

12,05

Функционализация магнитных наночастиц $MnFe_2O_4$ для биомедицинских применений в магнитной жидкости

© А.С. Камзин¹, В.Г. Семенов², Л.С. Камзина¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 6 июня 2024 г.

Принята к публикации 7 июня 2024 г.

Исследованы свойства магнитных наночастиц (МНЧ) $MnFe_2O_4$, синтезированных полиольным методом и затем функционализированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES). Цель работы, создание МНЧ для магнитной жидкости в биомедицинских применениях, в частности для в магнитной гипертермической терапии злокачественных опухолей. Исследования свойств полученных частиц проведены с помощью рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии, подтвердившими однофазность как МНЧ $MnFe_2O_4$, так и функционализированных композитов $MnFe_2O_4@APTES$. Из структурного анализа установлено, что средний размер синтезированных частиц составляет ~ 13 nm, что согласуется с данными мёссбауэровских исследований. Магнитные и мёссбауэровские исследования показали, что как МНЧ $MnFe_2O_4$, так и композиты $MnFe_2O_4@APTES$ при комнатной температуре суперпарамагнитны. Функционализация (покрытие) частиц приводит к понижению величины эффективных магнитных полей по сравнению с наблюдаемыми в МНЧ $MnFe_2O_4$ без покрытия, что согласуется с опубликованными данными о понижении намагниченности композита $MnFe_2O_4@APTES$. Уменьшение намагниченности и эффективных полей объясняется тем, что при функционализации МНЧ $MnFe_2O_4$ материал APTES покрывает поверхностный слой частиц и магнитные дипольные взаимодействия понижаются.

Ключевые слова: полиольный синтез наночастиц $MnFe_2O_4$, функционализация (покрытие) частиц APTES, мёссбауэровские исследования.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58399.74

1. Введение

В настоящее время ведется активный поиск магнитных наночастиц (МНЧ) для биомедицинских применений: целевой доставки лекарств, магнитно-резонансной томографии, разделения клеток, восстановления тканей и магнитной гипертермии. Магнитное гипертермическое (МГ) лечение злокачественных заболеваний является важнейшим направлением использования МНЧ в медицине. Идея МГ заключается в том, что, МНЧ в составе магнитной жидкости вводятся в пораженный орган. При наложении внешнего переменного магнитного поля, безопасной для живого организма частоты и напряженности, МНЧ нагреваются до температур $43-46^\circ\text{C}$ и происходит *апоптоз (гибель)* злокачественных клеток, тогда как здоровые клетки при этих температурах остаются невредимыми. Исследования показали, что МГ с использованием магнитных наночастиц является эффективным методом лечения злокачественных опухолей [1–3]. Таким образом, поиск и создание МНЧ обладающих биологической совместимостью, высокой теплоотдачей и ограничивающих температуру нагрева не выше 46°C , является первостепенной задачей исследователей.

Наибольший интерес в направлении создания МНЧ для биомедицинских применений, а также для МГ, вызвали ферриты-шпинели (ФШ) с общей формулой $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, где M^{2+} двухвалентные ионы металлов (Ni, Cu, Co, Mn и др.) [4–7] поскольку обладают, по сравнению с оксидами железа, более высокими магнитными характеристиками и лучшей химической стойкостью [6,7]. Магнитные свойства ФШ формируются за счет суперобменных взаимодействий через ионы кислорода катионов неэквивалентных тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позиций. Это обменные взаимодействия А–В ионов, а также В–В и А–А. Поэтому магнитными характеристиками ФШ можно управлять изменением распределения катионов по А и В-позициям используя различные технологии синтеза. Обширные исследования МНЧ ФШ показали, что методы синтеза влияют не только на размеры частиц и структуру ФШ, но и на электрические, оптические и магнитные свойства ФШ, как намагниченность, анизотропия, коэрцитивные и сверхтонкие поля [3–7], и получать МНЧ ФШ с требуемыми специфическими свойствами [4–13].

Марганцевый феррит ($MnFe_2O_4$) из ФШ обладает наилучшими характеристиками для МГ и усиления контрастности МРТ снимков [14,15]. Это высокие хи-

мическая стабильность, каталитическая активность и удельная теплоемкость, широкая распространенность в природе, низкие температура плавления и магнитокристаллическая анизотропия. Высокая биосовместимость марганцевого феррита обусловлена ионами Mn^{2+} потому, что марганец необходим организму человека в среднем 2.21 mg в день [15]. Кроме того, высокая коллоидная диспергируемость в физиологических жидкостях делают МНЧ $MnFe_2O_4$ особенно перспективными для биомедицины [4–13,16]. Важным является возможность управления свойствами марганцевого феррита, используя технологические приемы синтеза, и, таким образом, получать МНЧ $MnFe_2O_4$ с требуемыми свойствами.

Для получения МНЧ ферритов-шпинелей определенного размера и формы используются такие методы, как соосаждение, золь-гель, микроволновая печь, помол в шаровой мельнице, сжигание, полиольный и гидротермальный метод [17]. Применение полиольного метода обусловлено простотой синтеза, лучшего контроля размеров частиц и распределения по размерам. В полиольном методе диэтиленгликоль часто служит восстановителем, высококипящим растворителем и стабилизатором для предотвращения межчастичной агрегации.

Для биомедицинских применений и совместимости с живым организмом поверхности частиц ФШ, можно легко модифицировать и/или соответствующим образом функционализировать [17]. Кроме того, в биомедицине применяются коллоидные смеси МНЧ и жидкости. Используемые для этого МНЧ покрываются поверхностно-активным веществом для усиления коллоидной стабильности, минимизации токсичности, предотвращения образования кластеров, продления срока хранения и повышения совместимости наночастиц и водной среды [17–21]. Поверхностно-активные вещества образуют слой, создающий эффективную силу отталкивания между частицами, тем самым улучшая стабильность в водных средах. Материал покрытия МНЧ (trithoxysilane–APTES) используется из-за его биосовместимости, малой токсичности и наличия функциональных аминогрупп для связывания различных биоактивных молекул [16–21].

Таким образом, имеется большое количество работ по исследованиям влияния покрытия на свойства МНЧ. Однако, практически отсутствуют публикации, посвященные изучению свойств функционализированных МНЧ в прямом сравнении с наблюдаемыми в непокрытых частицах. Такие исследования значительно расширяют понимание влияния модификации (покрытия) на кристаллографические и магнитные характеристики композитов. В связи с этим, в данной работе представлены результаты исследований свойств функционализированных частиц $MnFe_2O_4@APTES$ в прямом сравнении со свойствами исходных МНЧ $MnFe_2O_4$ и влияния покрытия на параметры магнитных нанокompозитов (МНК) $MnFe_2O_4@APTES$.

2. Синтез МНЧ $MnFe_2O_4$ и нанокompозитов $MnFe_2O_4@APTES$

2.1. Материалы

Химические вещества аналитической чистоты, такие как ацетат марганца $\{Mn(CH_3COO)_2\}$, хлорид железа $\{FeCl_3\}$, диэтиленгликоль, ацетат натрия, этанол и этилацетат, были использованы для синтеза МНЧ $MnFe_2O_4$ и нанокompозитов $MnFe_2O_4@APTES$.

