

МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ $Fe_3O_4/FeOOH$ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ (ФЕНТОНОВСКОЙ РЕАКЦИИ)

Е. Д. Мицкевич^{1,3*}, М. М. Дегтярик², А. А. Харченко³,
М. В. Бушинский⁴, Ю. А. Федотова³, Е. С. Воропай¹

УДК 546.7+537.6+546.05

¹ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: fcfv12@gmail.com

² Учреждение БГУ “Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”,
Минск, Беларусь

³ Учреждение БГУ “Научно-исследовательский институт ядерных проблем”, Минск, Беларусь

⁴ ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

(Поступила 27 марта 2025, принята к печати 25 апреля 2025)

Магнитные нанокomпозиционные частицы $Fe_3O_4/\alpha-FeOOH$ синтезированы методом щелочного соосаждения из водных растворов солей двух- и трехвалентного железа. Методами рентгеноструктурного анализа, мёссбауэровской спектроскопии и вибрационной магнитометрии исследованы фазовый состав и магнитные характеристики нанокomпозиционных частиц в сопоставлении с наночастицами монофазного Fe_3O_4 . Различными методами определены размеры полученных частиц (средние диаметры 4–21 нм), а также температура Дебая $\Theta_D = 273 \pm 19$ и 327 ± 45 К для Fe_3O_4 и $Fe_3O_4/FeOOH$. Полученные магнитные характеристики $Fe_3O_4/FeOOH$ ($M_s \approx 32$ э.м.е./г при $T = 300$ К) позволяют использовать данный композитный материал в качестве реагента в процессах усовершенствованного окисления с последующей магнитной декантацией.

Ключевые слова: наночастицы $Fe_3O_4/\alpha-FeOOH$, мёссбауэровская спектроскопия, фентоновская реакция.

Magnetic nanocomposite particles $Fe_3O_4/\alpha-FeOOH$ were synthesized by the method of alkaline coprecipitation from aqueous solutions of salts of di- and trivalent iron. The phase composition and magnetic characteristics of the nanocomposite particles were studied in comparison with nanoparticles of single-phase Fe_3O_4 using the methods of X-ray structural analysis, Mössbauer spectroscopy and vibration magnetometry. The conducted studies made it possible to determine the sizes of the obtained particles (the average diameters are in the range from 4 to 21 nm) and the Debye temperature, which was $\Theta_D = 273 \pm 19$ and 327 ± 45 K for Fe_3O_4 and $Fe_3O_4/FeOOH$, respectively. The obtained magnetic characteristics of $Fe_3O_4/FeOOH$ ($M_s \approx 32$ emu/g at $T = 300$ K) allow using this composite material as a reagent in processes of improved oxidation followed by magnetic decantation.

Keywords: $Fe_3O_4/\alpha-FeOOH$ nanoparticles, Mössbauer spectroscopy, Fenton reaction.

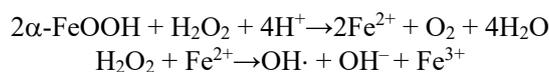
Введение. Проблема деградации вод и почв вследствие индустриальной и сельскохозяйственной деятельности человека, приводящей к загрязнению сточных вод различными тяжелыми металлами [1] и органическими соединениями [2, 3], особенно актуальна для человечества в XXI веке. Для ее решения предложены различные физико-химические методы, включающие в себя адсорбцию, соосаждение, мембранную фильтрацию и методы с использованием активированного ила [4]. Одними из

MAGNETIC NANOCOMPOSITES $Fe_3O_4/FeOOH$ AS A PROMISING BASIS FOR ADVANCED OXIDATION PROCESSES (FENTON REACTION)

Y. D. Mitskevich^{1,3*}, M. M. Degtyarik², A. A. Kharchanka³, M. V. Bushinsky⁴, Yu. A. Fedotova³, E. S. Voropay¹ (¹ Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail fcfv12@gmail.com; ² Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; ³ Research Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; ⁴ State Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk, Belarus)

наиболее перспективных и простых в массовой реализации являются методы, основанные на современных процессах усовершенствованного окисления (ПУО), представляющих собой набор химических реакций окисления с использованием гидроксильных радикалов [5]. Основная область применения данных методов — минерализация стоков, содержащих тугоплавкие, токсичные или не поддающиеся биологическому разложению материалы на менее вредные: H₂O, CO₂ и сопутствующие продукты окисления [6].

Реакция Фентона признана одной из самых мощных окислительных реакций. В связи с этим катализаторы фентоновской реакции на основе переходных металлов, в частности на основе железа (гетита α-FeOOH, магнетита Fe₃O₄, маггемита Fe₂O₃), стали объектом повышенного внимания для ПУО. Основными характеристиками, вызывающими такой интерес, являются химическая стабильность в широком диапазоне pH, нетоксичность и доступность соединений [7, 8]. В [9] доказана максимальная эффективность образования радикалов OH[•] для α-FeOOH в ходе проведения фентоновской реакции. Реакции, протекающие в системе α-FeOOH/H₂O₂ [10, 11]:



Согласно [12, 13], дополнительное воздействие УФ-излучения при проведении фентоновской реакции с гетитом благоприятно влияет на ее протекание, увеличивает способность к деградации α-FeOOH, что объясняется увеличением содержания гидроксильных групп из H₂O₂ под действием УФ-излучения. Методы использования α-FeOOH в фентоновских и фотофентоновских реакциях описаны в [1, 4, 6, 11]. Вместе с тем практически не рассматривается решение проблемы сепарации прореагировавших железосодержащих частиц. В [9—11] предложено собирать нерастворимые компоненты путем декантации на дне водоема или оставлять их в иле и почве, что не всегда допустимо с точки зрения экологических норм. Хотя α-FeOOH обладает слабыми ферромагнитными свойствами ($M_s \approx 2$ э.м.е./г), это не позволяет сепарировать деконтакт с помощью магнитных методов.

Цель данной работы — разработка композита Fe₃O₄/FeOOH с магнитными характеристиками, прежде всего намагниченностью насыщения (M_s), достаточными для сепарирования из иловых отложений.

Эксперимент. Для синтеза применяли кристаллогидраты хлоридов двух- и трехвалентного железа: FeCl₂ · 4H₂O и FeCl₃ · 6H₂O (≥98 и 99 %); соль Мора (NH₄)₂SO₄ · FeSO₄ · 6H₂O (х.ч.) и железоаммонийные квасцы NH₄Fe(SO₄)₂ · 12H₂O (х.ч.); водные растворы гидроксидов: аммония NH₄OH (25 %) (ч.д.а) и натрия NaOH (10 %); газообразный аргон Ar. Дистиллированная вода обезгаживалась путем длительного пропускания (48—50 ч) через взятый объем аргона при 20 °С.

Фазовый состав полученных образцов изучен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3.0 (ПАО “Светлана”, Россия) в CoK_α-излучении (Mn-фильтр), λ = 1.78897 Å. Измерения проведены для углов 2θ = 20—90° с шагом Δ(2θ) = 0.1°. Время сканирования в каждой точке 5 с.

Мёссбауэровская спектроскопия (ядерный гамма-резонанс (ЯГР)) проведена на изотопе ⁵⁷Fe в геометрии пропускания с использованием спектрометра See Co (США) и источника 20 мКи ⁵⁷Co/Rh при температурах образца $T = 20 \pm 0.1$ и 300 ± 0.1 К. Спектры проанализированы с помощью программного обеспечения RECOIL Version 1.0 [14, 15] с учетом сверхтонких магнитных полей ($H_{\text{эф}}$), изомерного сдвига (δ) и квадрупольного расщепления (Δ). Низкотемпературные измерения проведены с использованием криосистемы замкнутого цикла CCS-850 (Janis Research Co., США). Температуру контролировали с помощью регулятора температуры Lakeshore LS335 (Lake Shore Cryotronics, Inc., США) с двумя калиброванными датчиками DT-670 с точностью ±0.005 К. Спектрометр калиброван с помощью мёссбауэровского спектра эталона фольги α-Fe, измеренного при $T = 300 \pm 0.1$ К.

