

12,05

Структура и свойства глицин-модифицированных наночастиц оксида железа для биомедицинских применений

© А.С. Камзин¹, И. Козенков², Т. Свиридова², В. Родионова², А. Омельянчик²

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

² Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия

E-mail: askam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 21 сентября 2025 г.

Принята к публикации 29 сентября 2025 г.

Изучены свойства, структура и размеры полученных методом глицин-модифицированного синтеза частиц оксида железа, в зависимости от количества глицина в реакционной смеси от 0.0 mol, 0.1 mol, 0.3 mol и до 0.6 mol. Данные мессбауэровской спектроскопии показали, что синтезированные частицы являются однофазовыми наночастицами феррита-шпинели магнетита (Fe_3O_4). Результаты рентгеновских дифракционных и мессбауэровских исследований показывают, что с повышением концентрации глицина (0.1 mol, 0.3 mol и 0.6 mol) размеры частиц уменьшаются от 11 nm, 10 nm и до 6 nm соответственно. Данные мессбауэровских исследований частиц указывают на различия магнитных структур поверхностного слоя и объема частиц, что существенно влияет на свойства наночастиц. Разработан подход по созданию специальных наночастиц оксида железа для диагностики и терапии (терапии) заболеваний человека.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, функционализация, магнитные свойства, магнитная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61629.259a-25

1. Введение

В настоящее время магнитные наночастицы (МНЧ) интенсивно изучаются как перспективные материалы для широкого спектра практических применений: катализаторы, средство для производства водорода, очистки отходов и воздуха от CO_2 и т.д. [1,2]. Важным направлением применений МНЧ является биомедицина, а именно, адресная доставка лекарственных средств непосредственно в очаг заболевания, диагностика болезни, например, повышением контрастности снимков магнитно-резонансной томографии, лечение онкологических заболеваний магнитной гипертермии (МГТ) [3–6]. МГТ основана на нагревании под действием внешнего переменного магнитного поля МНЧ, размещенных в опухоль, как впервые это было показано в 1957 г. [7]. При достижении температур 45 °C злокачественные клетки погибают, тогда как здоровые клетки не повреждаются [6–8].

В 2000 году для диагностики заболеваний был предложен новый уникальный метод магнитно-порошковой визуализации (МПВ) органов человека [9,10]. Метод МПВ отличается от известных способов визуализации высокой эффективностью, чувствительностью и разрешающей способностью. Однако, этот метод накладывает жесткие требования к свойствам МНЧ, являющихся датчиками или индикаторами сигнала в МПВ [11–15]. В связи с этим стали развиваться известные и создаваться новые методы получения МНЧ и модификации

их поверхности [16–21]. Модификация или покрытие частиц необходимо для устранения неспецифической адсорбции биомолекул, взаимодействий *in vitro* и *in vivo*, относительной токсичности и тенденции к агрегации потому, что все это препятствует практическому применению частиц. Типичными полимерными покрытиями являются органические материалы, такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт, поли(N,N -диметилакриламид) или неорганические материалы, например, кремний [16].

Для биомедицинских применений очень удобными являются МНЧ оксидов железа: гематит ($\alpha-Fe_2O_3$), маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$) и магнетит (Fe_3O_4), являющиеся наиболее биологически совместимыми поскольку присутствуют в живых организмах. Среди МНЧ оксидов железа наиболее популярным для биомедицинских применений является магнетит (Fe_3O_4), обладающий множеством уникальных свойств, таких как малый размер (< 100 nm), позволяющий им функционировать на клеточном уровне, суперпарамагнетизм, высокая намагниченность и большая удельная площадь поверхности. Наночастицы на основе Fe_3O_4 были одобрены Управлением по контролю лекарственных средств США (FDA) для применения в гипертермическом лечении.

Существует множество методов получения различных типов МНЧ магнетита (Fe_3O_4) отличающихся формой, морфологией, размером и наличием реакционноспособных групп на поверхности [3,16–21]. Это способ измельчения сыпучего магнетита вместе с поверхностно-

активным веществом в шаровой мельнице, гидротермальный, золь-гель, пиролизное распыление, соосаждение солей Fe(III) и Fe(II) в присутствии водного основания (например, NH_3OH или NaOH), термическое разложение металлоорганических комплексов в высококипящих растворителях и др. Уменьшение размера частиц до нановеличин зачастую приводит к понижению намагниченности насыщения из-за эффектов размерности и усиления влияния такого „дефекта“ как поверхность [22,23]. В связи с этим поиск новых технологий синтеза МНЧ, позволяющих управлять магнитными свойствами, является актуальным для создания функциональных МНЧ для тераностики и зондов для визуализации.

Соосаждение с использованием глицина обеспечивает простой и эффективный способ одновременного контроля роста частиц и функционализации поверхности *in situ* [20,24]. Синтез МНЧ методом глицин-модифицированного соосаждения привлекает внимание также потому, что глицин является предшественником ряда важных метаболитов, отвечает за процессы защитного торможения, снижает психоэмоциональное напряжение и улучшает работоспособность головного мозга [25].

Целью данной работы было изучение возможностей формирования МНЧ оксидов железа в условиях глицин-модифицированного соосаждения и исследования влияния условий синтеза на состав, структуру, морфологию и размерность синтезируемых МНЧ. Важность работы определяется необходимостью создания специальных наночастиц оксида железа и химии их поверхности, для использования, как для диагностики, так и терапии заболеваний человека (тераностика).

2. Материалы и методы

2.1. Реагенты

Для синтеза МНЧ использовались следующие реагенты: сульфат железа (II) гидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хлорид железа (III) гидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (производство Нева Реактив, Россия), глицин чистотой 97% и гидроксид натрия NaOH (производство Нева Реактив, Россия). Материалы для синтеза не подвергались дополнительной очистке или обработке. Для промывки частиц использовался этанол ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) чистотой $> 99\%$. Для приготовления раствора, применялась дейонизированная вода. Синтезы МНЧ проводились в условиях отсутствия кислорода.

2.2. Синтез МНЧ оксидов железа и модификация глицином

Исследуемые в данном исследовании магнитные наночастицы оксида железа были синтезированы методом соосаждения, обычно используемым для получения магнитных наночастиц оксида железа [26]. Процедура была модифицирована путем введения глицина, как подробно описано в нашей предыдущей работе [20], где некоторые

Таблица 1. Используемые компоненты и их количества для получения МНЧ оксидов железа немодифицированных и модифицированных глицином

Sample	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	Glycine (mol)	NaOH (mol)
M/G0.6	0.10	0.20	0.60	3.00
M/G0.3	0.10	0.20	0.30	3.00
M/G0.1	0.10	0.20	0.10	3.00
M/G0.0	0.10	0.20	0	0

из анализируемых здесь образцов уже были описаны. Для получения МНЧ оксида железа готовился раствор из двух солей $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дегазированной дейонизированной воде, в соответствующих количествах (см. табл. 1). Подготовленный раствор в колбе объемом 100 ml погружали в водянную баню комнатной температуры. Затем, чтобы установить необходимую концентрацию в реакционном растворе в течение всего времени реакции, добавлялся глицин. Полученный реакционный раствор перемешивали механической мешалкой со скоростью 800 revs/min при нагревании до 80 °C. При температуре смеси 80 °C по каплям добавляли NaOH и продолжали перемешивание в течение 2 h. По окончании этого времени реакции раствор декантировали, позволяя частицам промыться этанолом и проводили центрифугирование при 2900 revs/min в течение 10 min. Описанную процедуру повторяли дважды, затем частицы отделяли и высушивали в течение 12 h при 70 °C. Для сравнения свойств МНЧ оксидов железа, модифицированных глицином, со свойствами частиц без модификации, также были подготовлены МНЧ оксида железа без глицина. В результате были получены МНЧ оксида железа без глицина и модифицированные различными концентрациями глицина (0.10, 0.30 и 0.60 mol/l) обозначаемые далее как M/G0.0, M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6.