2.2. Синтез МНЧ $MnFe_2O_4$

Наночастицы $MnFe_2O_4$ были синтезированы простым низкотемпературным полиольным методом [16]. Полиольный метод заключается в принудительном гидролизе ионных солей металлов в полиоле, таком как диэтиленгликоль. Диэтиленгликоль действует как высококипящий растворитель, восстановитель и стабилизатор, останавливающий агрегацию [22,23]. Для синтеза наночастиц $MnFe_2O_4$ смесь $Mn(CH_3COO)_2$ (6 mmol), $FeCl_3$ (12 mmol) растворяли в 40 mL диэтиленгликоля и интенсивно перемешивали в течение 20 min, затем добавляли ацетат натрия. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 h при температуре 210°C. Коллоидные частицы черного цвета осаждались в круглодонной колбе и охлаждались при комнатной температуре. Синтезированные МНЧ несколько раз промывали смесью этанола и этилацетата в соотношении 1 : 2 и разделяли методом магнитной декантации. Полученные МНЧ высушивались при комнатной температуре.

2.3. Синтез нанокompозитов $MnFe_2O_4@APTES$

Для функционализации частиц и получения $MnFe_2O_4@APTES$ поверхность МНЧ $MnFe_2O_4$ покрывалась 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) реакцией силанизации. Для этого синтезированные наночастицы $MnFe_2O_4$ диспергировали в смеси этанола и воды. Смесь обрабатывали ультразвуком для получения однородной дисперсии и затем добавляли 2 ml APTES при поддерживаемой температуре в бане 40°C. После перемешивания такой смеси течение 2 h частицы отделяли методом магнитной декантации и высушивали при комнатной температуре [24].

3. Методики исследований

Для структурного анализа и фазовой идентификации полученных магнитных наночастиц использовался рентгеновский дифрактометр (Rigaku MiniFlex 600) с $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) излучением в диапазоне 2θ от 20 до 80°. Фазовый состав синтезированных МНЧ $MnFe_2O_4$ и размеры кристаллитов определяли по профилю дифракции рентгеновских лучей с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра (XRD Shimadzu-6100) с излучением $Cu-K\alpha$ и длиной волны 1.542 Å.

Высокая чувствительность эффекта Мёссбауэра к ядерным сверхтонким взаимодействиям. позволяет однозначно идентифицировать оксиды железа, имеющие очень близкие значения постоянных кристаллических решеток, что недоступно другим методикам [9,25–28]. Для мёссбауэровских исследований магнитной структуры и фазового состояния синтезированных материалов использовался спектрометр с регистрацией γ -квантов от источника $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ в геометрии пропускания через образец. Для измерений эффекта Мёссбауэра образцы упаковывались в пластиковый контейнер для предотвращения взаимодействия с окружающей атмосферой. Движение источника γ -квантов ^{57}Co активностью 50 мCi в матрице родия в доплеровском модуляторе спектрометра управлялось опорным сигналом треугольной формы для задания скорости с постоянным ускорением. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги α -Fe толщиной 6 μm при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных мёссбауэровских спектров (МС) МНЧ MnFe_2O_4 и композитов $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$ проводилась с помощью специализированной программы [29], описывающей спектральные линии пиками лоренцевской формы по методу наименьших квадратов. Расхождение теоретических значений параметров СТВ определяются из статистических отклонений. В процедуре минимизации функционала хи-квадрат (χ^2) в программе проводится поиск оптимальных значений параметров, а именно, ширины, интенсивностей и положений спектральных линий. Используя положения спектральных линий, рассчитываются параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): IS — изомерный сдвиг мёссбауэровских линий, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские дифрактограммы (РД) МНЧ MnFe_2O_4 и МНК $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$ показаны на рис. 1. Следует отметить, что РД аналогичны опубликованным для MnFe_2O_4 в [15,30]. Полученная величина параметра решетки для наночастиц MnFe_2O_4 равная 8.346 Å согласуются с данными работ (см., например [31]). Дифракционные пики, обозначенные на рис. 1 соответствуют плоскостям (220), (311), (400), (511) и (440), указывают, что структура исследуемых частиц соответствует кубической шпинели MnFe_2O_4 и согласуется с карточками JCPDS № 73-1964, JCPDS № 10-0319 and № 74-2403. Полную ширину на полувысоте (FWHM) наиболее интенсивного пика (311) использовали для расчета среднего размера кристаллитов полученных магнитных наночастиц по формуле Шеррера [32,33]. Расчеты показали, что средний размер кристаллитов MnFe_2O_4 составляет 8–10 nm, что согласуется с результатами расчетов, полученными в [16].

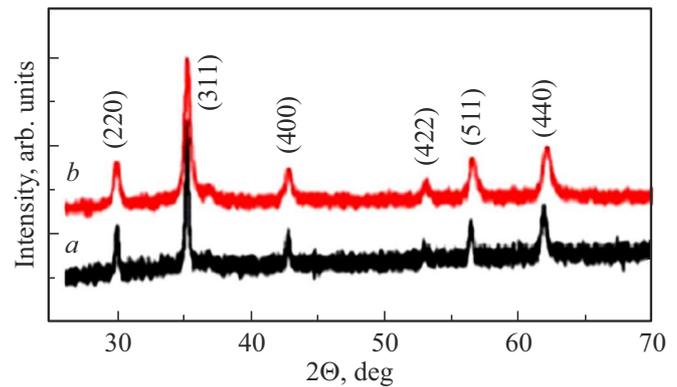


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы МНЧ MnFe_2O_4 (a) и композитов $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$ (b).

РД (рис. 1) подтверждают кубическую структуру обратной шпинели ($Fd\bar{3}m$) обоих образцов. Значение постоянной решетки составило 8.346 Å и рассчитано с учетом однофазности для обоих образцов. Из рентгенограммы можно сделать вывод, что покрытие APTES не влияет на кристаллическую структуру частиц MnFe_2O_4 . Однако, в случае композитов $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$ ширины линий больше, чем для MnFe_2O_4 , а интенсивности понижаются.

4.2. Экспериментальные мёссбауэровские спектры МНЧ MnFe_2O_4 и МНК $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$

Мёссбауэровская спектроскопия (МСп) — уникальный метод, основанный на безотдаточном резонансном поглощении γ -излучения, является зондом как для структуры, так и для магнетизма на локальном уровне [25–28]. Высокая селективность МСп к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , к окружению атомов Fe, позволяет извлекать информацию о структуре, валентном состоянии, стехиометрии, типах координации и магнитного упорядочения, фазовых переходах и фазовых компонентах. МСп однозначно идентифицирует оксиды железа (гематит, магнетит, маггемит и др.), что недоступно известным методикам. Короткое время измерения (10^{-8} s) делает МСп чувствительной к релаксационным эффектам.