Кривые намагничивания образцов $M(B)$ получены методом вибрационной магнитометрии на установке Quantum Design measurement system (MPMS) (Cryogenic Ltd. London) при $T = 7 \pm 0.5$, 20 ± 0.5 и 300 ± 0.5 К и индукции магнитного поля $B_{\text{max}} = 14$ Тл. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ записаны в поле $H = 550$ Э в режимах охлаждения в нулевом (ZFC) и ненулевом (FC) магнитном поле.

Синтез образца 1. В 80 мл дистиллированной, барботированной Ar↑ воды при комнатной температуре в ходе активного перемешивания растворяли 1.98 г (0.01 моль) FeCl₂ · 4H₂O. В отдельном стакане при аналогичных условиях в 40 мл дистиллированной, барботированной Ar↑ воды растворяли 5.41 г (0.02 моль) FeCl₃ · 6H₂O. Растворы объединяли, выдерживали при комнатной температуре в те-

чение 15—20 мин и фильтровали. Гомогенный раствор при интенсивном перемешивании на механической мешалке при комнатной температуре в течение 15—20 мин добавляли в 60 мл 25 %-ного раствора NH_4OH в атмосфере аргона. После полного добавления раствора солей железа к аммиаку реакционную смесь перемешивали еще 25—30 мин в атмосфере Ar . стакан, содержащий осадок в виде порошка черного цвета, методом магнитной декантации отделяли от водного раствора, промывали дистиллированной водой до pH 7, контролируя этот показатель с помощью лакмусовой бумажки. По достижении требуемого pH конечный продукт отделяли фильтрованием и сушили в вакуумном шкафу в атмосфере Ar до постоянного веса при температуре 35—40 °C и $P \sim 0.1$ МПа.

Синтез образца 2. В 100 мл дегазированной дистиллированной воды растворяли при активном перемешивании поочередно 3.04 г (0.0063 моль) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (железоаммонийные квасцы) и 1.18 г (0.003 моль) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора). Полученную гомогенную смесь перемешивали в течение 30 мин и, не прекращая пропускания аргона через раствор, фильтровали. Далее в потоке $\text{Ar} \uparrow$ при перемешивании к полученному раствору добавляли 50 мл 25 % раствора NH_4OH . После полного добавления NH_4OH полученную реакционную смесь продолжали перемешивать в потоке аргона в течение 30 мин. Осадок отделяли и промывали дегазированной дистиллированной водой до pH 7. Сушили в вакууме в атмосфере Ar при температуре 35—40 °C до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение. Рентгенофазовый анализ. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов 1 и 2 в диапазоне углов $2\theta = 20$ —80°. Интерпретация полученных рентгенограмм указывает на формирование во всех образцах фаз магнетита Fe_3O_4 (PDF#19-629) [16]. На рентгенограмме образца 2 (рис. 1, б) ярко выражены линии отражения при $2\theta \approx 24.5$ и 42.7°, что указывает на наличие фазы оксигидроксида $\alpha\text{-FeOOH}$ (PDF#29-713) [16]. Формула Шеррера позволяет оценить линейный размер наночастиц по уширению линий, связав его с областью когерентного рассеяния [17]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где d — средний размер области когерентного рассеяния (диаметр частицы), который может быть меньше размера зерна или равен ему; K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера ≈ 0.9); λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина рефлекса на полувысоте; θ — угол дифракции (брегговский угол).

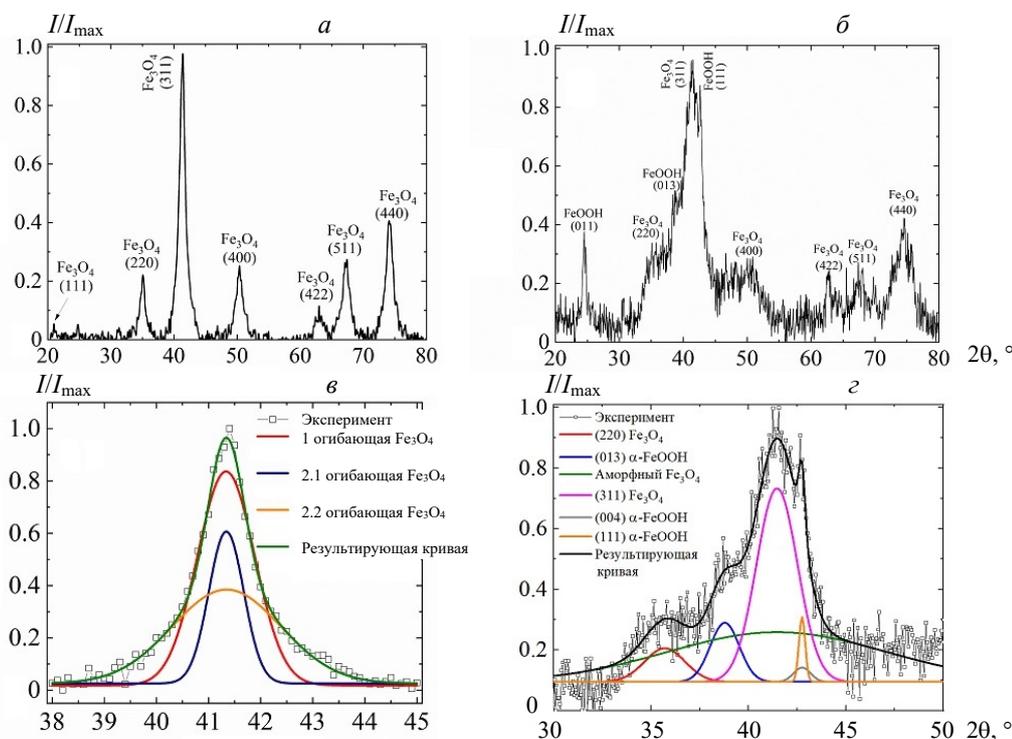


Рис. 1. Рентгенограммы образцов наночастиц Fe_3O_4 (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ (б) и их аппроксимация в диапазонах $38 < 2\theta < 45^\circ$ (в) и $30 < 2\theta < 50^\circ$ (г)

На рис. 1, в представлена рентгенограмма образца 1 в диапазоне $38 < 2\theta < 45^\circ$. Для описания экспериментальных кривых использованы функции Гаусса. Положение максимумов рефлексов относительно PDF#19-629 (Fe₃O₄) и #29-713 (α -FeOOH) не регистрировалось ввиду большого шага дифрактометра (0.1°) и наличия значительных шумов в полученных рентгенограммах. Можно отметить, что аппроксимация одним пиком не полностью описывает экспериментальные данные. Для компенсации возникшего несоответствия проводилась аппроксимация двумя пиками, что позволило описать экспериментальные данные более корректно. Это может служить указанием на бимодальное распределение частиц по размеру. Рассчитанные для образца 1 по формуле Шеррера размеры частиц в случае аппроксимации одним пиком составляют $d = 7.4$ нм, при аппроксимации двумя пиками — $d_1 = 13.6 \pm 1.1$ и $d_2 = 4.9 \pm 0.6$ нм для более узкого и широкого пиков.

На рис. 1, г представлена рентгенограмма образца 2 в диапазоне $30 < 2\theta < 50^\circ$. Широкий интервал анализа выбран ввиду сильного уширения линий, что приводит к перекрытию соседних линий. Как и в случае образца 1, у образца 2 линия при $2\theta \approx 41.5^\circ$ лучше описывается с помощью двух пиков. Первый соответствует частицам с $d_1 = 4 \pm 0.4$ нм, второй с $d_2 \approx 0.8$ нм. Малый размер ($d_2 \approx 0.8$ нм) частиц при большом вкладе шумов маловероятен и обусловлен, скорее всего, рентгеноаморфной фазой Fe₃O₄.

