориентироваться параллельно направлению ВМП, что приводит к уменьшению интенсивностей 2-х и 5-х линий, как это наблюдается на рис. 1, а. Такая эволюция МС при наложении внешнего магнитного поля означает, что в исследуемых системах НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ релаксационные эффекты отсутствуют, а имеет место незначительное распределение частиц по размерам.

Так как магнетит и маггемит имеют структуру шпинели, в которых ионы железа занимают по два неэквивалентных (А и В) кристаллографических положения, то мессбауэровские спектры должны представлять собой суперпозицию зеемановских секстиплетов, принадлежащих ионам железа, занимающим эти различные кристаллографические (А и В). Однако, для упрощения анализа

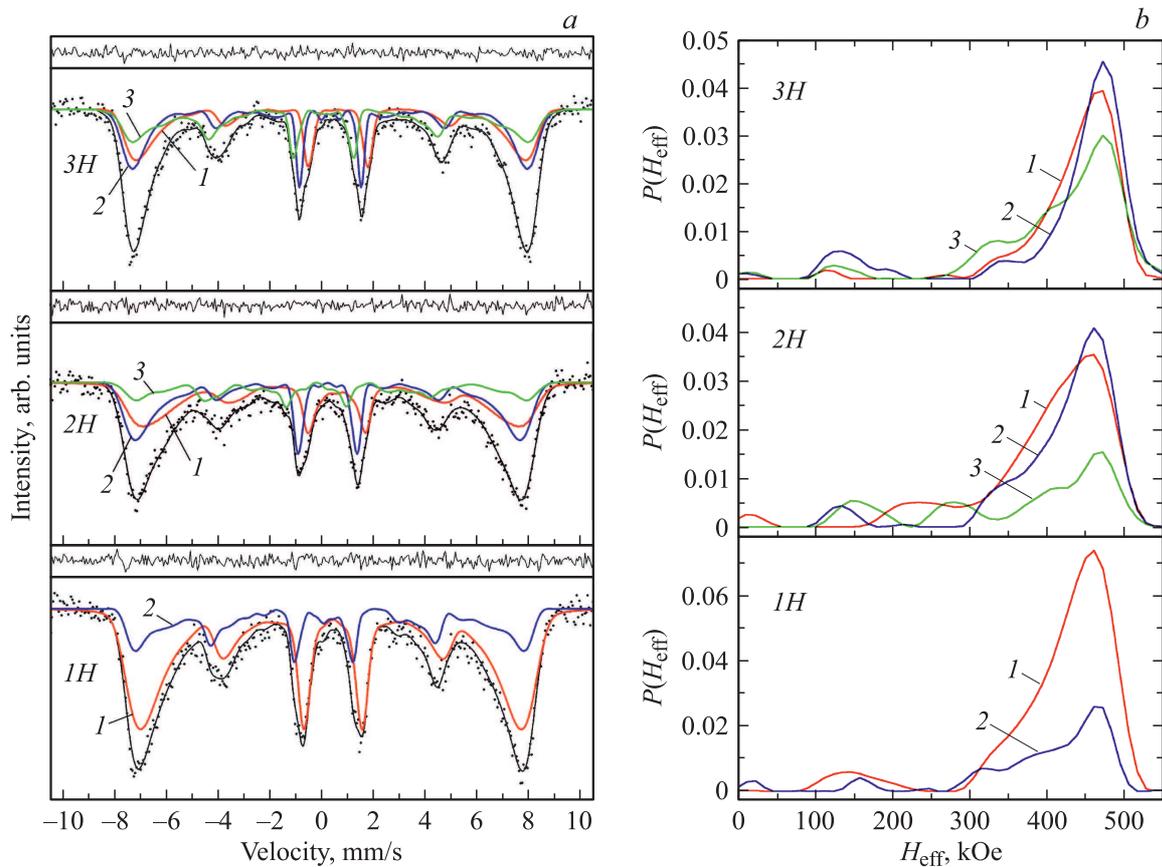


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ типа Я/О полученные при температуре 300 К (а) во внешнем магнитном поле напряженностью 1.8 кОе, приложенном параллельно пучку гамма-излучения, и восстановленные из спектров функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$ (b). Над каждым спектром показана разность между экспериментальными и модельными значениями. Обозначения 1H, 2H и 3H относятся к образцам, синтезированным за 1 час, 2 часа и 3 часа, соответственно. Цифрой 1 обозначен секстиплет, относящийся к Fe_3O_4 , 2 — в случае образца 1H к оболочке $\gamma-Fe_2O_3$, а в случае образцов 2H и 3H к внутренней части оболочки, 3 — к поверхностному слою оболочки.

МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ (рис. 1, а) были математически обработаны с использованием только двух секстиплетов: один — описывающий магнетит Fe_3O_4 , второй — маггемит. Такая модель хорошо согласовывалась с экспериментальными данными для НК с наиболее тонкой оболочкой (рис. 1, а, 1H). Для описания мёссбауэровских спектров НК с более толстыми оболочками (рис. 1, а, 2H и 3H) был введен третий секстиплет и это позволило получить наилучшее соответствие моделей и экспериментальных данных. Модельные спектры, полученные при математической обработке МС (рис. 1, а) с помощью специализированной программы [21], показаны сплошными линиями, а экспериментальные значения показаны точками. Хорошее соответствие использованных моделей экспериментальным спектрам НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ подтверждается минимальными величинами разности между модельными и экспериментальными значениями, показанными над каждым спектром (рис. 1, а), а также величинами χ^2 , находящимися в пределах $1.0 \div 1.2$. Восстановленные из МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ (рис. 1, а), функции распределения эффективных магнитных полей

($P(H_{eff})$), представлены на рис. 1, b. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), рассчитанные по положениям зеемановских линий в МС НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, приведены в таблице.

Из таблицы видно, что поля H_{eff} для компонентов НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ меньше, чем для объемных кристаллов или для наночастиц магнетита и маггемита [13,22], что связано с малыми размерами компонентов исследуемых НК. Величины изомерных сдвигов (δ) и H_{eff} (таблица) характерны для ионов ионов железа в высокоспиновом состоянии (Fe^{3+}) и согласуются с данными для наночастиц магнетита размерами от 10 до 20 нм (см., например, [22,23]). Полученные значения δ и H_{eff} хорошо согласуются с опубликованными величинами для наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ размерами от 10 до 20 нм: $\delta = 0.42 \div 0.44$ мм/с и $H_{eff} = 50 \div 51$ Т [24–29].

Известно, что эффективные магнитные поля (H_{eff}) на ядрах ионов железа в магнетите, меньше H_{eff} в маггемите [17], тогда как из таблицы видно, что во ВМП величина H_{eff} в магнетите больше, чем H_{eff} в маггемите. Причина этого может быть заключаться в

Параметры СТВ рассчитанные из мессбауэровских спектров НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа Я/О, полученных при температуре 300 К во внешнем магнитном поле напряженностью 1.8 кОе, приложенном параллельно пучку гамма-излучения. (Поверх. об. — поверхностный слой оболочки НК, Компон. — компоненты НК, G — ширины 1-ой и 6-ой линии секстиплетов, δ — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}}$ — эффективное магнитное поле, S — площадь линии каждого секстиплета в % от общей площади спектра. Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$)

Образец	Компон.	G , mm/s	δ , mm/s	QS , mm/s	$H_{\text{эф}}$, kOe	S , %
1H	Fe_3O_4	0.459 ± 0.090	0.384 ± 0.019	-0.040 ± 0.016	463.8 ± 1.6	71 ± 8
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.325 ± 0.070	0.176 ± 0.029	0.118 ± 0.030	458.4 ± 2.1	29 ± 8
2H	Fe_3O_4	0.319 ± 0.080	0.262 ± 0.032	0.001 ± 0.032	461.2 ± 2.3	43 ± 3
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.330 ± 0.150	0.505 ± 0.050	-0.111 ± 0.040	466.7 ± 5.0	57 ± 2
	Поверх. об.	0.312 ± 0.160	0.120 ± 0.070	0.287 ± 0.070	476.1 ± 4.0	
3H	Fe_3O_4	0.234 ± 0.050	0.310 ± 0.034	-0.009 ± 0.032	471.9 ± 1.7	31 ± 12
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.348 ± 0.090	0.478 ± 0.040	-0.140 ± 0.040	477.5 ± 2.2	69 ± 16
	Поверх. об.	0.233 ± 0.090	0.188 ± 0.060	0.134 ± 0.060	472.3 ± 2.1	

различных зависимостях намагниченности материалов ядра и оболочки от внешнего поля. Кроме того, зависимости температуры блокировки от внешнего поля у магнетита и маггемита также разные. Возможно, что оба этих фактора имеют влияние на величины $H_{\text{эф}}$ в материалах ядра и оболочки.

Интенсивности линии земановских секстиплетов на мессбауэровских спектрах магнетиков в зависимости от ориентации магнитных моментов и направления внешнего магнитного поля относятся как $3 : X : 1 : 1 : X : 3$, где X — интенсивности 2-ой или 5-ой линий. Величина угла β между ориентацией эффективного магнитного поля и направлением пучка гамма-излучения, параллельного приложенному магнитному полю, определяется как [22,30]

$$\sin^2 \beta = 6I / (4 + 3I), \quad (1)$$

где I — отношения интенсивностей 2-ой и 1-ой (A_2/A_1) или 5-ой и 6-ой (A_5/A_6) линий секстиплета.

Рассчитанные по формуле (1) углы отклонения от направления ВМП магнитных моментов ионов железа, расположенных в ядре (Fe_3O_4) НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, составляет ~ 32 градуса. Углы отклонения моментов,

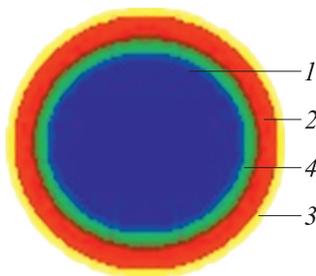


Рис. 2. Схематическое изображение НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Цифрой 1 обозначено ядро Fe_3O_4 , 2 — внутренняя часть оболочки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 3 — поверхностный слой оболочки со скошенной спиновой структурой, 4 — промежуточный между ядром и оболочкой слой в спин-стекольной фазе.

расположенных в НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в поверхностном слое оболочки ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) составляет ~ 48 градусов, тогда как магнитные моменты ионов Fe, расположенных вдали от поверхности оболочки ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), составляют ~ 30 градусов. Следовательно, на поверхности оболочки НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существует слой, магнитные моменты в котором образуют некоторый угол с моментами, расположенными в глубине оболочки, то-есть магнитные моменты в поверхностном слое и в глубине оболочки ориентированы неколлинеарно друг другу. Схематическое изображение структуры ядра и оболочки НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показано на рис. 2.

Отсутствие полного упорядочения магнитных моментов в наночастицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вдоль направления даже в большом внешнем магнитном поле (до 5 Т) было показано в [32] с использованием мессбауэровской спектроскопии. Причина такой неколлинеарности спиновой структуры поверхностного слоя и объема наночастиц заключается в конкурирующих антиферромагнитных обменных взаимодействиях, наиболее вероятных на поверхности частицы. Магнитные ионы, расположенные на поверхности частиц, имеют ближайшими соседями меньшее количество магнитных ионов, чем расположенные в объеме наночастицы. Это может привести к ослаблению магнитных взаимодействий и к скосу магнитных моментов в поверхностном слое частицы относительно ориентации моментов в объеме частицы. Вблизи поверхности низкая локальная симметрия может привести к большому вкладу в локальную магнитную анизотропию, которая также может влиять на ориентацию спиновых моментов. Результаты работы [31] объясняют также, почему намагниченность насыщения в системах наночастиц меньше, чем в объемном кристалле. Скошенная структура спиновых моментов наблюдалась в поверхностном слое других оксидов [32–35].

На восстановленных из экспериментальных МС НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных при 300 К во внешнем магнитном поле (рис. 1, а) функциях распределения $P(H_{\text{эф}})$ для дополнительного секстиплета (рис. 1, б),

максимум, наблюдаемый в области $\sim 340 \div 460$ кОе, формируется от ионов железа, расположенных в глубине от поверхности оболочки (440 кОе) и имеющих полное число магнитных соседей, а также от ионов железа, занимающих положения на поверхности оболочки и не имеющих половины ближайших магнитных соседей, что приводит к понижению H_{eff} до 360 кОе.

Наблюдаемый максимум в области $\sim 120 \div 160$ кОе на функции $P(H_{\text{eff}})$ (рис. 1, *b*) можно объяснить тем, что в промежуточном слое между ядром и оболочкой формируется спин-стекольное состояние [36,37], эффективные магнитные поля в котором существенно меньше, чем в материале, обладающем кристаллической структурой.

4. Выводы

Представлены результаты систематических исследований состава и магнитной структуры нанокompозитов (НК) $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$. Монодисперсные НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ типа ядро/оболочка были синтезированы методом со-осаждения путем регулирования температуры и времени окисления ядра. 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 ($\gamma-Fe_2O_3$). Дополнительных фаз не обнаружено.

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.

На основании мёссбауэровских исследований впервые получена важная информация о магнитной структуре НК $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ типа ядро/оболочка, 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 ядро/оболочка, 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, C. Rinaldi. Elsevier (2019). 440 p.
- [2] Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics / Ed. Raghvendra Ashok Bohara, Nanasaheb Thorat. Elsevier Inc (2019). 424 p.
- [3] F. Fabris, E. Lima, Jr., E. De Biasi, H.E. Troiani, M. Vázquez Mansilla, T.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] Yoon Hwan Byun, Ho Shin Gwak, Ji-Woong Kwon, Mi Kyung Song, Sang Hoon Shin, Yung Ho Jo, Heon Yoo, Seung Hoon Lee. *Int. J. Hyperthermia* **35**, 168 (2018).
- [6] K. Mahmoudi, A. Bouras, D. Bozec, R. Ivkov, C. Hadjipapayis. *Int. J. Hyperthermia* **34**, 1316 (2018).
- [7] 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. Усвалиев, И.М. Ле-Дейген, А.В. Кабанов. *Рос. нанотехнологии* **13**, 5, 3 (2018).
- [8] Wensheng Xie, Zhenhu Guo, Fei Gao, Qin Gao, Dan Wang, Bor-shuang Liaw, Qiang Cai, Xiaodan Sun, Xiumei Wang, Lingyun Zhao. *Theranostics* **8**, 3284 (2018).
- [9] U. Colombo, G. Fagherazzi, S. Gazzarrini, G. Lanzavecchia, G. Sroni. *Nature* **219**, 1036 (1968).
- [10] D-E. Lee, H. Koo, I-C. Sun, J.N. Ryu, K. Kim, I.C. Kwon. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2656 (2012).
- [11] Shih-Chi Lee, Chao-Ming Fu, Fu-Hsiung Chang. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 163104 (2013).
- [12] A.V. Bykov, V.I. Nikolaev, E. Reguera Ruiz, Yu.Ya. Kharitonov, O.G. Cherkasova, V.I. Shulgin. *Hyperfine Interact.* **67**, 603 (1991).
- [13] M. Starowicz, P. Starowicz, J. Zukrowski, J. Przewoznik, A. Lemanski, C. Kapusta, J. Banas. *J. Nanopart. Res.* **13**, 7167 (2011).
- [14] Hamed Sharifi Dehsari, V. Ksenofontov, A. Möller, Gerhard Jakob, Kamal Asadi. *J. Phys. Chem. C* **122**, 28292 (2018).
- [15] O.M. Lemine. *Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics. Micro and Nano Technologies* (2019). Ch. 7. P. 125–138.
- [16] Ihab M. Obaidat, Chiranjib Nayek, Kaustuv Manna, Gourab Bhattacharjee, Imaddin A. Al-Omari, Abbasher Gismelseed. *Nanomaterials* **7**, 415 (2017).
- [17] А.С. Камзин, N. Wakiya. *ФТТ* **60**, 12, 2429 (2018).
- [18] А.С. Камзин, H. Das, N. Wakiya, А.А. Валиуллин. *ФТТ* **60**, 9, 1707 (2018).
- [19] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валиуллин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 10, 1715 (2020).
- [20] Ihab M. Obaidat, Chiranjib Nayek, Kaustuv Manna. *Appl. Sci.* **7**, 1269 (2017).
- [21] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).

- [22] E. Murad, J.H. Johnston. In: Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry / Ed. G.J. Long. Plenum Press. N.Y. (1987). V. 2. 507 p.
- [23] И.Н. Захарова, М.А. Шипилин, В.П. Алексеев, А.М. Шипилин. Письма в ЖТФ **38**, 2, 1 (2012).
- [24] L. Häggström, S. Kamali, T. Ericsson, P. Nordblad, A. Ahniyaz, L. Bergström. In: Proc. of the 29th Internat. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2007). Kanpur, India (14–19 October 2007). 49 p.
- [25] R.E. Vandenberghe, E. de Grave. In: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry / Eds G.J. Long, F. Grandjean, Plenum Press, N.Y., USA (1989). V. 3. 59 p.
- [26] E. Lima, A.L. Brandl, A.D. Arelaro, G.F. Goya. J. Appl. Phys. **99**, 083908 (2006).
- [27] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, P. Sainctavit. J. Magn. Magn. Mater. **288**, 354 (2005).
- [28] R.R. Gabbasov, V.M. Cherepanov, M.A. Chuev, M.A. Polikarpov, V.Y. Panchenko. Hyperfine Interact. **226**, 383 (2014).
- [29] M. Siddique, N. Hussain, M. Shafi. J. Mater. Sci. Technol. **25**, 479 (2009).
- [30] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. ФТТ **41**, 1806 (1999).
- [31] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971).
- [32] A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, I.S. Jacobs, L.M. Levinson, D.W. Forester. Phys. Rev. Lett. **340**, 594 (1975).
- [33] K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish, P.I. Picone, K. Wakai. J. Appl. Phys. **53**, 2686 (1982).
- [34] S. Linderroth, P.V. Hendriksen, F. Bodker, S. Wells, K. Davies, S.W. Charles. J. Appl. Phys. **75**, 6583 (1994).
- [35] P.V. Hendriksent, S. Linderroth, C.A. Oxborrow, S. Mgrup. J. Phys.: Condens. Matter **6**, 3091 (1994). Ultrafine maghemite particles: 11. The spin-canting effect revisited.
- [36] K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussing, I. Letofsky-Papst. J. Appl. Phys. **109**, 013912 (2011).
- [37] R. Topkaya, O. Akman, S. Kazan, B. Aktas, Z. Durmus, A. Baykal. J. Nanopart. Res. **14**, 1156 (2012).

Редактор Д.В. Жуманов