Мёссбауэровские спектры (МС) зарегистрированные при 300, 80 и 300 K при наложении внешнего магнитного поля для МНЧ MnFe_2O_4 и композитов $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$ представлены на рис. 2. Как видно на рис. 2 МС состоят из широких линий зеемановских секстиплетов (ЗС), интенсивность которых уменьшается в сторону нуля скоростей, что существенно усложняет анализ экспериментальных спектров. Для обработки экспериментальных МС МНЧ и композитов использовалась процедура подгонки модельных компонентов экспериментальным значениям [29]. Анализ МС позволяет установить компоненты секстиплетов (и дублетов)

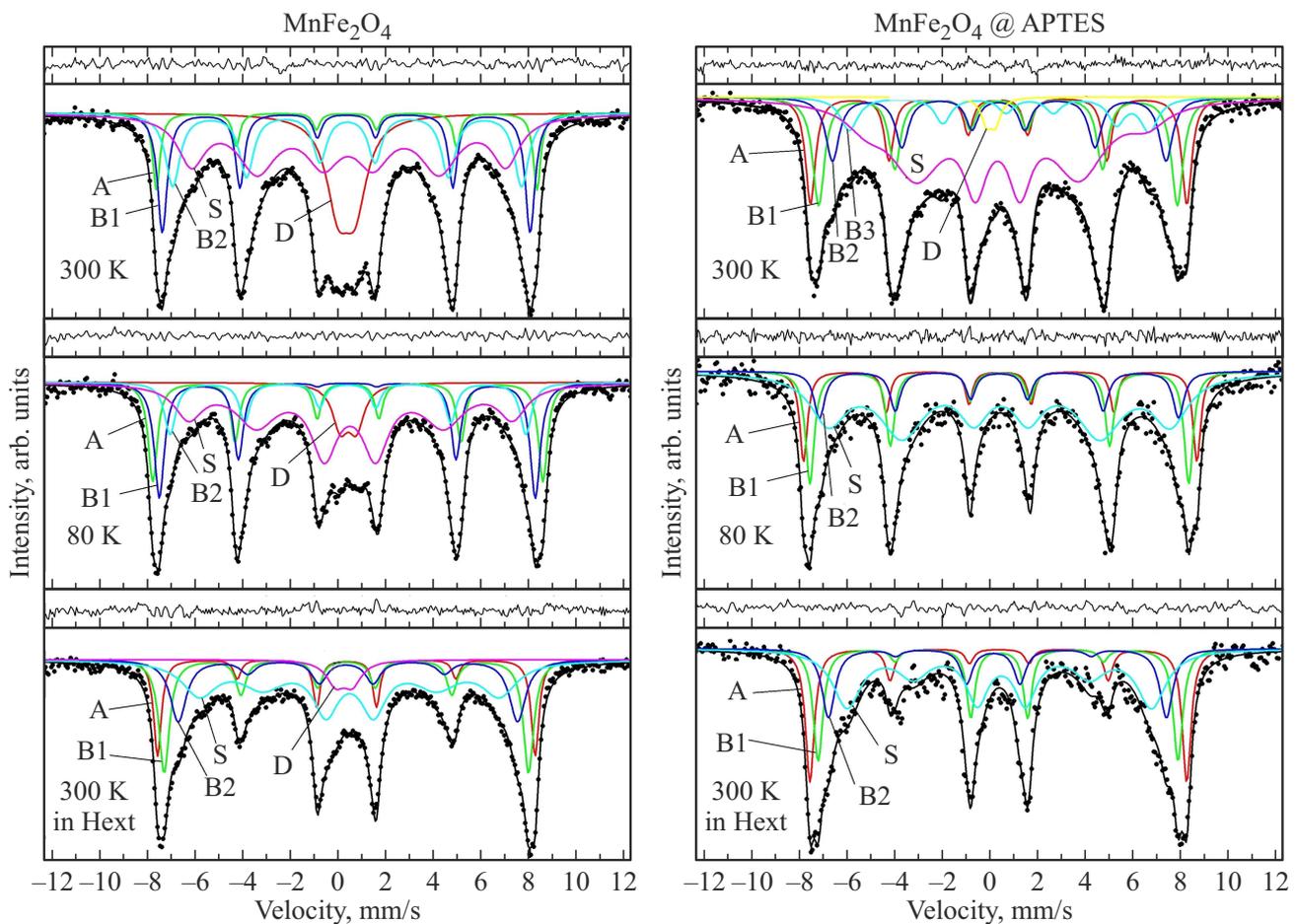


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$, полученные при 300 и 80 К, а также при 300 К во внешнем магнитном поле напряженностью 0.17 Т. Точками изображены экспериментальные значения, а модельные компоненты показаны сплошными линиями.

и делать выводы о принадлежности этих компонентов соответствующим оксидам железа и положениям ионов Fe в кристаллической решетке [25–28]. Разница между модельными и экспериментальными значениями является минимальной и показана над каждым спектром. Величина отклонения (χ^2) модельных компонентов, используемых для описания экспериментальных МС, определяет точность подгонки, которая в наших случаях находилась в пределах от 1.1 до 1.2, что свидетельствует о хорошем совпадении используемых моделей с экспериментальными данными и, следовательно, о надежности такой обработки. Экспериментальные значения показаны МС (рис. 2) точками, тогда как модельные компоненты, полученные в результате математического анализа МС с помощью специализированной программы [29], показаны линиями. Используя положения спектральных линий в МС МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$ были рассчитаны параметры СТВ: изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные поля (H_{eff}), представленные в табл. 1 и 2 соответственно. Восстановленные

из МС (рис. 2) функции вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$ приведены на рис. 3.

В мёссбауэровской спектроскопии ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} однозначно идентифицируются по их химическим сдвигам, составляющим $\sim 0.2 \div 0.5$ mm/s и $\sim 0.9 \div 1.1$ mm/s, соответственно [34]. Из табл. 2 видно, что величины IS находятся в пределах $0.2 \div 0.4$ mm/s, указывая на то, что в исследуемых МНЧ присутствуют только ионы Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии.

Примесные фазы оксидов железа должны проявляться на МС в виде дополнительных зеемановских секстиплетов (3С) или дублетов с отличающимися параметрами СТВ. Предел обнаружения вторичной фазы составляет около 3 at.% железа и любую примесную фазу даже с таким количеством железа можно легко определить из МС. Анализ экспериментальных МС исследуемых частиц (рис. 2) не показал дополнительных линий, следовательно, примесные фазы в исследуемых МНЧ отсутствуют, что совпадает с результатами рамановских исследований [16] и РД (рис. 1).

Таблица 1. Значения ширин первых и шестых линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей (H_{eff}) и площадей компонентов (In) для ионов Fe в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) позициях и дублетов (D) в МНЧ $MnFe_2O_4$, при $T = 300$ К и 80 К, а также при 300 К во внешнем магнитном поле напряженностью 0.17 Т