Мёссбауэровская спектроскопия. Экспериментальные ЯГР-спектры для образцов 1 и 2 с их аппроксимацией показаны на рис. 2 и 3. Количество подспектров всегда принималось минимально необходимым для получения оптимальной аппроксимации с точки зрения минимального параметра χ^2 . Значения $H_{\text{эф}}$, δ , и Δ , а также относительного содержания фаз A , полученные из аппроксимации ЯГР-спектров, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Параметры сверхтонких взаимодействий, определенные из аппроксимации мёссбауэровских спектров образцов 1 и 2

$T, K (\chi^2)$	Подспектр	$\delta, \text{мм/с}$	$\Delta, \text{мм/с}$	$H_{\text{эф}}, \text{Т}$	$\Gamma, \text{мм/с}$	$A, \%$	Фаза
Образец 1							
20 (2.1)	H_1	0.33	-0.01	51.1	0.227	45.6	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	H_2	0.44	-0.01	47.8	0.234	10.6	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	H_3	0.62	0.00	51.5	0.225	36.2	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺
	H_4	0.81	0.02	45.2	0.384	7.6	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺
77 (2.4)	S_1	0.48	—	—	10.211	11.5	СП Fe ₃ O ₄
	H_1	0.18	-0.05	49.5	0.230	14.6	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	H_2	0.46	-0.01	50.5	0.243	41.9	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	H_3	0.54	0.00	43.9	0.430	19.3	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺
150 (1.6)	H_4	0.83	0.04	49.8	0.239	12.7	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺
	S_1	0.36	—	—	6.814	19.3	СП Fe ₃ O ₄
	H_1	0.29	-0.05	45.9	0.335	17.4	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	H_2	0.42	-0.01	49.7	0.279	29.3	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
200 (1.2)	H_3	0.46	-0.01	38.2	0.531	18.4	Fe ₃ O ₄ /Fe ^{2.5+}
	H_4	0.74	0.01	45.9	0.350	15.6	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺
	D	0.40	0.81	—	0.294	2.1	СП Fe ₃ O ₄
	S_1	0.41	—	—	6.157	24.7	СП Fe ₃ O ₄
250 (1.4)	H_1	0.39	-0.01	48.9	0.308	21.2	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺
	H_2	0.44	0.00	36.8	0.596	23.8	Fe ₃ O ₄ /Fe ^{2.5+}
	H_3	0.48	0.00	44.8	0.393	28.2	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	D	0.39	0.76	—	0.393	4.1	СП Fe ₃ O ₄
300 (1.0)	S_1	0.39	—	—	6.232	33.8	СП Fe ₃ O ₄
	H_1	0.37	0.00	48.2	0.302	14.6	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	H_2	0.42	0.00	36.0	0.591	24.1	Fe ₃ O ₄ /Fe ^{2.5+}
	H_3	0.47	0.00	44.1	0.392	23.4	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺
300 (1.0)	D	0.36	0.77	—	0.465	7.4	СП Fe ₃ O ₄
	S_1	0.40	—	—	5.966	43.3	СП Fe ₃ O ₄
	H_1	0.31	0.00	47.2	0.297	9.9	Fe ₃ O ₄ /Fe ³⁺
	H_2	0.42	0.00	35.6	0.566	19.6	Fe ₃ O ₄ /Fe ^{2.5+}
	H_3	0.48	0.01	43.3	0.377	19.8	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺

Продолжение табл. 1

$T, K (\chi^2)$	Подспектр	$\delta, \text{мм/с}$	$\Delta, \text{мм/с}$	$H_{\text{эф}}, \text{Т}$	$\Gamma, \text{мм/с}$	$A, \%$	Фаза
Образец 2							
20 (3.1)	H_1	0.26	0.00	50.5	0.203	16.1	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}$
	H_2	0.43	0.01	46.7	0.341	29.1	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}$
	H_3	0.53	-0.16	49.6	0.261	18.6	$\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}^{3+}$
	H_4	0.54	0.01	50.9	0.226	36.2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}$
77 (1.2)	S_1	0.44	—	—	6.011	33.2	СП Fe_3O_4
	H_1	0.42	-0.04	31.1	0.551	15.6	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}$
	H_2	0,46	0.00	40.4	0.451	18.9	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}$
	H_3	0.47	-0.08	49.6	0.319	18.2	$\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}^{3+}$
90 (0.9)	D	0.46	0.82	—	0.419	6.2	СП Fe_3O_4
	S_1	0.45	—	—	6.431	50.6	СП Fe_3O_4
	H_1	0.46	-0.01	36.6	0.575	18.2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}$
	H_2	0.47	-0.10	49.3	0.255	13.9	$\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}^{3+}$
110 (0.6)	H_3	0.49	-0.03	45.3	0.368	11.1	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}$
	D	0,45	0.77	—	0.551	15.8	СП Fe_3O_4
	S_1	0.44	—	—	5.335	50.3	СП Fe_3O_4
	H_1	0.46	-0.12	48.7	0.248	12.4	$\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}^{3+}$
150 (0.7)	H_2	0.52	-0.01	40.9	0.671	21.5	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}$
	D	0.42	0.72	—	0.487	28.3	СП Fe_3O_4
	S_1	0.43	—	—	2.314	31.9	Fe_3O_4 СП НЧ
	H_1	0.46	-0.13	46.7	0.223	11.3	$\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}^{3+}$
200 (1.0)	H_2	0.47	-0.01	26.2	1.026	28.5	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2.5+}$
	D	0.40	0.70	—	0.340	54.1	СП Fe_3O_4
	S_1	0.43	—	—	1.705	21.0	СП Fe_3O_4
	H_1	0.37	-0.09	25.4	0.942	13.6	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2.5+}$
250 (0.9)	H_2	0.44	-0.14	43.6	0.312	11.3	$\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}^{3+}$
	D	0.37	0.70	—	0.465	59.8	СП Fe_3O_4
	S_1	0.38	—	—	2.624	22.4	СП Fe_3O_4
300 (0.8)	H_1	0.35	-0.10	38.1	0.479	17.9	$\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2.5+}$
	D	0.35	0.69	—	0.452	75.3	СП Fe_3O_4
	S_1	0.46	—	—	8.923	24.7	СП Fe_3O_4

Примечание: $\delta \pm 0.02, \text{мм/с}$ — изомерный сдвиг; $\Delta \pm 0.02, \text{мм/с}$ — квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}} \pm 0.5$; T — эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe ; $\Gamma \pm 0.005, \text{мм/с}$ — ширина линии на полувысоте; $A \pm 0.1 \%$ — относительная площадь подспектра; D_i — подспектр дублет; S_1 — уширенный синглет; H_i — подспектр секстет.

При комнатной температуре образец 1 (рис. 2, е) характеризуется тремя секстетами (H_1, H_2 и H_3), магнитно-коллапсированным (неразрешенным) синглетом (S_1) и дублетом D . Наблюдаемый дублет (D), вероятнее всего, обусловлен присутствием в образце частиц малых размеров, проявляющих эффект суперпарамагнитной (СП) релаксации [18—20]. Так, в работе [18] наблюдается схлопывание секстетов в довольно узкий синглет при уменьшении размеров частиц до 10.6 нм. В [19] показано, что спектры частиц Fe_3O_4 диаметром ~ 13 нм состоят из двух секстетов и дублета, при этом полученные нами для подспектра D значения δ и Δ (табл. 1) согласуются с $\delta \approx 0.36 \text{мм/с}$ и $\Delta \approx 0.77 \text{мм/с}$ [19]. В центральной части полученных спектров наблюдается магнитно-коллапсированный подспектр (синглет S_1). Предположительно, S_1 характеризует наночастицы оксидов железа в промежуточном состоянии между крупными либо сильно взаимодействующими частицами Fe_3O_4 , которые на спектрах ЯГР описываются секстетами (H_1, H_2 и H_3) и частицами в СП-состоянии (дублет D). При этом большая интенсивность в центральной части подспектра S_1 по сравнению с краями позволяет отнести его к наночастицам в СП-состоянии. Сопоставление сверхтонких параметров секстетов H_1 и H_3 , полученных из аппроксимации (табл. 1), с данными [18, 19] указывает на приемлемое совпадение с пара-

метрами локального окружения Fe³⁺ в фазе Fe₃O₄ и Fe²⁺ в фазе Fe₃O₄. Отклонение полученных параметров от литературных данных связано с малым линейным размером частиц и, как следствие, сильным влиянием поверхности частиц на определяемые параметры.

