12,05

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

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, И. Козенков<sup>2</sup>, Т. Свиридова<sup>2</sup>, В. Родионова<sup>2</sup>, А. Омельянчик<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Балтийский федеральный университет им. И. Канта,

Калининград, Россия

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Industrial Chemistry (DCIC), University of Genova,

Genova, Italy

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-нитратного синтеза частиц оксида железа, в зависимости от количества глицина в реакционной смеси от  $0.0\,\mathrm{mol},\,0.1\,\mathrm{mol},\,0.3\,\mathrm{mol}$  и до  $0.6\,\mathrm{mol}.\,$  Данные мессбауэровской спектроскопии показали, что синтезированные частицы являются однофазными наночастицами феррита-шпинели магнетита ( $\mathrm{Fe_3O_4}$ ). Результаты рентгеновских дифракционных и мессбауэровских исследований показывают, что с повышением концентрации глицина ( $0.1\,\mathrm{mol},\,0.3\,\mathrm{mol}$  и  $0.6\,\mathrm{mol}$ ) размеры частиц уменьшаются от  $11\,\mathrm{nm},\,10\,\mathrm{nm}$  и до  $6\,\mathrm{nm}$  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 (тераностики) 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 СО2 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 гипертермией (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 способность. 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 созда-

ваться 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), маггемит ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), являющиеся наиболее биологически совместимыми поскольку присутствуют в живых организмах. Среди МНЧ оксидов железа наиболее популярным для биомедицинских применений является магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 реакционноспособ-

ных 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<sub>3</sub>OH 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.

Особенностью метода синтеза глицин-нитратного горения (ГНГ) является высокая температура в зоне реакции [20,24]. Синтез МНЧ методом глицин-нитратного 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 глициннитратного 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  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , хлорид железа (III) гидрат  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (производство Нева Реактив, Россия), глицин чистотой 97% и гидроксид натрия NаOH (производство Нева Реактив, Россия). Материалы для синтеза не подвергались дополнительной очистке или обработке. Для промывки частиц использовался этанол ( $C_2H_6O$ ) чистотой > 99%. Для приготовления раствора, применялась деионизированная вода. Синтезы МНЧ проводились в условиях отсутствия кислорода.

# 2.2. Синтез МНЧ оксидов железа и модификация глицином

Исследуемые в работе образцы МНЧ оксида железа были получены методом глицин-нитратного соосаждения с использованием двух солей, хорошо известным для синтеза МНЧ [20], тогда как метод, основанный на применении одной соли [26], требует совершенствования. Для получения МНЧ оксида железа готовился

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

Sample	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (mol)	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> 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

раствор из двух солей  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  в дегазированной деионизированной воде, в соответствующих количествах (см. табл. 1). Подготовленный раствор в колбе объемом 100 ml погружали в водяную 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 °С. 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  $Cu\,K_{\alpha}\,(\lambda=1.5406\,\text{Å})$  и конфигурации Брэгга—Брентано  $\theta/2\theta$  при комнатной температуре в диапазоне  $2\theta=10-80^{\circ}$ . Система включает сверхбыстрый детектор PW3015/20 X'Celerator 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  $0.008\,\text{Å}$ .

Мёссбауэровская спектроскопия, использованная в работе, позволяет установить структуру, фазовый состав и

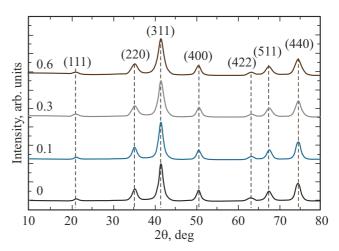
концентрацию различных оксидов железа в исследуемом материале [18–23], что недоступно другим известным методам. Это связано с существенными отличиями свойств и магнитной структуры оксидов железа, различающими мёссбауэровской спектроскопией, что невозможно при использовании, например, рентгеновской дифракции, потскольку величины постоянных решеток оксидов железа очень близки.

Мессбауэровские спектры (МС) получены с помощью мессбауэровского спектрометра, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения скорости движения источника относительно поглотителя. Использовалась геометрия пропускания гамма-квантов от источника Co-57(Rh) через исследуемый образец. Для калибровки шкалы скоростей использовалась металлическая фольга  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре, относительно которой приводятся величины изомерных сдвигов. Экспериментальные мёссбауэровские спектры (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 Fd3m. Расчеты показали, что параметры решетки  $\alpha$  элементарных ячеек составил 8.361 Å, что является промежуточным между параметрами магнетита ( $\alpha = 8.396 \,\text{Å}$ , JCPDS № 19-0629) и магтемита ( $\alpha = 8.346 \,\text{Å}$ , JCPDS № 39-1346), то есть соответствуют структуре типа нестехиометрического магнетита ( $Fe_{3-x}O_4$ ) [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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а при модификации глицином M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 размеры частиц понизились от  $9.4\pm5$ до  $6.8 \pm 5$  nm (табл. 2).



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

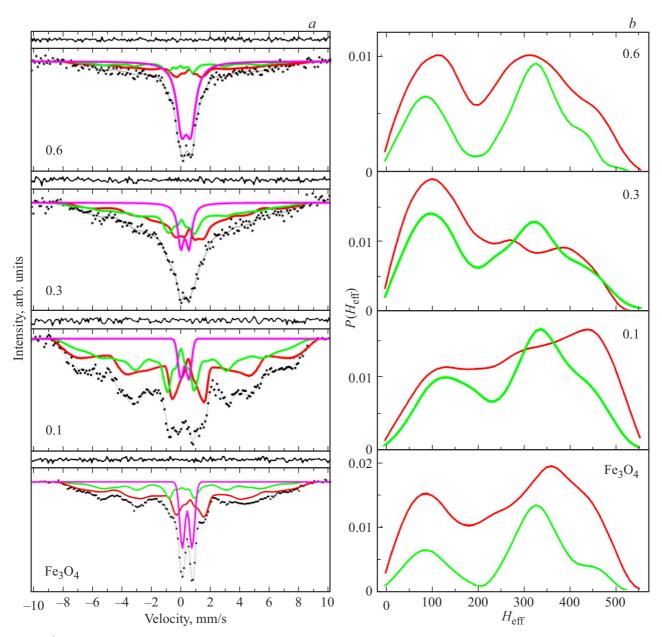
**Таблица 2.** Результаты рентгеноструктурного анализа образцов МНЧ, синтезированных при различных концентрациях глицина: параметр решетки  $(\alpha)$ , размер частиц  $(d_{\text{XRD}})$  и стандартное отклонение логарифма распределения  $(\sigma)$ 

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

### 4.2. Мёссбауэровская спектроскопия синтезированных МНЧ

Мессбауэровские спектры (МС) зарегистрированные при 300 и 80 К образцов М/G0.0, М/G0.1, М/G0.3 и М/G0.6, представлены на рис. 2, а и рис. 3, а 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

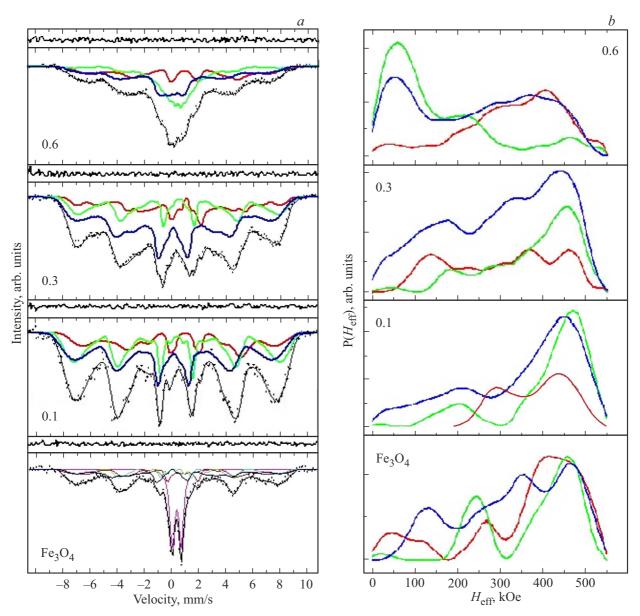


**Рис. 2.** (a) Полученные при 300 K мессбауэровские спектры образцов M/G0.0, M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 обозначенных на рисунках как Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.1, 0.3 и 0.6 соответственно и (b) распределения эффективных магнитных полей восстановленные из MC. Линии красного цвета принадлежат ионам Fe<sup>3+</sup>, зеленого — Fe<sup>2.5+</sup>, малинового — дублетам.

значения размеров частиц получают из 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  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  нанометрового размера методом РД практически невозможна потому, что величины постоянных кристаллических решеток этих оксидов близки  $(Fe_3O_4=8.397~A,~\gamma$ - $Fe_2O_3=8.374~A)$ . При использовании мессбауэровской спектроскопии для исследований частиц, в которых одновременно присутствуют  $Fe_3O_4$  и  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , при размерах МНЧ менее  $10~\rm nm$  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 М/Gl 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 K мессбауэровские спектры образцов M/G0.0, M/G0.1, M/G0.3 и M/G0.6 обозначенных на рисунке как Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.1, 0.3 и 0.6 соответственно и (b) рассчитанные из них распределения эффективных магнитных полей. Линии синего цвета принадлежат ионам Fe<sup>3+</sup>, зеленого — Fe<sup>2+</sup>, 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  $T_V=119\,\mathrm{K}~[22,49]$ . 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  $Fe^{2.5+}$ , которым должен соответствовать один зеемановский секстиплет. В результате МС магнетита при температурах выше  $T_V$  состоит из двух 3С.

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 ( $\delta$ ), квадрупольное расщепление ( $\epsilon$ ), эффективное магнитное поле ( $H_{\rm eff}$ ) 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  $P(H_{\rm eff})$ , показанные на рис. 2, b и рис. 3, b соответственно.

Образец	Ко	МП,	G, mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	$H_{\mathrm{eff}}$ , kOe	P, %
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2.5+</sup>	$0.210 \pm 0.070$	$0.493 \pm 0.080$	$-0.039 \pm 0.080$	$248 \pm 40$	$34 \pm 13$
M/G0.6		Fe <sup>3+</sup>	$0.210 \pm 0.070$	$0.022 \pm 0.120$	$0.077 \pm 0.110$	$247 \pm 50$	19 ± 10
	Дублет		$0.774 \pm 0.090$	$0.343 \pm 0.021$	$0.311 \pm 0.013$	_	$47\pm11$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2.5+</sup>	$0.301 \pm 0.170$	$0.495 \pm 0.130$	$-0.081 \pm 0.110$	$208 \pm 18$	$47 \pm 14$
M/G0.3		Fe <sup>3+</sup>	$0.301 \pm 0.170$	$0.011 \pm 0.110$	$-0.041 \pm 0.090$	$234 \pm 20$	40 ± 16
	Дублет		$0.476 \pm 0.100$	$0.273 \pm 0.040$	$0.274 \pm 0.016$	_	13 ± 5
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2.5+</sup>	$0.210 \pm 0.040$	$0.395 \pm 0.050$	$-0.119 \pm 0.050$	298 ± 13	55 ± 5
M/G0.1		Fe <sup>3+</sup>	$0.210 \pm 0.040$	$0.061 \pm 0.070$	$0.042 \pm 0.060$	$281 \pm 15$	40 ± 4
	Дублет		$0.431 \pm 0.070$	$0.281 \pm 0.040$	$0.274 \pm 0.020$	_	4 ± 2
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2.5+</sup>	$0.279 \pm 0.190$	$0.427 \pm 0.110$	$-0.132 \pm 0.110$	$267 \pm 20$	60 ± 16
$Fe_3O_4$		Fe <sup>3+</sup>	$0.279 \pm 0.190$	$0.001 \pm 0.130$	$0.015 \pm 0.120$	$326 \pm 8$	23 ± 16
	Дублет		$0.430 \pm 0.040$	$0.349 \pm 0.016$	$0.321 \pm 0.012$	_	16 ± 5

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

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

Как видно на рис. 2, а МС комнатной температуры состоят из широких линии 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 их двух 3С, 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  $\chi^2$ , находящимися в диапазоне 1.1-1.2.

Как известно величины IS ионов Fe в A-узлах оксидов железа всегда меньше, чем у B-ионов B-узлах [22]. Анализ данных СТВ (табл. 3) показал, что 3С (рис. 3, a) с меньшей величиной IS относится к ионам  $Fe^{3+}$  в A- позициях, а другой 3С, с большой величиной IS принадлежит ионам  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , занимающим B-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 3С 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<sup>3+</sup> и  $Fe^{2.5+}$  (табл. 3), указывают на то, что эти ионы располагаются в объеме частиц. Дублеты квадрупольного расщепления на MC (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  $H_{\rm eff}$  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 K и их анализ

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

Образец	Ком	ИП.	G, mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	H <sub>eff</sub> , kOe	P, %
		Fe <sup>3+</sup>	$0.211 \pm 0.240$	$0.108 \pm 0.090$	$0.117 \pm 0.080$	$244\pm16$	$36 \pm 15$
M/G0.6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup>	$0.208 \pm 0.240$	$0.701 \pm 0.090$	$-0.243 \pm 0.090$	$332 \pm 18$	$21\pm14$
		FeS	$0.209 \pm 0.130$	$0.412 \pm 0.070$	$-0.042 \pm 0.080$	$150 \pm 21$	$42 \pm 21$
		Fe <sup>3+</sup>	$0.226 \pm 0.080$	$0.513 \pm 0.080$	$-0.030 \pm 0.070$	$376 \pm 14$	$27 \pm 19$
M/G0.3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup>	$0.227 \pm 0.080$	$0.801 \pm 0.130$	$-0.273 \pm 0.130$	$311 \pm 14$	$23\pm12$
		FeS	$0.228 \pm 0.080$	$0.154 \pm 0.040$	$0.044 \pm 0.035$	$282\pm19$	$50 \pm 14$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	$0.246 \pm 0.320$	$0.428 \pm 0.100$	$0.000 \pm 0.070$	$408 \pm 15$	$31 \pm 5$
M/G0.1		Fe <sup>2+</sup>	$0.249 \pm 0.600$	$0.800 \pm 0.190$	$-0.241 \pm 0.190$	$383 \pm 10$	$20 \pm 17$
		FeS	$0.248 \pm 0.340$	$0.183 \pm 0.120$	$0.007 \pm 0.110$	$346 \pm 16$	$49 \pm 31$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	$0.200 \pm 0.240$	$0.409 \pm 0.120$	$0.030 \pm 0.130$	$378 \pm 13$	$18 \pm 50$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Fe <sup>2+</sup>	$0.200 \pm 0.240$	$0.625 \pm 0.140$	$-0.257 \pm 0.140$	$363 \pm 40$	$24 \pm 24$
		FeS	$0.220 \pm 0.400$	$0.326 \pm 0.210$	$0.243 \pm 0.210$	335 ± 39	$29 \pm 40$
	Дублет		$0.390 \pm 0.070$	$0.412 \pm 0.016$	$0.329 \pm 0.023$	_	$29 \pm 10$

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

вея [62], подразумевающего существование трех компонентов потому, что при температурах ниже  $T_{\rm V}$  электронный обмен отсутствует и наблюдается по одному для каждого из трех типов атомов (в тетра-  ${\rm Fe}^{3+}$ , два в окта-положениях  ${\rm Fe}^{2+}$ ,  ${\rm Fe}^{3+}$ ). 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 3С. В результате обнаружено, что экспериментальные МС МНЧ  ${\rm Fe_3O_4}$  наилучшим образом описываются суперпозицией трех 3С и одного дублета, а МС МНЧ  ${\rm Fe_3O_4}$  с глицином с помощью трех 3С, что подтверждается минимальными величинами разности между модельными и экспериментальными значениями, а также величинами  $\chi^2$ , 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  $\sim 0.2-0.5$  mm/s для  $Fe^{3+}$  и  $\sim 0.9-1.1$  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

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

В МС соответствие 3С тетра- (A) и окта- (B) ионам Fe в образцах, было установлено на основе значений химических сдвигов IS [18]. 3С (рис. 4, a) с меньшей величиной IS относится к ионам Fe<sup>3+</sup> в тетрапозициях, а 3С, с большими значениями IS, к ионам Fe (Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>), занимающим окта-узлы.

В случае МНЧ  $Fe_3O_4$  интенсивность линий дублета в МС при  $80\,\mathrm{K}$  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 3C.

Рассмотрим причины формирования МС МНЧ секстиплета FeS (рис. 3). Можно допустить, что этот 3С принадлежит вторичной фазе, как например,  $\alpha$ -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 3С, обладающий наименьшими эффективными полями, приписывается ионам Fe<sup>2+</sup>, 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 утративших 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 3С ионов FeS. Поверхностный слой МНЧ со 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 3С 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 мёссбауэровской 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 Мёссбауэра), что позволяет напрямую сравнивать экспериментальные данные о состоянии поверхности и объема кристалла. Методом ОГРЭМС получены первые доказательство существования на поверхности макроскопических кристаллов Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>, а также гексагональных ферритов ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, 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 nm [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 $P(H_{ m eff})$ 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  $P(H_{\mathrm{eff}})$  ввиду высокой чувствительности поля  $H_{\rm eff}$  к ближайшему окружению иона <sup>57</sup> Fe. Программа [28] также позволяет восстанавливать из МС функции  $P(H_{\text{eff}})$ , представленные на рис. 2, bи 3, b. Наилучшее согласование с экспериментальными спектрами комнатной температуры было получено при использовании двух функций распределений  $H_{
m eff}$ , тогда как для MC при  $80\,\mathrm{K}$  — трех функций  $P(H_{\mathrm{eff}})$ . Как видно из рис. 2, b функции  $P(H_{\rm eff})$  состоят из двух кривых и парамагнитной фазы, виды которых отличаются от функций  $P(H_{\rm eff})$  для макрокристалла магнетита (здесь не показанного), на котором наблюдаются максимумы, соответствующие только двум эффективным полям 489 и 460 kOe, что согласуется с данными работ [50–52].

На функциях  $P(H_{\rm eff})$ , полученных из МС комнатной температуры (рис. 2, a), наблюдаются максимумы в двух областях  $H_{\rm eff}$ : от 50 до 250 kOe и от 250 до 550 kOe. Это может означать, что синтезированные частицы разделяются по размерам в две группам, а именно, в области от 6 nm и менее, соответствующие максимуму на  $H_{\rm eff}$  (рис. 2, b) в области от 50 до 250 kOe. Второй максимум на  $H_{\rm eff}$  (рис. 2, b) в области от 200 до 550 kOe указывает на существование МНЧ размерами  $\approx$  8 nm. Повышение концентрации глицина, приводит к повышению интенсивности линий на функциях  $P(H_{\rm eff})$  в области 50–200 kOe, и понижению интенсивности пика в области 200–500 kOe. 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. Пповышение 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  $80 \, \mathrm{K}$  (рис. 3, b), состоят из трех кривых распределения  $H_{\mathrm{eff}}$ , две из которых ведут себя почти одинаково и не зависят от условий синтеза. Изомерные сдвиги одного  $3\mathrm{C}$  значительно больше, чем у другого, что позволяет отнести эти  $3\mathrm{C}$  (табл. 4), так и функции распределения к  $\mathrm{B}$ - и  $\mathrm{A}$ -подрешеткам соответственно.

Рассмотрим причины отличий функций распределения  $H_{\rm eff}$  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  $P(H_{\rm eff})$  в области 350 kOe можно отнести к ионам поверхностного слоя. Тогда как, максимум в области 480 kOe на распределениях  $P(H_{\rm eff})$  (рис. 2, b и 3, b) принадлежат ионам железа, находящимся в объеме МНЧ.

Наблюдаемое на рис 3, b поведение третьей функции распределения  $H_{\rm eff}$ . можно объяснить также тем, что при синтезе в МНЧ  ${\rm Fe_3O_4}$  и  ${\rm Fe_3O_4}$  @Gl 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 $Fe_3O_4@Gly$

Мёссбауэровская 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 пт 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 пт, то МС состоит из широких линий зеемановского расщепления, на фоне которых наблюдается квадрупольный дуплет или синглет. С увеличением размера исследуемых МНЧ

до  $10-12\,\mathrm{nm}$  МС преобразуются в 3С с достаточно широкими линиями, разрешение которых отсутствует. Увеличение размера частиц до 20 nm приводит к отличиям 3С разных фаз или состояний ионов Fe.

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

### 5. Выводы

Проведены систематические исследования свойств, фазового состава и магнитной структуры наночастиц оксидов железа модифицированных глицином (Gl). 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Gl установлено, что структура спиновых магнитная 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

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. Alaabed, 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 Копылов. 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. Volochaev, 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, І.М. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, І.А. 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, І.М. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, І.А. Al-Omari, В. Issa, И.В. Бурьяненко. ФТТ **65**, *3*, 482 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54749.544. [A.S. Kamzin, І.М. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, І.А. Al-Omari, В. Issa, І.V. Buryanenko. Phys. Solid State **65**, *3*, 470 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.03.55591.544].
- [24] Д.Н. Белышева, 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. Demortiére, P. Panissod, B.P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, 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. Имшенник, Ю.В. Максимов, С.В. Новичихин. 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. В 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. Mamania, 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. Joumaa, 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: Bârsan 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. Coaquira, M.A.R. Martinez, 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. Coaquira, 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.
- [56] M. Rubinstein, D.W. Forester. Solid State Commun. 9, 1675 (1971). 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. Gombköto, 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. Romeijin. 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]
- [88,92] 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.
- [89,93] A.F. Lehlooh, S.H. Mahmood. J. Magn. Magn. Mater. **151**, 163 (1995), https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00385-1.
- [90,94] Z. Surowiec, M. Budzýnski, K. Durak, G. Czernel. Nukleonika 62, 73 (2017). https://doi.org/10.1515/nuka-2017-0009.
- [91,95] 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