3. Методики экспериментов

Порошковая рентгеновская дифракция (XRD) проводилась с помощью дифрактометра PW 3040/60 X'Pert Pro Röntgen с использованием излучения Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) и конфигурации Брэгга–Брентано $\theta/2\theta$ при комнатной температуре в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Система включает сверхбыстрый детектор PW3015/20 X'Celetor и вторичный монохроматор. Уточнения и моделирование брэгговских отражений рентгенодифракционных картин выполнялись с помощью программного обеспечения [27]. Инструментальное уширение измерялось с использованием порошка германия без физического уширения. Точность параметра решетки составляла 0.008 \AA .

Мёссбауэровская спектроскопия, использованная в работе, позволяет установить структуру, фазовый состав и концентрацию различных оксидов железа в исследуемом материале [18–23], что недоступно другим известным методам. Это связано с существенными отличиями свойств и магнитной структуры оксидов железа, различающими мёссбауэровской спектроскопией, что невозможно при использовании, например, рентгеновской дифракции, поскольку величины постоянных решеток оксидов железа очень близки.

Мёссбауэровские спектры (МС) получены с помощью мёссбауэровского спектрометра, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения скорости движения источника относительно поглотителя. Использовалась геометрия пропускания гамма-квантов от источника $\text{Co-57}(\text{Rh})$ через исследуемый образец. Для калибровки шкалы скоростей использовалась металлическая фольга $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре, относительно которой приводятся величины изомерных сдвигов. Экспериментальные МС, полученные при 300 и 80 К, были математически обработаны с помощью программы SpectrRelax [28], использующей метод наименьших квадратов и лоренцевскую форму спектральных линий. Программа SpectrRelax [28] позволяет извлечь из экспериментальных спектров распределения параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ), при использовании спектральной линии формы Войта.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские дифрактограммы (РД) полученных образцов приведены на рис. 1 и следует отметить, что они аналогичны представленным в литературе (см. например [29–33]). Наблюдаемые на рентгенограммах уточненных по Ритвельду линии, соответствуют основным плоскостям решетки (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) и (533) однофазной смешанной кубической шпинельной структуры пространственной группы $\text{Fd}3\text{m}$. Расчеты показали, что параметры решетки α элементарных ячеек составил 8.361 \AA , что является промежуточным между параметрами магнетита ($\alpha = 8.396 \text{ \AA}$, JCPDS № 19-0629) и маггемита ($\alpha = 8.346 \text{ \AA}$, JCPDS № 39-1346), то есть соответствуют структуре типа нестехиометрического магнетита ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) [30]. Это может свидетельствовать о присутствии в полученных МНЧ обоих типов оксидов железа. Однако, на дифрактограммах (рис. 1) дополнительные линии в области $2\Theta \approx 28$ и 30 градусов, принадлежащие маггемиту, отсутствуют. Рассчитанные по формуле Дебая–Шерера средние размеры кристаллитов составили 6.9 nm для образцов Fe_3O_4 , а при модификации глицином M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 размеры частиц понизились от $9.4 \pm 5 \text{ nm}$ до $6.8 \pm 5 \text{ nm}$ (табл. 2).

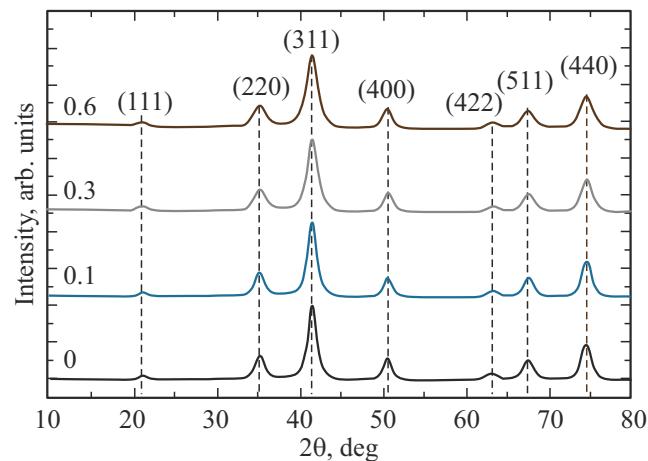


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы МНЧ оксида железа, синтезированных при различных концентрациях глицина.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов МНЧ, синтезированных при различных концентрациях глицина: параметр решетки (α), размер частиц (d_{XRD})

Sample	Glycine (mol)	α (nm)	d_{XRD} (nm)
M/G0/0	0	0.8368	6.9 ± 5
M/G0.1	0.10	0.8360	9.4 ± 5
M/G0.3	0.30	0.8361	8.3 ± 5
M/G0.6	0.60	0.8362	6.8 ± 5

4.2. Мёссбауэровская спектроскопия синтезированных МНЧ

Мёссбауэровские спектры (МС) зарегистрированные при 300 и 80 К образцов M/G0.0, M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6, представлены на рис. 2, *a* и рис. 3, *a* соответственно. Следует отметить, что полученные экспериментальные МС (рис. 2 и рис. 3) аналогичны спектрам оксидов железа опубликованным, например, в [34–48].

При изучении синтезированных оксидов железа одним из важнейших вопросов является идентификация фаз в полученных материалах. Для исследований частиц оксидов железа кристаллической и магнитной структур, фазовых состояний, распределения частиц по размерам используются различные методы: рентгеновская дифракция (РД), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопические методы (эффект Мёссбауэра, EXAFS). Эти методы исследуют МНЧ в разных масштабах выборки. В случае однодоменных частиц, величины размеров частиц, полученных методами РД и ПЭМ не сопоставимы, если только образцы не являются высоко монодисперсными (что вряд возможно в реальных образцах). Причиной несопоставимости является, главным образом то, что в случае ПЭМ средние значения размеров частиц получают из

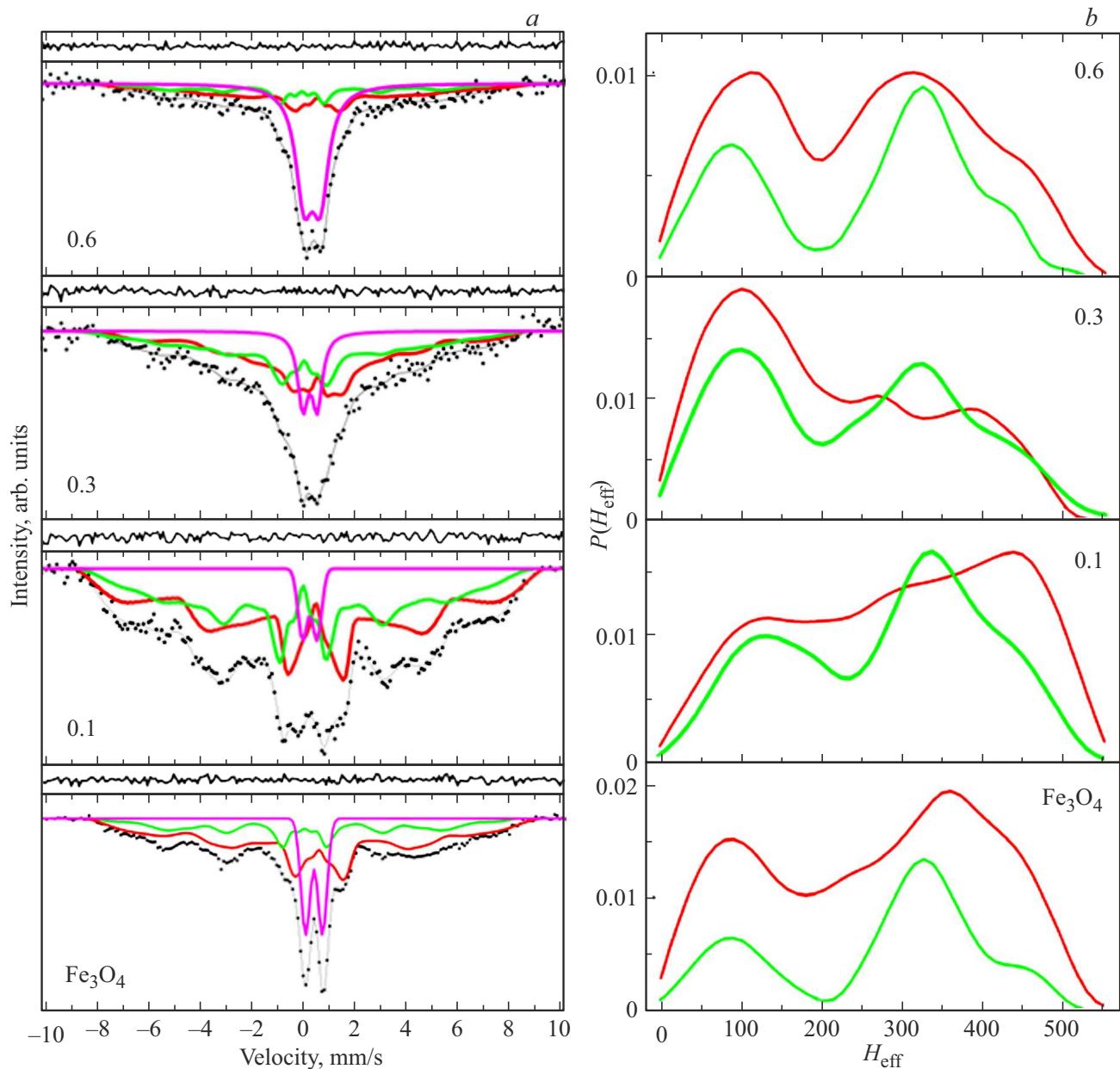


Рис. 2. (a) Полученные при 300 К мессбауэровские спектры образцов M/G0.0, M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 обозначенных на рисунках как Fe_3O_4 , 0.1, 0.3 и 0.6 соответственно и (b) распределения эффективных магнитных полей восстановленные из МС. Линии красного цвета принадлежат ионам Fe^{3+} , зеленого — $Fe^{2.5+}$, малинового — дублетам.

ограниченного числа МНЧ (обычно 100–300), а при использовании РД или мёссбауэровской спектроскопии распределение по размерам получается из гораздо большего количества частиц. Однозначная идентификация частиц Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3 нанометрового размера методом РД практически невозможна потому, что величины постоянных кристаллических решеток этих оксидов близки ($Fe_3O_4 = 8.397 \text{ \AA}$, γ - $Fe_2O_3 = 8.374 \text{ \AA}$). При использовании мессбауэровской спектроскопии для исследований частиц, в которых одновременно присутствуют Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3 , при размерах МНЧ менее 10 nm наблюдаются эффект суперпарамагнитной

релаксации, приводящий к уширению и перекрытию линий поглощения, что значительно ухудшает разрешения спектральных линий МС и затрудняет их анализ [22].

Обработка экспериментальных МС МНЧ M/G1 обосновывались на следующих фактах: в Fe_3O_4 ионы Fe^{2+} занимают половину позиций октаэдрической В-подрешетки, а ионы Fe^{3+} равномерно распределяются по тетраэдрическим А- и оставшейся половине октаэдрических В-положений [22]. Следовательно, на МС магнетита должны присутствовать три зеемановских секстиплета, обусловленные ионами железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , занимаю-

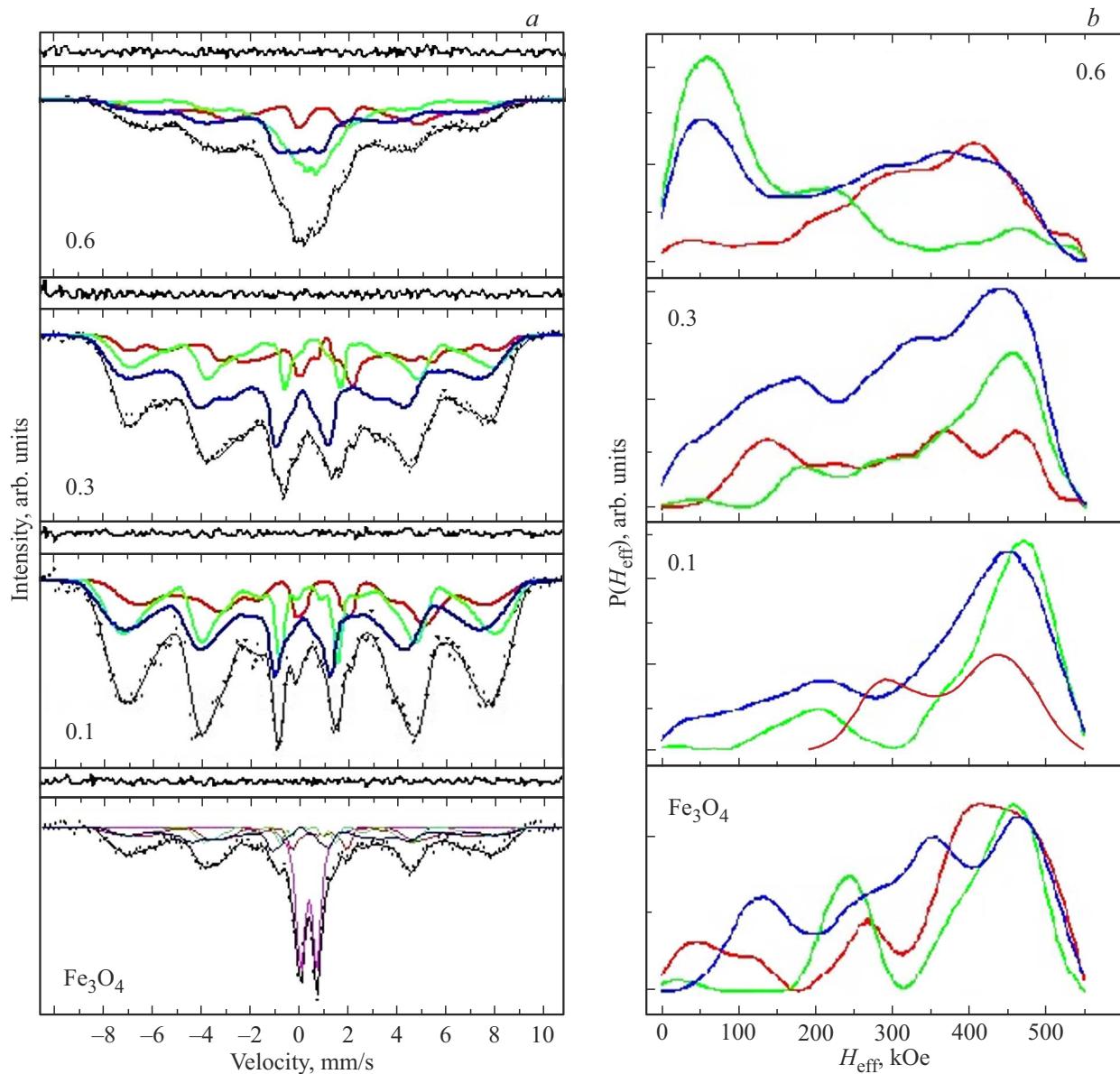


Рис. 3. (a) Полученные при 80 К мессбауэровские спектры образцов M/G0.0, M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 обозначенных на рисунке как Fe_3O_4 , 0.1, 0.3 и 0.6 соответственно и (b) рассчитанные из них распределения эффективных магнитных полей. Линии синего цвета принадлежат ионам Fe^{3+} , зеленого — Fe^{2+} , красного — FeS , малинового — дублету.

