

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ

Ю. А. ФЕДОТОВА<sup>1)</sup>, В. Э. ГУМЕННИК<sup>2)</sup>, С. А. ВОРОБЬЕВА<sup>3)</sup>,  
М. М. ДЕГТЯРИК<sup>3)</sup>, А. А. ХАРЧЕНКО<sup>1)</sup>, Я. ПШЕВОЗНИК<sup>2)</sup>, Ч. КАПУСТА<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Горно-металлургическая академия им. Станислава Сташица,  
пр. А. Мицкевича, 30, 30-059, г. Краков, Польша

<sup>3)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Химическим осаждением из водных растворов получены порошки  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ . Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР) исследованы фазовый состав и локальное окружение ионов железа в наночастицах оксида железа, легированного гадолинием. Интерпретация рентгенограмм и ЯГР-спектров свидетельствует о наличии в образцах суперпозиции маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### Образец цитирования:

Федотова ЮА, Гуменник ВЭ, Воробьева СА, Дегтярик ММ, Харченко АА, Пшевозник Я, Капуста Ч. Фазовый состав и локальное окружение ионов железа в наночастицах оксида железа, легированного гадолинием. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:30–37. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-30-37>

### For citation:

Fedotova JA, Gumiennik UE, Vorobyova SA, Degtyarik MM, Kharchanka AA, Przewoznik Ja, Kapusta Cz. Phase composition and local environment of iron ions in gadolinium-doped iron oxide nanoparticles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:30–37. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-30-37>

### Авторы:

**Юлия Александровна Федотова** – доктор физико-математических наук; заместитель директора.

**Владислав Эдмундович Гуменник** – аспирант кафедры физики твердого тела факультета физики и прикладной информатики. Научный руководитель – Я. Пшевозник.

**Светлана Александровна Воробьева** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Михаил Михайлович Дегтярик** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Андрей Андреевич Харченко** – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.

**Януш Пшевозник** – доктор наук (химия); профессор кафедры физики твердого тела факультета физики и прикладной информатики.

**Чеслав Капуста** – доктор наук (химия), профессор; профессор кафедры физики твердого тела факультета физики и прикладной информатики.

### Authors:

**Julia A. Fedotova**, doctor of science (physics and mathematics); deputy director.

[julia@hep.by](mailto:julia@hep.by)  
<https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>

**Uladzislav E. Gumiennik**, postgraduate student at the department of solid state physics, faculty of physics and applied computer science.

[uladzislaw.gumiennik@gmail.com](mailto:uladzislaw.gumiennik@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0003-3375-0054>

**Svetlana A. Vorobyova**, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

[vorobyova@bsu.by](mailto:vorobyova@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0003-2221-909X>

**Mikhail M. Degtyarik**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

[dmonijamm@mail.ru](mailto:dmonijamm@mail.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-5924-5753>

**Andrei A. Kharchanka**, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of advanced materials physics.

[xaatm@mail.ru](mailto:xaatm@mail.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>

**Janusz Przewoznik**, doctor of science (chemistry); professor at the department of solid state physics, faculty of physics and applied computer science.

[januszp@agh.edu.pl](mailto:januszp@agh.edu.pl)  
<https://orcid.org/0000-0002-2313-7611>

**Czeslaw Kapusta**, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of solid state physics, faculty of physics and applied computer science.

[kapusta@agh.edu.pl](mailto:kapusta@agh.edu.pl)  
<https://orcid.org/0000-0002-4061-0124>

и гидроксида железа  $\alpha$ -FeOOH. Обнаружено, что при осаждении порошков в присутствии нитрата гадолиния наблюдается увеличение содержания гидроксида железа  $\alpha$ -FeOOH, который исчезает после отжига при 200 °С.

**Ключевые слова:** магнитные наночастицы; гидроксиды; химическое осаждение; рентгеноструктурный анализ; локальный атомный порядок.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X21VTNG-003).

## PHASE COMPOSITION AND LOCAL ENVIRONMENT OF IRON IONS IN GADOLINIUM-DOPED IRON OXIDE NANOPARTICLES

*J. A. FEDOTOVA<sup>a</sup>, U. E. GUMIENNIK<sup>b</sup>, S. A. VOROBYOVA<sup>c</sup>, M. M. DEGTYARIK<sup>c</sup>,  
A. A. KHARCHANKA<sup>a</sup>, Ja. PRZEWOZNIK<sup>b</sup>, Cz. KAPUSTA<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,  
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

<sup>b</sup>*AGH University of Science and Technology, 30 Mickiewicza Avenue, Krakow 30-059, Poland*

<sup>c</sup>*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

*Corresponding author: A. A. Kharchanka (xaatm@mail.ru)*

FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O, Fe<sub>2.95</sub>Gd<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> powders were obtained by chemical precipitation from aqueous solutions. The phase composition and local environment of iron ions in gadolinium-doped iron oxide nanoparticles were studied by X-ray diffraction analysis and nuclear gamma resonance (NGR) spectroscopy. Interpretation of radiographs and NGR spectra of synthesised samples indicates the presence of a superposition of maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and iron hydroxide  $\alpha$ -FeOOH in the samples. It was found that under the deposition of powders in the presence of gadolinium nitrate, an increase in the content of iron hydroxide  $\alpha$ -FeOOH is observed, which disappears after annealing at 200 °С.

**Keywords:** magnetic nanoparticles; hydroxides; chemical precipitation; X-ray diffraction analysis; local atomic order.

**Acknowledgements.** The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X21VTNG-003).

### Введение

Наночастицы оксидов железа (магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и маггемит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) обладают уникальным сочетанием свойств, к числу которых относятся достаточно высокая намагниченность насыщения (до 80 э. м. е./Г), варьируемая коэрцитивная сила, химическая стабильность, биосовместимость, а также относительно легкая с технологической точки зрения возможность получать необходимые размер, форму, кристаллическую решетку и состав наночастиц [1–3]. Многофункциональность указанных наночастиц открывает перспективы их применения в новой области – тераностике (theranostics), которая сочетает диагностику различных заболеваний (например, магниторезонансную томографию) с терапией, включая адресную доставку лекарств, гипертермию и т. д. [1; 2]. Размеры наночастиц оксидов железа, применяемые в биомедицине, как правило, должны находиться в нанодиапазоне, т. е. иметь меньшие либо сопоставимые с клетками, вирусами, белками или генами размеры [3].

В мире ведется активный поиск легирующих элементов, которые позволят улучшить функциональные параметры наночастиц оксидов железа для различных биомедицинских применений. К числу перспективных элементов для легирования, активно влияющих на магнитные характеристики Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, относятся редкоземельные элементы, такие как гадолиний. Поскольку концентрация внедряемой примеси гадолиния заметно модифицирует отклик материалов на внешнее магнитное поле, проведены систематические исследования структуры и свойств наночастиц Fe<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, легированного Gd<sup>3+</sup> в диапазоне концентраций 0,5–10,0 мол. % [4–7]. Недавние исследования [4] показали, что легирование магнетита гадолинием с использованием методов соосаждения в водной среде влияет на процессы роста наночастиц и позволяет синтезировать частицы с контролируемым размером (от 18 до 44 нм). Структурный анализ выявил, что Gd<sup>3+</sup> случайным образом встраивается в октаэдрические узлы магнетита. По сравнению с исходными суперпарамагнитными наночастицами магнетита наночастицы Fe<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,085 ± 0,002) демонстрируют ферримагнитные свойства с небольшой коэрцитивной силой (~65 Э) и незначительно пониженной намагниченностью при 260 К.

Подтверждено экспериментально [5], что по сравнению с наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  легированные Gd наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  характеризуются более высокими значениями удельной мощности поглощения. Это свидетельствует о их потенциале для применения в гипертермии поврежденных клеток. Доказана эффективность наночастиц  $\text{Fe}_{3-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  для процесса гипертермии как при высоких (выше  $45^\circ\text{C}$ ), так и при умеренных (в диапазоне от  $39$  до  $42^\circ\text{C}$ ) температурах [5]. В работе [6] тесты показывают, что раствор коллоида наночастиц  $\text{Fe}_{3-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  (1 и 2 мг/мл) при содержании  $\text{Gd}^{3+}$  в диапазоне 0,5–5,1 мол. % может повышать температуру на  $3^\circ\text{C}$  в течение 20–30 мин цикла гипертермии. Однако подбор адекватных легирующих концентраций  $\text{Gd}^{3+}$  позволяет повысить функциональность наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для одновременного использования в качестве контрастных агентов магнитной томографии и медиаторов в процессе гипертермии.