Секстет H_2 , характеризующийся более уширенными спектральными линиями $\Gamma \approx 0.566$ мм/с, промежуточными значениями изомерного сдвига $\delta \approx 0.42$ мм/с и слабым эффективным магнитным полем $H_{\text{eff}} \approx 35.6$ Т, наиболее вероятно описывается параметрами локального окружения Fe^{2.5+} в фазе Fe₃O₄, что связано с дефектами структуры наночастиц.

На рис. 2 показана эволюция вида ЯГР-спектров образца 1 от температуры T . С одной стороны, с уменьшением T в диапазоне 300—20 К наблюдается уширение спектральной линии и снижение вклада от синглета S_1 , для дублета D отмечено снижение вклада и сужение спектральной линии. Очевидно, это связано с постепенным устранением эффектов термически активированной температурной релаксации магнитного момента наночастиц [21]. С другой стороны, наблюдается температурная зависимость параметров и количества секстетов. При понижении температуры от 300 до 150 К для секстетов H_1 — H_3 имеет место слабый рост параметров, связанный с ростом локального магнитного поля из-за ослабления температурного разупорядочения магнитных моментов. Также при температуре 150 К дублет D коллапсирует и появляется дополнительный секстет. Ниже $T = 150$ К происходит переход Вервея [22], что выражается в резком росте значений δ и H_{eff} , при этом спектральные линии сужаются на 25—30 %. Синглет S_1 окончательно коллапсирует при $T = 20$ К. Параметры секстетов при данной температуре хорошо соответствуют экспериментальным данным [23]. Следует отметить незначительное уширение линий в сравнении с естественной шириной ($\Gamma = 0.194$ мм/с), что вероятнее всего связано с дефектами, вызванными размерами частиц.

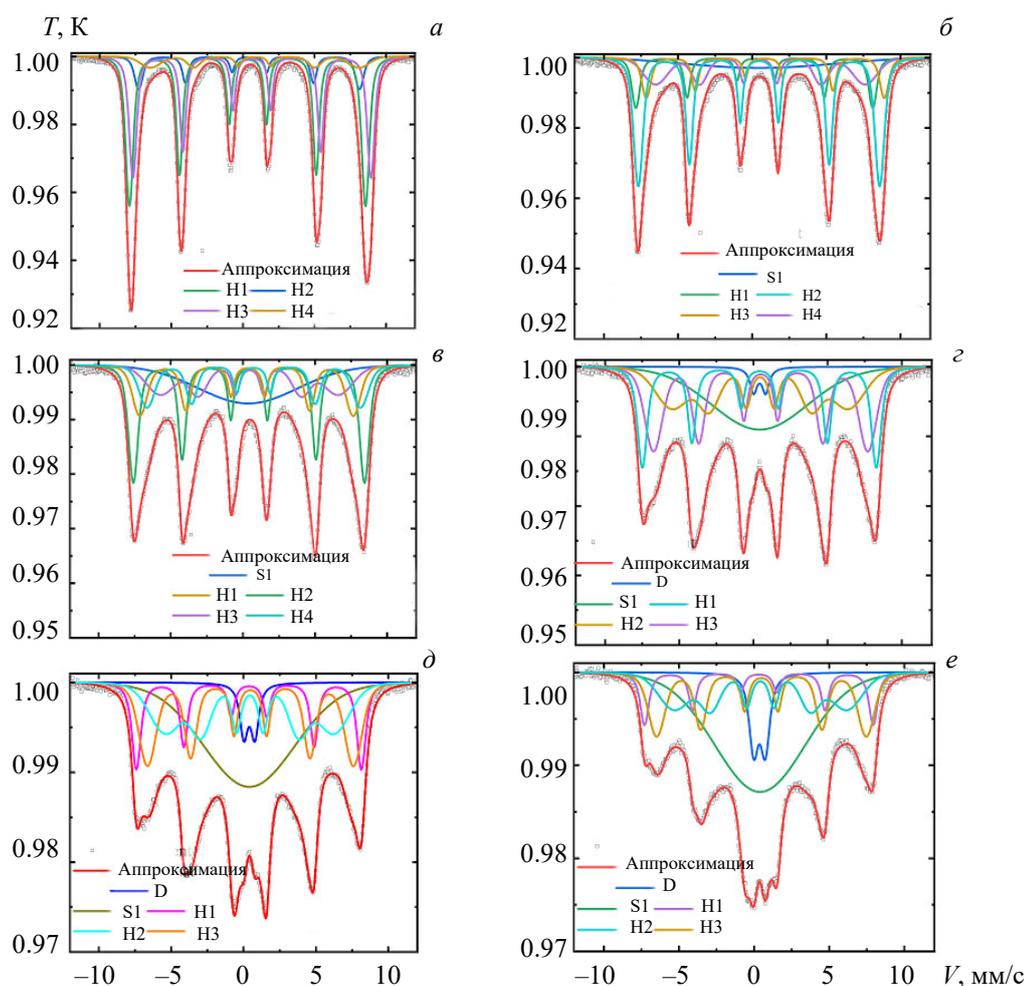


Рис. 2. Экспериментальные ЯГР-спектры (точки) образца 1 с аппроксимационной кривой и разложением на подспектры (линии), $T = 20$ (а), 77 (б), 150 (в), 200 (г), 250 (д) и 300 К (е)

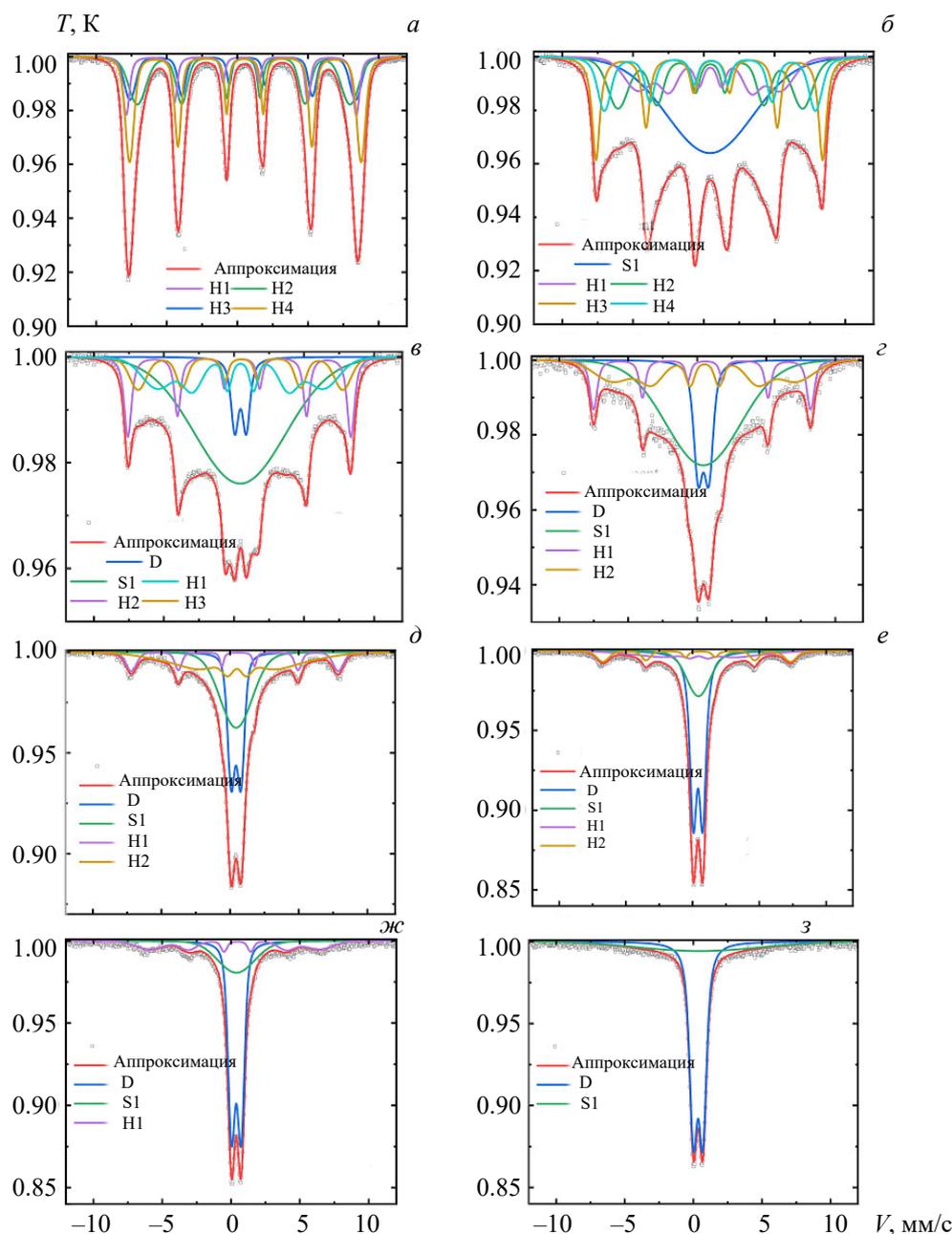


Рис. 3. Экспериментальные ЯГР-спектры (точки) образца 2 с аппроксимационной кривой и разложением на подспектры (линии), $T = 20$ (а), 77 (б), 90 (в), 110 (г), 150 (д), 200 (е), 250 (ж) и 300 К (з)

Параметры δ и $H_{\text{эф}}$ секстета, описывающего $\text{Fe}^{2.5+}$ в Fe_3O_4 , наиболее чувствительны к изменению температуры в интервале 200—77 К (табл. 1). Так, $H_{\text{эф}}$ увеличивается с ~ 36 до ~ 38 Тл при уменьшении температуры с 200 до 150 К. Дальнейшее снижение температуры приводит к “распаду” данного секстета на две компоненты, описывающие параметры Fe^{2+} и Fe^{3+} в Fe_3O_4 . Это обусловлено переходом Вервея в области, где, как известно, происходит перераспределение электронной плотности в кристаллах Fe_3O_4 , что позволяет разрешить локальное окружение Fe^{2+} и Fe^{3+} . Полученные значения параметров указывают на нестехиометричность магнетита $\text{Fe}_{3-\square\delta}\text{O}_4$, где $[\text{Fe}^{3+}][\text{Fe}^{2+}_{1-3\delta}\text{Fe}^{3+}_{1+2\delta\square\delta}]\text{O}_4$, $\square\delta$ — вакансии. Известно, что для Fe_3O_4 соотношение должно составлять $\sim 1:2$, а в образце 1, представляющем собой $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, указанный вклад составляет 1:1.3, что позволяет оценить значение $\delta \approx 0.06$ [24].

Интерпретация подспектров образца 2 (рис. 3) представляется более сложной задачей вследствие наличия фазы гетита α -FeOOH, с одной стороны, и малого вклада секстетов при относительно высоких температурах — с другой. Как и для образца 1, магнитно-коллапсированный синглет S_1 и дублет D соответствуют частицам в СП-состоянии, суммарный вклад данных подспектров при комнатной температуре составляет 100 % спектра. С понижением T до 250 К (рис. 3, ж) наблюдается выделение секстета H_1 , являющегося суперпозицией секстетов от фазы гетита α -FeOOH [25] и фазы магнетита, о чем свидетельствуют параметры сверхтонких взаимодействий $\delta \approx 0.35$ мм/с и $\Delta \approx -0.10$ мм/с, что не соответствует ни оксиду, ни оксогидроксиду. В спектрах образца 2 при T до 200 К (рис. 3, е) можно выделить два секстета, где H_1 соответствует окружению Fe^{2.5+} в Fe₃O₄, а H_2 — суперпозиции Fe³⁺ в гетите и оксиде железа. Изменение T в интервале 200—110 К (рис. 3, з—е) приводит к слабому изменению параметров секстетов H_1 и H_2 , однако происходит перераспределение вкладов между секстетами, синглетом и дублетом, что сопровождается уширением спектральных линий. При $T < 90$ К (рис. 3, а—в) спектры ЯГР и параметры сверхтонких взаимодействий для образца 2 схожи с соответствующими характеристиками для образца 1. Это позволяет предположить, что формирующийся оксид железа является магнетитом. Влияние Fe³⁺ в фазе α -FeOOH включается в H_3 , о чем свидетельствует большое ($\Delta \approx -0.16$ мм/с при $T = 20$ К) отрицательное квадрупольное расщепление. Вклад оксогидроксида при 20 К составляет 18.6 %, что свидетельствует о его достаточном количестве для проведения фентоновских реакций.

Схожие с образцом № 1 параметры сверхтонких взаимодействий позволяют предположить также формирование нестехиометрического магнетита в образце 2. Исходя из этого, степень отклонения от стехиометрии Fe_{3- δ} O₄ для образца 2 составляет $\delta \approx 0.08$, что практически совпадает со значением для образца 1. Таким образом, в обоих образцах формируется нестехиометрический магнетит, что позволяет судить о получении необходимых свойств композита Fe₃O₄/ α -FeOOH.

На рис. 4 показана зависимость интегрального поглощения (I) γ -излучения источника ⁵⁷Co от температуры, нормированная на поглощение при $T = 20$ К (I_{20}) в масштабе $\ln(I/I_{20}) - (T)$, что фактически отражает количество поглощенных γ -квантов в образце (поглощение без отдачи, или f_a -фактор). Вклад поглощения без отдачи при температуре T связана с температурой Дебая (Θ_D) уравнением [26]:

$$f_a = \exp\left(\frac{6E_r T}{k_B \Theta_D^2}\right) = \exp\left(\frac{3E_\gamma^2 T}{k_B c^2 \Theta_D^2 M}\right), \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана; c — скорость света; T — температура; E_r — энергия отдачи; E_γ — энергия мессбауэровского перехода ($E_\gamma(^{57}\text{Fe}) = 14.41$ кэВ); M — атомная масса мессбауэровского изотопа ($M_{\text{Fe}} = 56.9$ а.е.м.).

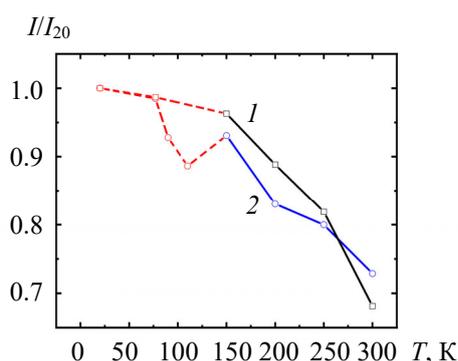


Рис. 4. Зависимость поглощения γ -излучения образцами 1 и 2 от температуры (штриховыми обозначены участки, не участвующие в расчетах ввиду перехода Вервея)

Поскольку при измерениях температура источника постоянна, справедливо соотношение:

$$\Delta \ln f_a = \Delta \ln A, \quad (3)$$

где A — площадь спектра, нормированная на “базовую” линию. Тогда по тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать температуру Дебая:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta \ln A}{\Delta T} = \frac{\Delta \ln(I/I_{20})}{\Delta T} = \frac{3E_y^2}{k_b c^2 \Theta_D^2 M}. \quad (4)$$

Полученные величины для образцов 1 и 2 ($\Theta_D = 273 \pm 19$ К и $\Theta_D = 327 \pm 45$ К) находятся в промежутке между значениями для объемного Fe_3O_4 ($\Theta_D = 314\text{—}334$ К) [26] и тонкого поверхностного слоя Fe_3O_4 ($\Theta_D = 191\text{—}194$ К) [26]. Пониженные значения для образца 1 обусловлены, вероятнее всего, отклонением от стехиометрии и малыми размерами. Рост Θ_D для композита в образце 2 связан с высокой температурой Дебая для $\alpha\text{-FeOOH} \approx 350\text{—}450$ К [27, 28].

Как отмечено выше, в исследуемых образцах вклад частиц Fe_3O_4 в СП-состоянии (подспектры S_1 и D , табл. 1), составляет до 100 % для образца 2 при $T = 300$ К. На рис. 5, а приведена температурная зависимость отношения количества атомов $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}$, находящихся в частицах в СП-состоянии, ко всем атомам ^{57}Fe в образцах. Видно, что динамика вкладов $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}$ для образцов отличается. Так, если образец 1 демонстрирует постепенное снижение $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}/^{57}\text{Fe}$ с уменьшением температуры, то для образца 2 выделяются два участка: $T = 20\text{—}110$ К характеризуется резким увеличением вклада $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}/^{57}\text{Fe}$, при $T = 150\text{—}200$ К изменение $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}/^{57}\text{Fe}$ относительно мало. Такое поведение косвенно подтверждает бинарное распределение частиц по размеру. Для большей наглядности на рис. 5, б представлена температурная зависимость отношения $\Delta(^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}/^{57}\text{Fe})/\Delta T$, отражающего массовую долю $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}$ при указанной температуре. Видно, что образец 2 демонстрирует бинарное распределение $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}$ с максимумами при $T \approx 75$ и ~ 300 К.

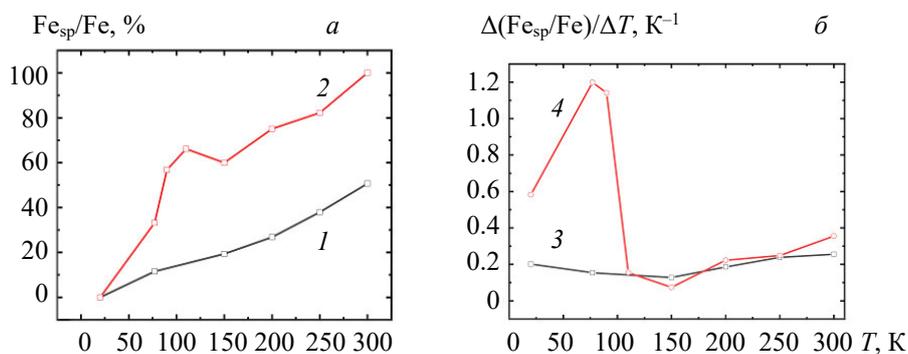


Рис. 5. Отношения числа атомов $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}$, входящих в частицы, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии, ко всему числу атомов ^{57}Fe в образцах 1 (1) и 2 (2) (а); б — скорость изменения числа атомов $^{57}\text{Fe}_{\text{sp}}$ ко всему числу атомов ^{57}Fe в образцах 1 (3) и 2 (4)

Температура блокировки T_b связана с эффективной константой магнитной анизотропии K_{eff} и объемом частицы соотношением [29]:

$$K_{\text{eff}}V_p = K_vV_p + K_sS_p = \beta k_B T_b, \quad (5)$$

где k_B — постоянная Больцмана; K_v — объемная константа магнитной анизотропии; K_s — поверхностная константа магнитной анизотропии; V_p — объем магнитного кластера; $\beta = \ln(\tau_m/\tau_0)$, τ_m — время измерения (в мёссбауровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe характеристическое время измерения определяется временем жизни ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии); τ_0 — предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса для времени магнитной релаксации $\tau = \tau_0 \exp(K_{\text{eff}}V_p/k_B T_b)$. В проведенных экспериментах $\beta \approx 25$.

В предположении формирования сферических частиц Fe_3O_4 с учетом параметров K_v (11 кДж/м³ [30]) и K_s ($2.9 \cdot 10^{-5}$ Дж/м² [31]) формула (5) позволяет оценить размер малых частиц d_2 . Для образца 1 размер малых частиц (диаметр < 11.5 нм) $d_2 = 8.1 \pm 0.6$ нм. Для образца 2 наблюдается бимодальное распределение по размерам $d_1 = 7.2 \pm 0.3$ нм, $d_2 = 4.9 \pm 1.0$ нм. Подобное бимодальное распределение было обнаружено ранее [32] для наночастиц, синтезированных схожим методом.

Как видно из рис. 6, для всех образцов и температур кривые намагничивания $M(B)$ имеют S-образную форму с тенденцией к насыщению. Магнитные характеристики, определенные из кривых $M(B)$, приведены в табл. 3. Намагниченности насыщения M_s несколько ниже, чем ранее установленные для объемного Fe_3O_4 $M_s \approx 90$ э.м.е./Г [33], что объясняется размером и нестехиометричностью ис-

следуемых наночастиц. В работах [33—36] показано, что снижение размера ребра наночастиц кубической формы с 40 до 20 нм приводит к снижению M_s с ≈ 90 э.м.е./г до ≈ 75 э.м.е./г, а для наночастиц сферической формы диаметром 20 нм M_s снижается до ≈ 50 э.м.е./г. Авторы [33—36] связывают снижение намагниченности насыщения при уменьшении размера наночастиц с появлением катионных вакансий и наклоном спинов на поверхности наночастиц. Дополнительная причина снижения намагниченности в образце 2 — присутствие антиферромагнитной фазы α -FeOОН ($M_s \approx 2$ э.м.е./г), чье формирование подтверждено методами РФА и мёссбауэровской спектроскопии.

В предположении однодоменной изотропной частицы для описания экспериментальных кривых намагниченности на рис. 6 можно воспользоваться функцией Ланжевена [37]. Если частица изотропна, то характер намагничивания подобен намагничиванию парамагнитных ионов с очень большим значением спина и описывается функцией:

$$M = M_s \left[\coth \left(\frac{\mu_p B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_p B} \right], \quad (6)$$

где M — намагниченность; M_s — намагниченность насыщения; μ_p — магнитный момент частицы; B — индукция магнитного поля; k_B — постоянная Больцмана; T — температура.

Для корректного описания зависимостей $M(B)$ для образцов 1 и 2 с учетом бимодального распределения, а также малых частиц Fe₃O₄ и частиц α -FeOОН, для которых $\mu_{co}B/k_B T \ll 1$, выражение (6) преобразовано к виду

$$M = M_{s1} \left[\coth \left(\frac{\mu_1 B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_1 B} \right] + M_{s2} \left[\coth \left(\frac{\mu_2 B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_2 B} \right] + BC, \quad (7)$$

где μ_1 — магнитный момент частицы со средним размером d_1 ; μ_2 — магнитный момент частицы со средним размером d_2 ; M_{s1} — намагниченность насыщения частиц со средним размером d_1 ; M_{s2} — намагниченность насыщения со средним размером d_2 ; C — константа, отвечающая за вклад в намагниченность наночастиц, для которых $\mu B/k_B T \ll 1$.

Полученные магнитные моменты позволяют выполнить альтернативную оценку размера частицы. Без учета поверхностных эффектов магнитный момент частицы μ_p можно связать с количеством элементарных ячеек (N) и магнитным моментом элементарной ячейки μ_{el} как $\mu_p = N\mu_{el}$. Зная объем элементарной ячейки V_{el} , можно оценить объем частицы $V_p = NV_{el}$. В предположении формирования сферических частиц диаметр частицы d определяется соотношением:

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{3V_p}{4\pi}}. \quad (8)$$

Принимая $V_{el} = 0.5915$ нм³ [38] и $\mu = 4\mu_B$ [39] для синтезированных наночастиц Fe₃O₄, рассчитаем μ_{p1} и μ_{p2} , d_1 и d_2 (табл. 3). Видно расхождение величин d_1 и d_2 , рассчитанных из мёссбауэровских спектров, РФА и магнитометрии. Рассмотрим возможные причины расхождения.

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ (рис. 7) имеют вид кривой с максимумом, типичный для суперпарамагнетиков. Зависимости, измеренные в режиме ZFC, характеризуются увеличением M до температуры T_b , после чего начинается падение намагниченности. Поскольку T_b соответствует энергии, необходимой моменту μ_p для выравнивания вдоль поля, то при приложении внешнего поля B энергия барьера уменьшается до $K_{eff}V_p - \mu_p B$ [40]. Таким образом, уравнение (5) принимает вид

$$K_{eff}V_p - \mu_p B = \beta k_B T_b. \quad (9)$$

СП-поведение выше T_b позволяет применить формулу (6) для описания кривой намагниченности. Как видно из рис. 3, оба образца при $T > 100$ К хорошо описываются формулой (6), при этом полученные значения $\langle d \rangle$ хорошо согласуются с размерами, рассчитанными из анализа $M(B)$. Сопоставление среднего диаметра $\langle d \rangle$ и полученные результаты представлены в табл. 4.

Несоответствие размеров, определенных различными методами, может быть обусловлено несколькими причинами: формированием частиц несферической формы и отличной поверхностной константой магнитной анизотропии, поскольку несоответствие размеров для образца 2 устраняется при $K_s = 1.2 \cdot 10^{-5}$ Дж/м². На несоответствие могут влиять такие факторы, как взаимодействие между частицами, сильная дисперсия по размерам и т. д.

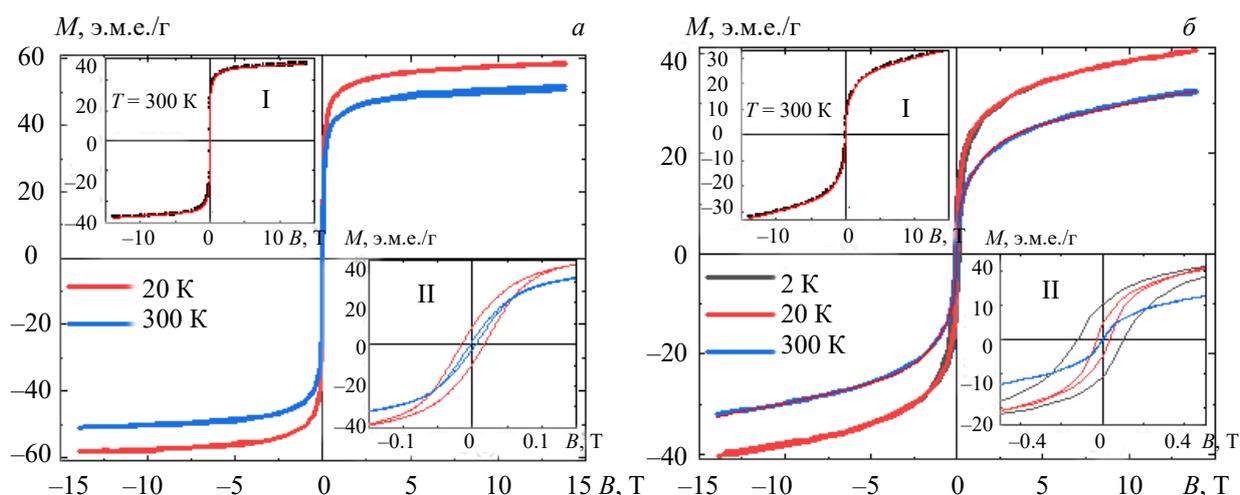


Рис. 6. Кривые намагничивания $M(B)$ образцов 1 (а) и 2 (б); на вставках I — экспериментальные данные (точки) и аппроксимационные кривые согласно (7); II — петли гистерезиса в диапазоне магнитного поля $-0.5 \geq B \geq 0.5$ Тл

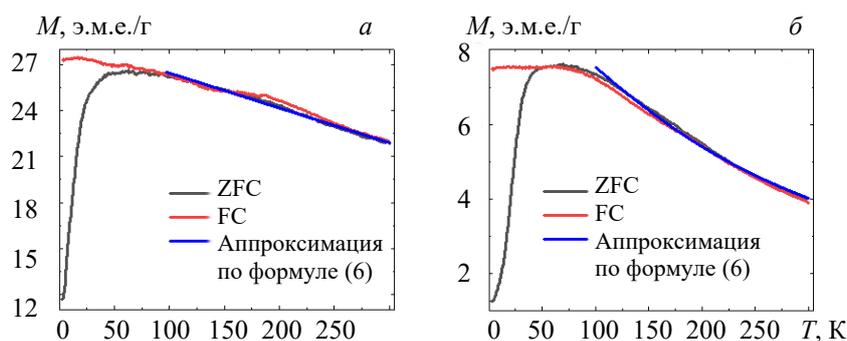


Рис. 7. Экспериментальные зависимости $M(T)$ для образцов 1 (а) и 2 (б), измеренные в режимах охлаждения в нулевом магнитном поле (режим ZFC), в поле $B = 550$ Э (режим FC) и аппроксимация участка зависимости $M(T)$ по формуле (6)

Т а б л и ц а 3. Магнитные параметры, полученные из экспериментальных кривых $M(B)$ и их аппроксимации функцией Ланжевена (7) для образцов 1 и 2

Параметр	T , К	Образец 1	Образец 2
$M_{B=14 \text{ Тл}}$	20	58.5	40.5
	300	50.9	32.2
μ_1 , $\mu\text{В}$	300	27000 ± 1100	8700 ± 300
μ_2 , $\mu\text{В}$	300	1400 ± 70	600 ± 20
M_{s1} , э.м.е./Г	300	33.8 ± 0.4	10.3 ± 0.2
M_{s2} , э.м.е./Г	300	14.7 ± 0.4	14.8 ± 0.2
M_{s1}/M_{14}	300	0.65	0.32
M_{s2}/M_{14}	300	0.29	0.46
$(C \cdot 13.92 \text{ Т})/M_{14}$	300	0.06	0.25
d_1 , нм	300	19.6 ± 1.0	13.4 ± 0.4
d_2 , нм	300	7.3 ± 0.2	5.5 ± 0.2

П р и м е ч а н и е: $M_{B=14 \text{ Тл}}$ — намагниченность при $B = 14$ Тл; μ_1 и μ_2 — магнитные моменты частиц со средним размером d_1 и d_2 ; M_{s1} и M_{s2} — намагниченность насыщения частиц с магнитным моментом μ_1 и μ_2 .

Т а б л и ц а 4. Сопоставление среднего диаметра наночастиц $\langle d \rangle$, а также d_1 и d_2 , определенных различными методами

Метод	Метод определения	Образец 1, нм	Образец 2, нм
РФА	формула Шеррера	$d_1 = 13.6 \pm 1.1$ $d_2 = 4.9 \pm 0.6$	— $d_2 = 4.0 \pm 0.4$
$M(B)$	аппроксимация функцией Ланжевена (7)	$d_1 = 19.6 \pm 1.0$ $d_2 = 7.3 \pm 0.2$	$d_1 = 13.4 \pm 0.4$ $d_2 = 5.5 \pm 0.2$
$M(T)$	формула (9)	$\langle d \rangle = 12.2$	$\langle d \rangle = 11.0$
$M(T)$	формула (6)	$\langle d \rangle = 21.1 \pm 1.5$	$\langle d \rangle = 14.4 \pm 1.4$
ЯГР	формула (5)	$d_1 > 11.5$ $d_2 = 8.1 \pm 0.6$	$d_1 = 7.2 \pm 0.3$ $d_2 = 4.9 \pm 1.0$

Заключение. Предложена методика синтеза нанокмпозитов на основе Fe₃O₄/α-FeOOH методом щелочного осаждения солей Fe²⁺ и Fe³⁺. Методами рентгенофазового анализа, мёссбауэровской спектроскопии и вибрационной магнитометрии подтвержден состав композиционных наночастиц, включающий в себя фазы Fe₃O₄ и α-FeOOH. На основании фитирования рентгенограмм, анализа температурной эволюции мёссбауэровских спектров, а также аппроксимации кривых намагниченности $M(B)$ и $M(T)$ выполнены оценки среднего диаметра наночастиц, в целом хорошо коррелирующие друг с другом и подтверждающие бимодальное распределение d . Расхождение в значениях d , вероятно, обусловлено несферической формой наночастиц, нарушением стехиометричности и влиянием фазы оксигидроксида. Получение композитного материала Fe₃O₄/α-FeOOH, характеризующегося величиной $M_s \approx 32$ э.м.е./г при $T = 300$ К, позволяет рассматривать его в качестве потенциального реактива для процессов усовершенствованного окисления с последующей (после проведения реакций) магнитной декантацией отработанного прекурсора.

Работа выполнена в рамках программы ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций”, контракта № 100-03006 и ГПНИ “Материаловедение, новые материалы и технологии” № 20211234, “ARIADNA-Модификация”, НИР № гос. регистрации 20212560, а также договора № 08/54-82/24 от 10.04. 2024 г. между НИИ ЯП БГУ и НИИ ФХП БГУ

- [1] Sifau A. Adejumo, Mary B. Ogundiran, Adeniyi O. Togun. J. Environ. Chem. Eng., **6**, N 4 (2018) 4809—4819, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.027>
- [2] Ping Zhao, Bo Jin, Qingchun Zhang, Rufang Peng. Appl. Surf. Sci., **586** (2022) 152792, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152792>.
- [3] Dong Wan, Jie Wang, Tong Chen, Weiming Xiang. Water Res., **219** (2022) 118552, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118552>
- [4] Chen Wang, Peng Shi, Zhaobo Wang, Rui Guo, Junhua You, Hangzhou Zhang. J. Environ. Chem. Eng., **11**, N 6 (2023) 111269, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111269>
- [5] Jianlong Wang, Run Zhuan. Sci. Total Environ., **701** (2020) 135023, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- [6] D. Syam Babu, Vartika Srivastava, P. V. Nidheesh, M. Suresh Kumar. Sci. Total Environ., **696** (2019) 133961, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>
- [7] J. Fedotova. Phys. Status Solidi (b), **259**, N 8 (2022) 2100653, <https://doi.org/10.1002/pssb.202100653>
- [8] Ph. H. Linh, J. Fedotova, S. Vorobyova, L. H. Nguyen, Tr. Th. Huong, H. Nh. Nguyen, Thi Ng. Anh Nguyen, Anh Son Hoang, Q. Anh Nguyen, U. Gumiennik, A. Konakov, M. Bushinskij, P. Zukowski, T. N. Koltunowicz. Mat. Sci. Eng. B, **295** (2023) 116571, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116571>
- [9] Ling Zhao, Zhi-Rong Lin, Xiao-Hong Ma, Yuan-Hua Dong. Chem. Eng. J., **352** (2018) 343—351, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.035>
- [10] Bettina Zinder, Gerhard Furrer, Werner Stumm. Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, N 9 (1986) 1861—1869, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90244-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90244-9)
- [11] Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen, Cheu-Ping Chang. J. Heat Transfer, **65**, N 3 (1999) 277—288, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00268-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00268-4)
- [12] Z. M. Li, P. J. Shea, S. D. Comfort. Chemosphere, **36**, N 8 (1998) 1849—1865, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10073-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10073-X)

- [13] **Martin Sörensen, Fritz H. Frimmel.** *Water Res.*, **31**, N 11 (1997) 2885—2891, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00143-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00143-7)
- [14] **K. Lagarec, D. G. Rancourt.** *Recoil-Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows.* University of Ottawa, Ottawa, ON 43 (1998)
- [15] **D. G. Rancourt, J. Y. Ping.** *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **58** (1991) 85
- [16] Powder Diffraction File [Электронный ресурс]: PDF-2 database/The International Centre for Diffraction Data. Release 2024. Электрон. дан. (1 DVD-ROM). Mode of access: <http://www.icdd.com>
- [17] **A. L. Patterson.** *Phys. Rev.*, **56**, N 10 (1939) 978—982
- [18] **C. E. Johnson, J. A. Johnson, H. Y. Hah, M. Cole, S. Gray, V. Kolesnichenko, P. Kucheryavy, G. Goloverda.** *Hyperfine Interact.*, **237**, N 27 (2016), <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1277-6>
- [19] **E. Kuchma, St. Kubrin, A. Soldatov.** *Biomed.*, **6** (2018) 78, <https://doi.org/10.3390/biomedicines6030078>
- [20] **P. H. Linh, N. X. Phuc, L. V. Hong.** *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **460** (2018) 128—136
- [21] **A. I. Figueroa.** *Physics Proc.*, **75** (2015) 1050—1057, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.12.174>
- [22] **M. Iizumi.** *Struct. Sci.*, **38**, N 8 (1982) 2121—2133, <https://doi.org/10.1107/S0567740882008176>
- [23] **I. Dézsi.** *J. Appl. Phys.*, **103**, N 10 (2008), <https://doi.org/10.1063/1.2937252>
- [24] **В. Г. Костишин, Б. К. Остафийчук, В. В. Мокляк, А. В. Нуриев.** *Изв. вузов. Материалы электронной техники*, **4** (2013) 22—29, <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-4-22-29>
- [25] **Sei J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend.** *Hyper. Interact.*, **112** (1998) 59—66, <https://doi.org/10.1023/A:1011076308501>
- [26] **Kawauchi Taizo, Miura Yoshio, Asakawa Kanta, Fukutani Katsuyuki.** *J. Phys. Commun.*, **4**, N 11 (2020) 115001, <https://dx.doi.org/10.1088/2399-6528/abc8da>
- [27] **M. J. Navrotsky, A. Woodfield, B. F. Lang, B. E. Boerio-Goates, Jr., R. A. Fisher.** *J. Low Temp. Phys.*, **130** (2003) 69—76, <https://doi.org/10.1023/a:1021897402158>
- [28] **J. W. Niemantsverdriet, C. F. J. Flipse, B. Selman, J. J. Van Loef, A. M. Van der Kraan.** *Phys. Lett. A*, **100**, N 8 (1984) 445—447, [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(84\)90641-8](https://doi.org/10.1016/0375-9601(84)90641-8)
- [29] **X. Batlle.** *Appl. Phys.*, **74**, N 5 (1993) 3333—3341
- [30] **J. Shebha Anandhi, T. Arun, R. J. Joseyphu.** *Phys. B: Cond. Matter*, **598**, 1 (2020) 412429, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412429>
- [31] **С. В. Столяр, С. В. Комогорцев, Л. А. Чеканова, Р. Н. Ярославцев, О. А. Баюков, Д. А. Великанов, М. Н. Волочаев, Е. В. Черемискина, М. Sh. Vairmani, П. Е. Ерошенко, Р. С. Исаков.** *Письма в ЖТФ*, **45**, № 17 (2019) 28—30, <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.17.48220.17886>
- [32] **A.-F. Lehlooh, S. H. Mahmood.** *J. Magn. Magn. Mater.*, **151**, N 1-2 (1995) 163—166, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00385-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00385-1)
- [33] **П. П. Горбик, В. Н. Мищенко, Н. В. Абрамов, Д. Г. Усов, Ю. Н. Трошенко.** *Химия, физика и технология поверхности*, № 16 (2010) 165—176
- [34] **Carlos Martínez-Boubeta, Konstantinos Simeonidis, Antonios Makridis, Makis Angelakeris, Oscar Iglesias, Pablo Guardia, Andreu Cabot, Lluís Yedra, Sonia Estradé, Francesca Peiró, Zineb Saghi, Paul A. Midgley, Iván Conde-Leborán, David Serantes, Daniel Baldomir.** *Sci. Rep.*, **3** (2013) 1652, <https://doi.org/10.1038/srep01652>
- [35] **C. Martínez-Boubeta, K. Simeonidis, M. Angelakeris, N. Pazos-Pérez, M. Giersig, A. Delimitis, L. Nalbandian, V. Alexandrakis, D. Niarchos.** *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 054430, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.054430>
- [36] **S. Disch, E. Wetterskog, R. P. Hermann, A. Wiedenmann, U. Vainio, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström, Th. Brückel.** *New J. Phys.*, **14** (2012), <https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/1/013025>
- [37] **Seung-hyun Noh, Wonjun Na, Jung-tak Jang, Jae-Hyun Lee, Eun Jung Lee, Seung Ho Moon, Yongjun Lim, Jeon-Soo Shin, Jinwoo Cheon.** *Nano Lett.*, **12**, N 7 (2012) 3716—3721, <https://doi.org/10.1021/nl301499u>
- [38] **С. В. Вонсовский.** *Магнетизм*, Москва, Наука (1971)
- [39] **W. Zhu, J. Winterstein, I. Maimon, Q. Yin, L. Yuan, A. N. Kolmogorov, R. Sharma, G. Zhou.** *Phys. Chem. C*, **120**, N 27 (2016) 14854—14862, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02033>
- [40] **K. Persson.** *Materials Data on Fe₃O₄ (SG:227) by Materials Project.* United States, doi: 10.17188/1194194 (2015), <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-19306/>