щими А- и В кристаллографические позиции. Однако, в магнетите существует фазовый переход Вервея, наблюдаемый в массивных кристаллах Fe_3O_4 при температуре $T_V = 119$ К [22,49]. В области температур выше T_V ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} в В-позициях кристаллической решетки находятся в состоянии электронного обмена и можно говорить о них как о катионах $\text{Fe}^{2.5+}$, которым должен соответствовать один зеемановский секстиплет. В результате МС магнетита при температурах выше T_V состоит из двух ЗС.

Экспериментальные МС, математически обработанные с помощью программы SpectrRelax [28], представлены на рис. 2, a и рис. 3, a, на которых экспериментальные значения изображены точками, а модель-

ные компоненты показаны сплошными линиями. Используя положениям линий на МС были рассчитаны и проанализированы параметры СТВ, а именно, ширины линий (G), изомерный сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (ε), эффективное магнитное поле (H_{eff}) и интенсивности компонент (P), представленные в табл. 3 и 4. Интенсивности линий (P), позволяют установить относительное количество ионов железа в неэквивалентных положениях и фазовых состояниях в исследуемых МНЧ. С использованием программы [28] из экспериментальных МС (рис. 2, a и рис. 3, a), были рассчитаны функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$, показанные на рис. 2, b и рис. 3, b соответственно.

Таблица 3. Параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из мессбауэровских спектров комнатной температуры МНЧ М/G0.0, М/G0.1, М/G0.3 и М/G0.6 (IS — изомерный химический сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле, P — площади секстиплета или дублета)

Образец	Комп.		G , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , kOe	P , %
M/G0.6	Fe_3O_4	$\text{Fe}^{2.5+}$	0.210 ± 0.070	0.493 ± 0.080	-0.039 ± 0.080	248 ± 40	34 ± 13
		Fe^{3+}	0.210 ± 0.070	0.022 ± 0.120	0.077 ± 0.110	247 ± 50	19 ± 10
	Дублет		0.774 ± 0.090	0.343 ± 0.021	0.311 ± 0.013	—	47 ± 11
M/G0.3	Fe_3O_4	$\text{Fe}^{2.5+}$	0.301 ± 0.170	0.495 ± 0.130	-0.081 ± 0.110	208 ± 18	47 ± 14
		Fe^{3+}	0.301 ± 0.170	0.011 ± 0.110	-0.041 ± 0.090	234 ± 20	40 ± 16
	Дублет		0.476 ± 0.100	0.273 ± 0.040	0.274 ± 0.016	—	13 ± 5
M/G0.1	Fe_3O_4	$\text{Fe}^{2.5+}$	0.210 ± 0.040	0.395 ± 0.050	-0.119 ± 0.050	298 ± 13	55 ± 5
		Fe^{3+}	0.210 ± 0.040	0.061 ± 0.070	0.042 ± 0.060	281 ± 15	40 ± 4
	Дублет		0.431 ± 0.070	0.281 ± 0.040	0.274 ± 0.020	—	4 ± 2
Fe_3O_4	Fe_3O_4	$\text{Fe}^{2.5+}$	0.279 ± 0.190	0.427 ± 0.110	-0.132 ± 0.110	267 ± 20	60 ± 16
		Fe^{3+}	0.279 ± 0.190	0.001 ± 0.130	0.015 ± 0.120	326 ± 8	23 ± 16
	Дублет		0.430 ± 0.040	0.349 ± 0.016	0.321 ± 0.012	—	16 ± 5

4.3. Мессбауэровские спектры МНЧ, зарегистрированные при 300 К и их анализ

Как видно на рис. 2, *a* МС комнатной температуры состоят из широких линий зеемановского расщепления, на фоне которых в области нуля скоростей наблюдаются дублеты. Интенсивность дублета повышается с увеличением концентрации глицина в образце.

Хорошее согласие с экспериментальными МС комнатной температуры было получено при использовании модели, состоящей из двух ЗС, принадлежащих ионам Fe в магнетите и дублета. Это подтверждается минимальностью между модельными и экспериментальными значениями, указанными над каждым спектром (рис. 2, *a*), а также величинами χ^2 , находящимися в диапазоне 1.1–1.2.

Как известно величины IS ионов Fe в А-узлах оксидов железа всегда меньше, чем у В-ионов В-узлах [22]. Анализ данных СТВ (табл. 3) показал, что ЗС (рис. 3, *a*) с меньшей величиной IS относится к ионам Fe^{3+} в А-позициях, а другой ЗС, с большой величиной IS принадлежит ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} , занимающим В-узлы. МС комнатной температуры МНЧ Fe_3O_4 (рис. 2, *a* и 3, *a*) отличается от спектра объемного магнетита, здесь не приведенного, но аналогичного представленному в [50–52]. МС макроскопического кристалла Fe_3O_4 комнатной температуры состоит из двух секстиплетов [50–52], один из которых принадлежит ионам Fe^{3+} , а второй — смешанным ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} .

На МС частиц (рис. 2, *a*), на фоне широких линий ЗС наблюдаются дублеты. Секстиплеты, наблюдаемые на рис. 2, *a* указывают на некоторое магнитное упорядо-

чение в частицах, а ширина этих линий означает распределение частиц по размерам. Магнетит кристаллизуется в кубической структуре, для которой квадрупольное расщепление равно нулю. Следовательно, близкие к нулю величины QS секстиплетов, принадлежащих ионам Fe^{3+} и $\text{Fe}^{2.5+}$ (табл. 3), указывают на то, что эти ионы располагаются в объеме частиц. Дублеты квадрупольного расщепления на МС (рис. 2, *a*) означают, что кубическая симметрия нарушена. Причиной этого нарушения является поверхности, формирующая ненулевой градиент электрического поля, создающего квадрупольное расщепление. Следует отметить, что с ростом концентрации глицина размеры частиц уменьшаются, что приводит к повышению соотношения поверхность/объем, увеличению относительного количества ионов в поверхностном слое и, как следствие, повышение интенсивности линий дублета (табл. 3).

Как видно из табл. 3 значения H_{eff} понижаются с повышением концентрации глицина, что указывает на уменьшение размера частиц, что согласуется с данными рентгеновской дифракции (табл. 1).

4.4. Мессбауэровские спектры МНЧ, зарегистрированные при 80 К и их анализ

Экспериментальные МС МНЧ магнетита при температурах ниже T_V значительно меняются [29,30,36,48,53], интерпретация МС существенно усложняется. Поэтому трактовки МС весьма противоречивы. Результаты низкотемпературных Мессбауэровских исследований [54–59], а также ядерного магнитного резонанса [60,61] свидетельствуют против справедливости описания Вер-

Таблица 4. Параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из мессбауэровских спектров снятых 80 К МНЧ M/G0.0, M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 (IS — изомерный химический сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле, P — площади секстиплета или дублета)

Образец	Комп.		G , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , kOe	P , %
M/G0.6	Fe_3O_4	Fe^{3+}	0.211 ± 0.240	0.108 ± 0.090	0.117 ± 0.080	244 ± 16	36 ± 15
		Fe^{2+}	0.208 ± 0.240	0.701 ± 0.090	-0.243 ± 0.090	332 ± 18	21 ± 14
		FeS	0.209 ± 0.130	0.412 ± 0.070	-0.042 ± 0.080	150 ± 21	42 ± 21
M/G0.3	Fe_3O_4	Fe^{3+}	0.226 ± 0.080	0.513 ± 0.080	-0.030 ± 0.070	376 ± 14	27 ± 19
		Fe^{2+}	0.227 ± 0.080	0.801 ± 0.130	-0.273 ± 0.130	311 ± 14	23 ± 12
		FeS	0.228 ± 0.080	0.154 ± 0.040	0.044 ± 0.035	282 ± 19	50 ± 14
M/G0.1	Fe_3O_4	Fe^{3+}	0.246 ± 0.320	0.428 ± 0.100	0.000 ± 0.070	408 ± 15	31 ± 5
		Fe^{2+}	0.249 ± 0.600	0.800 ± 0.190	-0.241 ± 0.190	383 ± 10	20 ± 17
		FeS	0.248 ± 0.340	0.183 ± 0.120	0.007 ± 0.110	346 ± 16	49 ± 31
Fe_3O_4	Fe_3O_4	Fe^{3+}	0.200 ± 0.240	0.409 ± 0.120	0.030 ± 0.130	378 ± 13	18 ± 50
		Fe^{2+}	0.200 ± 0.240	0.625 ± 0.140	-0.257 ± 0.140	363 ± 40	24 ± 24
		FeS	0.220 ± 0.400	0.326 ± 0.210	0.243 ± 0.210	335 ± 39	29 ± 40
	Дублет		0.390 ± 0.070	0.412 ± 0.016	0.329 ± 0.023	—	29 ± 10

вия [62], подразумевающего существование трех компонентов потому, что при температурах ниже T_V электронный обмен отсутствует и наблюдается по одному для каждого из трех типов атомов (в тетра- Fe^{3+} , два в окта-положениях Fe^{2+} , Fe^{3+}). Таким образом, адекватная модель для описания МС магнетита еще не найдена. Сложности в интерпретации данных вызваны тем, что прямая структурная информация о свойствах диэлектрического состояния кристаллов магнетита была практически недоступна из-за двойникования.

Для описания полученных при температуре 80 К МС, использовались разные модели, а именно, состоящие из одного дублета и пяти, четырех или трех ЗС. В результате обнаружено, что экспериментальные МС МНЧ Fe_3O_4 наилучшим образом описываются суперпозицией трех ЗС и одного дублета, а МС МНЧ Fe_3O_4 с глицином с помощью трех ЗС, что подтверждается минимальными величинами разности между модельными и экспериментальными значениями, а также величинами χ^2 , находящимися в пределах 1.1–1.2. Параметры СТВ, рассчитанные из МС, приведены в табл. 4.

МС позволяет надежно идентифицировать спектральные линии, принадлежащие ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , по их химическим сдвигам, составляющим ~ 0.2 – 0.5 mm/s для Fe^{3+} и ~ 0.9 – 1.1 mm/s для Fe^{2+} [11]. В случае МНЧ ферритов шпинелей, величины IS, принадлежащие ионам железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} , как правило, находятся в пределах 0.3–0.6 mm/s [63], тогда как значения химических сдвигов (от 0.9 до 1.1 mm/s), принадлежащие ионам Fe в низкоспиновом состоянии

Fe_3O_4 , отсутствуют. Как видно из табл. 2, величины IS находятся в пределах 0.3–0.5 mm/s. Это означает, что в исследуемых МНЧ (рис. 3, a) наблюдаются ионы железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} .

В МС соответствие ЗС тетра- (А) и окта- (В) ионам Fe в образцах, было установлено на основе значений химических сдвигов IS [18]. ЗС (рис. 4, a) с меньшей величиной IS относится к ионам Fe^{3+} в тетрапозициях, а ЗС, с большими значениями IS, к ионам Fe (Fe^{3+} и Fe^{2+}), занимающим окта-узлы.

В случае МНЧ Fe_3O_4 интенсивность линий дублета в МС при 80 К почти в 2 раза больше, чем у дублетов этих частиц при комнатной температуре. Такое понижение интенсивностей линий дублетов происходит потому, что точка блокирования ниже комнатной температуре и поэтому формируется ЗС.

Рассмотрим причины формирования МС МНЧ секстиплета FeS (рис. 3). Можно допустить, что этот ЗС принадлежит вторичной фазе, как например, $\alpha\text{-FeOOH}$ [64], формирующийся в процессе синтеза образцов. Однако данные рентгеновской дифракции не показывают в исследуемых МНЧ вторичных фаз, примесей или аморфных форм. В ряде работ ЗС, обладающий наименьшими эффективными полями, приписывается ионам Fe^{2+} , занимающим окта-положения [54–59].

Как было обсуждалось выше, наблюдаемые на МС комнатной температуры (рис. 2) дублеты, возникают из-за нарушения окружения ионов Fe таким дефектом, как поверхность. Можно предположить, такое нарушение окружения ионов Fe присутствием поверхности

приводит к формированию линии FeS. Таким образом, линии FeS принадлежат ионам Fe, расположенным в поверхностном слое и утратившим часть ближайших магнитных соседей из-за поверхности. Из табл. 4 видно, что с повышением концентрации глицина, приводящего к уменьшению размеров частиц, наблюдается существенное понижение эффективного поля ЗС ионов FeS. Поверхностный слой МНЧ со скошенной магнитной структурой (СМС), называемы также „магнитомертвым“ слоем, приводит к существенному изменению магнитных свойств частиц.

Теоретически существование на поверхности ферромагнитных кристаллов анизотропного слоя было предсказано Л. Неелем в 1954 г. [65]. Экспериментальные исследования структуры и свойств поверхностного слоя привлекли внимание гораздо позже (см. [66,67] и ссылки там). Предположение о существовании в МНЧ поверхностного слоя со скошенной магнитной структурой (СМС) было сделано на основании магнитных измерений в [68]. На основании мессбауэровских измерений в сильных магнитных полях [69], также предполагалось существование СМС на поверхности МНЧ. Однако, принадлежность скошенной структуры к поверхности частиц или объему частицы дискутируется по настоящее время. Исследованиям поверхности частиц посвящено множество мессбауэровских работ, но причины формирования таких спектров объяснялись по-разному, причем без привлечения поверхностного слоя со СМС (см. [22] и ссылки там). Например, предполагалось, что ЗС с большими ширинами линий и существенно меньшими эффективными полями принадлежит ионам железа, расположенным в поверхностном слое МНЧ, но аргументов, подкрепляющих это предположение, приведено не было [36,49,70–73].

Доказательства существования поверхностной СМС на поверхности можно было бы получить при прямом сравнении свойств поверхности и объема частиц или кристаллов. Такие возможности предоставил новый уникальный метод „Одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС)“, впервые предложенным и реализованным в [74–76]. Уникальность метода ОГРЭМС в том, что информация о свойствах поверхностного слоя и объеме кристалла извлекается одновременно, причем с использованием одного метода (эффекта Мессбауэра), что позволяет напрямую сравнивать экспериментальные данные о состоянии поверхности и объема кристалла. Методом ОГРЭМС получены первые доказательство существования на поверхности макроскопических кристаллов Fe_3BO_6 , а также гексагональных ферритов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$, допированных диамагнитными ионами [77–83] „переходного“ (по терминологии того времени) слоя (или в современной терминологии „скошенной структуры“). Введение диамагнитных ионов приводит к дополнительному обрыву суперобменных связей и увеличению толщины слоя СМС [80–83]. В пределах „переходного“ слоя ориентация магнитных моментов

ионов железа (по мере приближения к поверхности) плавно отклоняется от направления в объеме [77,78]. Анализ МС ферритов $MFe_{12}O_{19}$ показал, что толщина переходного слоя в этих кристаллах не превышает единиц нм [83], что согласуется с расчетами Нееля [65]. Обнаруженный в макрокристаллах магнетиков поверхностный слой со СМС [77–83] может сохраняться и при уменьшении размера кристаллитов до нановеличин. Позже в зарубежной литературе метод ОГРЭМС был назван „*Simultaneous Triple Radiation Mossbauer Spectroscopy (STRMS)*“ [84,85]. Важность обнаружения в МНЧ поверхностного слоя со СМС заключается в том, что такой слой приводит к изменению магнитных свойств частиц, в частности к понижению намагниченности насыщения МНЧ [32].

Таким образом, полученные результаты подтверждают выводы работ [22,87], в которых впервые без использования высоких магнитных полей (дорогостоящего оборудования) было показано, что скошенная структура магнитных моментов наблюдается именно в поверхностном слое МНЧ ФШ.

4.5. Функции распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ в исследуемых МНЧ

Отсутствие разрешения ЗС МС исследуемых МНЧ существенно усложняет получение конкретной физической модели, описывающей спектры. Удобной для изучения свойств материалов оказывается функция распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ ввиду высокой чувствительности поля H_{eff} к ближайшему окружению иона ^{57}Fe . Программа [28] также позволяет восстанавливать из МС функции $P(H_{\text{eff}})$, представленные на рис. 2, *b* и 3, *b*. Наилучшее согласование с экспериментальными спектрами комнатной температуры было получено при использовании двух функций распределений H_{eff} , тогда как для МС при 80 К — трех функций $P(H_{\text{eff}})$. Как видно из рис. 2, *b* функции $P(H_{\text{eff}})$ состоят из двух кривых и парамагнитной фазы, виды которых отличаются от функций $P(H_{\text{eff}})$ для макрокристалла магнетита (здесь не показанного), на котором наблюдаются максимумы, соответствующие только двум эффективным полям 489 и 460 кОе, что согласуется с данными работ [50–52].

На функциях $P(H_{\text{eff}})$, полученных из МС комнатной температуры (рис. 2, *a*), наблюдаются максимумы в двух областях H_{eff} : от 50 до 250 кОе и от 250 до 550 кОе. Это может означать, что синтезированные частицы разделяются по размерам в две группы, а именно, в области от 6 нм и менее, соответствующие максимуму на H_{eff} (рис. 2, *b*) в области от 50 до 250 кОе. Второй максимум на H_{eff} (рис. 2, *b*) в области от 200 до 550 кОе указывает на существование МНЧ размерами ≈ 8 нм. Повышение концентрации глицина, приводит к повышению интенсивности линий на функциях $P(H_{\text{eff}})$ в области 50–200 кОе, и понижению интенсивности пика в области 200–500 кОе. Объяснить это можно двумя

способами. Один, это повышение концентрации глицина приводит к увеличению изоляции частиц друг от друга, и, следовательно, уменьшению магнитных взаимодействий между частицами. Повышение количества глицина при синтезе приводит к ускорению и прекращению процесса синтеза раньше, чем формируются более крупные частицы, то есть синтезируются частицы меньших размеров и усиливаются суперпарамагнитные эффекты.

Восстановленные из МС, полученных при 80 К (рис. 3, *b*), состоят из трех кривых распределения H_{eff} , две из которых ведут себя почти одинаково и не зависят от условий синтеза. Изомерные сдвиги одного ЗС значительно больше, чем у другого, что позволяет отнести эти ЗС (табл. 4), так и функции распределения к В- и А-подрешеткам соответственно.

Рассмотрим причины отличий функций распределения H_{eff} МНЧ и макрокристаллов. Во-первых, наличие поверхности приводит к уменьшению числа обменных связей ионов железа, расположенные на поверхности. Поэтому в случае МНЧ, вклад в МС ионов Fe поверхностного слоя существенно увеличивается, т.е. „фактор поверхности“ становится значительным. Максимум на функции $P(H_{\text{eff}})$ в области 350 kOe можно отнести к ионам поверхностного слоя. Тогда как, максимум в области 480 kOe на распределениях $P(H_{\text{eff}})$ (рис. 2, *b* и 3, *b*) принадлежат ионам железа, находящимся в объеме МНЧ.

Наблюдаемое на рис 3, *b* поведение третьей функции распределения H_{eff} можно объяснить также тем, что при синтезе в МНЧ Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gly}$ формируется структура типа ядро-оболочка, в которой ядром является магнетит, окруженный оболочкой из окисленного слоя, близкого к маггемиту. Толщина такого поверхностного слоя очень мала и чувствительности рентгеновского дифракционного метода, а также эффекта мессбауэра недостаточно для установления фазовой принадлежности этого поверхностного слоя. Следует отметить, что проведенная выше интерпретация мессбауэровских данных согласуются с существующими представлениями теории магнетизма.

4.6. Оценка размеров синтезированных МНЧ Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gly}$

Мессбауэровская спектроскопия чрезвычайно чувствительна к размерам исследуемых частиц. Сопоставляя МС с МС частиц, размеры которых установлены прямыми методами, можно оценить размеры изучаемых МНЧ. Так, в случае МНЧ размерами в несколько нм скорость релаксации вектора намагниченности больше скорости ларморовской прецессии ядерного спина. В результате среднее значение сверхтонких взаимодействий становится равным нулю и на МС наблюдаются квадрупольный дублет или синглет. Если размер частицы находится в пределах от 6 до 10 нм, то МС состоит из широких линий зеемановского расщепления, на фоне которых наблюдается квадрупольный дуплет или

синглет. С увеличением размера исследуемых МНЧ до 10–12 нм МС преобразуются в ЗС с достаточно широкими линиями, разрешение которых отсутствует. Увеличение размера частиц до 20 нм приводит к отличиям ЗС разных фаз или состояний ионов Fe.

Так, методом мессбауэровской спектроскопии исследовали МНЧ Fe_3O_4 размерами от 3 до 20 нм [22,23,34–36,42–48,88–92]. Было показано, что если размеры МНЧ Fe_3O_4 составляют 7 нм или меньше, то на МС наблюдается только дублет [88,90]. При размерах МНЧ Fe_3O_4 более 10 нм МС состоят из ЗС с большими ширинами линий [92]. Анализ и сравнение полученных МС с опубликованными работами позволяет утверждать, что размеры МНЧ Fe_3O_4 составляют 8 нм. Повышение количества глицина при синтезе МНЧ M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 приводит к снижению размеров МНЧ, а именно, 11, 10 и 6 нм соответственно.

5. Выводы

Проведены систематические исследования свойств, фазового состава и магнитной структуры наночастиц оксидов железа модифицированных глицином (Gly). Частицы синтезированы глицин-нитратным методом путем регулирования времени окисления МНЧ. На основании экспериментальных рентгеноструктурных и мессбауэровских данных установлено, что синтезированные с разной степенью содержания глицина МНЧ являются магнетитом (Fe_3O_4) и не содержат примесей другой фазы. На основании анализа параметров сверхтонких взаимодействий, рассчитанных из мессбауэровских спектров и функций распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ МНЧ Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gly}$ установлено, что структура спиновых магнитных моментов в поверхностного слоя исследуемых МНЧ отличается от коллинеарной структуры в объеме частиц. Обсуждаются причины формирования такой магнитной структуры МНЧ, оказывающей существенное влияние на свойства частиц.

Полученные в работе результаты открывают новые пути в создании материалов на основе контролируемого поверхностного спинового упорядочения, что важно для применений наномагнетиков в биомедицине для диагностики и терапии заболеваний человека.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation. Ed-s. V.K. Sharma, R. Doong, H. Kim, R.S. Varma, D.D. Dionysiou. ACS Symposium Series; Volume American Chemical Society: Washington, DC, 2016. DOI: 10.1021/bk-2016-1238.

- [2] E.V. Tomina, B.V. Sladkopevtsev, N.A. Tien, V.Q. Mai. *Inorganic Mater.*, **59**, 13, 1363 (2023). DOI: 10.1134/S0020168523130010.
- [3] Nanoparticles for Biomedical Applications: Fundamental Concepts, Biological Interactions and Clinical Applications. Ed. E.J. Chung, L. Leon, C. Rinaldi. Elsevier (2019). 440 p.
- [4] Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics. Ed. R.A. Bohara, N. Thorat. Elsevier Inc. (2019). 424 p.
- [5] F. Fabris, E. Lima, Jr.E. De Biasi, H.E. Troiani, M.V. Mansilla, T.E. Torres, R.F. Pacheco, M.R. Ibarra, G.F. Goya, R.D. Zysler, E.L. Winkler. *Nanoscale* **11**, 3164 (2019).
- [6] I.M. Obaidat, V. Narayanaswamy, S. Ala Abed, S. Sambasivam, C.V.V.M. Gopi. *Magnetochemistry* **5**, 67 (2019). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry5040067>
- [7] R.K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrott, C.B. Taylor. *Ann. Surg.* **146**, 596 (1957).
- [8] M.R. Ghazanfari, M. Kashefi, S.F. Shams, M.R. Jaafari. *Biochemistry Research International*. Volume 2016, Article ID 7840161.
- [9] B. Gleich, J. Weizenecker. *Nature*. **435**, 1214 (2005). <https://doi.org/10.1038/nature03808>
- [10] Gleich, J. Weizenecker, H. Timminger, C. Bontus, I. Schmale, J. Rahmer, J. Schmidt, J. Kanzenbach, J. Borgert, in *Proc. ISMRM*, **18**, 1920 (2010).
- [11] А.С. Камзин, N. Dogan, Л.С. Камзина, А.В. Копылова. *ФТТ*, **67**, 2, 356 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59992.29-25.
- [12] N. Dogan, O.M. Dogan, M. Irfan, F. Ozel, A.S. Kamzin, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **561**, 169654 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169654>
- [13] А.С. 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. Sol. State*, **64**, 10, 1550 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391]
- [14] N. Dogan, G. Caliskan, M. Irfan. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **34**, 390 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09799-x>
- [15] W. Li, X. Jia, L. Yin, Z. Yang, H. Hui, J. Li, W. Huang, J. Tian, S. Zhang. *iLIVER* **1**, 237 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.iliver.2022.10.003>.
- [16] B.A. Zasonska, V.I. Patsula, R. Stoika, D. Horák. Surface-Modified Magnetic Nanoparticles for Cell Labeling. In Book „Process Advancement in Chemistry and Chemical Engineering Research“. Ch. 17, p. 275. 2016 Academic Press. <https://doi.org/10.1201/b19839>
- [17] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, H. Cong. *Adv. Colloid Interface Sci.* **281**, 102165 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>.
- [18] А.С. Камзин, N. Dogan, O.M. Dogan, В.Г. Семенов. *ФТТ* **65**, 8, 1426 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56165.127 [A.S. Kamzin, N. Dogan, O.M. Dogan, V.G. Semenov. *Phys. Solid State*, **65**, 8, 1373 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.08.56587.127]
- [19] А.С. Камзин, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина. *ФТТ* **66**, 7, 1228 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58399.74. [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, L.S. Kamzina. *Phys. Solid State*, **66**, 7, 1183 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.07.58996.74]
- [20] A. Omelyanchik, A.S. Kamzin, A.A. Valiullin, V.G. Semenov, S.N. Vereshchagin, M. Volochoev, A. Dubrovskiy, I. Kozenkov, E. Dolan, D. Peddis, A. Sokolov, V. Rodionova. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **647**, 129090 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129090>.
- [21] 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
- [22] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ*, **62**, 1715 (2020). [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Solid State* **62**, 1933 (2020), doi.org/10.1134/S1063783420100157].
- [23] А.С. 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].
- [24] Д.Н. Бельшева, О.Ю. Синельщикова, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина, С.И. Свиридов, А.В. Тумаркин, М.В. Злыгостов, В.Л. Уголков. *ФТТ* **61**, 12, 2364 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48555.11ks
- [25] Е.В. Машковцева, Н.А. Рудникова, В.С. Копылова, Я.Р. Нарциссов. *Фармация и фармакология*. **12**, 3, 198 (2024). DOI: 10.19163/2307-9266-2024-12-3-198-208. [E.V. Mashkovtseva, N.A. Rudnikova, V.S. Kopylova, Y.R. Nartsissov. *Pharmacy & Pharmacology*. **12**, 3, 198 (2024). DOI: 10.19163/2307-9266-2024-12-3-198-208]
- [26] 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), <https://doi.org/10.1021/cm300301c>.
- [27] E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova. *Met. Sci. Heat Treat.* **42**, 309 (2000), <https://doi.org/10.1007/BF02471306>.
- [28] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012), <https://doi.org/10.1063/1.4759488>.
- [29] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J.M. Grenéche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey, G. Rogez. *Chem. Mater.* **18**, 4399 (2006). <https://doi.org/10.1021/cm060805r>
- [30] A. Demortière, P. Panissod, B.P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillot, B. Donnio, S. Bégin-Colin. *Nanoscale*. **3**, 225 (2011). DOI: 10.1039/c0nr00521e.
- [31] S.H. Gee, Y.K. Hong, D.W. Erickson, M.H. Park, J.C. Sur. *J. Appl. Phys.* **93**, 7560 (2003). doi: 10.1063/1.1540177.
- [32] Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, G.F. Goya, M. Soleymani. *Applied Phys.* **A128**, 631 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05675-x>.
- [33] A. Omelyanchik, F.G. da Silva, G. Gomide, I. Kozenkov, J. Depeyrot, R. Aquino, A.F.C. Campos, D. Fiorani, D. Peddis, V. Rodionova, S. Jovanović. *J. Alloy. Compd.* **883**, 160779 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160779>.
- [34] А.Г. Акопджанов, Н.Л. Шимановский, В.Ю. Науменко, И.П. Суздалёв, В.К. Имшеник, Ю.В. Максимов, С.В. Новицкихин. *Химич. Физика*. **33**, 94 (2014). [A.G. Akopdzhanov, N.L. Shimanovskii, V.Yu. Naumenko, I.P. Suzdalev, V.K. Imshennik, Yu.V. Maksimov, S.V. Novichikhin, *Russian J. Phys. Chem. B* **8**, 584 (2014)]
- [35] D.K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed. *Chem. Mater.* **15**, 1617 (2003).

- [36] Z. Surowiec, M. Budzyński, A. Miaskowski. *Nukleonika* **62**, 183 (2017). doi: 10.1515/nuka-2017-0028.
- [37] J.B. Mamanian, L.F. Gamarra, G.E. de S. Brito. *Materials Research* **17**, 542 (2014)
- [38] P.B. Rathod, A.K. Pandey, S.S. Meena, A.A. Athawale. *RSC Advan.* **6**, 21317 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA01543C>.
- [39] G.M. da Costa, E. De Grave, R.E. Vandenberghe. *Hyperfine Interact.* **117**, 207 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1012691209853>.
- [40] N. Jourmaa, P. Toussay, M. Lansalot, A. Elaissari. *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* **46**, 327 (2008). DOI: 10.1002/pola.22383.
- [41] G.F. Goya, T.S. Berquo, F.C. Fonseca, M.P. Morales. *J. Appl. Phys.* **94**, 5, 3520 (2003). DOI: 10.1063/1.1599959.
- [42] H. Topsoe, J.A. Dumesic, M. Boudart. *J. de Phys. Col. C6*, suppl N 12, 35, C6-411 (1974). <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1974680>.
- [43] V.V. Grecu, S. Constantinescu, M.N. Grecu, R. Olar, M. Badea, R. Turcu. *Hyperfine Interact.* **183**, 205 (2008). DOI: 10.1007/s10751-008-9753-2.
- [44] V. Kuncser, G. Schinteie, R. Alexandrescu, I. Morjan, L. Vekas, G. Filoti. *Magnetic Configuration and Relaxation in Iron Based Nano-Particles: A Mössbauer Approach*. In: Bărsan V., Aldea A. (eds) *Trends in Nanophysics. Engineering Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg (2010). https://doi.org/10.1007/978-3-642-12070-1_13.
- [45] A.F.R. Rodriguez, T.P. Costa, R.A. Bini, F.S.E.D.V. Faria, R.B. Azevedo, M. Jafelicci Jr., J.A.H. Coaquiria, M.A.R. Martínez, J.C. Mantilla, R.F.C. Marques, P.C. Morais. *Physica B* **521**, 141 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2017.06.043>.
- [46] V.A.J. Silva, P.L. Andrade, A. Bustamante, L. de I.S. Valladares, M. Mejia, I.A. Souza, K.P.S. Cavalcanti, M.P.C. Silva, J.A. Aguiar. DOI: 10.1007/s10751-013-0875-9.
- [47] A. Mitra, J. Mohapatra, S.S. Meena, C.V. Tomy, M. Aslam. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19356 (2014). <dx.doi.org/10.1021/jp501652e>.
- [48] S.S. Pati, L.H. Singh, E.M. Guimaraes, J. Mantilla, J.A.H. Coaquiria, A.C. Oliveira, V.K. Sharma, V.K. Garg. *J. All. Comp.* **684**, 68 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.160>.
- [49] Я. Смит, Х. Вейн. *Ферриты*. Изд-во ИЛ, М. (1962). 504 с
- [50] F.J. Berry, S. Skinner, M.F. Thomas. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 215 (1998).
- [51] C.E. Johnson, J.A. Johnson, H.Y. Hah, M. Cole, S. Gray, V. Kolesnichenko, P. Kucheryavy, G. Goloverda. *Hyperfine Interact.* **237**, 27 (2016). DOI: 10.1007/s10751-016-1277-6.
- [52] А.И. Никифоров, Е.О. Лазарева, Е.В. Едемская, В.Г. Семенов, К.Г. Гареев, Д.В. Королев. *Коллоидный журнал*. **86**, 469 (2024). DOI: 10.31857/S0023291224040062.
- [53] F. van der Woude, G.A. Sawatzky, A.H. Morrish. *Phys. Rev* **167**, 533 (1968).
- [54] B.J. Evans, S.S. Hafner. *J. Appl. Phys.* **40**, 1411 (1969).
- [55] R.S. Hargrove, W. Kündig. *Solid State Commun.* **8**, 303 (1970). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90455-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90455-2).
- [56] M. Rubinstein, D.W. Forester. *Solid State Commun.* **9**, 1675 (1971). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90339-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90339-5).
- [57] J. García, G. Subías. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R145 (2004). DOI: 10.1088/0953-8984/16/7/R01.
- [58] I. Dézsi, Cs. Fetzer, Á. Gombkötö, I. Szucs, J. Gubicza, T. Ungár. *J. Appl. Phys.* **103**, 104312 (2008).
- [59] R. Reznícek, V. Chlan, H. Štepánková, P. Novák, J. Zukrowski, A. Kozłowski, Z. Kakol, Z. Tarnawski, J.M. Honig. *Phys. Rev. B* **96**, 195124 (2017)
- [60] M.S. Senn, J.P. Wright, J.P. Attfield. *Nature (London)* **481**, 173 (2012).
- [61] M. Mizoguchi, M. Inoue. *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2333 (2001)
- [62] E.J.W. Verwey, W. Haayman, F.C. Romeijn. *J. Chem. Phys.* **15**, 18L (1947).
- [63] А.С. 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, 1550 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391]
- [64] D.F. Valezi, M.T. Piccinato, P.W.C. Sarvezuk, F.F. Ivashita, A. Paesano Jr., J. Varalda, D.H. Mosca, A. Urbano, C.L.B. Guedes, E. Di Mauro. *Mater. Chem. Phys.* **173**, 179 (2016). doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.067
- [65] L. Neel. *J. Physique* **15**, 4, 225 (1954).
- [66] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 9, 543 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *JETP Lett.* **57**, 9, 557 (1993)].
- [67] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **104**, 4, 3489 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *ZETP* **77**, 4, 658 (1993)].
- [68] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
- [69] J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 17, 1140 (1971). doi:10.1103/PhysRevLett.27.1140.
- [70] V. Sepelak, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker. *J. Appl. Phys.* **88**, 10, 5884 (2000). DOI: 10.1063/1.1316048
- [71] F. Marquez-Linares, O.N.C. Uwakweh, N. Lopez, E. Chavez, R. Polanco, C. Morant, J.M. Sanz, Elizalde, C. Neira, S. Nieto, R. Roque-Malherbe. *Journal of Solid State Chemistry* **184**, 655 (2011). doi:10.1016/j.jssc.2011.01.017.
- [72] I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, T.V. Bukreeva, I.A. Lysenko, S.N. Sulyanov, N.Y. Korotkov, S.S. Rumyantseva, I.V. Marchenko, K.O. Funtov, A.L. Vasiliev. *Mater. Sci. Eng. C* **45**, 225 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.09.017>
- [73] I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, L. Chun-Rong, N.E. Gervits, N.Y. Korotkov, T.V. Bukreeva. *Croat. Chem. Acta* **88**, 397 (2015). <https://doi.org/10.5562/cca2739>
- [74] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. *Int. Conf. USSR. Proc. Part II*, 271 (1988).
- [75] 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)].
- [76] 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)].
- [77] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 9, 543 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *JETP Lett.* **57**, 9, 557 (1993)].
- [78] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **104**, 4, 3489 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *ZETP* **77**, 4, 658 (1993)].
- [79] А.С. Камзин. *ЖЭТФ* **116**, 5, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. *JETP* **89**, 5, 891 (1999)].
- [80] 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)].
- [81] 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)].

- [82] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. ФТТ **41**, 10, 1806 (1999).
- [83] 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)].
- [84] F. Schaaf, U. Gonser. Hyperfine Interact. **57**, 1–4, 2101 (1990).
- [85] U. Gonzer, P. Schaaf, F. Aubertin. Hyperfine Interact. **66**, 1–4, 95 (1991).
- [86] A.E. Berkowitz, W.J. Schuele. J. Appl. Phys. 1959; 30: S134.
- [87] А.С. 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, 1550 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54249.391]
- [88] E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, V.G. Semenov, V.S. Volodin, D. Kim. Tech. Phys. Letta. **33**, 40 (2007). <https://doi.org/10.1134/S1063785007010117>.
- [89] A.F. Lehllooh, S.H. Mahmood. J. Magn. Magn. Mater. **151**, 163 (1995), [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00385-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00385-1).
- [90] Z. Surowiec, M. Budzynski, K. Durak, G. Czernel. Nukleonika **62**, 73 (2017). <https://doi.org/10.1515/nuka-2017-0009>.
- [91] P. Burnham, N. Dollahon, C.H. Li, A.J. Viescas, G.C. Papaefthymiou. J. Nanopart. **2013**, 1 (2013), <https://doi.org/10.1155/2013/181820>.
- [92] R.R. Gabbasov, V.M. Cherepanov, M.A. Chuev, M.A. Polikarpov, V.Y. Panchenko. Hyperfine Inter. **226**, 383 (2014), <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0960-0>.

Редактор Т.Н. Василевская