Одной из проблем, возникающих при химическом синтезе наночастиц оксидов железа и последующем их легировании ионами  $\text{Gd}^{3+}$ , является сопутствующее этим процессам формирование различных полиморфных модификаций гидроксидов железа (гётит  $\alpha\text{-FeOOH}$ , лепидокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$  либо ферроксигит  $\delta\text{-FeOOH}$ ). Согласно исследованиям [8–10] образование включений гидроксидов железа, например  $\alpha\text{-FeOOH}$ , представляет собой промежуточное звено в цепочке синтеза оксидов железа методом химического соосаждения [11]. Однако формирование гидроксидов железа, демонстрирующих антиферромагнитные свойства [12], является крайне нежелательным с точки зрения требуемых высоких значений намагнитченности насыщения для эффективной гипертермии и адресной доставки лекарственных препаратов. Анализ литературных данных показывает, что определенная сложность возникает не только с получением порошков наночастиц, не содержащих гидроксиды железа, но и с корректной идентификацией фазового состава подобных наночастиц. Это обусловлено очень близкими значениями параметров кристаллической решетки оксидов и гидроксидов железа, большим количеством их модификаций, а также возможными наноразмерными эффектами (уширение спектральных линий и линий отражения в рентгеноструктурном анализе, суперпарамагнитная релаксация и т. д.).

В настоящей работе представлены результаты исследования наночастиц оксидов железа, легированных ионами  $\text{Gd}^{3+}$ , методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР), сочетание которых позволяет проводить корректную идентификацию фазового состава порошков, а также оптимизировать подходы к устранению в порошках фаз гидроксидов железа.

### Экспериментальная часть

Порошок  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  получали химическим осаждением из водных растворов солей двух- и трехвалентного железа. Для этого к 60 мл концентрированного раствора аммиака при интенсивном перемешивании в течение 25 мин добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 6,60 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 11,63 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При получении порошков, легированных гадолинием ( $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ ), к 60 мл концентрированного раствора аммиака при интенсивном перемешивании в течение 25 мин добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 5,86 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 11,10 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,47 г  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (синтез  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$ ); 5,11 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 9,44 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,83 г  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (синтез  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ ). Образовавшиеся осадки черного цвета промывали дистиллированной водой до pH 8–9 методом декантации, после чего отделяли центрифугированием и сушили в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Отжиг порошков проводили при  $200^\circ\text{C}$  в вакуумной печи с параллельным снятием рентгенограмм.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ порошков выполняли при комнатной температуре на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия) с приставкой для микроанализа Aztec Energy Advanced X-Max 80 (*Oxford Instruments*, Великобритания).

Рентгеноструктурный анализ порошков проводили на дифрактометре Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) с использованием характеристического рентгеновского  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, графитового монохроматора и линейного детектора X'Celerator (*PANalytical*). Рентгенограммы записывали в геометрии Брегга – Брентано при сканировании в диапазоне углов отражения  $10\text{--}120^\circ$ .

Спектры ЯГР регистрировали при комнатной температуре и при 4 К на спектрометре MS4 (*SeeCo*, США) с источником  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (12 мКи). Низкотемпературные измерения проводили с использованием криосистемы замкнутого цикла CCS-850 (*Janis Research Company*, США). Температуру контролировали на регуляторе температуры LS335 (*Lake Shore Cryotronics*, США) с двумя калиброванными датчиками DT-670 с точностью  $\pm 0,005$  К.

### Результаты эксперимента

Изображения СЭМ и результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа, полученные на порошках  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ , приведены на рис. 1. На микрофотографиях видны достаточно крупные частицы микронного размера. Выполненный анализ химического состава и его картирование подтверждают наличие гомогенного распределения примеси гадолиния с концентрацией до 2 ат. % в исследуемых образцах.

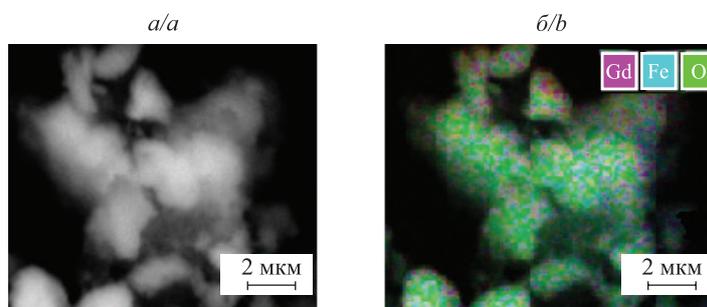


Рис. 1. Изображение СЭМ (а) и картирование элементного состава (б) порошка  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$   
Fig. 1. SEM image (a) and elemental composition mapping (b) of  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  powder

Как следует из рис. 2, рентгенограммы порошков  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  имеют весьма схожий вид. Фазовый анализ, проведенный в программе *FullProf*, показал, что в образцах присутствуют фаза маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и одна из модификаций гидроксида  $\text{FeOOH}$  ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - либо  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ ). Соотношение (в %) фаз оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гидроксида железа  $\text{FeOOH}$  в порошках  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  составляет 60 : 40. В то же время по сравнению с линиями фазы  $\text{FeOOH}$  линии отражения, соответствующие  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , отличаются значительным уширением (ширина на полувысоте  $\approx 0,56^\circ$ ). Расчет по формуле Дебая – Шеррера позволяет оценить размер областей когерентного рассеяния для оксида железа ( $d \approx 16$  нм).

Заметное различие в интерпретации рентгенограмм порошков, легированных гадолинием, и порошков исходного оксида железа наблюдается в диапазонах углов  $20\text{--}22^\circ$  и  $32\text{--}40^\circ$ . Видно, что в порошках  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  происходит значительный рост интенсивности линий отражения при углах  $21,18^\circ$  и  $36,66^\circ$ , характеризующих фазу  $\text{FeOOH}$ . Это отражается в увеличении вклада данной фазы в рентгенограммы до 50 и 55 % для порошков  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  соответственно. Также следует отметить, что внедрение малых концентраций гадолиния не оказывает заметного влияния на линии отражения, характерные для оксида железа.

В результате отжига значительно снижаются интенсивности линий, наблюдаемых при углах  $21,18^\circ$  и  $36,66^\circ$ , которые характеризуют гидроксиды железа, а также сужаются линии отражения, соответствующие маггемиту. Кроме того, появляются линии при углах отражения  $24,19^\circ$ ,  $40,9^\circ$  и  $49,5^\circ$ , отвечающих фазе гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [12].

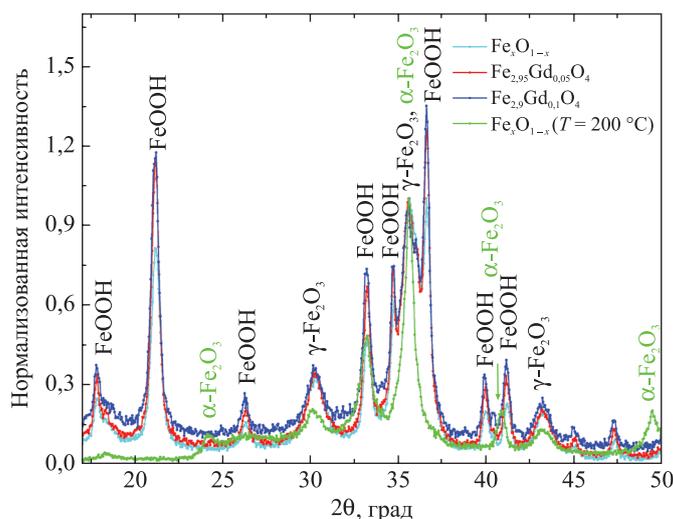


Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ порошков  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до и после отжига при  $200^\circ\text{C}$  и порошков  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$   
Fig. 2. X-ray diffraction analysis of  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  iron oxide powder samples before and after annealing at  $200^\circ\text{C}$  and  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  powders

Спектры ЯГР порошков  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до и после отжига при 200 °С, а также спектры ЯГР порошков  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ , измеренные при 300 и 20 К, показаны на рис. 3. Наилучшая аппроксимация ЯГР-спектров при 300 К для всех исследованных порошков выполнена в предположении суперпозиции одного дублета и нескольких секстетов. Количество подспектров всегда было минимально необходимым для получения оптимальной аппроксимации с точки зрения значений  $\chi^2$ . В таблице приведены значения сверхтонких параметров, характеризующих данные подспектры.

В случае порошка  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на ЯГР-спектре при 300 К (рис. 3, а) наблюдается дублет ( $\delta = 0,38$  мм/с,  $\Delta = 0,73$  мм/с), вклад которого составляет 14 %. Кроме того, в центральной части спектра присутствует магнитно-коллапсированный подспектр ( $H_{\text{эф1}} \approx 15$  Тл,  $\delta_1 = 0,30$  мм/с,  $A = 39$  %), а также два магнитно-расщепленных секстета ( $H_{\text{эф2}} = 48,9$  Тл,  $\delta_2 = 0,37$  мм/с,  $\Delta_2 = -0,09$  мм/с,  $A = 26$  %;  $H_{\text{эф3}} = 43,5$  Тл,  $\delta_3 = 0,36$  мм/с,  $\Delta_3 = -0,05$  мм/с,  $A = 21$  %).

**Параметры сверхтонких взаимодействий, определенные из аппроксимации ЯГР-спектров порошков  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$**

**Parameters of hyperfine interactions determined from the approximation of the Mössbauer spectra of  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  powders**

Состав	Температура, К	Фаза	Подспектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$H_{\text{эф}}$ , Тл	$A$ , %
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	300	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,30	0	$\approx 15$	39
		FeOOH	$D$	0,38	0,73	–	14
		FeOOH	$H_{\text{эф2}}$	0,37	-0,09	48,9	26
		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф3}}$	0,36	-0,05	43,5	21
	20	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,32	0,02	50,2	54
		FeOOH	$H_{\text{эф2}}$	0,34	-0,14	49,0	46
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после отжига	300	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,29	0	$\approx 15$	48
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф6}}$	0,37	-0,10	49,1	31
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф7}}$	0,36	-0,07	44,3	21
	20	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,37	-0,07	51,0	57
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф6}}$	0,29	-0,01	49,5	43
$\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$	300	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,42	4,98	$\approx 15$	45
		FeOOH	$D$	0,38	0,74	–	10
		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф3}}$	0,35	0,01	45,4	6
		FeOOH	$H_{\text{эф4}}$	0,36	-0,11	35,9	15
		FeOOH	$H_{\text{эф5}}$	0,36	-0,13	31,7	24
	20	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,32	0,03	49,9	45
FeOOH		$H_{\text{эф2}}$	0,34	-0,14	49,0	55	
$\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$	300	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,45	–	$\approx 15$	44
		FeOOH	$D$	0,36	0,67	–	15
		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф3}}$	0,32	0,03	46,6	2
		FeOOH	$H_{\text{эф4}}$	0,36	-0,12	34,9	15
		FeOOH	$H_{\text{эф5}}$	0,34	-0,13	29,9	25
	20	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_{\text{эф1}}$	0,37	0,14	49,8	42
FeOOH		$H_{\text{эф2}}$	0,33	-0,13	49,1	58	

Примечание.  $\delta$  – изомерный сдвиг;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление;  $H_{\text{эф}}$  – эффективное магнитное поле на ядре  $^{57}\text{Fe}$ ;  $A$  – относительный вклад локальной конфигурации  $^{57}\text{Fe}$ ;  $D$  – дублет.

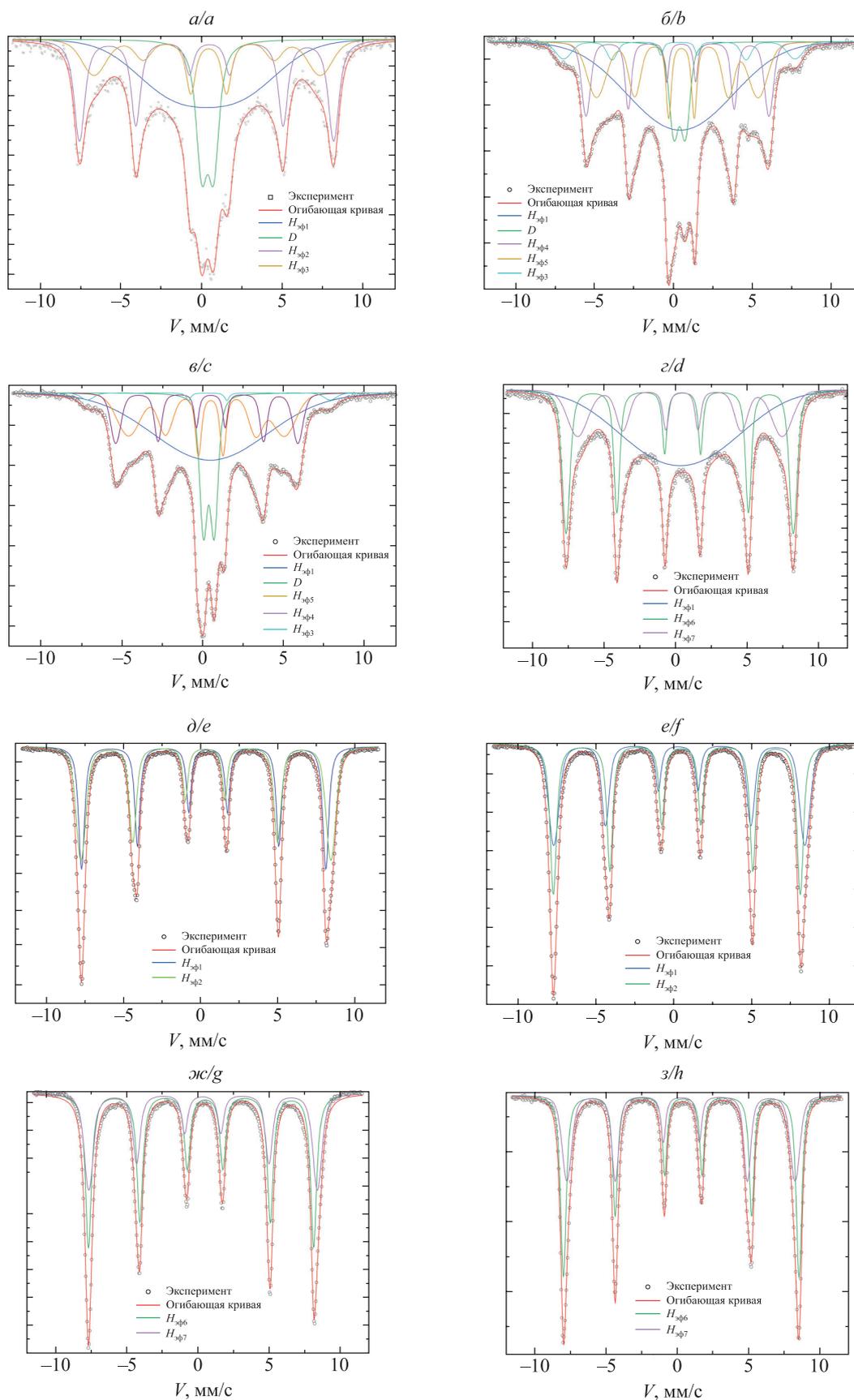


Рис. 3. Спектры ЯГР порошков  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (а, д) до и после отжига при  $200^\circ\text{C}$  (з, э) и спектры ЯГР порошков  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$  (б, е) и  $\text{Fe}_{2.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_4$  (в, ж), измеренные при  $300\text{ K}$  (а – з) и  $20\text{ K}$  (д – з)

Fig. 3. Mössbauer spectra of  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  powders (a, e) before and after annealing at  $200^\circ\text{C}$  (d, h) and Mössbauer spectra of  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$  powders (b, f) and  $\text{Fe}_{2.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_4$  powders (c, g), measured at  $300\text{ K}$  (a – d) and  $20\text{ K}$  (e – h)

Спектры ЯГР порошков  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ , измеренные при 300 К, приведены на рис. 3, б, в. Указанные спектры были аппроксимированы суперпозицией дублета ( $\delta = 0,36\text{--}0,38$  мм/с,  $\Delta = 0,67\text{--}0,74$  мм/с,  $A = 10\text{--}15$  %), магнитно-коллапсированным подспектром ( $H_{\text{эф1}} \approx 15$  Тл,  $\delta_1 = 0,42\text{--}0,45$  мм/с,  $A = 44\text{--}45$  %) и тремя магнитно-расщепленными секстетами ( $H_{\text{эф3}} = 45,4\text{--}46,6$  Тл,  $\delta_3 \approx 0,32\text{--}0,36$  мм/с,  $A = 2\text{--}6$  %;  $H_{\text{эф4}} = 34,9\text{--}35,9$  Тл,  $\delta_4 = 0,36$  мм/с,  $A = 15$  %;  $H_{\text{эф5}} = 29,9\text{--}31,7$  Тл,  $\delta_5 = 0,34\text{--}0,36$  мм/с,  $A = 24\text{--}25$  %). Таким образом, в процессе легирования ионами гадолиния в порошках возникают дополнительные локальные конфигурации ионов железа, характеризующиеся полями  $H_{\text{эф}} \approx 30\text{--}35$  Тл и совокупным вкладом в спектры до 40 %.

Очевидно, что наблюдаемые значения сверхтонких параметров подспектров с одинаковой вероятностью могут характеризовать как оксидные фазы ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [12]), так и фазы различных гидроксидов железа ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - либо  $\delta\text{-FeOOH}$  [12]). Вместе с тем полученные спектры во всех случаях исключают формирование фаз магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , поскольку не наблюдаются параметры, характерные для  $\text{Fe}^{2+}$ , занимающего октаэдрические поры в соответствующей кристаллической решетке. Интерпретация ЯГР-спектров может усложняться возможным присутствием наноразмерных магнитных частиц, проявляющих эффект суперпарамагнитной релаксации при комнатной температуре. В связи с этим для более точной идентификации фазового состава порошков  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и образцов  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  проведены измерения ЯГР-спектров при 20 К, а также определены спектры  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  после отжига.

Из рис. 3, д – ж, видно, что низкотемпературные спектры успешно аппроксимируются двумя магнитными секстетами ( $H_{\text{эф1}} = 49,8\text{--}49,9$  Тл,  $\delta_1 = 0,32\text{--}0,37$  мм/с,  $\Delta_1 = 0,03\text{--}0,14$  мм/с,  $A = 42\text{--}45$  %;  $H_{\text{эф2}} = 49,0\text{--}49,1$  Тл,  $\delta_2 = 0,33\text{--}0,34$  мм/с,  $\Delta_1 = -0,13\text{--}0,14$  мм/с,  $A = 55\text{--}58$  %) с достаточно узкими линиями. Магнитно-коллапсированный секстет  $H_{\text{эф1}}$  и дублет полностью отсутствуют. В целом низкотемпературные спектры образцов  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$  могут быть аппроксимированы аналогичным образом (см. таблицу).

Следует отметить, что в полученных при 20 К спектрах ЯГР, которые отражают фактическую магнитную структуру порошков (т. е. без наложения потенциального эффекта суперпарамагнитной релаксации), соотношение двух наблюдаемых секстетов достаточно хорошо совпадает с содержанием фаз  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$ , определенным методом РСА. Это дает основание для интерпретации секстетов  $H_{\text{эф1}}$  и  $H_{\text{эф2}}$  как вкладов фаз  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$  соответственно.

Вместе с тем существует неопределенность в интерпретации подспектров  $D$ ,  $H_{\text{эф3}}$ ,  $H_{\text{эф4}}$  и  $H_{\text{эф5}}$ , наблюдаемых при 300 К. Для более точного определения соответствующих фаз были измерены при 300 и 20 К ЯГР-спектры отожженного образца  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Отличительными чертами измеренного при 300 К спектра отожженного образца являются сохранение вклада магнитно-коллапсированного подспектра  $H_{\text{эф1}}$  и исчезновение дублета. С учетом результатов РСА, показывающих практически полное исчезновение линий отражения для фазы  $\text{FeOOH}$ , следует предположить, что дублет соответствует вкладу данной фазы. Определенное из рентгенограмм сопоставление вкладов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$  в образце  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до отжига позволяет интерпретировать подспектр  $H_{\text{эф3}}$  как дополнительный вклад фазы магнетита. Таким образом, при 300 К фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на ЯГР-спектре проявляется в виде магнитно-коллапсированного подспектра  $H_{\text{эф1}}$  и секстета  $H_{\text{эф3}}$ , а фаза  $\text{FeOOH}$  – в виде суперпозиции дублета и секстета  $H_{\text{эф2}}$ .

Магнитно-расщепленные подспектры  $H_{\text{эф4}}$  и  $H_{\text{эф5}}$ , обнаруживаемые при 300 К на ЯГР-спектрах образцов  $\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{2,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_4$ , соответствуют дополнительным вкладам гидроксидов  $\text{FeOOH}$ , увеличение содержания которых наблюдается на рентгенограммах этих образцов. Как следует из аппроксимации ЯГР-спектров данных образцов, суммарный вклад подспектров  $D$  (10–15 %),  $H_{\text{эф4}}$  (15 %) и  $H_{\text{эф5}}$  (24–25 %) совпадает с относительным содержанием фазы  $\text{FeOOH}$  (50–55 %) согласно данным РСА.

Низкотемпературный ЯГР-спектр образца  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  после отжига ( $T = 20$  К) аппроксимирован в предположении суперпозиции двух секстетов  $H_{\text{эф1}}$  и  $H_{\text{эф6}}$ , отражающих присутствие фаз магнетита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (57 %) и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (43 %) в соответствии с результатами РСА. Спектр данного образца, полученный при комнатной температуре, имеет более сложный вид и может быть аппроксимирован суперпозицией магнитно-коллапсированного подспектра  $H_{\text{эф1}}$  (48 %) и двух магнитно-расщепленных секстетов ( $H_{\text{эф6}} = 49,1$  Тл,  $\delta_6 = 0,37$  мм/с,  $\Delta_6 = -0,10$  мм/с,  $A = 31$  %;  $H_{\text{эф7}} = 44,3$  Тл,  $\delta_7 = 0,36$  мм/с,  $\Delta_7 = -0,07$  мм/с,  $A = 21$  %). Подспектр  $H_{\text{эф1}}$  соответствует фазе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в то время как секстеты  $H_{\text{эф6}}$  и  $H_{\text{эф7}}$  – фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## Заключение

Методами РСА и ЯГР-спектроскопии исследованы фазовый состав и локальное окружение ионов железа в полученных химическим осаждением из водных растворов наночастицах оксида железа, легированного гадолинием. Интерпретация рентгенограмм и ЯГР-спектров свидетельствует о присутствии

в синтезированных образцах суперпозиции маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гидроксида железа  $\alpha\text{-FeOOH}$ . В порошках  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  содержание фазы гидроксида железа  $\alpha\text{-FeOOH}$  составляет 40 %. При допировании гадолинием содержание  $\alpha\text{-FeOOH}$  увеличивается до 55 %. После отжига ( $T = 200 \text{ K}$ ) образец  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  содержит фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , фаза гидроксида железа  $\alpha\text{-FeOOH}$  отсутствует.

### Библиографические ссылки / References

1. Yallapu MM, Othman SF, Curtis ET, Gupta BK, Jaggi M, Chauhan SC. Multi-functional magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer therapy. *Biomaterials*. 2011;32(7):1890–1905. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.11.028.
2. Kandasamy G, Maity D. Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for *in vitro* and *in vivo* cancer nanotheranostics. *International Journal of Pharmaceutics*. 2015;496(2):191–218. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2015.10.058.
3. Nguyen D, Kim K.-S. Controlled magnetic properties of iron oxide-based nanoparticles for smart therapy. *KONA Powder and Particle Journal*. 2016;33:33–47. DOI: 10.14356/kona.2016010.
4. Zhang H, Malik V, Mallapragada S, Akinc M. Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;423:386–394. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.005.
5. Jiang P-Sh, Tsai H-Yu, Drake P, Wang F-N, Chiang Ch-Sh. Gadolinium-doped iron oxide nanoparticles induced magnetic field hyperthermia combined with radiotherapy increases tumour response by vascular disruption and improved oxygenation. *International Journal of Hyperthermia*. 2017;33(7):770–778. DOI: 10.1080/02656736.2017.1308019.
6. Budnyk AP, Lastovina TA, Bugaev AL, Polyakov VA, Vetlitsyna-Novikova KS, Sirota MA, et al. Gd<sup>3+</sup>-doped magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Spectroscopy*. 2018;2018:1412563. DOI: 10.1155/2018/1412563.
7. Paliwadana-Arachchige M, Naik VM, Vaishnav PP, Jena BP, Naik R. Gd-doped superparamagnetic magnetite nanoparticles for potential cancer theranostics. In: Seehra MS, editor. *Nanostructured Materials: Fabrication to Applications*. London: InTech Publishers; 2017. 222 p. DOI: 10.5772/intechopen.68219.
8. Schwertmann U, Cornell RM. *Iron oxide in the laboratory*. Weinheim: VCH; 1991. 137 p.
9. Klissurski DG, Bluskov VN. A Mössbauer study of the thermal decomposition of highly disperse  $\alpha\text{-FeOOH}$ . *Materials Chemistry*. 1980;5(1):67–71. DOI: 10.1016/0390-6035(80)90036-X.
10. Goni-Elizalde S, Garcia-Clavel ME. Thermal behavior in air of iron oxyhydroxides obtained from the method of homogeneous precipitation. Part I. Goethite samples of varying crystallinity. *Thermochimica Acta*. 1988;124:359–369. DOI: 10.1016/0040-6031(88)87038-2.
11. Predoi D, Kuncser V, Zaharescu M, Jitianu A, Crisan M, Keune W, et al.  $\text{Fe}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$  nanocomposites studied by Mössbauer spectroscopy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006;8(2):518.
12. Murad E. Chapter 12.1. Mössbauer spectroscopy of clays and clay minerals. *Developments in Clay Science*. 2006;1:755–764. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01027-5.

Получена 18.07.2022 / принята 01.08.2022.  
Received 18.07.2022 / accepted 01.08.2022.