$MnFe_2O_4$ At	Components	G (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H_{eff} (T)	In (%)
300 К	A	0.372 + / - 0.000	0.339 + / - 0.007	0.010 + / - 0.014	49.43 + / - 0.06	8
	B1	0.488 + / - 0.053	0.330 + / - 0.005	0.007 + / - 0.009	47.76 + / - 0.07	16
	B2	0.734 + / - 0.112	0.371 + / - 0.007	0.012 + / - 0.014	45.30 + / - 0.19	20
	S	1.390 + / - 0.091	0.417 + / - 0.015	0.024 + / - 0.026	40.84 + / - 0.31	40
	D	1.180 + / - 0.119	0.338 + / - 0.010	0.722 + / - 0.029	–	16
80 К	A	0.460 + / - 0.028	0.398 + / - 0.005	0.008 + / - 0.011	50.67 + / - 0.07	17
	B1	0.509 + / - 0.000	0.370 + / - 0.005	0.002 + / - 0.010	48.82 + / - 0.07	20
	B2	0.576 + / - 0.000	0.394 + / - 0.010	0.009 + / - 0.021	46.22 + / - 0.13	13
	S	1.418 + / - 0.154	0.494 + / - 0.020	0.025 + / - 0.036	42.06 + / - 0.36	44
	D	0.790 + / - 0.127	0.416 + / - 0.022	0.665 + / - 0.049	–	7
300 К In MF	A	0.388 + / - 0.000	0.336 + / - 0.005	0.010 + / - 0.010	49.04 + / - 0.04	15
	B1	0.528 + / - 0.000	0.333 + / - 0.007	0.003 + / - 0.014	47.33 + / - 0.06	21
	B2	0.819 + / - 0.000	0.360 + / - 0.019	0.070 + / - 0.037	44.06 + / - 0.11	18
	S	1.730 + / - 0.152	0.465 + / - 0.027	0.014 + / - 0.044	38.95 + / - 0.38	41
	D	0.935 + / - 0.245	0.230 + / - 0.034	0.707 + / - 0.093	–	5

Таблица 2. Значения ширин первых и шестых линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей (H_{eff}) и площадей зеемановских секстиплетов (S) для ионов Fe в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) позициях и дублетов (D) композита $MnFe_2O_4@APTES$ при $T = 300$ К и 80 К, а также при 300 К во внешнем магнитном поле напряженностью 0.17 Т

$MnFe_2O_4@APTES$ at	Components	G (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H_{eff} (T)	In (%)
300 К	A	0.501 + / - 0.000	0.319 + / - 0.006	0.031 + / - 0.011	48.88 + / - 0.05	14
	B1	0.594 + / - 0.000	0.321 + / - 0.006	0.027 + / - 0.012	46.59 + / - 0.08	17
	B2	0.677 + / - 0.000	0.342 + / - 0.009	0.033 + / - 0.019	43.32 + / - 0.11	13
	B3	0.896 + / - 0.000	0.993 + / - 0.024	1.276 + / - 0.043	39.63 + / - 0.20	9
	S	1.969 + / - 0.000	0.488 + / - 0.050	0.391 + / - 0.096	36.50 + / - 0.36	45
	D	0.520 + / - 0.105	0.016 + / - 0.030	0.377 + / - 0.055	–	2
80 К	A	0.391 + / - 0.000	0.396 + / - 0.012	0.006 + / - 0.023	51.09 + / - 0.10	13
	B1	0.444 + / - 0.000	0.377 + / - 0.009	0.029 + / - 0.018	49.18 + / - 0.11	19
	B2	0.547 + / - 0.000	0.354 + / - 0.020	0.009 + / - 0.040	46.65 + / - 0.26	12
	S	1.796 + / - 0.261	0.397 + / - 0.035	0.063 + / - 0.059	44.38 + / - 0.67	54
300 К In MF	A	0.446 + / - 0.000	0.339 + / - 0.014	0.036 + / - 0.029	48.93 + / - 0.06	19
	B1	0.489 + / - 0.000	0.334 + / - 0.009	0.049 + / - 0.018	46.75 + / - 0.10	22
	B2	0.659 + / - 0.000	0.196 + / - 0.019	0.173 + / - 0.039	43.89 + / - 0.18	17
	S	1.448 + / - 0.000	0.406 + / - 0.023	0.088 + / - 0.043	39.55 + / - 0.30	43

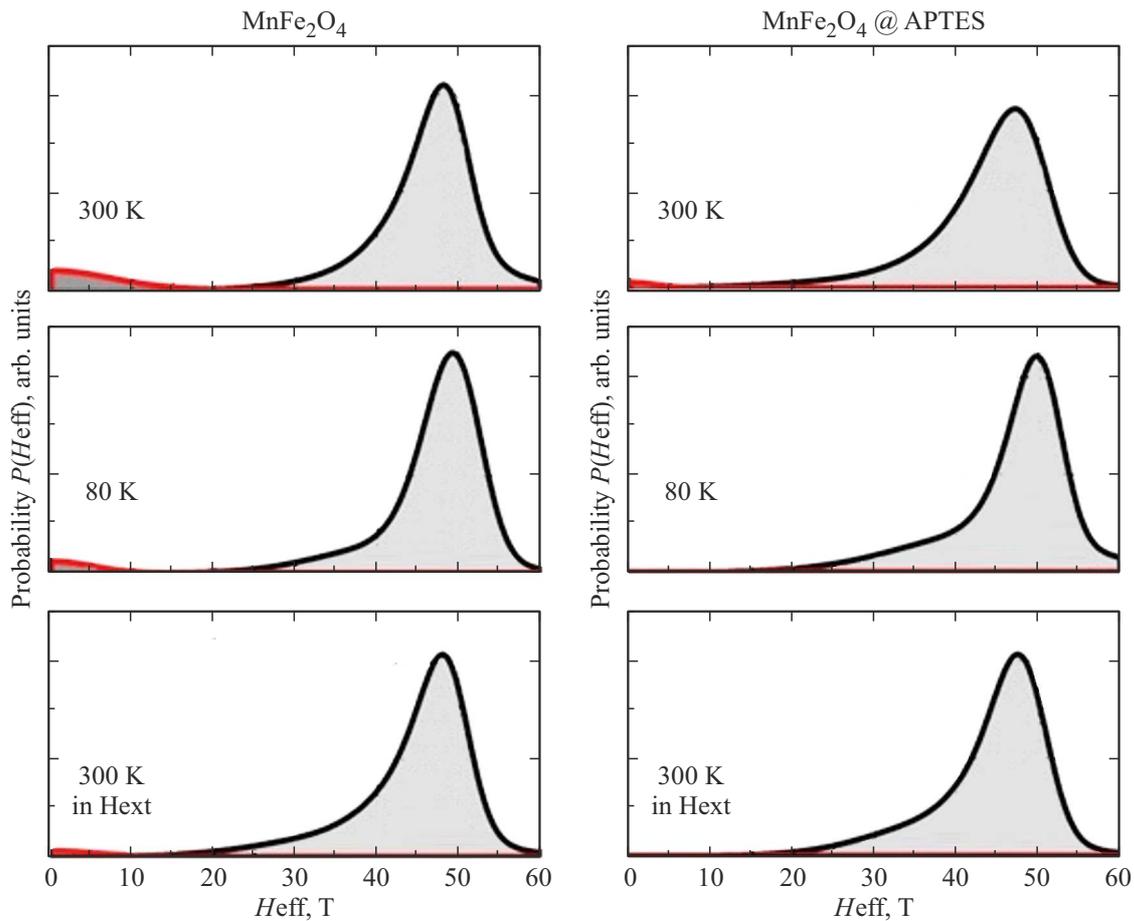


Рис. 3. Функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$ в МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$, восстановленные из экспериментальных спектров МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$ с использованием программы [29].

