

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Гареев Камиль Газинурович

**МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА**

Специальность: 1.3.12 – Физика магнитных явлений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре микро- и наноэлектроники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)»

- Научный консультант** – **Харитонский Петр Владимирович**, доктор физико-математических наук, доцент
- Официальные оппоненты** – **Костишин Владимир Григорьевич**, доктор физико-математических наук, член-корреспондент Академии инженерных наук РФ, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», институт новых материалов, зав. кафедрой технологии материалов электроники
- Пятаков Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, профессор РАН, МГУ имени М. В. Ломоносова, физический факультет, профессор кафедры физики колебаний
- Юрасов Алексей Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, институт перспективных технологий и индустриального программирования, профессор кафедры наноэлектроники

Защита диссертации состоится «**22**» мая **2025** г. в **15 часов 20 минут** на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3337>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т. Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оксиды железа являются давно изучаемыми материалами, которые исторически получают как из природы, так и промышленным путем [A1]. Распространение соединений железа в земной коре обуславливает их технологическую и стоимостную доступность, которая является причиной практического использования во многих областях науки и техники: металлургия, химический катализ, рекультивация почв и очистка среды от органических загрязнителей, микроэлектроника и информационные технологии, медицинская диагностика и терапия, и др. [A1]. Вместе с тем, востребованность в научных исследованиях рассмотренных в настоящей работе магнетита, гематита, маггемита и эpsilon-оксида железа, которая сохраняется и по настоящее время, не может быть объяснена исключительно доступностью этих материалов.

С точки зрения автора [A1], а также других специалистов [A2–A5], интерес к нанокompозитам на основе оксидов железа связан, в том числе, с широкой вариабельностью их свойств. Используя единый технологический подход к получению магнитных нанокompозитов, можно, управляя фазовым составом оксидов железа, изменять основные магнитные и электрические характеристики материалов в широких пределах. Так, значение намагниченности насыщения может варьироваться в диапазоне не менее двух порядков: от единиц до сотен кА/м (при получении в составе композита зерен гематита или магнетита). Значение коэрцитивной силы может составлять от $\sim 10^2$ А/м до $\sim 10^6$ А/м (для зерен магнетита/маггемита и эpsilon-оксида железа, соответственно). Электрические свойства могут изменяться от низкоомных, когда основную объемную долю оксида железа составляет магнетит, до высокоомных – в случае зерен, состоящих из маггемита или гематита [A1].

Отдельный аспект изучения свойств наноструктур с оксидами железа включает сравнение естественных (природных) и искусственных образцов. Включение железа в жизненный цикл большинства живых организмов определяет естественные механизмы формирования оксидов железа в природных условиях. Эти механизмы в общем можно разделить на две основные группы: биогенные, при которых зерна оксидов железа формируются внутри или вне живых организмов в процессе их жизнедеятельности, и литогенные, когда формирование оксидов железа происходит без явного участия живых организмов, в результате процессов пороодообразования в земной коре [A1]. В ряде случаев достоверно установить механизм естественного формирования не представляется возможным, что отчасти обуславливает интерес к микро- и наноструктурам с оксидами железа со стороны наук о Земле, в частности, палеомагнитологии и археомагнитологии, для которых ферримагнитные оксиды железа в составе горных пород или донных осадков яв-

ляются ценными носителями палеомагнитной информации. В этом смысле применение наноструктур оксидов железа (преимущественно гамма- и эpsilon-оксида железа (III)) в информационной технике родственно их естественной роли в природе, описанной выше.

Понимание естественных механизмов формирования оксидов железа важно не только с сугубо научной точки зрения. Использование наноструктур оксидов железа в таких областях медицины, как магнитно-резонансная томография и тераностика [A2], требует высокого совершенства кристаллов оксида железа и высокой биосовместимости таких структур. К сегодняшнему моменту, с точки зрения автора, даже применение наиболее современных (биомиметических) подходов [A3] к химическому синтезу магнитных наноструктур с оксидами железа не позволяет достичь характеристик биогенных аналогов, прежде всего бактериального происхождения [A4, A5]. Таким образом, рассматриваемый в диссертационной работе объект исследования – микро- и наноструктуры с оксидами железа естественного и искусственного генеза – представляет интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки, что обуславливает актуальность темы настоящей работы.

Целью работы являлось построение целостной картины, позволяющей исследовать магнитные свойства систем, содержащих оксиды железа – магнитных наноконкомпозитов – с учетом механизмов их формирования естественным и искусственным путем, с использованием сравнительного анализа таких систем при помощи физических и теоретических моделей и оценки возможности практического применения полученных наноконкомпозитов в различных областях науки и техники.

В рамках данной целевой ориентации решались следующие **основные задачи:**

- разработать способ получения синтетических наноструктур на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» ($Fe_mO_n-SiO_2$), обеспечивающей оценку магнитных и других физических свойств естественных и синтетических структур, содержащих оксиды железа в различных магнитных состояниях;

- провести сравнительное исследование структуры и свойств естественных магнитных наноструктур на основе оксидов железа и природоподобных магнитных наноструктур на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид титана» ($Fe_mO_n-TiO_2$);

- изучить особенности магнитных свойств полученных синтетических, естественных и природоподобных наноструктур с оксидами железа;

- исследовать взаимодействие микро- и наноструктур на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ с магнитным полем и электромагнитным излучением в широком диапазоне частот;

– произвести оценку биосовместимости полученных синтетических нанокомпозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ и возможности их применения в качестве средства магнитоуправляемой доставки лекарств.

Объектами исследования являлись:

– синтетические структуры с оксидами железа, включая нанокомпозиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$; гелеобразные композиты с поверхностно-окисленными зёрнами карбонильного железа в кремнийорганической матрице; синтетические наночастицы оксида железа в биodeградируемой оболочке из полимера молочной кислоты;

– естественные структуры с оксидами железа, включая литогенные (измельченная магнетитовая руда Ковдорского месторождения) и биогенные (лиофилизированные препараты бактериальных магнетосом из клеток магнитотактических бактерий рода *Magnetospirillum* и образцы раковин фораминифер, полученных из донных осадков Срединно-Атлантического хребта);

– природоподобные структуры с оксидами железа: композиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-TiO_2$, полученные методами осаждения и соосаждения с последующей сольво- или гидротермальной обработкой, и на основе раковин фораминифер с искусственными ферримагнитными включениями.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые экспериментально доказано, что с использованием предложенной физической модели на основе системы «оксиды железа – диоксид кремния» возможно изучение естественных и синтетических структур с оксидами железа в различных магнитных состояниях, включая низко- и высокоэрцитивное, слабое ферромагнитное и ферримагнитное.

2. Впервые установлено, что для естественных структур с оксидами железа литогенного и биогенного происхождения и для синтетических структур с оксидами железа, полученных химическими методами, распределение ферримагнитных зёрен по размеру и по коэрцитивной силе описывается единым (логнормальным) законом.

3. Впервые с использованием разработанного комплекса методов, включающих экспериментальные исследования и теоретическое моделирование, доказана возможность обнаружения малых количеств (1 % от объема ферримагнитной фракции и менее) суперпарамагнитных зёрен в естественных и синтетических структурах с оксидами железа.

4. Исследованы магнитные свойства биогенных структур с оксидами железа, в том числе впервые с использованием экспериментальных методов и теоретического моделирования изучены особенности магнитного состояния биогенного магнетита в составе бактериальных магнетосом и в составе замещенных раковин фораминифер.

5. Впервые изучены магнитные и электромагнитные свойства гибридных магнитных композитов двух типов: на основе естественного наполнителя (измельченной магнетитовой руды) и синтетической матрицы (гипса); на основе синтетического наполнителя (гидротермально полученного магнетита) и естественной матрицы (раковин фораминифер).

6. Впервые с использованием предложенной физической модели на основе системы «оксиды железа – диоксид кремния» определены пороговые уровни воздействия магнитного поля и электромагнитного излучения в широком диапазоне частот (от 0 до 10^{21} Гц), обеспечивающие управление магнитными свойствами структур с оксидами железа за счёт изменения их микроструктуры и фазового состава.

7. Впервые расчетным путем и экспериментально (с использованием животных моделей) изучены особенности концентрирования наночастиц композита «оксиды железа – диоксид кремния» при их системном введении за счёт локального воздействия постоянного магнитного поля, создаваемого имплантом на основе неодимового магнита цилиндрической формы.

Практическая значимость работы определяется следующим:

1. Предложен и опробован единый подход к получению магнитных нанокompозитов на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния», обеспечивающий возможность управления магнитными свойствами получаемых композитов за счет изменения фазового состава, размера и формы зерен оксидов железа.

2. Разработан способ получения магнитной жидкости на основе частиц «оксиды железа – диоксид кремния», характеризующейся высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью, а также доказанной в экспериментах биосовместимостью.

3. Получены образцы магнитотвердых нанокompозитов на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» с высоким (более 70 % от магнитной фракции) массовым содержанием $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с коэрцитивной силой свыше 1 МА/м, технологически и экономически доступных из-за отсутствия в их составе редкоземельных элементов.

4. Получены экранирующие радиочастотное излучение магнитные композиты двух типов: на основе измельченной магнетитовой руды и гипсовой матрицы и на основе синтетических магнитных частиц и матрицы из гидрогеля, обеспечивающие коэффициент экранирования на уровне не менее 10 дБ в диапазоне частот 2...18 ГГц при толщине экрана 5 мм.

5. Получены биосовместимые магнитные частицы на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния», обладающие релаксационной эффективностью для магнитно-резонансной томографии на уровне не менее

200 л·ммоль⁻¹с⁻¹. Экспериментально доказана возможность магнитоуправляемой доставки полученных частиц при использовании имплантируемых неодимовых магнитов.

Практическая значимость результатов работы также подтверждается патентами РФ на изобретение №2639709 «Способ получения магнитной жидкости» и №2688894 «Электромагнитный экран».

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Физическая модель системы «оксиды железа – диоксид кремния», полученная на основе золь-гель-процесса с использованием тетраэтоксисилана, позволяет описать магнитные и другие физические свойства естественных и синтетических структур, содержащих оксиды железа в различных магнитных состояниях.

2. Магнитная жидкость на основе частиц нанокompозита «оксиды железа – диоксид кремния» обеспечивает высокую седиментационную и агрегативную устойчивость водного коллоидного раствора магнитных частиц за счет выбора условий формирования на их поверхности оболочки из тетраэтоксисилана и выбора режима оказываемого одновременно с этим ультразвукового воздействия.

3. В биогенных структурах с оксидами железа преобладают ферримагнитные зерна, находящиеся в стабильном однодоменном состоянии и имеющие высокую степень однородности по форме, размерам и химическому составу, что обусловлено генетически детерминированными механизмами биоминерализации.

4. Использование разработанных теоретических моделей и экспериментальных данных для статических и динамических магнитных характеристик позволяет обнаружить суперпарамагнитную фракцию в исследуемых структурах при количествах ферримагнетика существенно меньших 1 % по объему, не выявляемых традиционными методами анализа, и определить распределение зерен по магнитным состояниям.

5. Полученные структуры на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» обеспечивают экспериментальное определение пороговых уровней воздействия магнитного поля и электромагнитного излучения в диапазоне частот 0...10²¹ Гц, при достижении которых за счет различных физических и химических процессов, включая диполь-дипольное магнитное взаимодействие, радиационно- и термически-индуцированные фазовые превращения в ряду «магнетит–маггемит–гематит», осуществляется направленное изменение магнитных свойств композитов.

6. Магнитные композиты на основе синтетических и литогенных структур с оксидами железа обеспечивают эффективное снижение мощности проходящего через них электромагнитного излучения (не менее чем в 10 раз при толщине 5 мм) в диапазоне частот 2...18 ГГц. Это обусловлено резонансными и релаксационными

ми магнитными потерями, а также диэлектрическими и резистивными потерями в оксидах железа и в материале матрицы.

7. Наличие оболочки диоксида кремния обеспечивает агрегативную устойчивость магнитных наночастиц на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» при их нахождении в кровотоке в случае системного введения в организм животных, что позволяет осуществлять магнитоуправляемую доставку с использованием постоянных магнитов.

Личный вклад автора. Автор определил основную концепцию и общий план настоящей работы и осуществлял ее реализацию совместно с профильными научными группами СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и других научных и образовательных организаций, начиная с 2014 г. Автором были получены образцы синтетических наноструктур на основе оксидов железа и диоксида кремния, а также была осуществлена пробоподготовка литогенных и биогенных структур. Автор участвовал в проведении исследований физических характеристик изучаемых объектов, описании полученных результатов и опубликовании их в ведущих российских и зарубежных изданиях. Автору принадлежит ведущая роль в подготовке заявок на изобретения по тематике настоящей работы. Детальное описание вклада автора также приведено в главах 2–6 диссертации.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена многоуровневой экспертной оценкой проводимых в рамках работы исследований. Интерес к выбранной теме диссертации со стороны профильных научных групп кафедры микро- и нанoeлектроники, кафедры физики, кафедры физической химии и инжинирингового центра микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также со стороны СПбГУ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, НМИЦ им. В. А. Алмазова, СПбПУ Петра Великого, Университета ИТМО, ДВФУ, ФИЦ «Биотехнологии» РАН, Института цитологии РАН, ПИЯФ им. Б. П. Константинова и других организаций, обусловленный актуальностью тематики, обеспечил независимую экспертизу научного уровня еще до подготовки совместных научных публикаций. Со стороны мирового научного сообщества оценкой уровня работы является высокий уровень цитируемости опубликованных обзорных и оригинальных статей (9 из них – в журналах из первого квартиля по рейтингу SJR или JCR): 10 работ процитированы 20 и более раз.

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих **основных конференциях, симпозиумах и форумах**: 10th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 2014 г., Дрезден, Германия; XII Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2015», Ершово, Россия; IX Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика – 2015», Санкт-Петербург, Россия; 6th International Colloids Conference, 2016 г., Берлин, Германия; 24th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and

Technology», 2016 г., Санкт-Петербург, Россия; Moscow International Symposium on Magnetism, 2017 г., Москва, Россия; The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 2017 г., Санкт-Петербург, Россия; XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», 2018 г., Москва, Россия; IV Междисциплинарный симпозиум по медицинской, органической, биологической химии и фармацевтике «МОБИ-ХимФарма – 2018», Новый Свет, Республика Крым, Россия; XXVI Международная конференция «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)», 2018 г., Москва, Россия; Международный военно-технический форум «Армия–2019», Одинцово, Россия; Всероссийская научно-практическая конференция «Радиоэлектронная борьба в современном мире», 2019 г., Воронеж, Россия; VII International Symposium «Biogenic — abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems», 2022 г., Санкт-Петербург, Россия; XIV школа-конференция с международным участием «Проблемы геокосмоса – 2022», Санкт-Петербург, Россия; VIII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2022), Казань, Россия; V International Baltic Conference on Magnetism, 2023 г., Светлогорск, Россия; XXVIII Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника», 2024 г., Н. Новгород, Россия; XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», 2024 г., Москва, Россия.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 44 основные печатные работы, в том числе: 21 статья в зарубежных журналах, индексируемых в WoS и Scopus, включая 9, относящихся к первому квартилю по SJR и/или JCR; 23 статьи в российских журналах, индексируемых в RSCI.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, перечня сокращений, перечня обозначения и наименования основных физических величин и технических параметров, перечня терминов и определений, списка литературы, включающего 346 наименований. Основная часть диссертации изложена на 257 страницах машинописного текста. Работа содержит 105 рисунков и 23 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, выбраны основные методы и объекты исследования, сформулированы цель и задачи работы, её научная новизна, практическая значимость и научные положения, выносимые на защиту. Приведены личный вклад автора в полученных результатах, обоснование их достоверности, перечень основных конференций, симпозиумов и форумов, на которых апробировались результаты, указано количество публикаций по теме диссертации, а также её структура и объём.

Первая глава содержит обзор литературы по тематике работы. Раздел 1.1 описывает структурный полиморфизм и основные физические свойства различных соединений в оксидном ряду железа, включая FeO, Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, β-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, ε-Fe₂O₃. На основе доступной из литературных источников информации на рисунке 1 [A1] приведена общая схема, иллюстрирующая разнообразие известных соединений в оксидном ряду железа, включая стабильные, метастабильные, атомарно-кластерные и аморфные формы. Приводятся данные по фазовым диаграммам для системы Fe–O и зависимостям свободной энергии от размера зерна оксида железа, которые позволяют интерпретировать причины многообразия физико-химических свойств оксидов железа и полиморфизм оксида железа (III). Описаны кристаллическая структура и магнитные характеристики четырех полиморфных модификаций: ферримагнитного γ-Fe₂O₃ со структурой шпинели; ε-Fe₂O₃, также обладающего ферримагнитными свойствами, но с орторомбической структурой; антиферромагнитного β-Fe₂O₃ со структурой биксбиита (природный минерал составного оксида железа и марганца); и слабо ферромагнетика α-Fe₂O₃ со структурой корунда. Фазовые превращения для наночастиц (НЧ) Fe₂O₃ внутри мезопористой матрицы из кремнезема связаны с влиянием поверхностной энергии G_s на общую свободную энергию G , которая выражается формулой:

$$G = G_B + (6V_m/d)G_s, \quad (1)$$

где G_B – свободная энергия для объемного материала, V_m – молярный объем, а d – диаметр НЧ.

Различные оксиды железа существенно отличаются по своим физическим характеристикам. Некоторые из них приведены в таблице 1 [A1].

Раздел 1.2 посвящен рассмотрению механизмов формирования оксидов железа в естественных и искусственных условиях, которые описаны в современной научной литературе. Эти механизмы включают природный abiогенный процесс, импактный процесс, биоминерализацию, коррозию металлического железа, обжиг железосодержащей керамики, биомиметический синтез, химический синтез, физическое осаждение и механохимический синтез [A1]. Все перечисленные пути образования оксидов железа могут быть преднамеренными (контролируемыми) и естественными (неконтролируемыми).

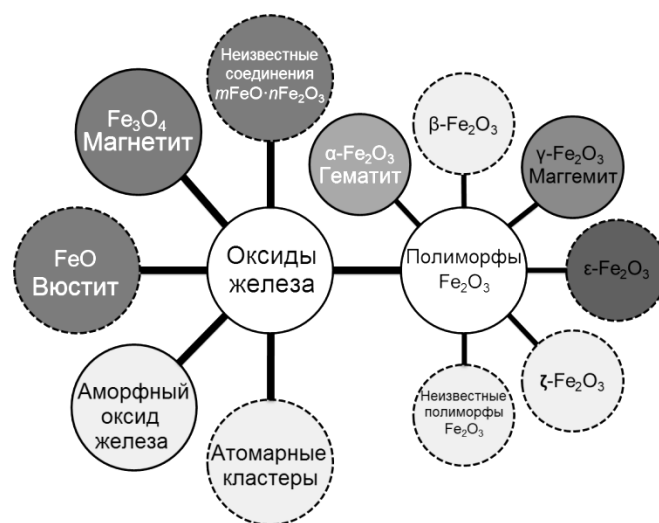


Рисунок 1 – Стабильные (—) и метастабильные (---) соединения в ряду Fe–O [A1]

Таблица 1 – Сравнение физических характеристик некоторых оксидов железа [A1]

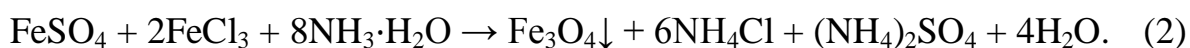
Характеристика	Химическое соединение					
	FeO	Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃	β-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	ε-Fe ₂ O ₃
Минерал	Вюстит	Магнетит	Гематит	–	Маггемит	–
Кристаллическая структура	Кубическая	Шпинель	Ромбоэдрическая	Кубическая	Шпинель	Орторомбическая
Статическая диэлектрическая проницаемость	22,6	20...40	12...26	Нет данных	20	Нет данных
Высокочастотная диэлектрическая проницаемость	10,8	7...16	7,6...7,9	Нет данных	14,2	4...10
Удельный магнитный момент насыщения при 300 К, А·м ² /кг	11...18	92...94	0,3...1,9	0,02...0,05	74...80	15
Температура Кюри/Нееля, К	196	838...856	948...963	110...119	618...928	480...495
Оптическая ширина запрещенной зоны при 300 К, эВ	1,0	0,2	1,9...2,2	1,7...1,9	2,0	2,0...2,4

В разделе 1.3 описаны различные области практического использования структур с оксидами железа, включая биологию и медицину, катализ, энергетику и др. Приведены примеры использования НЧ в медицине для модуляции проницаемости гистогематических барьеров, подробно рассмотренные в [А2]. Методы модуляции, основанные на использовании постоянного магнитного поля и электромагнитного излучения радиочастотного диапазона, подразумевают применение НЧ оксидов железа.

Во **второй главе** подробно описаны экспериментальные исследования синтетических магнитных нанокомпозитов на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния». В разделе 2.1 описаны исследования синтетических нанокомпозитов на основе системы $Fe_mO_n-SiO_2$. Под общим обозначением « Fe_mO_n » в работе подразумевается возможное сосуществование нескольких фаз оксидов железа, включая, в частности, Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$ и $\varepsilon-Fe_2O_3$. При этом вариация последовательности получения силикатной матрицы/оболочки и осаждения оксида железа, а также наличие или отсутствие стадии высокотемпературной обработки обеспечивали различие термодинамических условий формирования кристаллитов Fe_mO_n и ингибирование роста зерен. Изменение указанных параметров синтеза позволило в широких пределах варьировать магнитные характеристики получаемых образцов, а именно – намагниченность (удельный магнитный момент) насыщения и коэрцитивную силу.

Первый вариант способа получения включал две стадии [А6]: стадию получения матрицы из ксерогеля SiO_2 с высокой удельной площадью поверхности и стадию последующего осаждения НЧ Fe_mO_n в суспензии ксерогеля в водном растворе неорганических солей железа (II) и железа (III). После получения раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изопропиловом спирте для гелеобразования добавляли 25 %-й водный раствор аммиака. Затем при комнатной температуре выдерживали гель до удаления видимых остатков жидкости. Далее гель выдерживался 72 ч в муфельной печи (в воздушной атмосфере) при 300 °С. После получения ксерогеля диоксида кремния приготавливали его водную суспензию, в которой получали насыщенные растворы хлорида железа (III) и сульфата железа (II). В полученную суспензию добавляли 25 %-й водный раствор аммиака, чтобы обеспечить протекание реакции.

Способ получения был основан на золь-гель-технологии. Осаждение оксида железа происходило по реакции [А6]:



Было сделано предположение о роли формы зерен диоксида кремния в изменении значения удельной площади поверхности. В частности, предполагается, что форма может изменяться от сферической до развитой. При этом возрастает

вклад мезопор в общую площадь поверхности частиц [A7, A8]. Была установлена возможность получения порошков SiO_2 с максимально доступной при данном способе синтеза площадью поверхности, что напрямую влияет на эффективность адсорбции на поверхности таких зерен Fe_mO_n , формирующихся по реакции (2).

Вторым способом получения нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, созданным с учетом недостатков двухстадийного, а именно – длительности процесса, низкой химически стабильности и малых значений удельного магнитного момента насыщения, был одностадийный способ [A9]. В этом случае на первом же этапе синтеза осаждали оксид железа по реакции (2). Далее удаляли побочные продукты и непрореагировавшие остатки реагентов магнитной сепарацией с промывкой дистиллированной водой до достижения $\text{pH} = 7$. Полученный темный осадок ресуспендировали посредством ультразвуковой (УЗ) обработки и к полученной суспензии добавляли ТЭОС до достижения его объемной доли 2 %. ПЭМ-изображение слоя, полученного осаждением из суспензии частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, а также кривая перемагничивания, полученная при 295 К, приведены на рисунке 2 [A10].

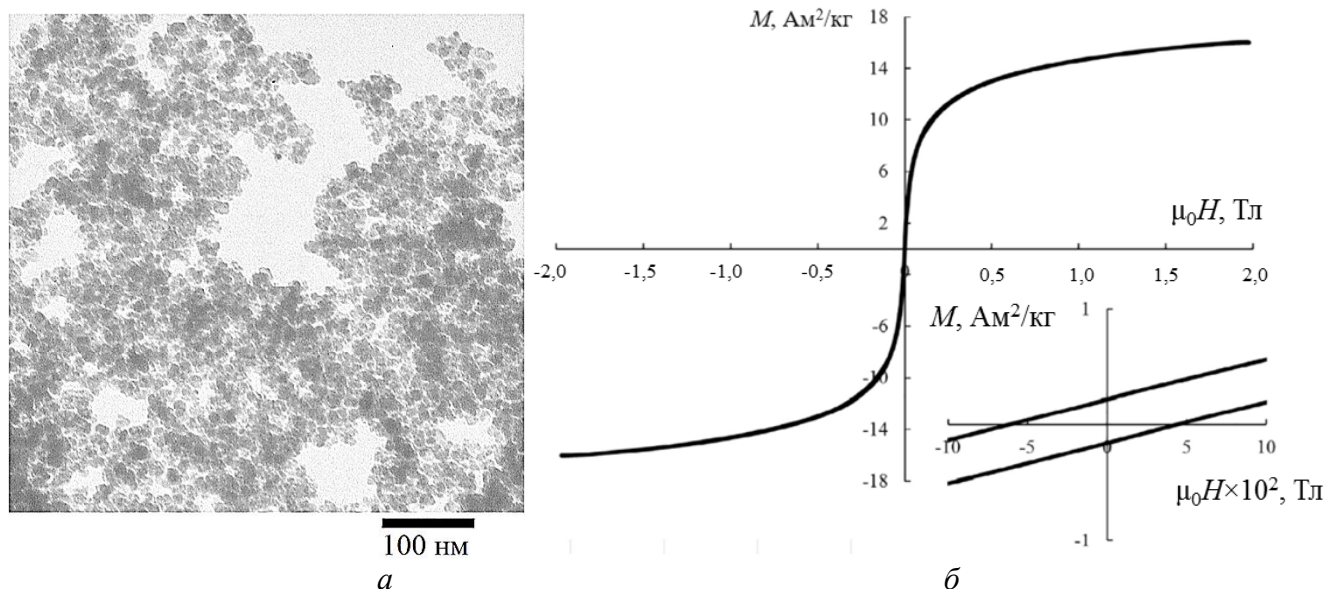


Рисунок 2 – Структура и магнитные свойства НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$:
 а – ПЭМ-изображение; б – кривая перемагничивания при 295 К [A10]

Применение метода импрегнирования силикагеля водным раствором сульфата железа (II) с последующей высокотемпературной обработкой позволяет при сохранении общего химического состава нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ получить существенно отличающиеся гистерезисные характеристики, обусловленные высоким (70 % и более в части оксида железа) содержанием фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 3 [A11]). Для высококоэрцитивных нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в зависимости от параметров синтеза (тип используемого в качестве матрицы силикагеля и используемая неорганическая соль железа) были получены значения удельного магнитного момента насыщения (в поле $\mu_0H = 7$ Тл) $M_s = 1,8 \dots 3,8 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ и коэрцитив-

ной силы $\mu_0 H_c$ до 1,2 Тл. С учетом массовой доли $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе нанокompозита (порядка 20 % согласно данным рентгенофазового анализа (РФА)), значения M_s и $\mu_0 H_c$ соответствуют литературным данным [A1, A11].

Матрица диоксида кремния также играет определяющую роль в химической стабилизации оксида железа. Наноразмерные частицы магнетита нестабильны в условиях воздушной атмосферы. По этой причине как синтетические, так и природные образцы магнетита обычно не являются стехиометричными. Помимо частичной или полной магнетитизации возможно и более существенное ухудшение магнитных свойств нанокompозита из-за увеличения содержания слабомагнитных гидроксидов железа (гетит, лепидокрокит и др.).

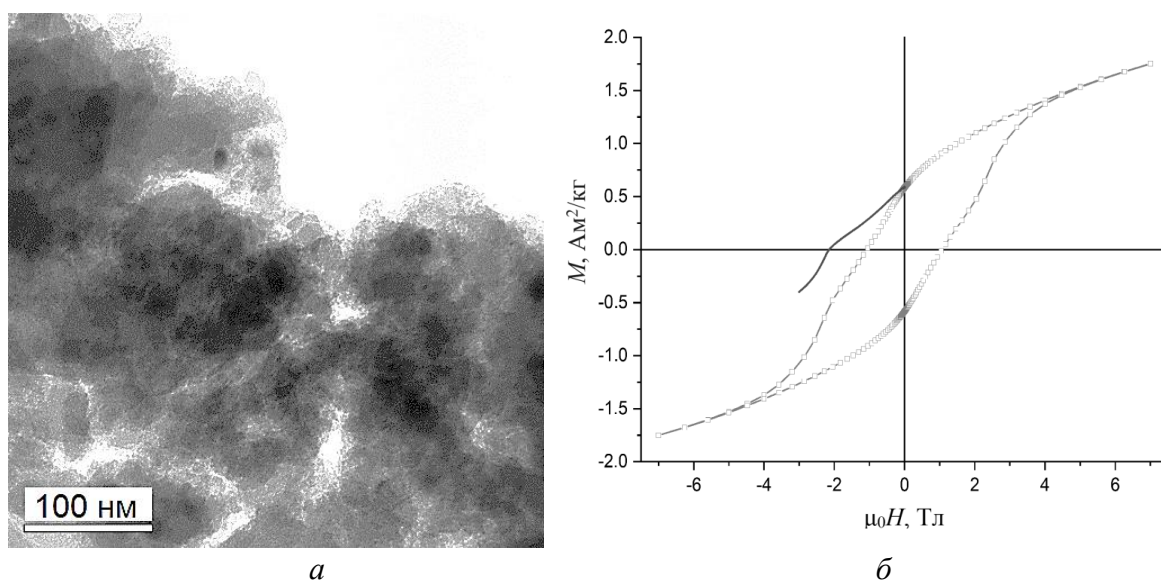


Рисунок 3 – Структура и магнитные свойства высококоэрцитивного нанокompозита на основе матрицы SiO_2 с частицами $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

a – ПЭМ-изображение; *б* – кривая перемагничивания при 295 К [A11]

Таким образом, вариация технологических параметров получения нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в рамках единого подхода, основанного на золь-гель-процессе, обеспечивает возможность управления основными магнитными характеристиками нанокompозитов (M_s и H_c) посредством изменения размеров и фазового состава зерен оксидов железа, распределенных в силикатной матрице.

Раздел 2.2 посвящен получению коллоидных растворов на основе наночастиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ и исследованию их агрегативной устойчивости при воздействии различных внешних факторов. Одной из основных задач при получении нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, наряду с необходимостью достижения высокой намагниченности (удельного магнитного момента) насыщения и наименьшей или наибольшей коэрцитивной силы, было получение агрегативно и седиментационно устойчивых коллоидных растворов на водной основе. Сложность решаемой задачи заключалась в том, что предназначенные для использования в

условиях *in vivo* и *in vitro* коллоидные растворы не должны были содержать дополнительных (стабилизирующих) добавок (поверхностно-активных веществ (ПАВ) или иных средств повышения дзета-потенциала НЧ).

Эксперименты по обеспечению агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных растворов проводились, в том числе, с целью оценки влияния на них таких воздействий, как приложение постоянного магнитного поля или повышение ионной силы. Учет влияния постоянного магнитного поля необходим при обеспечении магнитоуправляемой доставки лекарств и при магнитно-резонансной интроскопии в процессе введения НЧ в организм [A12]. Для использования *in vivo* синтетические наноконпозиты $Fe_mO_n-SiO_2$ должны были сохранять устойчивость в биологических жидкостях, ионная сила которых существенно выше (эквивалент 0,9 %-го раствора NaCl или фосфатно-солевого буфера), чем у дистиллированной воды.

Повышение концентрации коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ до 30 мг/мл в водном растворе при использовании специального режима УЗ-обработки с высокой удельной мощностью (100 Вт на 50 мл объема жидкости) позволило получить магнитную жидкость без использования ПАВ. Способ получения был защищен патентом РФ №2639709. После получения образцов магнитной жидкости были проведены дополнительные испытания ее физических свойств и биосовместимости [A13]. Были получены данные о форме и размерах частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ в магнитной жидкости, а также о ее магнитных характеристиках, приведенные на рисунке 4 [A14].

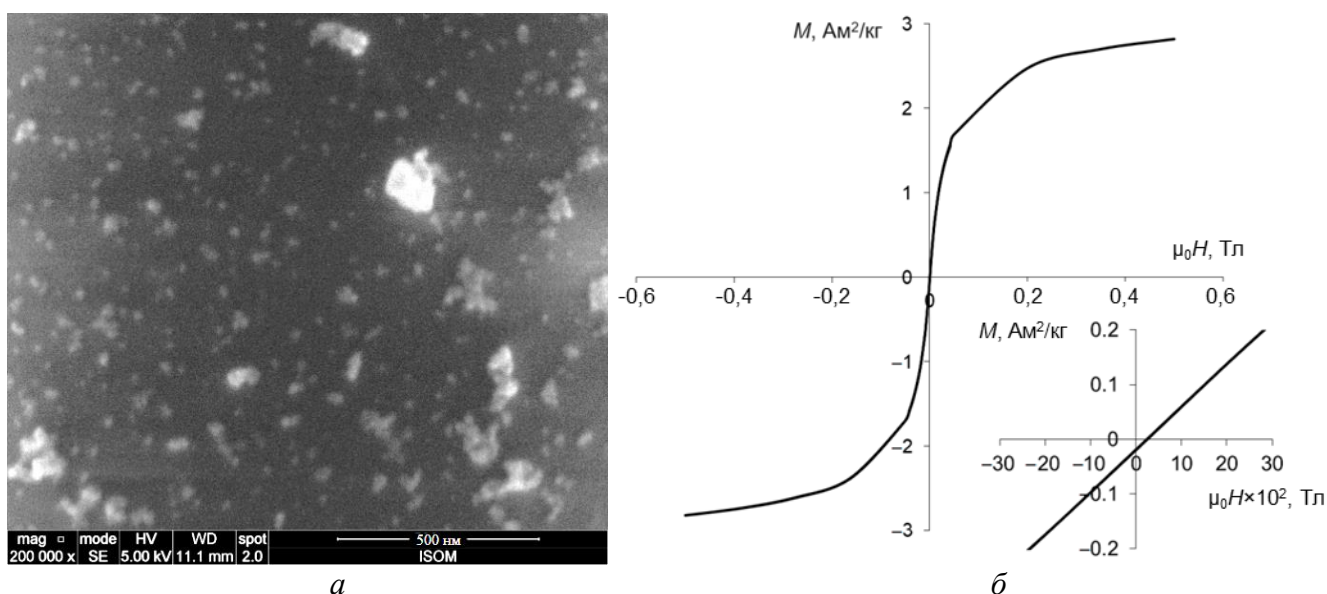


Рисунок 4 – Результаты исследования магнитной жидкости на основе частиц $Fe_mO_n-SiO_2$:
 а – СЭМ-изображение; б – кривая перемагничивания при 295 К [A14]

По результатам исследования влияния изменения ионной силы и воздействия постоянного магнитного поля была продемонстрирована потеря устойчиво-

сти раствора в течение несколько часов после разведения в результате повышения ионной силы раствора или в результате воздействия постоянного магнитного поля. Линейная аппроксимация зависимостей и последующая экстраполяция прямых до $T = 100$ % позволяют оценить эффективный средний радиус частицы ($\langle r_{\text{eff}} \rangle$) по формуле [А6]:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v_{\text{сед}}}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (3)$$

где η – вязкость дисперсионной среды (10^{-3} Па·с для воды), ρ – средняя плотность частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ (~ 4 г/см³), ρ_0 – плотность воды (1 г/см³), $v_{\text{сед}} = H/t_{\text{сед}}$ – средняя скорость седиментации ($H = 2$ см – высота столба жидкости в кювете спектрофотометра), g – ускорение свободного падения.

Агрегативная устойчивость коллоидных растворов НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ была также исследована методом кондуктометрии в магнитном поле малой напряженности (до 500 А/м). Кондуктометрические измерения были выполнены при помощи RLC-метра при фиксированной частоте, равной 1 кГц. Амплитуда переменного напряжения составляла 1 В. Для формирования постоянного магнитного поля, воздействующего на коллоидный раствор, на полимерной кювете была размещена обмотка из медного провода. Магнитное поле воздействовало на коллоидный раствор в течение 180 с, после чего измерение электрического сопротивления продолжалось без магнитного поля. Экспериментальные зависимости относительного электрического сопротивления от времени приведены на рисунке 5.

По результатам главы 2 был сделан вывод о том, что низкокоэрцитивные наноконпозиты $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученные одно- и двухстадийными способами, в водной среде формируют устойчивый коллоидный раствор, стабильный при воздействии постоянного магнитного поля и при изменении ионной силы раствора.

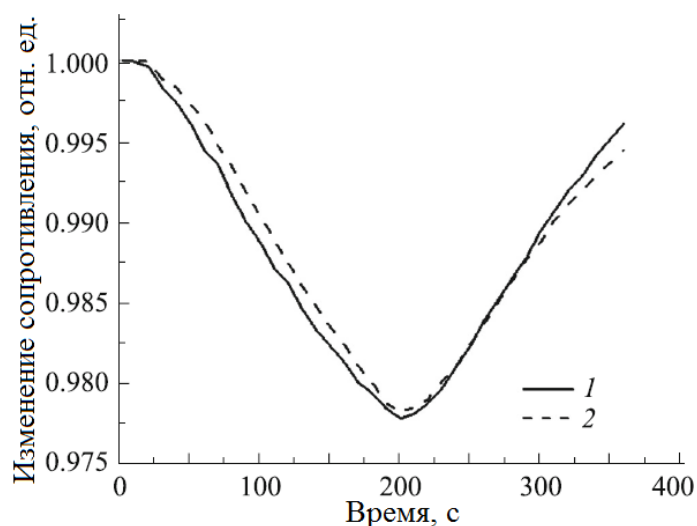


Рисунок 5 – Временная зависимость относительного электрического сопротивления коллоидных растворов НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ при воздействии постоянного магнитного поля, сразу после синтеза (1) и через две недели хранения (2) [А15]

Третья глава посвящена сравнительным исследованиям морфологии и физических свойств естественных и природоподобных структур с оксидами железа. В разделе 3.1 описано исследование структуры и магнитных свойств бактериаль-

ного магнетита в лиофилизированных образцах магнитотактических бактерий (МТБ). Процесс выделения и очистки бактериальных магнетосом (БМ) включал лиофилизацию МТБ с последующим выделением БМ. Полученные в ходе обработки бактериальной биомассы клетки центрифугировали. После этого производили УЗ-обработку гомогенизатором. Для отделения БМ от остатков клеток МТБ применяли магнитную сепарацию с многократной промывкой буферным раствором, сохраняющим стабильность мембран БМ. Полученный коллоидный раствор БМ хранили при +4 °С. Полученные образцы лиофильно высушивались с последующим разделением на равные части массой ~1 мг для анализа формы и размеров, химического состава, кристаллической структуры и магнитных свойств.

Оставшиеся фрагменты клеток МТБ использовались для анализа внутренней структуры клеток методами электронной микроскопии, в том числе – для выявления сохранившихся цепочек из БМ. ПЭМ-изображения кристаллов БМ и картина дифракции быстрых электронов (ДБЭ) приведены на рисунке 6 [А16].

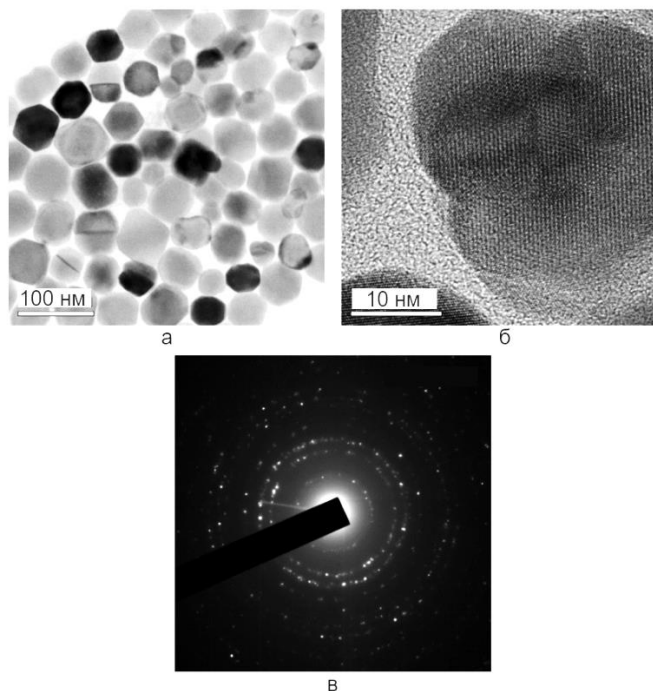


Рисунок 6 – ПЭМ-изображения БМ:

- a* – кристаллы БМ без мембраны;
б – кристаллическая решетка отдельного зерна магнетита; *в* – картина ДБЭ [А16]

Анализ результатов подтвердил, что клетки МТБ имеют длину 0,7...1,4 мкм и ширину 0,2...0,5 мкм, что соответствует литературным данным, согласно которым МТБ имеют спиралевидные подвижные клетки шириной 0,3 мкм и длиной 1,2...3,0 мкм [А4]. Помимо одиночных цепочек, выявлены также агрегаты БМ, не выстроенных в цепочки. Кубоктаэдрическая огранка кристаллов БМ и размеры 40...60 нм типичны для МТБ рода *Magnetospirillum* [А4, А17].

Наличие как изолированных БМ, так и их агрегатов обуславливает мультимодальное распределение частиц по размерам, полученное методом динамического рассеяния света (ДРС).

Сравнение с распределением по размерам синтетических НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, также полученным методом ДРС [А14], показывает более высокую полидисперсность синтетических НЧ относительно БМ. Резюмируя полученные данные о составе и структуре кристаллов БМ, можно сделать вывод об их химической чистоте и высоком структурном совершенстве. Они сохраняются в течение длительного времени вопреки частичному разрушению мембран БМ. По этим характеристикам НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ существенно уступают биогенным образцам. Анализ магнитных

характеристик полученных образцов включал измерение гистерезисных характеристик и построение кривой разрушения остаточной намагниченности полем противоположного направления (рисунок 7). Значения H_c и H_{cr} находятся в диапазоне, указанном в литературе. Экспериментально определенное значение отношения M_{rs}/M_s отличалось от характерных значений, описанных для представителей рода *Magnetospirillum*. Значение M_{rs}/M_s оказалось более характерным для синтетических однодоменных НЧ магнетита, что, по-видимому, обусловлено тем, что в исследуемых образцах цепочки БМ были большей частью расчленены и фактически исследовались почти хаотичные агрегаты частиц магнетита. Другой причиной занижения отношения M_{rs}/M_s может быть частичное окисление зерен магнетита, которое проявилось в значительном (вплоть до 89,8 К), снижении температуры перехода Вервея по сравнению с 125 К, характерной для стехиометричного магнетита [A1].

Раздел 3.2 посвящен получению и исследованию природоподобных структур с оксидами железа, в качестве которых были синтезированы аналоги природного минерала – титаномагнетита. Был выполнен анализ взаимосвязи содержания титана и условий синтеза со свойствами нанокомпозитов [A18]. Для исследуемых в данной главе композитов были применены подходы к анализу свойств, аналогичные описанным в главе 2 по отношению к системе $Fe_mO_n-SiO_2$. Последние включали кривые размагничивания безгистерезисной остаточной намагниченности, спектроскопию ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и теоретическое моделирование магнитных состояний системы магнитоэлектронно-взаимодействующих однодоменных частиц. Нанокомпозиты получали способом, аналогичным двухстадийному способу получения нанокомпозитов $Fe_mO_n-SiO_2$. Вместо ксерогеля диоксида кремния использовался коммерческий высокодисперсный порошок TiO_2 со средним размером зерен $\sim 100...200$ нм [A18]. Реакцию осаждения оксида железа по реакции (2) проводили при различном содержании TiO_2 . После получения суспензии $Fe_mO_n-TiO_2$ производили гидротермальную обработку при температурах $240...470$ °С и давлении 50 МПа в течение 4 часов. Согласно данным вибрационной магнитометрии, значения M_{rs}/M_s находятся в пределах $0,10...0,17$, тогда как

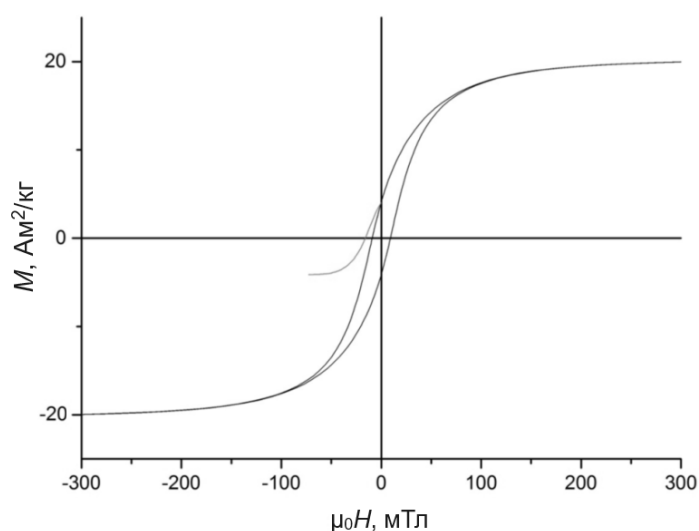


Рисунок 7 – Центральная часть петли статического гистерезиса и кривая размагничивания остаточной намагниченности насыщения полем обратного знака для изолированных БМ при 295 К [A16]

$H_{cr}/H_c = 2 \dots 3$, что соответствует преимущественно псевдооднодоменному состоянию ферромагнитных зерен с характерным размером от нескольких десятков нанометров до ~ 100 нм [A18]. Коэрцитивные спектры, полученные дифференцированием по полю кривых разрушения безгистерезисной остаточной намагниченности, приведены на рисунке 8. Коэрцитивные спектры для образцов, полученных гидротермальной обработкой при 240 °С, достаточно широки и имеют особенность вблизи нулевых значений по H , что может быть связано со взаимодействующими суперпарамагнитными НЧ и коррелирует с данными спектроскопии ЯГР

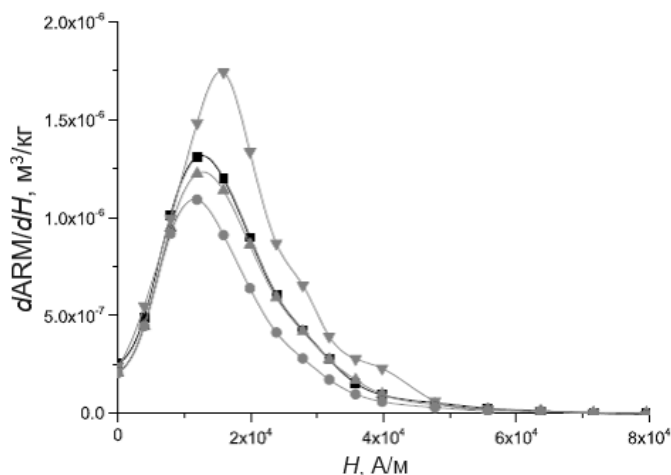


Рисунок 8 – Коэрцитивный спектр для образцов нанокompозита $Fe_mO_n-TiO_2$ [A18]

[A18–A21]. Коэрцитивный спектр образца, полученного гидротермальной обработкой при 470 °С, демонстрирует смещение максимума в сторону более сильных полей, что согласуется с более высокой коэрцитивной силой, наблюдаемой по петле гистерезиса, а также имеет заметное плечо в диапазоне $32 \dots 48$ кА/м. Это может быть связано с увеличением размера зерен и улучшением их кристалличности при повышении температуры гидротермальной обработки.

Четвертая глава отражает полученные в ходе работы результаты по экспериментальному и теоретическому исследованию магнитных свойств биогенных, литогенных и синтетических структур с оксидами железа. В исследованиях был применен комплексный подход, включающий анализ структуры, фазового и элементного состава, исследование магнитных характеристик и теоретическое моделирование магнитного состояния образцов. Для точного определения железосодержащих фаз был применен метод спектроскопии ЯГР, позволяющий (в отличие от метода РФА) выделить полиморфные модификации оксидов железа с близкими кристаллическими структурами и значениями постоянной решетки (например, магнетит и маггемит).

В ходе исследований были опробованы два способа синтеза нанокompозитов $Fe_{3-x}Ti_xO_4$. Первая группа образцов была получена соосаждением солей железа и водного раствора $TiCl_4$. Вторая группа образцов была получена осаждением титансодержащего компонента на предварительно приготовленные частицы магнетита/маггемита. Полученный осадок промывали дистиллированной водой для удаления остаточных хлорид- и сульфат-ионов. Для отделения магнитного осадка использовали постоянный магнит Nd-Fe-B. Порошок сушили, а затем подвергли гидро- или сольвотермической обработке. Все образцы обрабатывались в лабора-

торных автоклавах с использованием установки гидротермального синтеза. В качестве среды для гидротермальной обработки использовалась дистиллированная вода. Она подвергалась УЗ-обработке и кипячению для удаления растворенных газов, а незаполненный водой объем автоклава продувался и затем заполнялся инертным газом. При сольвотермической обработке в качестве сверхкритической жидкости использовался безводный изопропанол. После обработки продукт промывали этиловым спиртом для удаления продуктов разложения изопропанола.

На рисунке 9 представлены СЭМ-изображение и кривая перемагничивания при 295 К для образца, полученного методом соосаждения [A22].

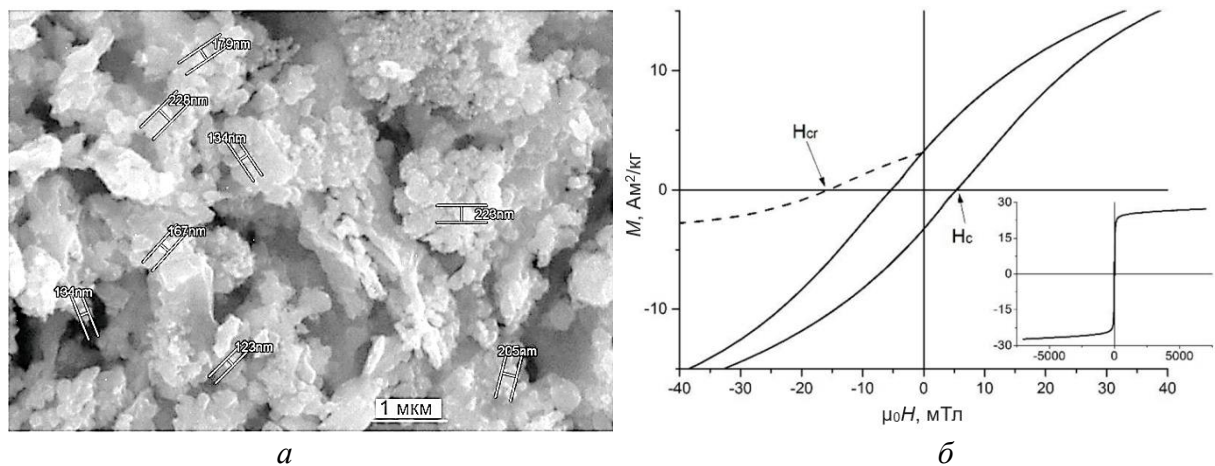


Рисунок 9 – Структура и магнитные свойства нанокompозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$, полученных методом соосаждения: *а* – СЭМ-изображение; *б* – кривая перемагничивания при температуре 295 К [A22]

При соосаждении двух- и трехвалентного железа и титана с молярным соотношением Fe/Ti 2:1 исходным продуктом являются довольно крупные зерна титаномагнетита/титаномаггемита. Их большой размер (до нескольких микрометров) объясняет довольно низкие значения отношения M_{rs}/M_s , коэрцитивной силы и коэрцитивной силы по остаточной намагниченности. На низкотемпературных кривых для остаточной намагниченности не наблюдается признаков перехода Вервея, характерного для магнетита. Известно, что при соосаждении максимальное количество титана, которое может войти в решетку шпинели, составляет $x \sim 0,4$ на формульную единицу $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ [A22]. Кроме того, кривые охлаждения при отсутствии поля и при наличии поля расходятся ниже точки 0 К. В вулканических породах, содержащих титаномагнетит с $x \sim 0,1...0,3$, в температурном цикле остаточной намагниченности в нулевом поле, приобретенной при 300 К, проявлялся небольшой температурный гистерезис. Остальной титан в этом образце образует TiO_2 , что подтверждается данными РФА. Длительная (24 ч и более) обработка в среде изопропанола приводит к образованию фазы, близкой к магнетиту, с температурой перехода Вервея 112...113 К, что соответствует замещению

атомов железа примесью или вакансиями на уровне $\sim 0,01$ на формульную единицу [A22].

Совместное применение для анализа нанокompозитов с оксидами железа методов ДРС, ПЭМ, спектроскопии ЯГР и построения коэрцитивных спектров позволяет достоверно определять закон распределения зерен по размерам. В целом для анализируемых в настоящей работе синтетических и естественных структур с оксидами железа установлено, что распределение по размерам описывается логнормальным законом. При этом доля частиц (зерен), находящихся в различных магнитных состояниях (суперпарамагнитном, стабильном однодоменном, псевдооднодоменном и многодоменном), может быть рассчитана в предположении, что площадь под кривой для определенного диапазона объемов соответствует доле частиц. Плотность вероятности логнормального распределения (см. рисунок 10) записывается как [A23, A24]:

$$\varphi(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x/\alpha))^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

где $x = v/v_p$ – приведенный объем, σ – стандартное отклонение, α – среднее значение.

При проведении расчетов рассматриваются четыре диапазона размеров частиц, соответствующие различным магнитным состояниям: суперпарамагнитные, стабильные однодоменные, «мелкие псевдооднодоменные» и «крупные» псевдооднодоменные частицы с соответствующими диаметрами около 2...20, 20...30, 30...150 и 150...1000 нм. Введем относительные доли частиц, соответствующие указанным выше магнитным состояниям: n_{sp} , n_{ssd} , n_{fpsd} и n_{cpsd} . Относительная доля каждой группы записывается как [A23, A24]:

$$n = \frac{\int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) dx}{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \varphi(x) dx}, \quad (5)$$

где x_1 и x_2 – нижний и верхний пределы диапазона объемов данной группы частиц соответственно, x_{\min} и x_{\max} – минимальный и максимальный относительные объемы частиц, соответственно.

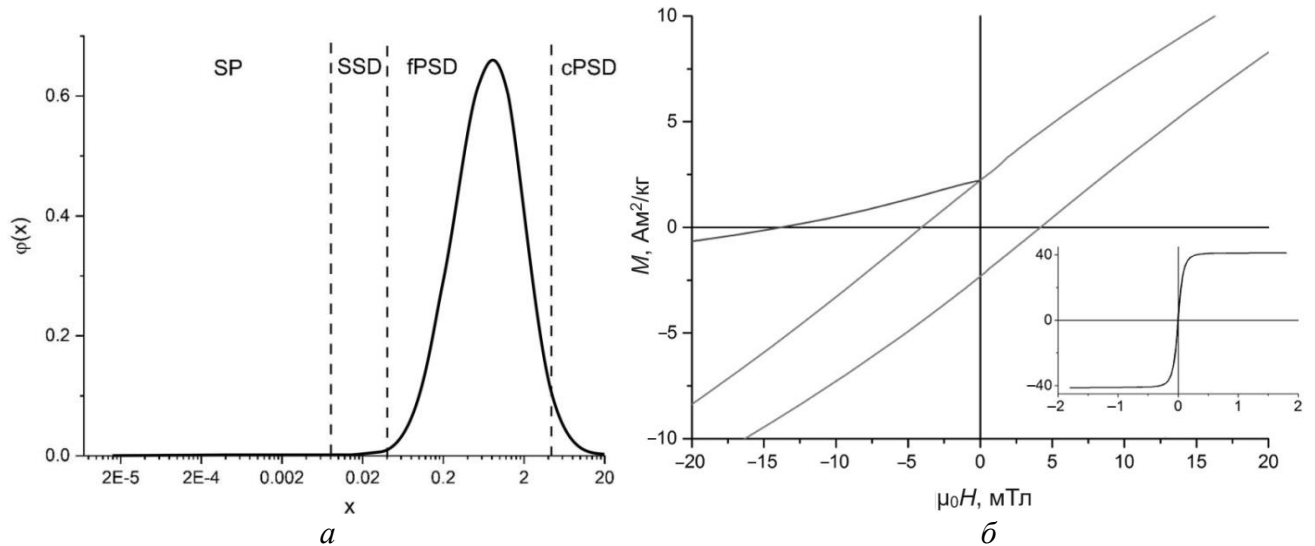


Рисунок 10 – Результаты исследования измельченной магнетитовой руды:
 а – распределение зерен по размеру; б – кривая перемагничивания при 295 К [A23]

В качестве образцов биогенных структур с оксидами железа использовали раковины фораминифер, полученные из проб голоценовых и верхнеплейстоценовых отложений, собранных в ходе исследований, проводимых Полярной морской геодезической экспедицией на научно-исследовательском судне «Профессор Логачев» в российском разведочном районе Срединно-Атлантического хребта [A25]. Первичная пробоподготовка заключалась в разделении проб осадков на магнитную и немагнитную фракции с помощью магнита Сочнева. При этом в образцах присутствовали не только раковины, но и фрагменты различных магнитных материалов из осадков. Далее с помощью стереомикроскопа из магнитной фракции отделяли только раковины фораминифер с железосодержащими включениями.

Методом травления сфокусированным ионным пучком были определены характеристики внутреннего строения и послойный состав оболочки. Для этого была выбрана раковина фораминиферы с полностью замещенным железосодержащей оболочкой кальцитовым скелетом (рисунок 11, а). Скелетные кристаллы магнетита локализованы на поверхности оболочки вдоль слоистой структуры. Максимальная глубина кратера составила 30 нм. В кратере, полученном травлением, видно, что слоистая структура серпентина с включениями мелких зерен магнетита сохраняется и внутри раковины. На рисунке 11, б представлены петля гистерезиса и кривая размагничивания остаточной намагниченности обратным полем для раковин фораминифер с железосодержащими включениями.

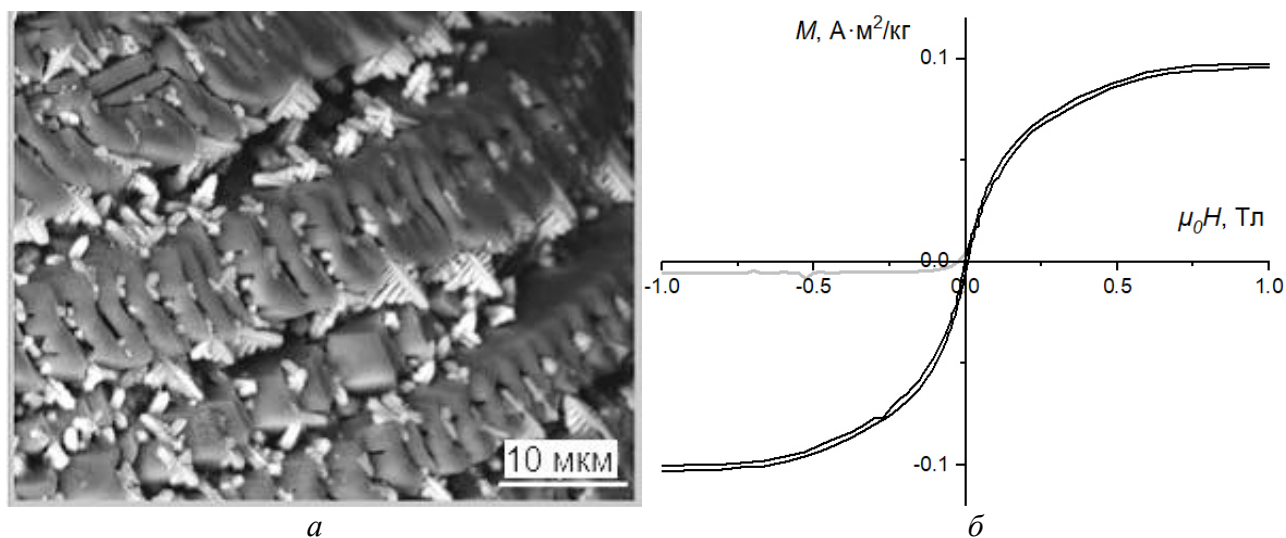


Рисунок 11 – Структура и магнитные свойства железосодержащих раковин фораминифер: *a* – СЭМ-изображение; *б* – кривая перемагничивания при 295 К [A25]

Используя экспериментальную зависимость магнитной восприимчивости χ от поля [A23, A25], можно найти значения восприимчивости на верхней (χ_{hf}) и нижней частотах (χ_{lf}). По ним были рассчитаны значения частотно-зависимой восприимчивости (fd -фактор), которая при учете отношения верхней и нижней частот определяется как [A23]:

$$fd = \frac{\chi_{lf} - \chi_{hf}}{\chi_{lf} \lg(f_2 / f_1)} \cdot 100\% \quad (6)$$

Используя приближение логнормального распределения частиц по объему и модель диполь-дипольно взаимодействующих однодоменных частиц [A7], были рассчитаны наиболее вероятные диапазоны характерных размеров и магнитных характеристик частиц в различных состояниях. Доля суперпарамагнитных частиц, вносящих вклад в величину fd , может быть рассчитана в предположении логнормального распределения частиц по объему (см. рисунок 10).

В пятой главе описываются исследования взаимодействия естественных и синтетических структур с магнитным полем и электромагнитным излучением в широком диапазоне частот, от 0 до 10^{21} Гц. Раздел 5.1 посвящен модификации структуры и фазового состава нанокompозитов на основе системы $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ при помощи квазистатического магнитного поля, лазерного и гамма-излучения. Образцы, полученные двухстадийным способом, были выбраны в качестве модельных объектов в этих исследованиях, что обусловлено выраженной потерей агрегативной и/или химической стабильности нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ при воздействии на них квазистатического магнитного поля [A26], лазерного излучения [A27] и гамма-излучения [A28]. Изучение воздействия постоянного магнитного поля проводили с использованием слоев, осаждаемых из коллоидных растворов

НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. При этом в процессе высыхания нанесенных капель к образцу прикладывали постоянное магнитное поле, создаваемое магнитом Nd-Fe-B. Воздействие магнитного поля на НЧ, диспергированные в маловязкой жидкости (воде), приводит к наведению магнитных моментов в частицах и их выстраиванию в длинные цепочки. Анализ формы и размеров агрегатов позволил определить их среднюю длину (десятки микрометров) и ширину (несколько микрометров).

Как указано в разделе 5.2, защита объектов гражданского назначения (включая здания, отдельные помещения и устройства электронной техники) от воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ) радиочастотного диапазона является важнейшей задачей с учетом растущего уровня электромагнитного загрязнения окружающей среды и вызванного этим нарушения санитарных норм, действующих в России [A29]. В отличие от устройств специальной техники, электромагнитная защита гражданских объектов должна иметь конкурентоспособные экономические показатели, поэтому в ее составе желательно использовать доступные материалы. Были рассмотрены следующие объекты: магнитная жидкость на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, гидрогели с частицами карбонильного железа и гибридные композиты на основе порошка магнетитовой руды Ковдорского месторождения в гипсовом связующем. Измерение коэффициента поглощения ЭМИ производилось с применением двух вариантов реализации метода, основанного на использовании линии передачи [A29]. Для диапазона 0,1...2,0 ГГц использовали оригинальную измерительную ячейку на основе копланарной линии передачи, разработанную в СПбГЭТУ «ЛЭТИ». В диапазоне 2...18 ГГц для измерений коэффициента поглощения был применен портативный стенд на основе рупорных антенн. Для определения коэффициента поглощения L , выраженного в процентах, использовали следующее выражение [A29]:

$$L = (1 - |S_{21}|^2 - |S_{11}|^2) \cdot 100, \quad (7)$$

где $|S_{21}|$ и $|S_{11}|$ – модули коэффициентов матрицы рассеяния.

Частотная зависимость L , полученная для магнитной жидкости на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, приведена на рисунке 12. В этом случае осуществляли герметизацию требуемого, исходя из используемой измерительной оснастки, объема жидкости в двухслойной оболочке из полиэтилена. Полученные результаты показали, что магнитная жидкость на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ способна обеспечить высокое (свыше 90 %) затухание ЭМИ на частотах свыше 7 ГГц при

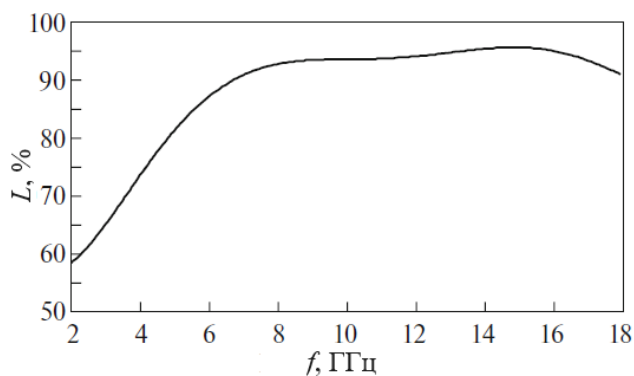


Рисунок 12 – Частотная зависимость коэффициента поглощения магнитной жидкости на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ [A29]

результаты показали, что магнитная жидкость на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ способна обеспечить высокое (свыше 90 %) затухание ЭМИ на частотах свыше 7 ГГц при

толщине слоя порядка 6 мм, что может быть практически востребованным при решении задач электромагнитного экранирования малых объектов с изменяющейся геометрией (например, биологических объектов). Кроме того, возможной областью применения такой магнитной жидкости, обусловленной ее высокой биосовместимостью, как показано в главе 6, является высокочастотная локальная гипертермия, применяемая в онкологии.

Более высокие результаты по экранированию ЭМИ были получены при использовании композиций на основе гидрогелей, в частности – полиметилсилоксана полигидрата. Вода сама по себе вносит существенный вклад в затухание ЭМИ, что обусловлено его поглощением за счет электрических и диэлектрических свойств воды, зависящих от частоты. Образцы изготавливали с использованием гидрогеля (полиметилсилоксана полигидрат) и порошков различных проводящих и/или магнитных наполнителей, включая карбонильное железо [A30].

Наиболее эффективная защита гражданских объектов от воздействия ЭМИ может быть обеспечена комбинированным применением защиты как на уровне отдельных устройств, так и на уровне помещений и зданий в целом. С целью оценки возможности применения для решения этой задачи были получены образцы гибридных композитов на основе природного ферритмагнетика – магнетитовой руды Ковдорского месторождения и промышленного связующего – гипса [A23]. Для получения гибридного композита в качестве матричного материала использовали высокопрочный формовочный гипс Г-25. Раствор разливали в формы и получали образцы размерами 170×170×5 мм и 42×42×3 мм для проведения измерений с использованием стенда на основе рупорных антенн и ячейки на основе копланарной линии передачи, соответственно. Частотная зависимость коэффициента поглощения L для образца гибридного композита на основе магнетитовой руды представлена на рисунке 13. На частотах выше 6 ГГц при толщине гибридного композита 5 мм значения коэффициента поглощения (90 % или 10 дБ по мощности) соответствуют эффективному коэффициенту поглощения 20 дБ/см, что сопоставимо с композитами на основе порошков природного магнетита в матрицах из цемента [A23].

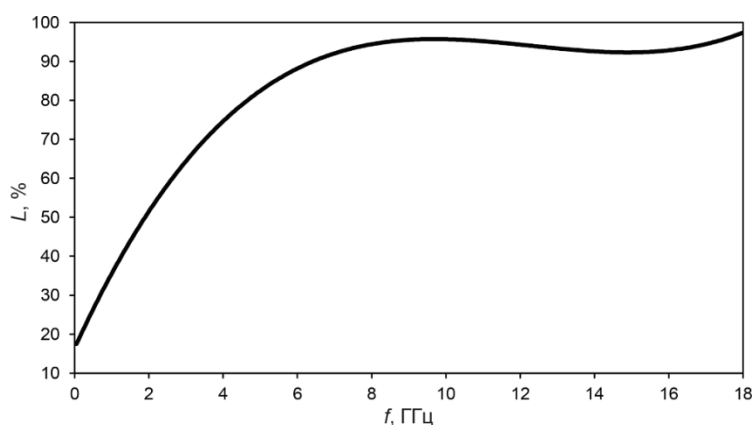


Рисунок 13 – Частотная зависимость коэффициента поглощения L для образца гибридного композита на основе магнетитовой руды и гипса [A23]

В разделе 5.3 изложено исследование критических уровней воздействия магнитного поля и ЭМИ для изменения микроструктуры, магнитной и кристалли-

ческой структуры нанокompозитов на основе системы $Fe_mO_n-SiO_2$ (таблица 2). Исследуемые диапазоны включали квазистатическое магнитное поле (КСМП), переменное магнитное поле, сверхвысокочастотное ЭМИ, терагерцовое, дальнее, среднее и ближнее инфракрасное, видимое, ультрафиолетовое, рентгеновское и гамма-излучение [A31, A32].

Таблица 2 – Пороговые уровни воздействия магнитного поля и ЭМИ при модификации структуры магнитных нанокompозитов $Fe_mO_n-SiO_2$ [A31]

Модифицируемая структура	Параметры модификации		
	Состояние	Метод модификации	Пороговый уровень
Микроструктура	Жидкое	Воздействие КСМП	10^4 А/м
Магнитная структура	Жидкое		10^2 А/м
	Твердое		10^3 А/м
Кристаллическая структура	Жидкое	Локальное облучение лазером	10^4 Вт/см ²
		Облучение гамма-квантами	10^4 Дж/кг

Под изменениями магнитной структуры, кристаллической структуры и микроструктуры нанокompозитов $Fe_mO_n-SiO_2$ подразумеваются образование стабильных линейных агрегатов НЧ, изменение магнитного состояния и фазовые переходы между различными оксидами железа. Изменение микроструктуры нанокompозитов представляет собой образование линейных агрегатов под действием КСМП большой напряженности. Фазовый переход между оксидами железа (т. е. изменение кристаллической структуры нанокompозитов) происходил при воздействии лазерного излучения или гамма-излучения.

По результатам исследования экранирующих свойств композиций на основе гелеобразной матрицы и наполнителей из магнитных частиц был подготовлен и зарегистрирован патент на изобретение РФ №2688894 «Электромагнитный экран», правообладатель – СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Шестая глава посвящена изучению биосовместимости полученных магнитных нанокompозитов с целью оценки возможности их применения в медицине для повышения контраста в магнитно-резонансной томографии и для магнитоуправляемой доставки лекарств.

В разделе 6.1 описана оценка биосовместимости нанокompозитов $Fe_mO_n-SiO_2$ при испытаниях *in vivo* и *in vitro*. На начальном этапе исследований была поставлена задача определить принципиальную возможность применения НЧ на основе системы $Fe_mO_n-SiO_2$ для разработки препаратов тераностики. С этой целью исследовалась токсичность НЧ, полученных одно- и двухстадийным способами, *in vitro* по отношению к модельному объекту – клеточной культуре, представленной человеческими эндотелиальными клетками, выделенными из пупочной вены

[A33]. Проведенные эксперименты показали, что НЧ в дозе 0,7 мкг не вызывают выраженных морфологических изменений. При повышении дозы до 7,0 мкг наблюдались формирование агрегатов НЧ вне клеток и накопление НЧ в цитоплазме. Воздействие НЧ на клетки приводило к появлению двуядерных клеток, возможно, вследствие нарушения цитокинеза. В дозе 70,0 мкг НЧ проявляли значительную токсичность, при этом лишь отдельные клетки оставались доступными для оценки морфологии. Полученные результаты показывают, что наличие диоксида кремния в составе НЧ способно отрицательно влиять на цитотоксичность. Можно предположить, что диоксид кремния каким-то образом модулирует взаимодействие НЧ с клетками и/или влияет на внутриклеточное распределение/деградацию НЧ, тем самым усиливая их вредное воздействие. При этом НЧ, полученные двухстадийным способом, проявляли бóльшую цитотоксичность, поэтому в дальнейшем преимущественно исследовались свойства НЧ, полученных одностадийным способом. Так, была исследована функциональная активность эндотелия крыс при внутривенном введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$. Кроме того, был изучен процесс образования на поверхности НЧ оболочки из белков крови («белковой короны») [A34]. Проведено исследование *in vitro* гемосовместимости НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом [A35]. Контролируемыми параметрами были: генерация активных форм кислорода, агрегативная устойчивость эритроцитов и спонтанный гемолиз. Изучено влияние функциональных оболочек из альбумина [A36], рентгеноконтрастного вещества [A37] и кардиопротектора [A38] на токсичность и физические свойства НЧ.

В разделе 6.2 описано экспериментально-теоретическое исследование возможности магнитоуправляемой доставки НЧ на основе оксида железа. После получения первичной информации о биосовместимости НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, включая их естественное биораспределение [A39], органную микроциркуляцию [A40], состояние эндотелия кровеносных сосудов [A41] и показатели свертывающей системы [A42], были проведены исследования возможности управляемой доставки таких НЧ за счет приложения локального магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом Nd-Fe-B. Результаты исследований подробно изложены в [A43, A44]. Проведенные расчеты позволили обосновать возможность накопления магнитных НЧ в области расположения импланта, представляющего собой постоянный магнит Nd-Fe-B цилиндрической формы в биологически инертной оболочке. Результаты этого исследования были подтверждены экспериментом *in vivo* с использованием НЧ оксида железа в оболочке из полимера молочной кислоты (полилактида) [A44].

Эффективность и безопасность доставки НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ с управлением внешним магнитным полем были исследованы с использованием модели изолированного сердца крысы [A43]. Эксперимент проводили в вариантах наличия и отсутствия приложенного поля. Экспериментальные значения уровня железа в

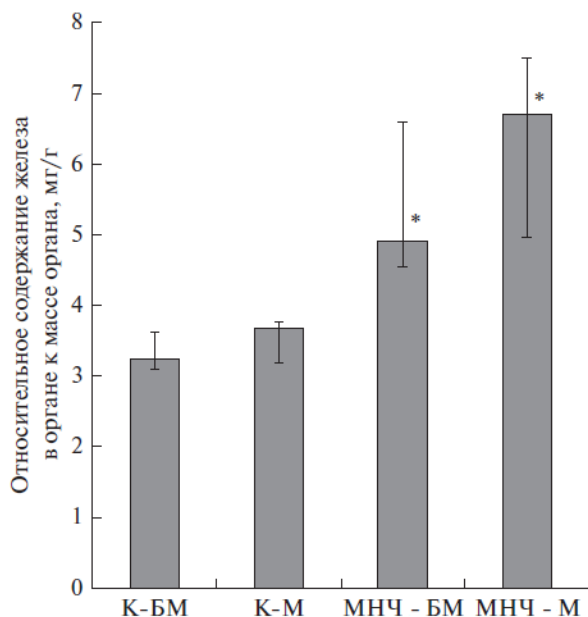


Рисунок 14 – Содержание железа в изолированных сердцах по отношению к сухой массе органа: «К-БМ» – контрольный эксперимент без магнитного поля; «К-М» – с магнитным полем; «МНЧ-БМ» – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ без магнитного поля; «МНЧ-М» – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ с магнитным полем [A43]

позволили обосновать выбор формы и размеров имплантируемого постоянного магнита, обеспечивающего наиболее эффективное накопление НЧ в области интереса (в данном случае – патологической ткани) [A44].

На основании результатов исследования биосовместимости НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, включая токсичность *in vitro* и *in vivo*, а также экспериментальную оценку возможности магнитоуправляемой доставки НЧ, был разработан и защищен патентом на изобретение РФ №2639709 способ получения биосовместимой магнитной жидкости на водной основе, правообладатель – СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Полученные нанокomпозиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ за счет варьирования среднего размера зерен оксида железа в диапазоне 10...30 нм (обеспечивается пористой структурой матрицы из SiO_2) и фазового состава ферромагнитной фракции ($\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$, $\epsilon-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , обеспечивается условиями термообработки и ограничением роста зерен внутри пористой матрицы) обладают управляемыми в широких пределах магнитными свойствами: удельным магнит-

изолированных сердца приведены на рисунке 14. Введение НЧ приводило к увеличению содержания железа на 40 % относительно контроля. На заключительном этапе исследований, направленных на оценку возможности магнитоуправляемой доставки магнитных НЧ на основе оксида железа в биологически инертной оболочке, в условиях *in vivo* была исследована эффективность накопления магнитных НЧ в опухолевой ткани при их внутривенном введении и локальном воздействии магнитного поля, создаваемого имплантированным постоянным магнитом.

Совместно с результатами расчета, экспериментальные данные

ным моментом насыщения от единиц до десятков $A \cdot m^2/kg$ и коэрцитивной силой от $\sim 10^2$ до $\sim 10^6$ А/м.

2. В рамках единого технологического подхода разработаны три способа получения нанокompозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$:

– одностадийный (совместное формирование НЧ Fe_mO_n и SiO_2) способ получения низкокоэрцитивных нанокompозитов;

– двухстадийный (с предварительным получением ксерогеля SiO_2) способ получения низкокоэрцитивных нанокompозитов;

– способ получения высококоэрцитивных нанокompозитов с фазой $\epsilon-Fe_2O_3$.

3. Низкокоэрцитивные нанокompозиты $Fe_mO_n-SiO_2$, полученные одностадийным способом, благодаря формированию на поверхности НЧ оксида железа оболочки из ТЭОС и выбора режима УЗ-обработки, осуществляемой одновременно с формированием оболочки, в водной среде формируют устойчивый коллоидный раствор, стабильный при воздействии постоянного магнитного поля и при изменении ионной силы дисперсионной среды. На основании проведенных испытаний был разработан и защищен патентом РФ №2639709 способ получения магнитной жидкости на водной основе.

4. Анализ формы и распределения по размеру зерен биогенного магнетита, полученного из образцов клеток МТБ, подтвердил наличие огранки по кубоктаэдрическому типу и более высокую степень монодисперсности относительно синтетических частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, что связано с генетически детерминированными механизмами биоминерализации в клетках МТБ. Большие средние размеры зерен обуславливают преимущественно стабильное однодоменное состояние биогенного магнетита, в отличие от синтетических частиц, основная объемная фракция которых соответствует суперпарамагнитному состоянию.

5. Природоподобные нанокompозиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-TiO_2$, получаемые методами осаждения и соосаждения с последующей гидро- или сольвотермальной обработкой, обеспечивают воспроизведение основных особенностей структуры и состава естественных титаномagnetитов. При этом отличие в характеристиках совершенства кристаллической структуры, дисперсии зерен по размеру и стабильности магнитных свойств объясняется невозможностью воспроизведения в лабораторных условиях всей совокупности параметров формирования естественных структур (например, временного фронта нагрева и охлаждения, давления в реакционном объеме или состава гидротермальных флюидов).

6. Примененный для изучения свойств естественных и искусственных структур с оксидами железа комплексный подход на основе экспериментальных исследований с использованием модельных систем и теоретического моделирования позволил сделать вывод о существенном влиянии даже малой доли суперпа-

рамагнитных зерен (менее 1 % по объему) на магнитные и электромагнитные свойства биогенных и литогенных структур.

7. Магнитные композиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ позволили экспериментально определить уровни воздействия магнитного поля и электромагнитного излучения в диапазоне частот от 0 до 10^{21} Гц, обеспечивающие направленную модификацию микроструктуры нанокompозитов, их фазового состава или магнитного состояния за счет диполь-дипольного магнитного взаимодействия, радиационно- и термически-индуцированных структурно-фазовых превращений в ряду «магнетит–маггемит–гематит».

8. Магнитные композиты на основе синтетических и литогенных частиц оксидов железа и гибкой матрицы на основе кремнийорганического гидрогеля или твердой матрицы на основе гипса обеспечивают снижение мощности ЭМИ не менее чем в 10 раз в диапазоне частот 2...18 ГГц при толщине 5 мм. Эффект обусловлен магнитными, диэлектрическими и резистивными потерями в частицах наполнителя и материале матрицы. На основании проведенных испытаний была разработана и защищена патентом РФ №2688894 конструкция электромагнитного экрана на основе магнитных частиц в гибкой матрице из кремнийорганического гидрогеля.

9. Эксперименты *in vitro* и *in vivo* в согласовании с численными расчетами позволили установить возможность применения НЧ на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ для контрастирования в МРТ (эффективность релаксации $150...200 \text{ л}\cdot\text{ммоль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) и для магнитоуправляемой доставки лекарств. Установлено, что накопление НЧ достигается при использовании цилиндрического неодимового магнита с аспектным отношением 2 и более, обеспечивающего градиент магнитного поля не менее 100 Тл/м в предполагаемом месте накопления НЧ.

Список публикаций по теме диссертации:

A1. **Gareev K.G.** Diversity of Iron Oxides: Mechanisms of Formation, Physical Properties and Applications // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9, issue 5. – P. 119. – DOI: 10.3390/magnetochemistry9050119. IF = 2,6 (JIF¹). Объем: 3,0 п.л. Вклад автора: 1,0.

A2. **Gareev K.**, Tagaeva R., Bobkov D., Yuditceva N., Goncharova D., Combs S.E., Ten A., Samochernych K., Shevtsov M. Passing of Nanocarriers across the Histohematic Barriers: Current Approaches for Tumor Theranostics // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, issue 7. – P. 1140. – DOI: 10.3390/nano13071140. IF = 4,4 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 2,0 п.л. Вклад автора: 0,25.

¹ «Journal Impact Factor» по базе данных Journal Citation Reports по состоянию на начало 2025 года.

A3. **Gareev K.G.**, Grouzdev D.S., KoZIAeva V.V., Sitkov N.O., Gao H., Zimina T.M., Shevtsov M. Biomimetic Nanomaterials: Diversity, Technology, and Biomedical Applications // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, issue 14. – P. 2485. – DOI: 10.3390/nano12142485. IF = 4,4 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 2,0 п.л. Вклад автора: 0,8.

A4. **Gareev K.G.**, Grouzdev D.S., Kharitonskii P.V., Kosterov A., KoZIAeva V.V., Sergienko E.S., Shevtsov M.A. Magnetotactic Bacteria and Magnetosomes: Basic Properties and Applications // *Magnetochemistry*. – 2021. – Vol. 7, issue 6. – P. 86. – DOI: 10.3390/magnetochemistry7060086. IF = 2,6 (JIF). Объем: 1,3 п.л. Вклад автора: 0,8.

A5. Zimina T.M., Sitkov N.O., **Gareev K.G.**, Fedorov V., Grouzdev D., KoZIAeva V., Gao H., Combs S.E., Shevtsov M. Biosensors and Drug Delivery in Oncotheranostics Using Inorganic Synthetic and Biogenic Magnetic Nanoparticles // *Biosensors*. – 2022. – Vol. 12, issue 10. – P. 789. – DOI: 10.3390/bios12100789. IF = 4,9 (JIF). Q1 (JCR, SJR). Объем: 2,5 п.л. Вклад автора: 0,2.

A6. Bogachev Yu.V., Chernenco Ju.S., **Gareev K.G.**, Kononova I.E., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Nalimova S.S. The Study of Aggregation Processes in Colloidal Solutions of Magnetite–Silica Nanoparticles by NMR Relaxometry, AFM, and UV–Vis-Spectroscopy // *Applied Magnetic Resonance*. – 2014. – Vol. 45, issue 4. – P. 329–337. – DOI: 10.1007/s00723-014-0525-7. IF = 1,1 (JIF). Объем: 0,5 п.л. Вклад автора: 0,8.

A7. Kharitonskii P.V., **Gareev K.G.**, Ionin S.A., Ryzhov V.A., Bogachev Yu.V., Klimenkov B.D., Kononova I.E., Moshnikov V.A. Microstructure and Magnetic State of Fe₃O₄-SiO₂ Colloidal Particles // *Journal of Magnetism*. – 2015. – Vol. 20, issue 3. – P. 221–228. – DOI: 10.4283/JMAG.2015.20.3.221. IF = 0,6 (JIF). Объем: 0,5 п.л. Вклад автора: 0,5.

A8. Грачева И.Е., **Гареев К.Г.**, Мошников В.А., Альмяшев В.И. Исследование наноконпозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2012. – Том 3, вып. 5. С. 111–124. IF = 0,9 (РИНЦ²). Объем: 0,8 п.л. Вклад автора: 0,5.

A9. Kharitonskii P.V., **Gareev K.G.**, Frolov A.M., Lebedev S.V., Velikorussov P.V. The Investigation of Superparamagnetic Colloidal Particles Fe_mO_n-SiO₂ // *Solid State Phenomena*. – 2016. – Vol. 247. – P. 138–141. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.247.138. IF = 0,4 (SJR³). Объем: 0,25 п.л. Вклад автора: 0,5.

² «Двухлетний импакт-фактор РИНЦ» по базе данных сайта <https://elibrary.ru> по состоянию на начало 2025 года.

³ «Citations per document (2 years)» по базе данных Scimago Journal & Country Rank по состоянию на начало 2025 года.

A10. Kharitonskii P., Kamzin A., **Gareev K.**, Valiullin A., Vezo O., Sergienko E., Korolev D., Kosterov A., Lebedev S., Gurylev A., Reinyuk A. Magnetic Granulometry and Mössbauer Spectroscopy of $Fe_mO_n-SiO_2$ Colloidal Nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 461. – P. 30–36. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.04.044. IF = 2,5 (JIF). Объем: 0,4 п.л. Вклад автора: 0,5.

A11. Testov D.O., **Gareev K.G.**, Khmel'nitskiy I.K., Kosterov A., Surovitskii L., Luchinin V.V. Influence of the Preparation Technique on the Magnetic Characteristics of $\epsilon-Fe_2O_3$ -Based Composites // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, issue 1. – P. 10. – DOI: 10.3390/magnetochemistry9010010. IF = 2,6 (JIF). Объем: 0,8 п.л. Вклад автора: 0,3.

A12. Богачев Ю.В., **Гареев К.Г.**, Матюшкин Л.Б., Мошников В.А., Наумова А.Н. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии // Физика твердого тела. – 2013. – Том 55, вып. 12. С. 2313–2317. IF = 0,8 (РИНЦ). Объем: 0,3 п.л. Вклад автора: 0,5.

A13. **Гареев К.Г.**, Непомнящая Э.К. Получение и характеристика биосовместимой магнитной жидкости на водной основе // Известия РАН. Серия физическая. – 2019. – Том 83, № 7. – С. 990–992. IF = 0,7 (РИНЦ). Объем: 0,2 п.л. Вклад автора: 0,5.

A14. Velichko E.N., Nepomnyashchaya E.K., **Gareev K.G.**, Martínez J., Maicas M.C. Characterization of Magnetite–Silica Magnetic Fluids by Laser Scattering // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 11, issue 1. – P. 183. – DOI: 10.3390/app11010183. IF = 2,5 (JIF). Q1 (JCR). Объем: 0,8 п.л. Вклад автора: 0,3.

A15. Везо О.С., **Гареев К.Г.**, Королев Д.В., Курышев И.А., Лебедев С.В., Мошников В.А., Сергиенко Е.С., Харитонский П.В. Агрегативная устойчивость и магнитные характеристики коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных золь-гель методом // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, вып. 5. – С. 980–985. – DOI: 10.21883/FIT.2017.05.44390.372. IF = 0,8 (РИНЦ). Объем: 0,4 п.л. Вклад автора: 0,5.

A16. **Gareev K.G.**, Grouzdev D.S., Kharitonskii P.V., Kirilenko D.A., Kosterov A., Koziyeva V.V., Levitskii V.S., Multhoff G., Nepomnyashchaya E.K., Nikitin A.V., Nikitina A., Sergienko E.S., Sukharzhevskii S.M., Terukov E.I., Trushlyakova V.V., Shevtsov M. Magnetic Properties of Bacterial Magnetosomes Produced by *Magnetospirillum Caucasum* SO-1 // Microorganisms. – 2021. – Vol. 9, issue 9. – P. 1854. – DOI: 10.3390/microorganisms9091854. IF = 4,1 (JIF). Объем: 1,0 п.л. Вклад автора: 0,5.

A17. Ryzhov V., Deriglazov V., Grouzdev D., Koziyeva V., Kiselev I., Larionov I., **Gareev K.**, Sitkov N., Zimina T., Marchenko Y., Shevtsov M. Biogenic Nanomagnetic Carriers Derived from Magnetotactic Bacteria: Magnetic Parameters of Magnetosomes Inside *Magnetospirillum* spp // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, issue 4. – P.

2431. – DOI: 10.3390/app13042431 IF = 2,5 (JIF). Q1 (JCR). Объем: 1,1 п.л. Вклад автора: 0,2.

A18. Kharitonskii P., Kirillova S., **Gareev K.**, Kamzin A., Gurylev A., Kosterov A., Sergienko E., Valiullin A., Shevchenko E. Magnetic Granulometry and Mössbauer Spectroscopy of Synthetic Fe_mO_n - TiO_2 Composites // IEEE Transactions on Magnetics. – 2020. – Vol. 56, issue 2. – P. 7200209. – DOI: 10.1109/TMAG.2019.2957360. IF = 2,1 (JIF). Объем: 0,5 п.л. Вклад автора: 0,3.

A19. Харитонский П.В., Костеров А.А., Гурылёв А.К., **Гареев К.Г.**, Кириллова С.А., Золотов Н.А., Аникиева Ю.А. Магнитные состояния двухфазных синтезированных частиц Fe_mO_n - $Fe_{3-x}Ti_xO_4$: экспериментальный и теоретический анализ // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, вып. 9. – С. 1527–1530. – DOI: 10.21883/ФТТ.2020.09.49781.27Н. IF = 0,8 (РИНЦ). Объем: 0,25 п.л. Вклад автора: 0,3.

A20. Харитонский П.В., Аникиева Ю.А., Золотов Н.А., **Гареев К.Г.**, Ралин А.Ю. Микромагнитное моделирование композитов Fe_3O_4 - $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, вып. 9. – С. 1323–1327. – DOI: 10.21883/ФТТ.2022.09.52827.31НН. IF = 0,8 (РИНЦ). Объем: 0,3 п.л. Вклад автора: 0,3.

A21. Харитонский П.В., **Гареев К.Г.**, Ралин А.Ю., Сергиенко Е.С. Суперпарамагнетизм композитов Fe_3O_4 - $Fe_{3-x}Ti_xO_4$: микромагнитное моделирование // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124, № 1. – С. 49–55. – DOI: 10.31857/S0015323022601568. IF = 1,5 (РИНЦ). Объем: 0,4 п.л. Вклад автора: 0,3.

A22. Kharitonskii P., Zolotov N., Kirillova S., **Gareev K.**, