

12,05

Влияние функционализации лимонной кислотой на свойства магнитных наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$)

© А.С. Камзин¹, G. Caliskan², N. Dogan², A. Bingolbali³, В.Г. Семенов⁴, И.В. Бурьяненко⁵

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

² Department of Physics, Gebze Technical University, Kocaeli, Turkey

³ Department of Bioengineering, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey

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

⁵ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2022 г.

В окончательной редакции 29 мая 2022 г.

Принята к публикации 30 мая 2022 г.

Исследовано влияние функционализации поверхности лимонной кислотой на свойства магнитных наночастиц (МНЧ) $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$), синтезированных гидротермальным способом. Для изучения свойств МНЧ были использованы рентгеновская дифрактометрия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Магнитные свойства образцов и фазовое состояние МНЧ исследованы с помощью системы измерений физических свойств (PPMS) и мёссбауэровской спектроскопии. Установлено, что размеры кристаллитов и параметр кристаллической решетки МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ меняются с увеличением концентрации Zn^{2+} . Низкие значения коэрцитивной силы и присутствие дублета на МС свидетельствуют о наличии как ферромагнитной, так и суперпарамагнитной компоненты.

Ключевые слова: МНЧ феррита шпинели $Zn_xFe_{3-x}O_4$, гидротермальный синтез, функционализация МНЧ лимонной кислотой, кристаллическая структура, магнитные свойства, магнитная структура.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53107.391

1. Введение

Уникальность свойств магнитных наночастиц (МНЧ), существенно отличающихся от их объемных аналогов, привлекает огромный интерес исследователей как с точки зрения фундаментальных исследований свойств МНЧ [1–4], так и практических применений (см. например [5] и ссылки там), в том числе и использования в самых разных областях биомедицины, как для усиления контрастности снимков магнитно-резонансной томографии (МРТ), для доставки лекарственных средств, нанозонды для визуализации *in vivo*, лечение магнитной гипертермией и др. [6–10]. Требуемые для биомедицины МНЧ должны иметь высокие значения намагниченности, узкое распределение частиц по размерам и, что самое важное, обладать биологической совместимостью. Для создания таких материалов интенсивно исследуются МНЧ магнетита (Fe_3O_4) легированные переходными металлами, такими как цинк (Zn^{2+}), никель (Ni^{2+}), марганец (Mn^{2+}) и медь (Cu^{2+}) [11–14].

От метода синтеза зависят структурные свойства, размеры, морфология, состояние поверхности и химическая однородность МНЧ. Для получения требуемых МНЧ и контролируемого синтеза частиц с заданными магнитны-

ми свойствами используются различные способы: соосаждение, гидротермальный синтез, микроволновое сжигание, золь-гель-самовозгорание, распылительный пиролиз и т.д. [15–23].

Однако введение МНЧ в живой организм недопустимо по ряду причин. Во-первых, физиологические среды человека (кровь и т.п.) биохимически легко распознают вирусы, бактерии и т.п., а также инородные материалы, которые затем пассивируются иммунной системой. Кроме того, синтезированные МНЧ могут быть токсичны и не совместимы биологически. В связи с этими требованиями создаются гибридные МНЧ типа ядро/оболочка, защитной оболочкой в которых служит диоксид кремния [24] или биологически совместимые оксиды железа [25,26]. Во-вторых, для введения в живой организм разрабатываются магнитные жидкости (МЖ), представляющие собой смесь МНЧ, диспергированных в водную среду или другие жидкости. В этом случае требуются МНЧ, обладающие стабильностью свойств в жидкости, демонстрирующие и поддерживающие надлежащее состояние дисперсии при заданных физико-химических условиях. Для этого химический состав поверхности частиц модифицируется (функционализируется) и формируются гибридные коллоидные МНЧ (ГКМНЧ),

позволяющие получить гомогенную МЖ с высокой коллоидной стабильностью, биосовместимостью и отсутствием токсичности. Функционализация меняет свойства, присущие поверхности МНЧ.

Для создания ГКМНЧ используются различные покрывающие материалы, включая лимонную [27,28], аскорбиновую [29], винную [30] кислоты, декстран [31], оксид графена [32–34] и др. [35–39]. Соответственно, лимонная кислота (citric acid, CA) может адсорбироваться на поверхности наночастиц оксида железа [40]. Среди различных малых молекул лимонная кислота ($C_6H_8O_7$), биосовместимая трикарбоновая кислота с короткой цепью, используется для приготовления стабильных в воде наночастиц оксида железа для биомедицинских применений [41]. Покрытие CA также предотвращает агломерацию МНЧ и делает поверхность наночастиц гидрофильной.

Обладая уникальными многофункциональными синергетическими характеристиками, коллоидные гибриды (ГКМНЧ) привлекли значительный исследовательский интерес, поскольку они представляют собой новое и прорывное применение в самых различных областях, в том числе и в биомедицине [28–32,36,38,39]. Однако, несмотря на большое число работ по синтезу ГКМНЧ, полученные экспериментальные данные о влиянии разных покрытий на магнитные свойства МНЧ далеко недостаточны, а имеющиеся довольно противоречивы.

В данной работе исследованы свойства МНЧ магнетита в зависимости от концентрации замещающих ионов Zn^{2+} ($Zn_xFe_{3-x}O_4$ при $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Необычность магнитных свойств ферритов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ привлекает исследователей к их изучению, в том числе и для биомедицинских применений [14,40–43]. В [40] проведен количественный анализ зависимости удельной скорости поглощения наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) размерами 16 nm от напряженности приложенного магнитного поля и установили, что удельная скорость поглощения повышается до значения $x = 0.3$, а затем понижается. Даже небольшое количество ионов Zn, введенных в магнетит, может значительно увеличить намагниченность насыщения МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ [44,45]. Ферромагнитные свойства могут наблюдаться в МНЧ феррита цинка при температурах значительно выше точки магнитного упорядочения (~ 10.5 K). Выбор ионов Zn^{2+} для допирования магнетита обоснован тем, что ионы Zn отличаются отсутствием токсичности.

Другой задачей работы было изучение влияния покрытия (функционализации) CA на свойства МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Поэтому также были синтезированы МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, функционализированные CA ($Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$) и проведены сравнительные исследования свойств полученных МНЧ. Выбор CA для функционализации МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ основан на том, что CA обладает уникальными качествами, такими как биосовместимость, отсутствие токсичности и растворимость в воде.

Для синтеза исследуемых МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ использован гидротермальный способ, впервые разработанный в 1845 г. и являющийся простым, рентабельным и экологически чистым методом [46,47]. Однако синтезируемые гидротермальным методом МНЧ магнетита обычно имели округлые, но довольно нечеткие формы; следовательно, необходима разработка этого метода с целью получения квазисферических МНЧ заданных размеров.

Новизна данного исследования заключается в изучении изменения кристаллической структуры и магнитных свойств МНЧ магнетита при легировании цинком ($Zn_xFe_{3-x}O_4$), а также при функционализации поверхности МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ лимонной кислотой. Другой задачей этой работы было модификация метода гидротермального синтеза для получения МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ с высокими магнитными характеристиками и с малой дисперсией по размерам, требуемых для биомедицинских применений.

2. Экспериментальные методики

2.1. Синтез МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)

Для синтеза МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, при $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ были использованы тетрагидрат хлорида железа ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), гексагидрат хлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), хлорид цинка ($ZnCl_2$) и гидроксид аммония (NH_4OH , 25% аммиака) были использованы от Sigma Aldrich с минимальной чистотой 99%.

Частицы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (при $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) синтезированы гидротермальным способом. Прекурсор для получения наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ состоял из 4 mMol солей $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnCl_2$, растворенных в 40 ml дистиллированной воды. Затем к раствору прикапывали 5 ml 25%-ного водного раствора NH_4OH . Полученный раствор перемешивали механической мешалкой при 500 rpm при комнатной температуре в течение 2 min в атмосфере азота. Раствор помещали в автоклав с тефлоновым уплотнением и выдерживали при 180°C в течение 12 hours. Затем автоклав охлаждали естественным путем, и полученный осадок трижды промывали дистиллированной (ДИ) водой и сепарировали магнитом. Анализ полученного порошка показал что это частицы феррита $Zn_xFe_{3-x}O_4$.

Для функционализации лимонной кислотой, полученные частицы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ смешивали с 50 ml деионизированной воды и 3 mMol лимонной кислоты. Полученный раствор перемешивали в ультразвуковой ванне при 65°C. Затем к смеси прикапывали 1 ml водного раствора NH_4OH и механически перемешивали в течение 30 min в атмосфере азота. Конечные продукты черного цвета после промывали деионизированной водой и высушивали при 60°C в течение 2 h и были готовы для изучения их характеристик.

2.2. Методики исследований МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$

Структуры решеток синтезированных МНЧ были определены с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD) Rigaku 2200 с $CuK\alpha$ -излучением с длиной волны $\lambda = 0.154$ nm (при 40 kV и 35 mA) в диапазоне углов дифракции от 10 до 90° (2θ) с шагом сканирования 0.02° . Петли магнитного гистерезиса этих образцов измеряли с помощью системы измерения физических свойств (PPMS) прибора Quantum Design Model 6000. Магнитные свойства наночастиц, а именно, намагниченность насыщения M_s , коэрцитивное поле H_c и остаточная намагниченность M_r , были получены из петель магнитного гистерезиса.

Магнитные свойства и фазовое состояние синтезированных МНЧ исследованы с помощью мёссбауэровской спектроскопии, обладающей высокой чувствительностью к ядерным сверхтонким взаимодействиям и позволяющей однозначно идентифицировать оксиды железа [14,25,26,33,34,48–50], что недоступно другим методам. Мёссбауэровские спектры (МС) синтезированных МНЧ получены с использованием спектрометра с регистрацией гамма-квантов от источника $Co^{57}(Rh)$ в геометрии пропускания через образец. Шкала скоростей откалибрована с использованием фольги $\alpha-Fe$ толщиной $6\mu m$ при комнатной температуре. Математически экспериментальные МС были обработаны с помощью специализированной программы [51], описывающей методом наименьших квадратов спектральные линии пиками лоренцевской формы. Сложность анализа потребовала процедуры восстановления вероятностей распределения эффективных магнитных полей H_{eff} из экспериментальных МС с использованием программы [51]. Расхождение между теоретическими значениями параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) определяется по статистическим отклонениям. В процедуре минимизации функционала χ^2 программа ищет оптимальные значения параметров, а именно ширины, интенсивности и положения спектральных линий. С использованием положений спектральных линий по скоростной шкале рассчитаны параметры СТВ: IS — изомерный сдвиг мёссбауэровских линий, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле.

3. Результаты экспериментальных исследований и анализ

3.1. Результаты РД-исследований

Кристаллическая структура и фазовая идентификация магнитных наночастиц были установлены с помощью рентгеновской дифракции (РД), выполненной на порошковых образцах. Рентгенограмма образцов представлена на рис. 1. Положение и относительные интенсивности всех дифракционных пиков можно отнести к кристаллографическим плоскостям (220), (311), (222), (400),

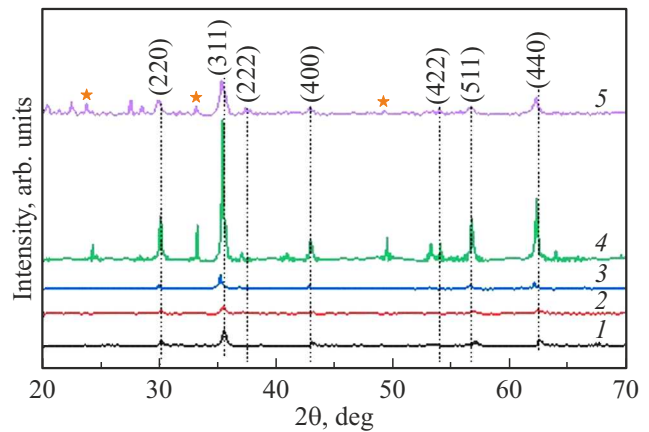


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$, при $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0 , обозначенные 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно. Линии, принадлежащие Fe_2O_3 , обозначены звездочкой (*).

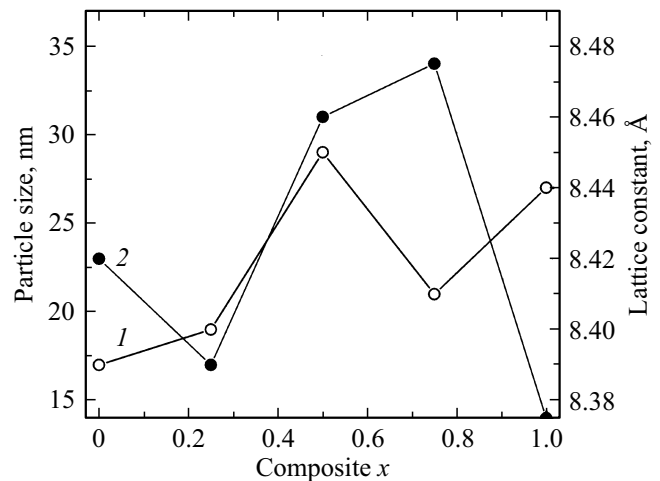


Рис. 2. Размеры частиц (кривая 1) и параметры кристаллической решетки (кривая 2) МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ в зависимости от количества ионов Zn, рассчитанные по данным рентгеновских дифрактограмм.

(422), (511) и (440), соответствующим кубической кристаллической структуре шпинели магнетита, которые соответствуют карте JCPDS № 00-019-0629 [52]. В образце $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4@CA$ была обнаружена примесная фаза гематита ($\alpha-Fe_2O_3$). Сравнение данных РД МНЧ $Zn_{0.75}Fe_{2.5}O_4$ и частиц $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4@CA$ показало, что влияние покрывающей МНЧ лимонной кислоты на кристаллическую структуру частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ отсутствует. Острота пиков XRD в случае $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4@CA$ указывает на кристалличность более высокого порядка по сравнению с другими образцами.

Средние размеры кристаллитов D (nm) рассчитаны с использованием уравнения Дебая–Шеррера [53] и линии максимальной интенсивности (311). Результаты расчетов приведены на рис. 2, на котором видно, что

Таблица 1. Магнитные характеристики МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ при 300 К

| Sample | M_s , emu/g | M_r , emu/g | H_c , Oe | SQR (M_r/M_s) | K , J/m ³ | n_B , μ_B |
|----------------------------|---------------|---------------|------------|-------------------|------------------------|-----------------|
| $Fe_3O_4@CA$ | 40 | 0.46 | 15 | 0.011 | 937.5 | 1.65 |
| $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4@CA$ | 60 | 0.01 | 28 | 0 | 2700 | 2.51 |
| $Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4@CA$ | 60 | 0 | 24 | 0 | 2250 | 2.53 |
| $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4@CA$ | 60 | 0 | 41 | 0 | 3843 | 2.56 |
| $ZnFe_2O_4@CA$ | 60.01 | 0 | 28 | 0 | 2625 | 2.59 |

размер частиц увеличивается при легировании магнетита Zn, за исключением образцов $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4@CA$ и $ZnFe_2O_4@CA$.

Параметры решетки α образцов были рассчитаны с использованием уравнения:

$$\alpha = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние, описывающее расстояние между плоскостями атомов, hkl — индексы Миллера. Средняя величина α для МНЧ магнетита оказалась равной 8.418 Å, что близко к значению объемного магнетита (8.396 Å), а не маггемита (8.3315 Å) [32]. Наибольшее значение параметра решетки в $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4@CA$ свидетельствует о том, что образец представляет собой смесь нормальной и инверсной структур. Как видно на рис. 2, параметр решетки увеличивается при легировании Zn, а затем уменьшается, что, по-видимому, связано с распределением катионов Zn^{2+} и Fe^{3+} в междоузлиях.

3.2. Результаты исследований магнитных свойств

Изменения намагниченности в зависимости от магнитного поля $M(H)$ образцов $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$, полученные с использованием PPMS в диапазоне внешнего магнитного поля от -60 кОе до $+40-6$ Ое, показаны на рис. 3.

МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, а также покрытые СА МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ демонстрируют при 300 К нелинейную зависимость намагниченности от магнитного поля. Из таблицы 1 видно, что намагниченность насыщения M_s возрастает от 40 emu/g до 60.01 emu/g с повышением замещения ионами Zn от 0 до 1.

Остаточные намагниченности M_r образцов пренебрежимо малы, а коэрцитивность H_c меняется в пределах 15–41 Ое. Это указывает на однодоменность исследуемых частиц, находящихся в суперпарамагнитной фазе. Размеры частиц $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4@CA$, как видно из рис. 2, больше других образцов, что может являться причиной высокой коэрцитивности этих частиц при 300 К.

Отношение прямоугловности петли гистерезиса (SQR) показывает отношение значений остаточной намагниченности M_r к значениям намагниченности

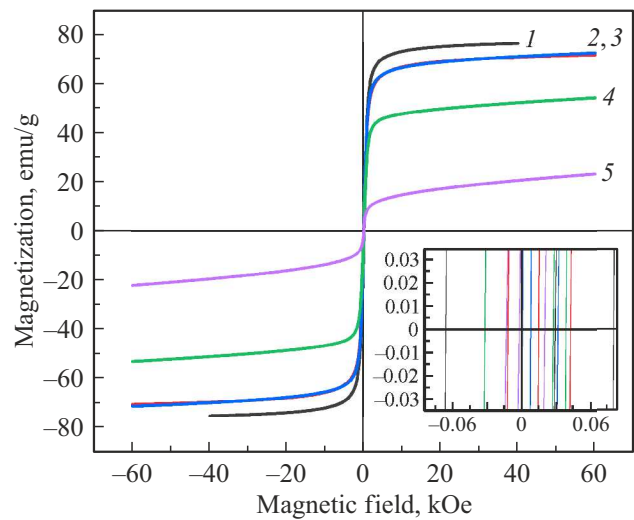


Рис. 3. Петли гистерезиса наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$. Цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 обозначены концентрации Zn (x) в образцах 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 соответственно.

насыщения M_s . Величины SQR соответствуют суперпарамагнитному поведению исследуемых частиц. Теоретические пределы 0.50 и 0.83 определяют однодоменную структуру с одноосной и кубической анизотропией по теории Стонера–Вольфарта [54]. Полученные значения SQR оказались меньше 0.5, что может быть связано с эффектами поверхностного спинового беспорядка.

4. Мёссбауэровская спектроскопия МНЧ ферритов

Главными достоинствами мёссбауэровской спектроскопии является то, что этот метод позволяет уверенно устанавливать фазовый состав, распределение ионов по неэквивалентным позициям, магнитную структуру, процентное содержание соединений с железом и сверхтонкие взаимодействия в железосодержащих материалах [24–26, 33, 34, 48–50]. Это связано с возможностями мёссбауэровской спектроскопии по однозначной идентификации оксидов железа, что практически недоступно другим методам.

Мёссбауэровские спектры (МС) полученные при комнатной температуре (300 К) МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$

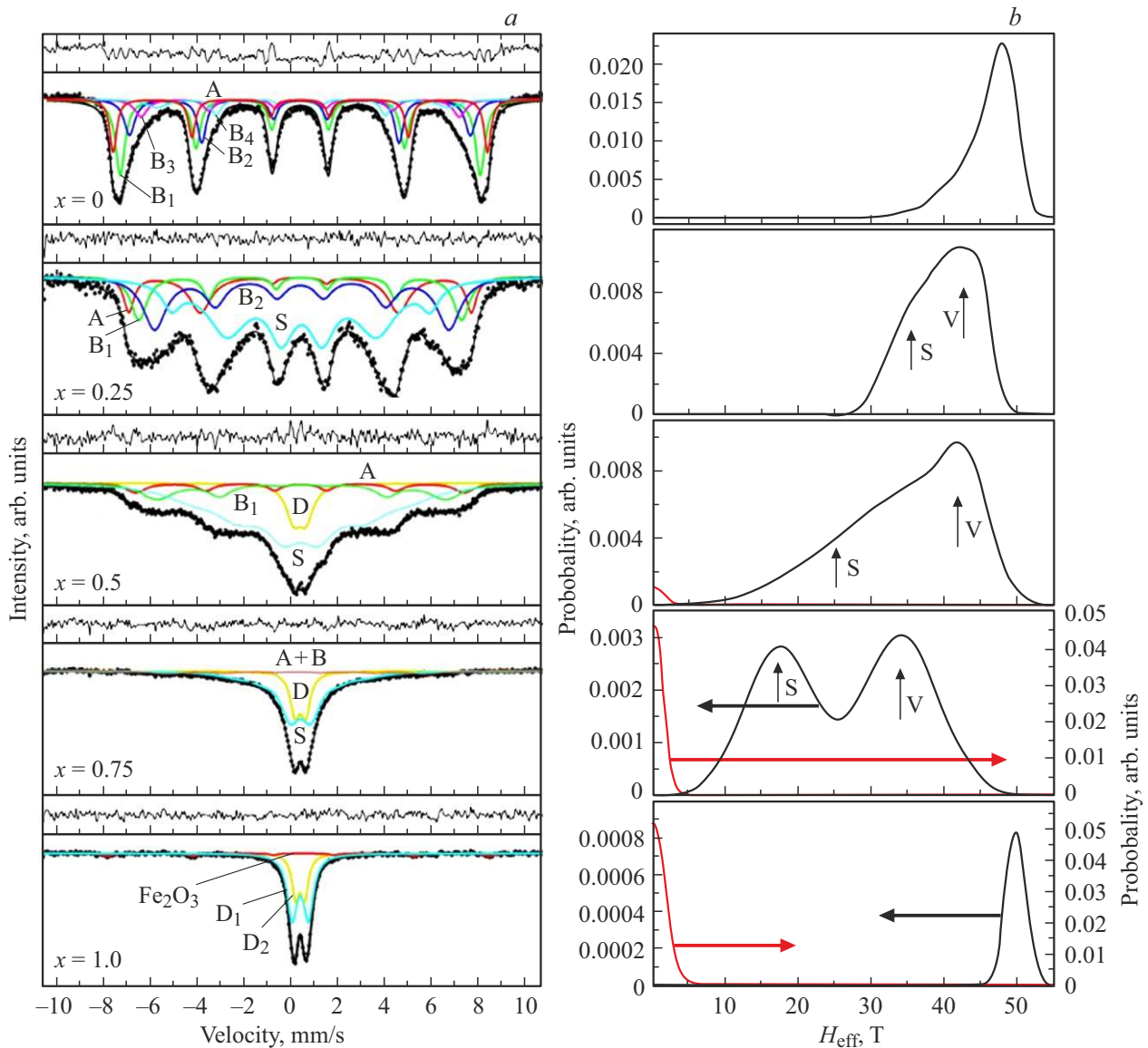


Рис. 4. *a)* Экспериментальные мёсбауэровские спектры МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (для $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0) при комнатной температуре и их модельные представления. Секстиплеты, обозначенные как А, относятся к ионам Fe в А-подрешетке, B_i (где i меняется от 1 до 4) — к ионам Fe в В-подрешетке, D — ионы Fe-частиц в парамагнитной фазе. S — зеемановские секстиплеты ионов Fe в поверхностном слое частиц. *b)* Функции $P(H_{\text{eff}})$, восстановленные из экспериментальных мёсбауэровских спектров МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с использованием программы [51].

($0 \leq x \leq 1$), представлены на рис. 4, *a*. На рис. 5, *a* показаны МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, помещенных во внешнее магнитное поле напряженностью 1.7 кОе, ориентированное параллельно пучку гамма-излучения. На рис. 6, *a* показаны МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, поверхность которых функционализована (покрыта) лимонной кислотой. Полученные из экспериментальных МС (рис. 4, *a*, 5, *a* и 6, *a*) функции вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$, представлены на рис. 4, *b*, 5, *b* и 6, *b* соответственно.

Важной особенностью магнитных частиц является суперпарамагнитная релаксация, возникающая при размерах частиц настолько малых, что тепловая энергия

преодолеывает энергию анизотропии и ориентация намагниченности частицы изменяется с одного направления легкой оси на другое [55,56]. Такая особенность существенно усложняет МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, как это видно на рис. 4, *a*, 5, *a* и 6, *a*. Поэтому для обработки экспериментальных МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ использовалась сложная процедура подгонки и восстановления из МС функций $P(H_{\text{eff}})$ [51]. В процесс такой подгонки включаются: (1) множество секстиплетов, времена релаксации которых превышают предел временного окна эксперимента (10^{-8} s), и, следовательно, выявляют заблокированные частицы, (2) квадрупольные дублеты, формирующиеся от суперпарамагнитных частиц, време-

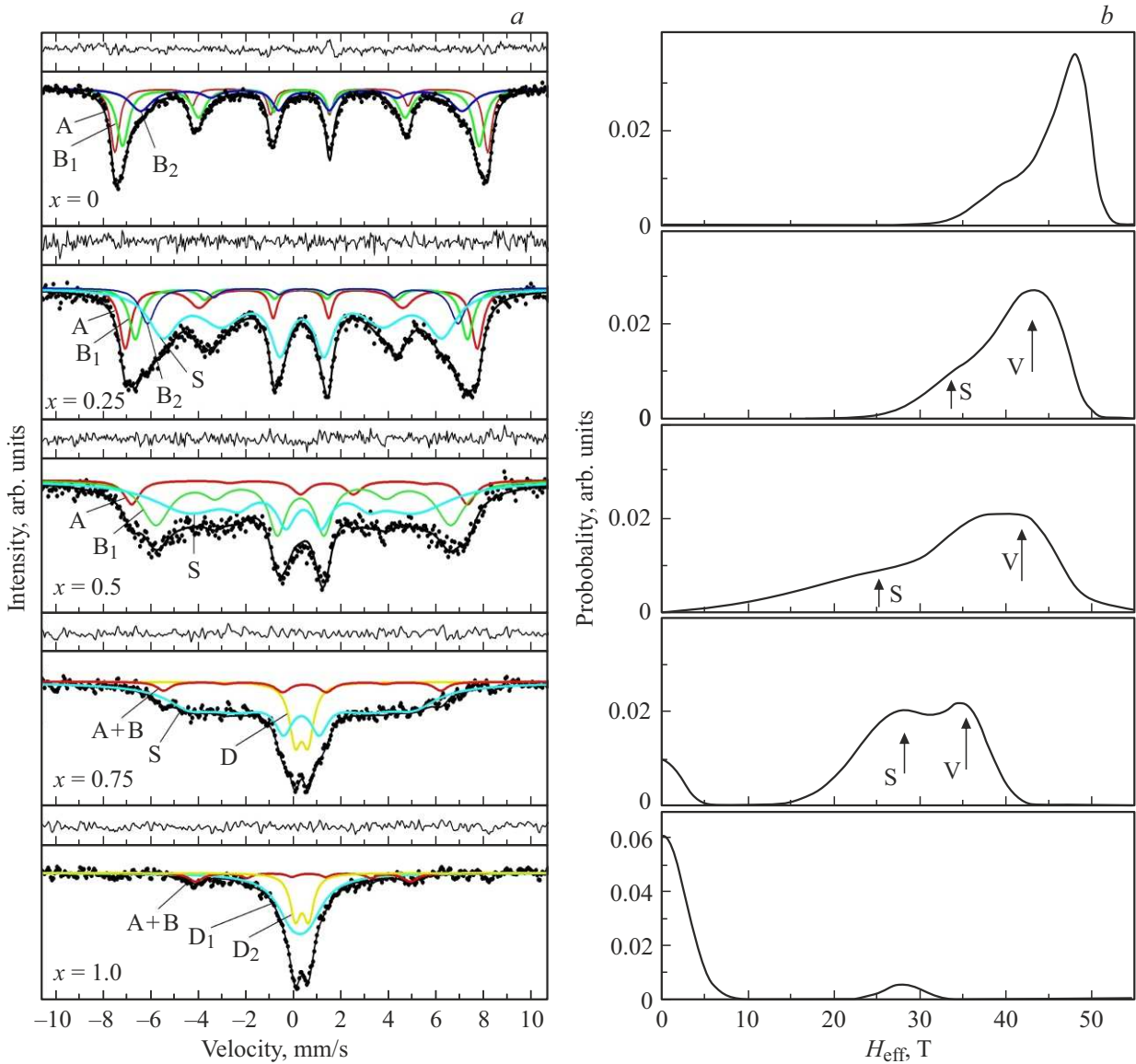


Рис. 5. *a)* Экспериментальные мёсбауэровские спектры МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (для $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0) при комнатной температуре во внешнем магнитном поле напряженностью 1.7 кОе и их модельное представление. Секстиплеты, обозначенные как A , относятся к ионам Fe в A -подрешетке, B_i (где i варьируется от 1 до 4) — к ионам Fe в B -подрешетке, D — ионы Fe -частиц в парамагнитной фазе. $A+B$ — ЗС ионов Fe в поверхностном слое частиц. *b)* Функции $P(H_{eff})$, восстановленные из экспериментальных мёсбауэровских спектров МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, с использованием программы [51].

на релаксации которых меньше значения временного окна (10^{-8} s), и (3) зеемановские секстиплеты с широкими линиями, времена релаксации которых являются промежуточными. Анализ кривых $P(H_{eff})$ позволяет установить компоненты секстиплетов (и дублетов) и делать выводы о принадлежности этих компонентов соответствующим оксидам железа и положениям ионов Fe в кристаллической решетке [25,26,33,34,50]. Метод обработки экспериментальных мёсбауэровских спектров с помощью программы [51] позволяет проводить их качественный анализ [25,26,33,34,50].

Точность подгонки модельных спектров к экспериментальным данным, определяется величиной отклонения

экспериментальных значений от моделей χ^2 , которая в наших случаях находится в пределах от 1.1 до 1.2 . Это свидетельствует о хорошем совпадении используемых моделей экспериментальным данным и, следовательно, о надежности такой обработки экспериментальных спектров. Модельные спектры, полученные путем математической обработки экспериментальных спектров с помощью программы [51], показаны сплошными линиями. С использованием положений на скоростной шкале линий поглощения были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), а именно, изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные магнитные поля H_{eff} , приведенные в таблицах 2, 3 и 4.

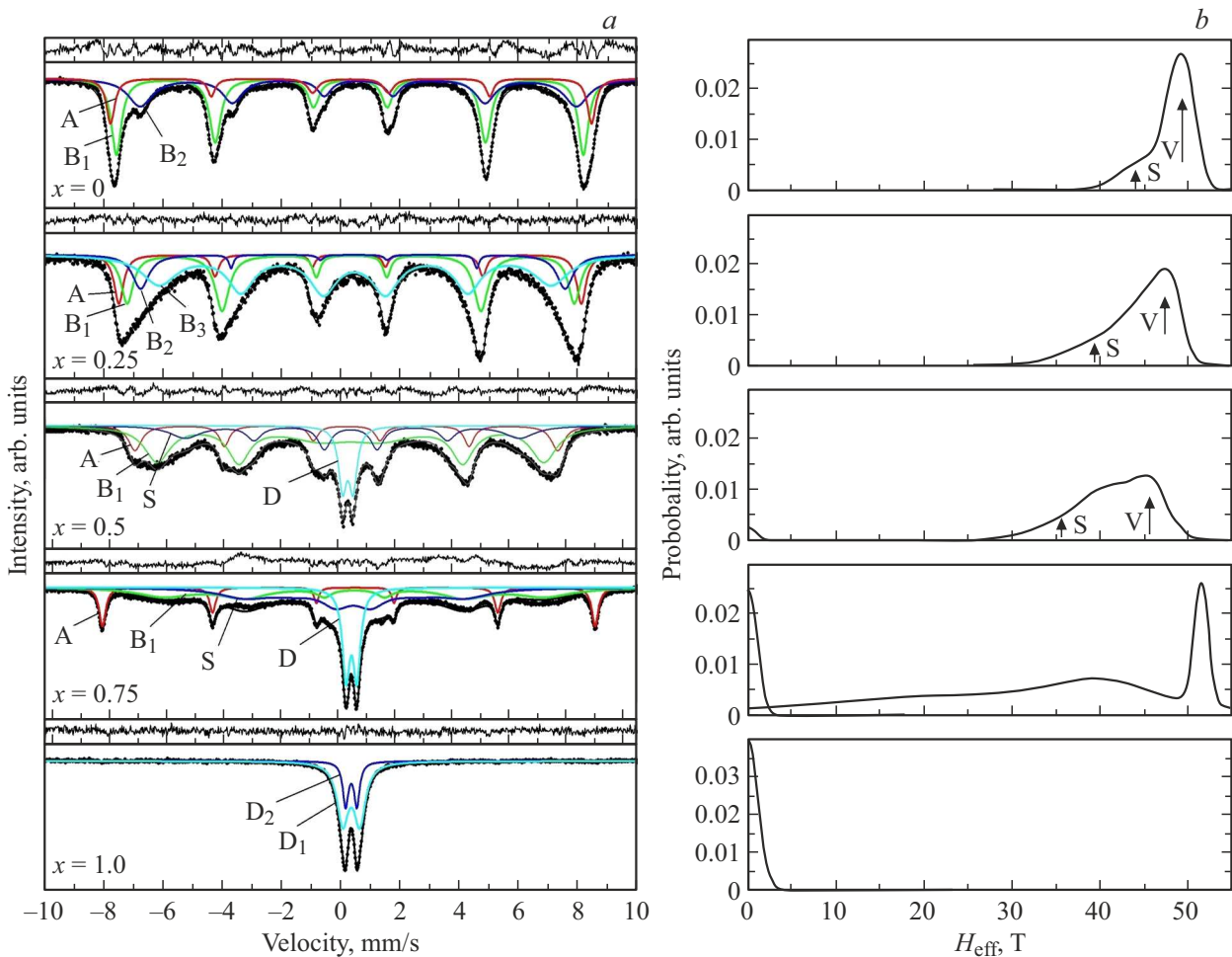


Рис. 6. *a*) Экспериментальные мёсбауэровские спектры комнатной температуры МНЧ, покрытых лимонной кислотой $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ (для $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0), и их модельные представления. Секстиплет для ионов железа в тетраэдрической подрешетке обозначен буквой А, в октаэдрических подрешетках — B_1, B_2 и B_3 , а дублеты, определяемые частицами парамагнитной фазы — D. *b*) Функции $P(H_{\text{eff}})$, восстановленные из экспериментальных мёсбауэровских спектров МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ с использованием программы [51].

Величины изомерных сдвигов IS даны относительно металлической фольги $\alpha\text{-Fe}$. В этих таблицах также приведены площади подспектров (Sq), указывающие на количество ионов Fe в соответствующих положениях.

4.1. Мёсбауэровские исследования МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$

Мёсбауэровские спектры (МС), полученные при комнатной температуре (300 K) МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) без покрытия лимонной кислотой и в отсутствии внешнего магнитного поля, представлены на рис. 4, *a*. Следует отметить, что экспериментальные МС $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (рис. 4, *a*) аналогичны полученным, например, в [14,42,57–61]. На рис. 5, *a* приведены МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, полученные при наложении внешнего магнитного поля напряженностью 1.7 kOe при комнатной температуре. МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, покрытых СА — МС МНЧ ($Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$) показаны на рис. 6, *a*.

Точками на МС (рис. 4, *a*, 5, *a* и 6, *a*) обозначены экспериментальные значения.

На рис. 4, *b* видно, что МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с повышением количества цинка систематически изменяются. Так, при $x = 0$ МС состоят из широких линий зеemanовских секстиплетов. Повышение количества Zn ($x = 0.25$) приводит к понижению интенсивности, уменьшению величины расщепления и увеличению ширины зеemanовских линий. Большие ширины зеemanовских линий МС образцов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ указывают на распределение эффективных магнитных полей, действующих на ядра Fe^{3+} , что, в свою очередь, свидетельствует о распределении частиц по размерам. При дальнейшем повышении количества цинка ($x = 0.5$) наблюдается постепенное „схлопывание“ зеemanовских секстиплетов и появление линий дублетов в области нуля скоростей. При $x = 0.75$ на МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ интенсивности линий зеemanовских секстиплетов значительно понизились (рис. 4, *a*), а интенсивность линии дублета су-

Таблица 2. Ширины первой и шестой линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные магнитные поля (H_{eff}) и площади подспектров (Sq) для ионов железа при комнатной температуре в $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ без покрытия в зависимости от содержания ионов Zn (x)

| $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ | Component | G, mm/s | IS, mm/s | QS, mm/s | H_{eff} , T | Sq, % |
|--|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------|
| $x = 0$ | A | 0.462 ± 0.011 | 0.337 ± 0.002 | 0.003 ± 0.004 | 48.94 ± 0.02 | 31 |
| | B ₁ | 0.547 ± 0.015 | 0.336 ± 0.002 | 0.003 ± 0.004 | 46.58 ± 0.03 | 35 |
| | B ₂ | 0.481 ± 0.000 | 0.352 ± 0.005 | 0.016 ± 0.010 | 43.63 ± 0.06 | 15 |
| | B ₃ | 0.548 ± 0.000 | 0.293 ± 0.011 | 0.162 ± 0.021 | 40.72 ± 0.11 | 9 |
| | B ₄ | 1.115 ± 0.000 | 0.545 ± 0.026 | 0.078 ± 0.047 | 37.91 ± 0.23 | 11 |
| $x = 0.25$ | A | 0.527 ± 0.129 | 0.313 ± 0.019 | 0.032 ± 0.036 | 45.19 ± 0.20 | 14 |
| | B ₁ | 0.817 ± 0.310 | 0.371 ± 0.020 | 0.067 ± 0.043 | 42.55 ± 0.33 | 13 |
| | B ₂ | 0.940 ± 0.390 | 0.368 ± 0.029 | 0.062 ± 0.051 | 38.81 ± 0.48 | 25 |
| | S | 1.167 ± 0.285 | 0.383 ± 0.024 | 0.040 ± 0.047 | 34.14 ± 0.53 | 48 |
| $x = 0.5$ | A | 1.013 ± 0.000 | 0.305 ± 0.027 | 0.077 ± 0.054 | 43.09 ± 0.16 | 7 |
| | B ₁ | 1.801 ± 0.184 | 0.462 ± 0.026 | 0.192 ± 0.054 | 37.18 ± 0.24 | 16 |
| | S | 2.519 ± 0.227 | 0.363 ± 0.014 | 0.074 ± 0.033 | 25.63 ± 0.45 | 72 |
| | D | 0.432 ± 0.036 | 0.343 ± 0.006 | 0.423 ± 0.013 | – | 5 |
| $x = 0.75$ | A + B | 1.708 ± 0.000 | 0.242 ± 0.071 | 0.185 ± 0.133 | 34.00 ± 0.54 | 10 |
| | S | 1.600 ± 0.000 | 0.354 ± 0.039 | 0.005 ± 0.074 | 17.30 ± 0.60 | 67 |
| | D | 0.479 ± 0.025 | 0.344 ± 0.004 | 0.450 ± 0.010 | – | 24 |
| $x = 1.0$ | Fe_2O_3 | 0.489 ± 0.000 | 0.376 ± 0.028 | 0.230 ± 0.055 | 50.41 ± 0.23 | 7 |
| | D ₁ | 0.364 ± 0.042 | 0.336 ± 0.003 | 0.392 ± 0.034 | – | 31 |
| | D ₂ | 0.506 ± 0.010 | 0.344 ± 0.002 | 0.700 ± 0.041 | – | 63 |

шественно увеличилась, тогда как при $x = 1.0$ зеемановские линии исчезают и наблюдаются только линии дублетов.

Полученные из экспериментальных МС МНЧ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (рис. 4, а) функции $P(H_{\text{eff}})$ (рис. 4, б) отличаются от функций для макрокристаллов ферритов шпинелей (ФШ) (здесь не показаны), на которых наблюдаются только два максимума, принадлежащие ионам железа в двух неэквивалентных подрешетках. На функции $P(H_{\text{eff}})$ МНЧ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ при $x = 0$ (рис. 4, б) можно выделить два максимума, один из которых (обозначенный как V) находится при $H_{\text{eff}} \approx 49$ Т, а другой при $H_{\text{eff}} \approx 40$ Т (обозначен как S). Начиная от максимума (V) при $H_{\text{eff}} \approx 49$ Т, значения $P(H_{\text{eff}})$ понижаются в виде „хвоста“ в сторону уменьшения эффективных полей. Повышение концентрации ионов Zn ($x = 0.25$ и 0.5) приводит к удлинению этого „хвоста“ вплоть до $H_{\text{eff}} \approx 10$ Т при $x = 0.5$. Это означает, что при повышении числа ионов Zn в $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ количество мелких частиц увеличивается и область распределения частиц по размерам увеличивается. При этом уменьшение размеров МНЧ происходит плавно.

При $x = 0.5$ в области от 0 до 5 Т на кривой $P(H_{\text{eff}})$ появляется линия, интенсивность которой растет до максимума с повышением содержания ионов Zn до $x = 1.0$. Эта линия, соответствующая дублету на МС, указывает, что при $x = 0.5$ в МНЧ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ формируются мелкие частицы в парамагнитном состоянии, температура магнитного блокирования T_b которых выше комнатной, и количество таких частиц увеличивается при замещении ионами Zn от $x = 0.5$ до $x = 1.0$. Следует отметить, что дублет с аналогичными параметрами СТВ наблюдался для $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ в [14].

Пик на функции $P(H_{\text{eff}})$, обозначенный как S, при повышении количества ионов от $x = 0$ до $x = 0.5$ становится лучше разрешимым и отодвигается от линии V в сторону меньших величин H_{eff} . При $x = 0.75$ на функции $P(H_{\text{eff}})$ наблюдается два четко разрешенных пика. Можно предположить, что пик, обозначенный как V, принадлежит ионам железа, расположенным внутри (в объеме) частиц $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, тогда как пик S формируется ионами Fe, расположенными в поверхностном слое МНЧ. Принадлежность пика S ионам Fe, расположенным в поверхностном слое исследуемых частиц,

Таблица 3. Ширины первой и шестой линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные магнитные поля (H_{eff}) и площади подспектров (Sq) для ионов железа при комнатной температуре МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ во внешнем магнитном поле напряженностью 1.7 кОе в зависимости от содержания ионов Zn (x)

| $Zn_xFe_{3-x}O_4$ | Component | G, mm/s | IS, mm/s | QS, mm/s | H_{eff} , Т | Sq, % |
|-------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------|
| $x = 0.0$ | A | 0.427 ± 0.025 | 0.300 ± 0.005 | 0.051 ± 0.010 | 48.73 ± 0.05 | 28 |
| | B ₁ | 0.605 ± 0.057 | 0.330 ± 0.006 | 0.043 ± 0.011 | 46.50 ± 0.08 | 42 |
| | B ₂ | 1.123 ± 0.102 | 0.386 ± 0.012 | 0.108 ± 0.025 | 41.40 ± 0.27 | 30 |
| $x = 0.25$ | A | 0.585 ± 0.044 | 0.315 ± 0.008 | 0.013 ± 0.015 | 46.00 ± 0.12 | 21 |
| | B ₁ | 0.617 ± 0.124 | 0.315 ± 0.021 | 0.029 ± 0.040 | 43.42 ± 0.14 | 13 |
| | B ₂ | 0.729 ± 0.173 | 0.431 ± 0.023 | 0.085 ± 0.046 | 40.66 ± 0.20 | 10 |
| | S | 1.417 ± 0.138 | 0.362 ± 0.010 | 0.017 ± 0.017 | 33.62 ± 0.42 | 56 |
| $x = 0.5$ | A | 0.816 ± 0.133 | 0.407 ± 0.017 | 0.319 ± 0.034 | 43.61 ± 0.17 | 15 |
| | B ₁ | 1.711 ± 0.148 | 0.261 ± 0.015 | 0.300 ± 0.029 | 38.10 ± 0.23 | 34 |
| | S | 4.849 ± 0.636 | 0.287 ± 0.032 | 0.278 ± 0.062 | 25.84 ± 0.38 | 52 |
| $x = 0.75$ | A + B | 0.695 ± 0.353 | 0.413 ± 0.071 | 0.098 ± 0.139 | 36.22 ± 0.41 | 7 |
| | S | 2.170 ± 0.610 | 0.338 ± 0.036 | 0.016 ± 0.071 | 29.49 ± 1.03 | 77 |
| | D | 0.590 ± 0.074 | 0.337 ± 0.011 | 0.540 ± 0.035 | – | 16 |
| $x = 1.0$ | A + B | 0.722 ± 0.148 | 0.521 ± 0.039 | 0.244 ± 0.075 | 28.09 ± 0.27 | 12 |
| | D ₁ | 1.555 ± 0.208 | 0.267 ± 0.050 | 0.689 ± 0.229 | – | 63 |
| | D ₂ | 0.528 ± 0.124 | 0.353 ± 0.014 | 0.562 ± 0.030 | – | 25 |

основывается на том, что понижение H_{eff} поверхностных ионов существенно меньше, чем изменение H_{eff} при замещении иона Fe в кристаллической структуре ионом Zn. Таким образом, при концентрациях Zn от 0.25 до 0.75 МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ представляют собой частицы типа ядро/оболочка, в которой магнитоупорядоченное ядро окружено оболочкой, где суперобменное взаимодействие и, следовательно, эффективные магнитные поля меньше, чем в объеме частицы, как это было показано в [25,62,63]. Другое возможное объяснение — это формирование в поверхностном слое частиц скошенной структуры магнитных моментов относительно ориентации моментов в объеме МНЧ [64–66].

При $x = 1.0$ на функции $P(H_{\text{eff}})$ наблюдаются две линии, Линия в области 0–5 Т указывает на присутствие в образце мелких частиц в парамагнитной фазе. Максимум в области $H_{\text{eff}} \approx 50$ Т относится к зеемановскому секстиплету (ЗС), анализ параметров СТВ которого указывают на его принадлежность гематиту (или маггемиту).

Особенности функций $P(H_{\text{eff}})$ (рис. 4, b), отражают сложную магнитную структуру исследуемых МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, которую нельзя объяснить только тем, что при введении ионов Zn меняется распределение ионов, окружающих ионы железа.

Анализ МС (рис. 4, a) и функций $P(H_{\text{eff}})$ показал, что для удовлетворительного описания МС $Zn_xFe_{3-x}O_4$

($0 \leq x \leq 1.0$) по критерию χ^2 необходимо использовать суперпозицию нескольких парциальных ЗС и дублета. Поэтому, для получения количественной информации о значениях параметров сверхтонких взаимодействий, экспериментальные МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (рис. 4, a) были обработаны с использованием моделей, индивидуальных для каждой концентрации Zn, различающихся по количеству парциальных секстиплетов и дублетов. Полученные параметры СТВ приведены в табл. 2.

Изменение сверхтонких полей в зависимости от концентрации Zn можно объяснить на основе теории Нееля о молекулярных и суперобменных полях. Согласно данной теории, вклад в сверхтонкое магнитное поле обусловлен сильнейшими обменными взаимодействиями А–В, а вклады, обусловленные обменными взаимодействиями А–А или В–В, очень малы, и поэтому ими можно пренебречь. Ионы Zn, будучи диамагнитными, не участвуют непосредственно в обменных взаимодействиях. Замещение ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} ослабляет суперобменные взаимодействия $Fe^{3+}A-O^{2-}-Fe^{3+}B$, и поэтому ожидается, что сверхтонкое магнитное поле будет уменьшаться с повышением концентрации ионов Zn.

Из МС также видно, что с уменьшением размера частиц сверхтонкие магнитные поля понижаются, а ширины линий SC увеличиваются. Флуктуация векторов намагниченности в направлении, близком к направле-

Таблица 4. Ширины первой и шестой линий (G1) зеемановских секстиплетов, а также изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные магнитные поля ($H_{\text{эф}}$) и площади подспектров (Sq) для ионов железа при комнатной температуре МНЧ, функционализированных лимонной кислотой $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$, в зависимости от содержания ионов Zn (x)

| $Zn_xFe_{3-x}O_4$ | Component | G1, mm/s | IS, mm/s | QS, mm/s | $H_{\text{эф}}$, Т | Sq, % |
|-------------------|----------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------|
| $x = 0.0$ | A | 0.337 ± 0.003 | 0.330 ± 0.001 | -0.017 ± 0.001 | 50.33 ± 0.01 | 17 |
| | B ₁ | 0.415 ± 0.002 | 0.309 ± 0.000 | 0.017 ± 0.001 | 48.86 ± 0.01 | 47 |
| | B ₂ | 0.985 ± 0.006 | 0.587 ± 0.001 | 0.016 ± 0.002 | 45.66 ± 0.01 | 36 |
| $x = 0.25$ | A | 0.382 ± 0.013 | 0.287 ± 0.002 | -0.040 ± 0.004 | 48.40 ± 0.03 | 12 |
| | B ₁ | 0.497 ± 0.026 | 0.344 ± 0.002 | 0.025 ± 0.004 | 46.79 ± 0.04 | 27 |
| | B ₂ | 0.668 ± 0.035 | 0.418 ± 0.003 | 0.035 ± 0.006 | 44.41 ± 0.04 | 11 |
| | B ₃ | 1.405 ± 0.035 | 0.464 ± 0.004 | -0.024 ± 0.007 | 41.03 ± 0.09 | 50 |
| $x = 0.5$ | A | 0.554 ± 0.018 | 0.311 ± 0.003 | 0.012 ± 0.005 | 46.06 ± 0.03 | 15 |
| | B ₁ | 1.085 ± 0.033 | 0.457 ± 0.003 | 0.011 ± 0.005 | 42.11 ± 0.04 | 55 |
| | S | 1.308 ± 0.062 | 0.488 ± 0.007 | 0.057 ± 0.013 | 36.43 ± 0.10 | 20 |
| | D | 0.339 ± 0.005 | 0.357 ± 0.001 | 0.369 ± 0.002 | – | 11 |
| $x = 0.75$ | A | 0.257 ± 0.003 | 0.371 ± 0.001 | 0.215 ± 0.002 | 51.55 ± 0.01 | 13 |
| | B ₁ | 1.727 ± 0.075 | 0.443 ± 0.006 | -0.000 ± 0.012 | 40.21 ± 0.06 | 19 |
| | S | 6.269 ± 0.417 | 0.475 ± 0.013 | -0.074 ± 0.024 | 27.63 ± 0.29 | 50 |
| | D | 0.309 ± 0.002 | 0.357 ± 0.001 | 0.369 ± 0.001 | – | 18 |
| $x = 1.0$ | D ₁ | 0.364 ± 0.042 | 0.336 ± 0.003 | 0.392 ± 0.034 | – | 31 |
| | D ₂ | 0.506 ± 0.010 | 0.344 ± 0.002 | 0.700 ± 0.041 | – | 63 |

нию легкого намагничивания, приводит к зависимости сверхтонких полей от размера частиц [55,56].

МС позволяет надежно идентифицировать спектральные линии, принадлежащие ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , по их химическим сдвигам, составляющим $\sim 0.2-0.5$ mm/s для Fe^{3+} и $\sim 0.9-1.1$ mm/s для Fe^{2+} [67]. Однако в случае МНЧ ФШ величины IS, принадлежащие ионам железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} , как правило, находятся в пределах $0.3-0.6$ mm/s [50]. Более высокие значения химических сдвигов (от 0.9 до 1.1 mm/s), принадлежащие ионам Fe в низкоспиновом состоянии Fe^{2+} , отсутствуют. Как видно из таблицы 2, величины IS находятся в пределах $0.3-0.5$ mm/s. Это означает, что в исследуемых МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ имеются только ионы железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} . Согласно таблице 2, величины IS для различных ЗС мало различаются, и это не позволяет на основе IS идентифицировать принадлежность линий к неэквивалентным положениям ионов Fe. Поэтому идентификация ЗС основывается на результатах работ [68,69] показавших, что в ФШ MFe_2O_4 (M — ионы металлов) сверхтонкое магнитное поле ионов Fe в А-узлах больше, чем в В-узлах. Поэтому в МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (рис. 4, а) ЗС с максимальной величиной $H_{\text{эф}}$ представляет ионы Fe^{3+} в позиции А.

Остальные ЗС (Bi , где i меняется от 1 до 4) с меньшими $H_{\text{эф}}$ характеризуют ионы Fe^{3+} в позиции В, имеющие разные окружения.

Средняя T_b в мёссбауэровских экспериментах определяется как температура, при которой половина всех атомов железа имеет магнитный момент, фиксированный в пространстве в течение временной шкалы измерения, что на МС наблюдается как зеемановские компоненты (заблокированное поведение), тогда как для другой половины моменты колеблются, давая чистое нулевое значение и наблюдаемое на МС как линии дублета (незаблокированное поведение) [70]. На спектрах $Zn_xFe_{3-x}O_4$ при $0 \leq x \leq 0.25$ наблюдаются только линии ЗС, а при $0.25 < x \leq 0.75$ появляются линии дублетов, площади которых существенно меньше площади ЗС, указывая, что температура блокировки этих частиц выше 300 К. В случае МНЧ $ZnFe_2O_4$ ($x = 1.0$) площадь ЗС значительно меньше площади дублетов, указывая, что T_b существенно ниже комнатной температуры. При температуре ниже T_b каждое значение сверхтонкого поля может быть связано с объемом частицы [64], поэтому распределение поля $P(H_{\text{эф}})$ может быть преобразовано в распределение частиц по размерам.

4.2. Мёссбауэровские исследования МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ во внешнем магнитном поле

Мёссбауэровскими исследованиями образцов в сильных (напряженностью десятки тесла) внешних магнитных полях (ВМП) была получена новая уникальная информация о существовании на поверхности МНЧ неколлинеарности магнитных моментов относительно моментов ионов Fe, расположенных в объеме частицы [70,71]. Кроме того, использование сильных ВМП позволяет существенно повысить разрешение линий ЗС и, следовательно, точность обработки МС и распределения ионов Fe по неэквивалентным положениям кристаллической решетки [70–72].

Существенное влияние слабых магнитных полей (порядка или меньше 1 кОе) на форму мёссбауэровских спектров МНЧ наблюдалось еще в конце 1960-х гг. [73,74]. В теоретических разработках было показано, что мёссбауэровская спектроскопия при наложении слабых ВМП (напряженностью в сотни Ое) позволяет изучать динамические эффекты, связанные с процессами флуктуации магнитного момента и перехода в парамагнитное состояние, поскольку в ВМП сверхтонкая структура суперпарамагнетика стабилизируется и увеличивает время спиновой релаксации (см., например, [75,76]).

В связи с этим проведены мёссбауэровские измерения МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ комнатной температуры при наложении ВМП напряженностью 1.7 кОе, параллельно пучку гамма-излучения. Экспериментальный МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (рис. 4, а) существенно изменился при наложении ВМП (рис. 5, а). Большие ширины линий МС образцов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ во ВМП также указывает на распределение H_{eff} , действующих на ядра Fe^{3+} в наночастицах, что, в свою очередь, свидетельствует о распределении частиц по размерам в исследуемых образцах. С помощью процедуры [51] МС (рис. 5, а) были разложены на парциальные секстиплеты и дублеты, соответствующим распределению сверхтонкого поля (H_{hf}), показанные на рис. 5, а сплошными линиями. Полученные из МС (рис. 5, а) функции $P(H_{\text{eff}})$ и параметры СТВ представлены на рис. 5, б и в таблице 3, соответственно.

На МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, измеренных во ВМП при $x = 0$ (рис. 5, а), наблюдается лучшее, по сравнению с МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (рис. 4, а), разрешение спектральных линий, потому что интенсивности вторых и пятых линий ЗС существенно понизились вследствие параллельности ВМП пучку гамма-излучения. Повышение количества Zn ($x = 0.25$) приводит к понижению интенсивности и увеличению ширины зеэмановских линий, а также уменьшению величины расщепления ЗС.

Дальнейшее повышение количества цинка ($x = 0.5$) приводит к постепенному „схлопыванию“ ЗС и появлению линий дублетов в области нуля скоростей. При $x = 0.75$ и 1.0 интенсивности линии дублетов существенно выросли, тогда как интенсивности линий ЗС

понизились, но в отличие от МС $Zn_xFe_{3-x}O_4$ без ВМП, они не исчезли полностью. Это указывает на стабилизацию релаксационных процессов в исследуемых частицах $Zn_xFe_{3-x}O_4$ при наложении ВМП. К сожалению, напряженность ВМП, составляющая 1.7 кОе, недостаточна для лучшего разрешения спектральных линий и расчета из МС распределения ионов железа по неэквивалентным положениям кристаллической решетки.

Функции $P(H_{\text{eff}})$, полученные из МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ во ВМП (рис. 5, а), представлены на рис. 5, б, и они отличаются от функций, восстановленных для МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ без ВМП (рис. 4, б). Так, при $x = 0$ (рис. 5, б), на функции $P(H_{\text{eff}})$ можно выделить два пика, обозначенные V и S. Формирование этих пиков связано с причинами, подробно обсужденным в п. 4.2. Небольшие отличия объясняются тем, что внешнее магнитное поле стабилизирует динамику поведения частиц в суперпарамагнитной области. Так, при измерениях без ВМП двугорбая кривая ($x = 0.75$) наблюдается пределах от 5 до 47 Т, тогда как при измерениях во ВМП такая кривая наблюдается в области H_{eff} от 16 до 42 Т (рис. 5, б). Кроме того, линия в области от 0 до 5 Т появляется при $x = 0.5$ (измерения без ВМП, рис. 4, б), а при измерениях во ВМП эта линия наблюдается при $x = 0.75$ (рис. 5, б), и ее интенсивность растет при повышении доли ионов Zn до 1.0. Все это указывает на то, что ВМП стабилизирует динамику суперпарамагнитного поведения МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Принадлежащая магнетиту (или маггемиту) линия, наблюдаемая для МНЧ $ZnFe_2O_4$ (рис. 4, б), отсутствует на МС МНЧ $ZnFe_2O_4$, полученных при наложении ВМП. Вероятно, это объясняется тем, что интенсивность линий магнетита (или маггемита) настолько мала, что на МС во ВМП на фоне индуцированного полем ЗС они не наблюдаются.

Таким образом, мёссбауэровские исследования во ВМП также указывают на то, что при концентрациях Zn от 0.25 до 0.5 МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ являются частицами, состоящими из магнитоупорядоченного ядра и оболочки, в которой суперобменное взаимодействие и, следовательно, эффективные магнитные поля меньше, чем в объеме частицы, или же в поверхностном слое формируется скошенная структура магнитных моментов относительно моментов в объеме МНЧ.

4.3. Мёссбауэровские исследования МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, покрытых лимонной кислотой $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$

С целью изучения влияния на свойства частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ функционализации поверхности лимонной кислотой, были сняты МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ ($0 \leq x \leq 1$) при 300 К, показанные на рис. 6, а. Восстановленные из экспериментальных МС вероятности распределения H_{eff} и рассчитанные параметры СТВ представлены на рис. 6, б и в табл. 4 соответственно.

МС МНЧ, покрытых лимонной кислотой $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ (рис. 6, *a*), существенно отличаются от МС непокрытых МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (рис. 4, *a*). Так, при $x = 0$ ширины линий ЗС достаточно узкие и с достаточно хорошим разрешением, что позволяет описать их тремя ЗС. Замещение ионами Zn ($x = 0.25$ и $x = 0.5$) приводит к значительному увеличению ширин ЗС, указывая на распределение $H_{\text{эф}}$, что, в свою очередь, свидетельствует о распределении частиц по размерам. При этом также понижается ширина расщепления ЗС, что означает уменьшение размеров частиц. На МС $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ при $0 \leq x \leq 0.25$ наблюдаются только линии ЗС, указывая, что в этих частицах T_b ниже комнатной. При $x = 0.5$ на фоне ЗС наблюдается четко разрешенный дублет, интенсивность которого с увеличением Zn повышается, и при $x = 1.0$ остаются только линии дублета. МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ при $x = 0.75$ описывается тремя ЗС, один из которых имеет четко выраженные линии, и параметры СТВ этого секстиплета указывают на его принадлежность гематиту (или маггемиту), что согласуется с РД-данными. Интенсивности линий второго ЗС при $x = 0.75$ (рис. 6, *a*) незначительны, а величина $H_{\text{эф}} \approx 40$ Т позволяет предположить, что этот ЗС относится к ионам Fe, расположенным в объеме МНЧ $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$. Значение $H_{\text{эф}}$ третьего секстиплета, равное ~ 28 Т, указывает на принадлежность этого ЗС ионам железа, находящимся в поверхностном слое этих частиц.

При $x = 1.0$ линии ЗС полностью исчезают, и МС, как это видно на рис. 4, *a*, 5, *a* и 6, *a*, а также в таблицах 3, 4 и 5, описываются двумя дублетами, принадлежащими ионам Fe^{3+} . Утверждение, что ионы железа находятся в высокоспиновом состоянии, основано на величинах изомерных сдвигов, соответствующих ионам Fe^{3+} [67]. Принадлежность дублетов А- или В-подрешеткам определялась по величинам изомерных сдвигов, а именно, дублет с меньшим изомерным сдвигом относится к ионам железа в тетраэдрической А-позиции. Меньшая величина изомерного сдвига для ионов Fe в А-позициях, чем в В-позициях формируется из-за более высокой ковалентности связи Fe–O в А-позиции.

На функциях вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{эф}})$, восстановленных из МС функционализированных МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ (рис. 6, *b*), при $x < 0.5$ наблюдается кривая, „хвост“ которой при повышении концентрации Zn удлиняется в сторону меньших $H_{\text{эф}}$. Однако это удлинение „хвоста“ меньше, чем в случае частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Это означает, что увеличение количества Zn до $x = 0.5$ приводит к увеличению распределения частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ по размерам, но оно существенно меньше, чем для частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$. При этих концентрациях Zn на функциях $P(H_{\text{эф}})$ можно выделить два максимума, обозначенные на рис. 6, *b* стрелками с буквами V и S. Пик V относится к ионам Fe в объеме МНЧ. Смещение этого максимума в направлении меньших значений $H_{\text{эф}}$ означает уменьшение размеров частиц. Другой пик S принадлежит

ионам Fe в поверхностном слое МНЧ. Повышение интенсивности пика S в области $0 \leq x \leq 0.5$ означает увеличение толщины этого поверхностного слоя и уменьшение размеров частиц. При $x = 0.5$ появляется линия в области эффективных полей от 0 до 5 Т, указывающая, что при таком количестве ионов Zn формируются частицы в парамагнитной фазе. С повышением концентрации замещающих ионов Zn растет интенсивность этой линии, что означает увеличение количества частиц в парамагнитном состоянии.

При $x = 0.75$ на функции $P(H_{\text{эф}})$ наблюдается три пика. Пик при 35 Т принадлежит ионам железа, расположенным внутри частиц $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$, тогда как пик в области 17.5 Т формируется ионами Fe, расположенными в поверхностном слое МНЧ. Линия небольшой интенсивности в области 52 Т указывает на присутствие незначительного количества частиц гематита (или маггемита) в магнитоупорядоченном состоянии, что согласуется с данными РД-исследований. При $x = 1.0$ на функции $P(H_{\text{эф}})$ наблюдается пик только в области 0–5 Т, указывая, что МНЧ $ZnFe_2O_4$ состоят из мелких частиц, находящихся в парамагнитном состоянии, наблюдаемыми на МС (рис. 6, *a*) линиями дублета.

Результаты мёссбауэровских исследований функционализированных МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ также указывают на то, что при величинах замещения от 0 до 0.75 эти МНЧ являются частицами типа ядро/оболочка. При этом ядро находится в магнитоупорядоченном состоянии, тогда как оболочка в магнитоупорядоченной фазе, потому что суперобменное взаимодействие и, следовательно, эффективные магнитные поля в поверхностном слое меньше, чем в объеме частицы, или же в поверхностном слое формируется скошенная структура магнитных моментов относительно моментов в объеме МНЧ.

С увеличением концентрации ионов Zn интенсивности линий секстиплетов понижаются, расстояние между линиями секстиплетов уменьшается, и при концентрации $x = 0.25$ и выше они начинают „схлопываться“. На МС $Zn_xFe_{3-x}O_4$, покрытых СА, при концентрации $x = 0.5$ и выше наблюдаются дублеты с узкими линиями. На МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, покрытых СА (при $x = 0.75$), наблюдаются зеемановские секстиплеты, один из которых четко выражен, потому что имеет узкие линии. Анализ показал, что параметры СТВ этого секстиплета аналогичны параметрам гематита. Следовательно, при покрытии частиц $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ лимонной кислотой формируется гематит (или маггемит) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), доля которого в образце составляет $\sim 13\%$.

Анализ МС и функций $P(H_{\text{эф}})$ для частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (рис. 4) и $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ (рис. 6) указывают на то, что покрытие частиц СА приводит к их изоляции друг от друга, уменьшению или устранению взаимодействий между частицами. Важным является то, что покрытие частиц приводит к уменьшению толщины парамагнитной оболочки, и за счет этого увеличивается диаметр

магнитоупорядоченного ядра. Нанесение покрытия приводит к понижению температуры блокирования, как это наблюдали в [77].

5. Оценка размеров синтезированных МНЧ

Сравнение полученных результатов с опубликованными мёссбауэровскими данными по частицам $Zn_xFe_{3-x}O_4$ позволяет оценить размеры исследуемых МНЧ. Так в работах [14,42,57–61]. представлены результаты мёссбауэровских исследований МНЧ $MnFe_2O_4$ размерами от 3 до 98 nm. МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, размеры которых по результатам РД находились в пределах от 21 до 7 nm [14], при величинах замещения Zn больше чем 0.2 аналогичны МС, показанным на рис. 4, а, при таком же содержании Zn. При меньших количествах ионов Zn наблюдаемые в [14] ЗС неэквивалентных подрешеток разрешены — в отличие от МС, приведенных на рис. 4, а, на которых разрешение отсутствует, указывая, что размеры частиц меньше 21 nm. Данные мёссбауэровской спектроскопии, полученные при изучении частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ размерами от 15 до 117 nm, указывают, что на МС частиц размером 15 nm при $x = 0.5$ на фоне ЗС наблюдается квадрупольный дублет, и с увеличением размера частиц интенсивность линий ЗС повышается [42]. В той же работе [42] на частицах Fe_3O_4 ($x = 0$) размерами 38 nm был получен МС с расщепленными линиями ЗС неэквивалентных подрешеток и отсутствием парамагнитного дублета. В [57] на частицах $Zn_xFe_{3-x}O_4$, размеры которых увеличиваются от 40 nm (при $x = 0.0$) до 42 nm (при $x = 1.0$), наблюдали на МС дублет для образца $x = 1.0$ даже при температуре жидкого азота. Это означает, что T_b ниже 77 K. Мёссбауэровские измерения частиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ размерами ~ 40 nm продемонстрировали МС с расщеплением зеемановских линий для неэквивалентных подрешеток вплоть до $x = 0.5$, а при $x = 1$ спектр состоит из квадрупольного дублета [57]. На МС частиц Fe_3O_4 размерами 5.3 nm наблюдается широкий синглет, тогда как в случае частиц размерами 11 nm наблюдается ЗС с достаточно хорошим разрешением линий [58]. Полученные в [59] МС МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (при $0.01 \leq x \leq 0.8$) для размеров от 3 до 10 nm аналогичны показанным на рис. 4, а.

Анализ полученных экспериментальных МС и сравнение с опубликованными в литературе данными позволяет сделать вывод, что при допировании ионами Zn от $x = 0$ до $x = 1.0$ размеры МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ плавно меняются от 15 до 5 nm, что не согласуется с результатами РД исследований, приведенными на рис. 2.

6. Заключение

Гидротермальным методом синтезированы магнитные наночастицы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (где $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), которые затем были функционализированы лимонной

кислотой (СА). Проведены комплексные исследования свойств полученных МНЧ с использованием РД, магнитных и мёссбауэровских измерений в зависимости как от содержания ионов Zn, так и от их изменений при функционализации частиц СА. Рентгеновские дифрактограммы и мёссбауэровские спектры показали, что синтезированные МНЧ являются однофазными, не имеют посторонних примесей и находятся в суперпарамагнитном состоянии. Данные РД указывают увеличение размеров МНЧ от 17 до 34 nm при повышении концентрации Zn от $x = 0.25$ до $x = 0.75$. Анализ полученных и опубликованных мёссбауэровских данных показал, что размеры МНЧ плавно уменьшаются от 15 до 5 nm при замещении ионами Zn от $x = 0$ до $x = 1.0$. Методом РД не было обнаружено различий в свойствах МНЧ с покрытием СА и без покрытия. Данные мёссбауэровских исследований указывают на то, что покрытие частиц СА приводит к их изоляции друг от друга, уменьшению или устранению взаимодействий между частицами, уменьшению толщины парамагнитной оболочки и, за счет этого, увеличению диаметра ядра. T_b частиц при нанесении покрытия понижается.

Таким образом, на примере МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4$ продемонстрирована простая стратегия функционализации и модификации поверхности для создания новых многофункциональных биосовместимых материалов, обладающих суперпарамагнетизмом. Покрытые лимонной кислотой МНЧ $Zn_xFe_{3-x}O_4@CA$ благодаря сочетанию функционализации, биосовместимости и суперпарамагнетизма являются перспективными для биомедицинских применений, в частности, доставки лекарств, магнитной гипертермии, усилению контрастности изображений.

Финансирование работы

N. Dogan и A. Bingolbali выражают благодарность за финансовую поддержку Совету по научным и технологическим исследованиям Турции (гранты TUBITAK: № 115E776 и № 115E777).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.М. Hussain. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands (2018). 709 p.
- [2] K. Zhu, Y. Ju, J. Xu, Z. Yang, S. Gao, Y. Hou. Acc. Chem. Res. **51**, 2, 404 (2018).
- [3] S. Dey, S.K. Dey, K. Bagani, S. Majumder, A. Roychowdhury, S. Banerjee, V.R. Reddy, D. Das, S. Kumar. Appl. Phys. Lett. **105**, 6, 063110 (2014).
- [4] B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, G. Concas, M.S. Fernandez, A. Talone, G. Muscas, D. Peddis. Beilstein J. Nanotechnol. **10**, 856 (2019).

- [5] A. Kaur, G.K. Bhargava. *Mater. Today: Proc.* **37**, Part 2, 3082 (2021).
- [6] *Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles* / Ed. N.T.K. Thanh. CRC Press Taylor & Francis Group (2018). 495 p.
- [7] L. Peixoto, R. Magalhães, D. Navas, S. Moraes, C. Redondo, R. Morales, J.P. Araújo, C.T. Sousa. *Appl. Phys. Rev.* **7**, 1, 011310 (2020).
- [8] M.M. Cruz, L.P. Ferreira, J. Ramos, S.G. Mendo, A.F. Alves, M. Godinho, M.D. Carvalho. *J. All. Comp.* **703**, 370 (2017).
- [9] K. Islam, M. Haque, A. Kumar, A. Hoq, F. Hyder, S.M. Hoque. *Nanomater.* **10**, 11, 2297 (2020).
- [10] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H.O. Tekin, H. Khourshid, H. Kumar, A. Mallya, S. Sambasivam, I.M. Obaidat. *Nanomater.* **11**, 5, 1231 (2021).
- [11] M. Wen, Q. Li, Y. Li. *J. Electron Spectroscop. Rel. Phenomena* **153**, 3, 65 (2006). DOI: 10.1016/j.elspec.2006.06.002
- [12] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur. *Ceram. Int.* **46**, 10, 15740 (2020).
- [13] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 6, 903 (2012).
- [14] J.M. Byrne, V.S. Coker, E. Cespedes, P.L. Wincott, D.J. Vaughan, R.A.D. Patrick, G. van der Laan, E. Arenholz, F. Tuna, M. Bencsik, J.R. Lloyd, N.D. Telling. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2518 (2014). DOI: 10.1002/adfm.201303230
- [15] V. Šepelák. *Ann. Chim. Sci. Mater.* **27**, 6, 61 (2002).
- [16] T. Hyeon, S.S. Lee, P.J. Chung, Y. H.B. Na. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 51, 12798 (2001).
- [17] Y.B. Kholam, S.R. Dhage, H.S. Potdar, S.B. Deshpande, P.P. Bakare, S.D. Kulkarni, S.K. Date. *Mater. Lett.* **56**, 571 (2001).
- [18] Y. Lee, J. Lee, C.-J. Bae, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-H. Park, T. Hyeon. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 3, 503 (2005).
- [19] A.K. Gupta, M. Gupta. *Biomaterials* **26**, 18, 3995 (2005).
- [20] J. Bennet, R. Tholkappiyan, K. Vishista, N.V. Jaya, F. Hamed. *Appl. Surf. Sci.* **383**, 113 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.177>
- [21] T. Vigneswari, P. Raji. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **49**, 354 (2019). <https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1661453>
- [22] H. Mahajan, S.K. Godara, A.K. Srivastava. *J. Alloys. Compounds* **896**, 162966 (2021).
- [23] E.A. Pérego, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 4, 041302 (2015). DOI: 10.1063/1.4935688
- [24] E. Umut, M. Coşkun, H. Güngüneş, V. Dupuis, A.S. Kamzin. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 3, 913 (2021). DOI: 10.1007/s10948-020-05800-y
- [25] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 10, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49928.056
- [26] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 11, 1919 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50071.062
- [27] M.A. Dheyab, A.A. Aziz, M.S. Jameel, O. Abu Noqta, P. Moradi Khaniabadi, B. Mehrdel. *Sci. Rep.* **10**, 1, 10793 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-67869-8
- [28] E. Cheraghipour, S. Javadpour, A.R. Mehdizadeh. *J. Biomed. Sci. Eng.* **5**, 12, 715 (2012).
- [29] H. Gupta, P. Paul, N. Kumar, S. Baxi, D.P. Das. *J. Colloid Interface Sci.* **430**, 221 (2014).
- [30] C. Scharlach, C. Warmuth, E. Schellenberger. *Magn. Res. Imaging* **33**, 9, 1173 (2015).
- [31] P.H. Linh, N.X. Phuc, L.V. Hong, L.L. Uyen, N.V. Chien, P.H. Nam, N.T. Quy, H.T.M. Nhung, P.T. Phong, I.J. Lee. *J. Magn. Magn. Mater.* **460**, 128 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.065>
- [32] V. Narayanaswamy, I.M. Obaidat, A.S. Kamzin, S. Latiyan, S. Jain, H. Kumar, C. Srivastava, S. Alaabed, B. Issa. *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 13, 3368 (2019). DOI: 10.3390/ijms20133368
- [33] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, В.С. Козлов, Е.В. Воронина, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **63**, 6, 807 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50944.004
- [34] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, В.С. Козлов, Е.В. Воронина, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **63**, 7, 900 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51040.039
- [35] M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari. *Adv. Colloid Interface Sci.* **265**, 29 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.003>
- [36] L.O. Lanier, O.I. Korotych, A.G. Monsalve, D. Wable, S. Savliwala, N.W.F. Grooms, C. Nacea, O.R. Tuitt, J. Dobson. *Int. J. Hyperthermia* **36**, 687 (2019). DOI: 10.1080/02656736.2019.1628313
- [37] Г.Ю. Васюков, И.В. Митрофанова, В.В. Иванова, В.Д. Прокопьева. *Бюлл. сибирской медицины* **13**, 6, 33 (2014).
- [38] Y. Piñeiro-Redondo, M. Bañobre-López, I. Pardiñas-Blanco, G. Goya, M.A. López-Quintela, J. Rivas. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 1, 383 (2011). DOI: 10.1186/1556-276x-6-383
- [39] C. Nayek, K. Manna, G. Bhattacharjee, P. Murugavel, I. Obaidat. *Magnetochem.* **3**, 2, 19 (2017). DOI: 10.3390/magnetochemistry3020019
- [40] M.A.A. Kerroum, C. Iacovita, W. Baaziz, D. Ihiwakrim, G. Rogez, M. Benaissa, C.M. Lucaciu, O. Ersen. *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 20, 7775 (2020). DOI: 10.3390/ijms21207775
- [41] A. Hanini, L. Lartigue, J. Gavard, K. Kacem, C. Wilhelm, F. Gazeau, F. Chau, S. Ammar. *J. Magn. Magn. Mater.* **416**, 315 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.016>
- [42] P.M. Zélis, G.A. Pasquevich, S.J. Stewart, M.B.F. Van Raap, J. Apesteguy, I.J. Bruvera, C. Laborde, B. Pianciola, S. Jacobo, F.H. Sánchez. *J. Phys. D* **46**, 12, 125006 (2013). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/12/125006>
- [43] J.-T. Jang, H. Nah, J.-H. Lee, S.H. Moon, M.G. Kim, J. Cheon. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7, 1234 (2009). <https://doi.org/10.1002/anie.200805149>
- [44] M.A. Daniele, M.L. Shaughnessy, R. Roeder, A. Childress, Y.P. Bandera, S. Foulger. *ACS Nano* **7**, 1, 203 (2012).
- [45] C. Liu, P. Huang. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 1, 65 (1999).
- [46] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J.M. Grenéche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legar, P. Bernhardt, C. Leuvre, G. Rogez. *Chem. Mater.* **18**, 18, 4399 (2006).
- [47] S. Xuan, L. Hao, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, Z. Chen. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 210 (2007).
- [48] *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science* / Eds G.J. Long, F. Grandjean. Springer Science+Business Media, N.Y. (1996). V. 1. 479 p.
- [49] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. *Modern Trends in Nanoscience*. Editura Academiei Romane. Bucharest. V. 197. (2013).
- [50] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 6, 712 (2022).
- [51] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [52] M. Abbas, B. Parvatheeswara Rao, S.M. Naga, M. Takahashi, C. Kim. *Ceram. Int.* **39**, 7, 7605 (2013). DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.03.01

- [53] F.L. Patterson. Phys. Rev. **56**, 10, 978 (1939).
- [55] E.C. Stoner, E. Wohlfarth. Phil. Trans. Royal Soc. London ser. A, Math. Phys. Sci. **240**, 599 (1948).
<https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>
- [55] М.А. Чув. ЖЭТФ **141**, 4, 698 (2012).
- [56] Magnetic Properties of Fine Particles / Eds J.L. Dormann, D. Fiorani. Elsevier Sci. Ltd. Series. North-Holland Delta (2012). 430 p.
- [57] S.W. da Silva, F. Nakagomi, M.S. Silva, A. Franco Jr, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais. J. Nanopart. Res. **14**, 4, 798 (2012).
DOI: 10.1007/s11051-012-0798-4
- [58] S. Ferrari, J.C. Apesteguy, F.D. Saccone. IEEE Trans. Magn. **51**, 6, 2900206 (2015).
- [59] C.E. Johnson, J.A. Johnson, H.Y. Hah, M. Cole, S. Gray, V. Kolesnichenko, P. Kucheryavy, G. Goloverda. Hyperfine Interact. **237**, 27 (2016).
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1277-6>
- [60] M. Srivastava, S.K. Alla, Sher Singh Meena, N. Gupta, R.K. Mandal, N.K. Prasad. New J. Chem. **42**, 9, 7144 (2018).
- [61] P. Masina, T. Moyo, H.M.I. Abdallah. J. Magn. Magn. Mater. **381**, 41 (2015).
- [62] F. van der Woude, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B **4**, 9, 3159 (1971).
- [63] L.T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. Meedom Nielsen, S. Morup. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 49, 13551 (2002).
- [64] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsee. In: Applications of Mössbauer Spectroscopy / Ed. R.L. Cohen. Academic Press, N.Y. (1980). V. II. P. 1–53.
- [65] S. Mørup, E. Brøk, C. Frandsen. J. Nanomater. 720629 (2013).
- [66] А.С. Камзин. ЖЭТФ **116**, 5, 1648 (1999).
- [67] S.B. Singh, Ch. Srinivas, B.V. Tirupanyam, C.L. Prajapat, M.R. Singh, S.S. Meena, Pramod Bhatt, S.M. Yusuf, D.L. Sastry. Ceram. Int. **42**, 19188 (2016).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.081>
- [68] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. J. Appl. Phys. **39**, 2, 1204 (1968).
- [69] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. Phys. Rev. **187**, 2, 747 (1969).
- [70] E. Lima, A.L. Brandl, A.D. Arelaro, G.F. Goya. J. Appl. Phys. **99**, 8, 083908 (2006).
- [71] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 17, 1140 (1971).
- [72] J. Tuček, R. Zboril, D. Petridis. J. Nanosci. Nanotechnol. **6**, 4, 926 (2006).
- [73] M. Eibschüts, S. Shtrikman. J. Appl. Phys. **39**, 2, 997 (1968).
- [74] R.H. Lindquist, G. Constabaris, W. Kündig, A.M. Portis. J. Appl. Phys. **39**, 2, 1001 (1968).
- [75] S. Mørup, F. Bødker, P.V. Hendriksen, S. Linderoth. Phys. Rev. B **52**, 1, 287 (1995).
- [76] M.A. Polikarpov, V.M. Cherepanov, M.A. Chuev, S.Yu. Shishkov, S.S. Yakimov. J. Phys.: Conf. Ser. **217**, 1, 012115 (2010).
doi: 10.1088/1742-6596/217/1/012115
- [77] S. Mørup, C.A. Oxborrow, P.V. Hendriksen, M.S. Pedersen, M. Hanson, C. Johansson. J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, Part 1, 409 (1995).

Редактор Е.В. Толстякова