4.3. Мёссбауэровские измерения МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$ в отсутствии внешнего магнитного поля

Мёссбауэровские спектры (МС) МНЧ $MnFe_2O_4$, полученные при комнатной температуре без наложения магнитного поля, представлены на рис. 2. Следует отметить, что экспериментальные спектры МНЧ $MnFe_2O_4$ комнатной температуры аналогичны приведенным в работах [35–39]. Кристаллическая структура ферритов-шпинелей состоит из двух неэквивалентных положений ионов железа, и мёссбауэровский спектр ФШ должен описываться двумя ЗС, принадлежащими ионам железа в этих положениях. Однако, экспериментальные МС ФШ не описываются такой моделью. Поэтому наблюдаемые в МС ФШ уширения линий секстиплетов асимметрично в сторону нуля скоростей, были объяснены случайным распределением катионов по (А) узлам, приводящим к формированию нескольких различающихся по заселенности октаэдрических [В] позиций [40,41]. Ионы Fe в (А) узлах ФШ имеют двенадцать ближайших соседей в [В] позициях, поэтому меньше зависят от случайного распределения катионов по [В] положениям. У ионов

Fe в [В] позициях ближайшими соседями являются только шесть катионов, занимающих (А) узлы, поэтому случайное распределение магнитных катионов по (А) узлам значительно больше влияет на эффективные поля ионов Fe [В] подрешетки [40]. Исходя из вышеизложенного, в МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$ (рис. 2) ЗС с наибольшим эффективным полем был отнесен к ионам железа, занимающим в кристаллической решетке ФШ (А) положения, а секстиплеты с меньшими величинами H_{eff} — к ионам Fe в [В] позициях.

На экспериментальных МС МНЧ $MnFe_2O_4$ наблюдаются линии парамагнитной фазы интенсивностью 16% при 300 К, и 7% при 80 К, тогда как на МС МНК $MnFe_2O_4@APTES$ интенсивность такой линии понижается до 2% при 300 К, а при 80 К падает до нуля. Формирование линий парамагнитной фазы можно объяснить окислением частиц $MnFe_2O_4$ в течении времени от синтеза до мёссбауэровских измерений. Частицы $MnFe_2O_4$ были функционализированы непосредственно после их синтеза, и, следовательно, слой АРТЕС на поверхности частиц является защитой МНЧ от окисления.

Величины эффективных полей функционализированных МНК $MnFe_2O_4@APTES$ меньше значений полу-

ченных для МНЧ MnFe_2O_4 , что объясняется влиянием покрытия на свойства частиц MnFe_2O_4 . Уменьшение магнитного момента можно описать влиянием тонкого немагнитного поверхностного слоя [42]. Понижение эффективных полей согласуется с уменьшением намагниченности композитов $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$, наблюдаемым в [16]. Как видно на рис. 2, общая ширина зеемановской компоненты на МС композитов $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES$ больше, чем у частиц MnFe_2O_4 . По-видимому, покрытие частиц приводит к их разделению поверхностным слоем и ослаблению как механических, так магнитных связей между МНЧ [42]. Это приводит к усилению релаксационных явлений [43]. Можно предположить, что магнитное блокирование происходит не за счет суперпарамагнитной релаксации невзаимодействующих частиц, а за счет упорядочения взаимодействующих магнитных моментов.

Кроме ЗС, принадлежащим ионам Fe в (А) и [В] положениях, на МС (рис. 2) присутствуют секстиплеты с существенно большими ширинами линий (табл. 1) и меньшими величинами H_{eff} , чем у (А) и [В] ионов. Аналогичные МС наблюдались в [34–39,44–51], однако природа формирования такого секстиплета объяснялась по-разному. В [44] секстиплеты с существенно большими ширинами зеемановских линий отнесли к небольшим скоплениям ионов Fe в процессе измельчения, однако на РД признаков такого скопления не наблюдали. Появление секстиплета типа S поясняют распределением ионов Fe и Mn по подрешеткам [45] или эффектами релаксации в [44–48]. Мёссбауровские спектры магнетита, обладающие зеемановским секстиплетом с широкими линиями, были описаны с помощью трех секстиплетов [52], два из которых связаны с позициями А и В. Формирование третьего секстиплета с низким эффективным магнитным полем, было объяснено возможными магнитными взаимодействиями между частицами.

При переходе от макрокристаллов к наноразмерным частицам значительно увеличивается соотношение поверхность/объем. Так, в частицах диаметром 1 μm , 6 nm и 1.6 nm на поверхности находятся примерно 0.15, 20 и 60% атомов состава соответственно [53]. Следовательно, при формировании свойств МНЧ существенно повышается роль ионов железа, расположенных в поверхностном слое частиц. Это является причиной наблюдения существенных различий МС больших и малых частиц [54–56] и, как предположили в [57,58], может формировать спин-стекольную или „магнитомертвую“ фазы.

Таким образом, объяснения наблюдаемого на МС секстиплета, ширина линий которого значительно больше ширины остальных линий, обосновывались на исключительной роли поверхности. Существование на поверхности в ферромагнитных кристаллах анизотропного слоя теоретически была предсказана Неелем в 1954 г. [59]. Экспериментальные исследования свойств поверхностного слоя привлекли внимание гораздо позже (см. [60,61] и ссылки там) и проводились они с

использованием тонких пленок и наноразмерных порошков, потому что в этих материалах многократно увеличивается соотношение поверхность/объем и спины ионов Fe в поверхностном слое становятся доминирующими в формировании свойств пленки или частицы в целом. Первые доказательства существования в частицах скошенного состояния спиновых моментов были получены мёссбауровскими исследованиями в сильных магнитных полях [25,62]. Дальнейшее изучение свойств поверхности проводилось на примере тонких порошков или пленок [25]. Однако такие исследования очень сложны, потому что, например, частицы неоднородны по размерам, зависимы от технологии приготовления и т.д.

Новые возможности для исследований свойств поверхности макроскопических кристаллов открыл метод „Одновременной гамма-рентгеновской и электронной мёссбауровской спектроскопии (ОГРЭМС)“, впервые предложенный и реализованный в [63–65]. Уникальность метода ОГРЭМС в том, что информация о состоянии поверхностного слоя и объема кристалла извлекается одновременно одной и той же методикой (мёссбауровская спектроскопия). Это позволяет напрямую сравнивать экспериментальные данные о свойствах поверхности и объема кристалла. Позже метод ОГРЭМС в зарубежной литературе был назван „Simultaneous Triple Radiation Mössbauer Spectroscopy (STRMS)“ [66,67]. Именно методом ОГРЭМС впервые было доказано, что в макроскопических кристаллах Fe_3VO_6 существует поверхностный слой, в котором, по мере приближения к поверхности, магнитные моменты ионов железа меняют свою ориентацию [60,61]. Этот слой был назван „переходным“ [60,61]. Методом ОГРЭМС такой „переходный“ поверхностный слой был обнаружен в гексагональных ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, в которых часть ионов Fe была замещена диамагнитными ионами Sc и Al соответственно. Введение диамагнитных ионов приводит к дополнительному (к присутствующему за счет поверхности) обрыву суперобменных связей [68–72]. Следовательно, поверхность и диамагнитные ионы приводят к существенным изменениям суперобменных взаимодействий ионов железа, занимающих положения в поверхностном и приповерхностном слоях. Можно утверждать, что отклонение ориентации моментов от направления в объеме, наблюдаемое в поверхностном слое макрокристаллов, должно сохраняться при уменьшении размеров кристаллов до нановеличин,

Большие ширины линий компоненты S позволяют утверждать, что секстиплет S формируется ионами железа, расположенными в поверхностном и приповерхностном слоях МНЧ, у которых присутствие поверхности привело к потере большего количества магнитных соседей и, следовательно, суперобменных связей, чем у ионов в объеме частицы. Дополнительный вклад в секстиплет S может быть от тех же ионов Fe поверхностного и приповерхностного слоев, которые, вследствие утраты части суперобменных взаимодействий, переходят

в суперпарамагнитное состояние при температурах ниже, чем ионы в объеме частицы.

Следует отметить, что состояние с разными магнитными структурами объема и поверхностного слоя в МНЧ ФШ невозможно наблюдать другими методами, кроме как мёссбауэровской спектроскопией. Объясняется это тем, что МНЧ ФШ являются однофазными, хорошо кристаллизованными, и состоят из одного материала. Это отличает частицы ФШ от композитов типа ядро/оболочка, в которых ядро и оболочка изготовлены из разных магнетиков, например, магнетита и маггемита [73].

4.4. Мёссбауэровские исследования МНЧ $MnFe_2O_4$ и композитов $MnFe_2O_4@APTES$ комнатной температуры во внешнем магнитном поле напряженностью 0.17 Т

Применение внешних магнитных полей позволили значительно расширить знания, получаемые с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровскими измерениями в сильных внешних магнитных полях (ВМП), напряженностью десятки кОе, были получены прямые доказательства существования в МНЧ скошенной структуры магнитных моментов ионов Fe [25,74,75], описываемой моделью Яфета-Киттеля [76]. Данные о распределении ионов по подрешеткам в ФШ также можно получить из мёссбауэровских исследований в сильных ВМП [25].

Важность исследований влияния слабых магнитных полей (порядка единиц кОе или меньше) на свойства МНЧ, начатых в конце 60-х годов [77,78] определяется необходимостью изучения влияния на свойства МНЧ слабых ВМП, используемых при гипертермической терапии злокачественных опухолей [18]. В теоретических разработках было показано, что Мёссбауэровская спектроскопия при наложении слабых ВМП (напряженностью в сотни Ое) позволяет изучать динамические эффекты, связанных с процессами флуктуации магнитного момента и перехода в парамагнитное состояние, поскольку ВМП стабилизирует сверхтонкую структуру суперпарамагнетика и уменьшает время спиновой релаксации (см., например, [43,57,79]).

На рис. 2 представлены МС МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$ полученные при комнатной температуре во ВМП напряженностью 0.17 Т, ориентированного параллельно пучку гамма-излучения. Из экспериментальных МС исследуемых частиц, приведенных на рис. 2, были рассчитаны параметры СТВ приведенные в табл. 1 и 2.

Как видно на рис. 2, при наложении ВМП на МС наблюдается существенное понижение интенсивности вторых и пятых линий ЗС потому, что ВМП ориентировано параллельно пучку гамма-излучения. Большие ширины линий МС исследуемых частиц во ВМП также указывает на распределение H_{eff} , вследствие различного

окружения ионов Fe^{3+} . Наложение ВМП напряженностью 0.17 Т приводит к стабилизации, но не к полному подавлению суперпарамагнитного поведения в исследуемых образцах.

Присутствие на МС, полученных в магнитных полях как МНЧ $MnFe_2O_4$, так и МНК $MnFe_2O_4@APTES$, линий, обозначенных как S, также указывают, что исследуемые частицы обладают структурой типа ядро/оболочка, описанной выше. При этом эти частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии, что и требуется для гипертермического лечения злокачественных опухолей.

На МС функционализированных частиц $MnFe_2O_4@APTES$ также как МНЧ $MnFe_2O_4$ наблюдается асимметричное увеличение ширины линий нуля скоростей (рис. 2), но при этом, как видно из табл. 1 и 2, величины H_{eff} для функционализированных частиц при комнатной температуре уменьшились. Функционализация МНЧ $MnFe_2O_4$, как было установлено в [16] приводит к понижению намагниченности насыщения (M_s), аналогичной H_{eff} . Связано это с тем, что покрытие частиц приводит к изоляции частиц друг от друга и, как следствие, ослаблению обменных взаимодействий между частицами, понижению эффективных полей и усилению релаксационных эффектов.

4.5. Анализ функций распределения H_{eff} МНЧ $MnFe_2O_4$ и МНК $MnFe_2O_4@APTES$

Локальные неоднородности распределения катионов приводят тому, что на МС отсутствуют секстиплеты с разрешением зеемановских линий. При этом использование линий Лоренца при расчетах кривых распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$ не является эффективной. В таких случаях наиболее надежным является метод обработки МС с помощью функции Voigt в качестве спектральной линии [80,81]. Поэтому для восстановления функции $P(H_{eff})$ из экспериментальных МС в качестве спектральной линии в программе [29] была использована функции Voigt. Функции вероятности распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$, полученные из экспериментальных МС, показаны на рис. 3.

Сравнение зависимостей распределения сверхтонких магнитных полей (H_{eff}) в образцах с покрытиями и исходных образцов без покрытия при разных условиях измерений позволяет сделать следующие выводы. Образец без покрытия обладает не только более узким распределением магнитных сверхтонких полей, но и максимум их распределения сдвинут в сторону более высоких полей. Это объясняется тем, что функционализированные композиты $MnFe_2O_4@APTES$ изолированы друг от друга слоем покрытия, и это приводит к ослаблению обменных взаимодействий между частицами, понижению эффективных полей и усилению релаксационных эффектов.

Наблюдаемый максимум в области малых полей соответствует парамагнитной фазе и его доля наибольшая

для частиц без покрытия. Этот вклад можно интерпретировать как долю атомов железа в парамагнитном состоянии в поверхностном слое частиц без покрытия, формирующаяся на поверхности исходных частиц при сорбции атомов кислорода, водорода и углерода из воздуха. Этот слой предохраняет объем частицы от дальнейшего окисления. В тоже время функции распределения H_{eff} для частиц с покрытием имеют более узкое, по сравнению с МНЧ $MnFe_2O_4$, распределение и полное отсутствие парамагнитной составляющей.

Более широкое распределение сверхтонких магнитных полей для частиц без покрытия можно объяснить наличием более сильных тепловых колебаний магнитных моментов атомов железа, скорость колебаний которых соизмерима со временем жизни ядра в возбужденном состоянии ($\sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ s). Данный вывод хорошо подтверждается измерениями при температуре жидкого азота (рис. 2). В этом случае распределения СТС практически совпадают. Это свидетельствует о сильном затухании тепловых колебаний (возмущений). Хотя для непокрытых частиц еще остается парамагнитная составляющая, однако она значительно уменьшена. Это указывает на стабилизацию магнитной системы частицы внешним магнитным полем и возрастание влияния магнитной составляющей от „сердцевины“ частицы на приповерхностный слой.

Измерения при приложении даже небольшого внешнего магнитного поля ($H \sim 0.17$ Т) должны были показать как влияет наведенная магнитная анизотропия на стабилизацию тепловых колебаний даже при температуре 300 К (рис. 2). Оказалось, что внешнее магнитное поле стабилизирует магнитную систему частиц не хуже влияния охлаждения частиц до температуры 80 К.

5. Заключение

Исследованы полученные полиольным методом наночастицы $MnFe_2O_4$ и функционализированные наноконкомпозиты $MnFe_2O_4@APTES$ с целью изучения влияния покрытия на свойства МНЧ и создания хорошо диспергируемых в жидкости поверхностно-модифицированных биологически совместимых магнитных наночастиц для биомедицинских применений.

Рентгеновские дифрактограммы и мёссбауэровские спектры показали, что как синтезированные МНЧ $MnFe_2O_4$, так и композиты $MnFe_2O_4@APTES$ являются однофазными, не имеют посторонних примесей. Покрытие приводит к понижению эффективных магнитных полей (H_{eff}), что согласуется с наблюдаемым в [16] уменьшением намагниченности насыщения (Ms). Наличие покрытия на частицах $MnFe_2O_4$ было подтверждено методом Рамановской спектроскопии [16]. Понижение H_{eff} и Ms насыщения композита $MnFe_2O_4@APTES$ объясняется тем, что материал APTES покрывает поверхностный слой частиц и происходит ослабление магнитных дипольных взаимодействий. Установлено, что

композиты $MnFe_2O_4@APTES$ находятся в суперпарамагнитном состоянии, обладают высокой намагниченностью насыщения и, как показано в [16], обладают максимальной удельной скоростью поглощения потому, что молекулы поверхностного слоя APTES разделяют частицы, снижая как механическую, так и магнитную связь между частицами. Таким образом, функционализация МНЧ и образованные наноконкомпозиты $MnFe_2O_4@APTES$ являются перспективными в качестве источников тепла в магнитной гипертермической терапии злокачественных опухолей даже при низкой концентрации частиц в магнитной жидкости.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.R. Patade, D.D. Andhare, S.B. Somvanshi, S.A. Jadhav, M.V. Khedkar, K.M. Jadhav. *Ceram. Int.* **46**, 16, Pt. A, 25576 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.029>
- [2] A. Baki, F. Wiekhorst, R. Bleul. *Bioengineering* **8**, 134 (2021). <https://doi.org/10.3390/bioengineering8100134>.
- [3] *Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles* / Ed. Nguyen T.K. Thanh. CRC Press Taylor & Francis Group (2018). P. 495.
- [4] M.M. Cruz, L.P. Ferreira, J. Ramos, S.G. Mendo, A.F. Alves, M. Godinho, M.D. Carvalho. *J. Alloys Comp.* **703**, 370 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.297>
- [5] B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, G. Concas, M.S. Fernandez, A. Talone, G. Muscas, D. Peddis. *Beilstein J. Nanotechnol.* **10**, 856 (2019).
- [6] K. Islam, M. Haque, A. Kumar, A. Hoq, F. Hyder, S.M. Hoque. *Nanomaterials* **10**, 2297 (2020).
- [7] 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. *Nanomaterials* **11**, 1231 (2021).
- [8] X. Wang, X. Kan, X. Liu, S. Feng, G. Zheng, Z. Cheng, W. Wang, Z. Chen, C. Liu. *Mater. Today Commun.* **25**, 101414 (2020).
- [9] А.С. Камзин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari, V. Narayanaswamy, B. Issa. *ФТТ* **65**, 8, 1415 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56164.122. [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari, V. Narayanaswamy, B. Issa. *Phys. Solid State* **65**, 8, 1363 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2023.08.56586.122].
- [10] K.M. Srinivasamurthy, V.J. Angadi, S.P. Kubrin, S. Matteppanavar, D.A. Sarychev, P. Mohan Kumar, H.W. Azale, B. Rudraswamy. *Ceram. Int.* **44**, 9194 (2018).
- [11] F.G. da Silva, J. Depeyrot, A.F.C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, D. Peddis. *J. Nanosci. Nanotechn.* **19**, 4888 (2019).
- [12] T. Dippong, E.A. Levei, O.C. Goga, D. Toloman, G. Borodi. *J. Therm. Anal. Calorimetry* **136**, 1587 (2019).
- [13] A. Manohar, D.D. Geleta, C. Krishnamoorthi, J. Lee. *Ceram. Int.* **46**, 28035 (2020).
- [14] C.R. Alves, R. Aquino, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski. *J. Mater. Sci.* **42**, 2297 (2007). DOI: 10.1007/s10853-006-0601-y

- [15] R.M. Tripathi, S. Mahapatra, R. Raghunath, V.N. Sastry, T.M. Krishnamoorthy. *Sci. Total Environ* **250**, 43 (2000).
- [16] P.R. Ghutepatil, A.B. Salunkhe, V.M. Khot, S.H. Pawar. *Chem. Papers* **73**, 2189 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00768-z>
- [17] G. Kandasamy. *Nanotechnology* **30**, 50, 502001 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab3f17>
- [18] A.K. Gupta, M. Gupta. *Biomaterials* **26**, 3995 (2005).
- [19] E.A. Smith, W. Chen. *Langmuir* **24**, 12405 (2008).
- [20] M.H. Mashhadizadeh, M. Amoli-Diva. *J. Nanomed. Nanotechnol.* **3**, 139 (2010).
- [21] B. Cortiis-Llanos, S.M. Ocampo, L. de la Cueva, G.F. Calvo, J. Belmonte-Beitia, L. Pírez, G. Salas, A. Ayuso-Sacido. *Nanomaterials* **11**, 2888 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11112888>
- [22] W. Cai, J. Wan. *J. Colloid. Interface Sci.* **305**, 366 (2007).
- [23] Z. Beji, A. Hanini, L.S. Smiri, J. Gavard, K. Kacem, F. Villain, J.M. Grenéche, F. Chau, S. Ammar. *Chem. Mater.* **22**, 5420 (2010).
- [24] A. Ebrahiminezhad, Y. Ghasemi, S. Rasoul-Amini, J. Barar, S. Davarana. *Colloids Surf. B* **102**, 534 (2013).
- [25] *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science / Eds. G.J. Long, F. Grandjean.* Plenum Press, N.Y. (1993). 479 p.
- [26] *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials Technologies and Applications* Ed. J.P. Singh, K.H. Chae, R.C. Srivastava, O.F. Caltun. Woodhead Publishing (2023). 926 p.
- [27] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **65**, 3, 482 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54749.544 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **65**, 3, 470 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.03.55591.544].
- [28] A.C. Камзин, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина. *ФТТ* **66**, 3, 482 (2024).
- [29] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частн. сообщение.
- [30] C. Pereira, A. M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M.P. Fernández-García, A. Guedes, P.B. Tavares, J-M. Grenéche, J.P. Araújo, C. Freire. *Chem. Mater.* **24**, 1496 (2012).
- [31] C.V. Ramana, Y.D. Kolekar, K.K. Bharathi, B. Sinha, K. Ghosh. *J. Appl. Phys.* **114**, 183907 (2013).
- [32] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Gesell* **2**, 98 (1918).
- [33] A. Patterson. *Phys. Rev.* **56**, 10, 978 (1939). DOI: 10.1103/PhysRev.56.978
- [34] A.C. Камзин, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, И.В. Бурьяненко. *ФТТ*, **64**, 10, 1570 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53107.391. [A.S. Kamzin, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **64**, 10, 1559 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391].
- [35] Y.H. Li, T. Kouh, I.B. Shim, Ch.S. Kim. *J. App. Phys.* **111**, 07B544 (2012). DOI: 10.1063/1.3687007
- [36] B. Kalska, J.J. Paggel, P. Fumagalli, J. Rybczynski, D. Satula, M. Hilgendorff, M. Giersig. *J. App. Phys.* **95**, 1343 (2004). DOI: 10.1063/1.1637134
- [37] S.K. Shaw, J. Kailashiya, Santosh K. Gupta, C.L. Prajapat, Sher Singh Meena, D. Dash, P. Maitig, N.K. Prasada. *J. All. Comp.* **899**, 163192 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163192>
- [38] M. Popa, P. Bruna, D. Crespo, M. Jose, C. Moreno. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 8, 2488 (2008). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02501.x
- [39] A. Yang, C.N. Chinnsamy, J.M. Greneche, Y. Chen, S.D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V.G. Harris. *Nanotechnology* **20**, 185704 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/18/185704
- [40] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **39**, 1204 (1968).
- [41] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- [42] A.H. Morrish, K. Haneda, J. Magn. *Magn. Mater.* **35**, 105 (1983).
- [43] S. Morup, C.A. Oxborro, P.V. Hendriksen, M.S. Pedersen, M. Hanson, C. Johansson. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 409 (1995).
- [44] W.B. Dlamini, J.Z. Msomi, T. Moyo. *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 78 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.066>
- [45] Y.H. Li, T. Kouh, I.-B. Shim, Ch.S. Kim. *J. App. Phys.* **111**, 07B544 (2012). DOI: 10.1063/1.3687007
- [46] S. Morup, H. Topsoe. *App. Phys.* **11**, 63 (1976).
- [47] M.A. Чув. *ЖЭТФ* **141**, 698 (2012).
- [48] *Magnetic Spinels — Synthesis, Properties and Applications.* Ed. M.S. Seehra. 2017. doi:10.5772/63249. Perales-Pérez, O., & Cedefo-Mattei, Y. Optimizing Processing Conditions to Produce Cobalt Ferrite Nanoparticles of Desired Size and Magnetic Properties. *Ch. 3*. 2017. <http://dx.doi.org/10.5772/66842>.
- [49] K.L. Zaharieva, Z.P. Cherkezova-Zheleva, B.N. Kunev, I.G. Mitov, S.S. Dimova. *Bulgar. Chem. Commun.* **47**, 261 (2015).
- [50] S.B. Singh, Ch. Srinivas, B.V. Tirupanyam, C.L. Prajapat, M.R. Singh, S.S. Meena, Pramod Bhatte, S.M. Yusuf, D.L. Sastry. *Ceram. Int.* **42**, 19188 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09>
- [51] A. Alomari, H.M. El Ghanem, A.-F. Lehlooh, I.M. Arafa, I. Bsoul. *Sensors & Transducers* **192**, 53 (2015).
- [52] J.A. Celis, O.F. Olea Mejía, A. Cabral-Prieto, I. Garcia-Sosa, R. Derat-Escudero, E.M. Baggio-Saitovitch, M. Alzamora Camarena. *Hyperfine Interact.* **238**, 43 (2017). DOI: 10.1007/s10751-017-1414-x
- [53] B. Issa, I. Obaidat, B. Albiss, Y. Haik. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 21266 (2013). <http://www.mdpi.com/1422-0067/14/11/21266>
- [54] T. Muthukumaran, S.S. Pati, L.H. Singh, A.C. de Oliveira, V.K. Garg. *J. Philip. App. Nanosci* **8**, 593 (2018). <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0715-y>
- [55] R. Ghosh, L. Pradhan, Y.P. Devi, S.S. Meena, R. Tewari, A. Kumar, S. Sharma, N.S. Gajbhiye, R.K. Vatsa, B.N. Pandey, R.S. Ningshoujam. *J. Mater. Chem.* **21**, 13388 (2011).
- [56] M.I.A.A. Maksoud, A. El-Ghandour, G.S. El-Sayyad, R.A. Fahim, A.H. El-Hanbal, M. Bekhit, E.K. Abdel-Khale, H.H. El-Bahnasawy, M.A. Elkodous, H. Ashour, A.S. Awed. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 3709 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01523-8>
- [57] S. Mørup, F. Bødker, P.V. Hendriksen, S. Linderorth. *Phys. Rev. B* **52**, 287 (1995).
- [58] A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968). DOI: 10.1103/physrevlett.27.1140
- [59] L. Neel. *J. Phys. Rad.* **15**, 4, 225 (1954).
- [60] A.C. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в *ЖЭТФ* **57**, 9, 543 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *JETP Lett.* **57**, 9, 557 (1993)].

- [61] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖЭТФ **104**, 4, 3489 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. ZETP **77**, 4, 658 (1993)].
- [62] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 17, 1140 (1971).
- [63] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. Int. Conf. USSR. Proceed. Part II, 271 (1988).
- [64] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 6, 38 (1990). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. Sov. Tech. Phys. Lett. **6**, 6, 417 (1990)].
- [65] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖТФ **60**, 7, 151 (1990). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. Sov. Tech. Phys. **35**, 7, 840 (1990)].
- [66] F. Schaaf, U. Gonser. Hyperfine Interact. **57**, 1–4, 2101 (1990).
- [67] U. Gonzer, P. Schaaf, F. Aubertin. Hyperfine Interact. **66**, 1–4, 95 (1991).
- [68] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ЖЭТФ **111**, 4, 1426 (1997). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, V.L. Rozenbaum. JETP **84**, 4, 788 (1997)].
- [69] А.С. Камзин. ЖЭТФ **116**, 5, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. JETP **89**, 5, 891 (1999)].
- [70] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ФТТ **41**, 3, 483 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, V.L. Rozenbaum. Phys. Solid State **41**, 3, 433 (1999)].
- [71] А.С. Камзин, В.Л. Розенбаум, Л.П. Ольховик. Письма в ЖЭТФ **67**, 10, 798 (1998). [A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik. JETP Lett. **67**, 10, 843 (1998)].
- [72] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. ФТТ **41**, 10, 1806 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik. Phys. Solid State **41**, 10, 1658 (1999)].
- [73] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. ФТТ **62**, 10, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FIT.2020.10.49928.056 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valiullin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. Phys. Solid State **62**, 10, 1933 (2020). DOI: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1063783420100157>].
- [74] K. Haneda, A.H. Morrish. J. Appl. Phys. **63**, 8, 4258 (1988). DOI: 10.1063/1.340197
- [75] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen. Magnetic Nanoparticles. 2 nd ed. Elsevier Inc. (2018). DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11338-4
- [76] Y. Yafel, C. Kittel. Phys. Rev. **87**, 290 (1952).
- [77] M. Eibschuts, S. Shtrikman. J. Appl. Phys. **39**, 997 (1968).
- [78] R.H. Lindquist, G. Constabaris, W. Kundig, A.M. Portis. J. Appl. Phys. **39**, 1001 (1968).
- [79] M.A. Polikarpov, V.M. Cherepanov, M.A. Chuev, S.Yu. Shishkov, S.S. Yakimov. J. Phys.: Conf. Ser. **217**, 012115 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/217/1/012115
- [80] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 1, 178 (2012).
- [81] Г.Н. Коньгин, О.М. Немцова, В.Е. Порсев. Журн. прикл. спектроскопии **86**, 3, 374 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская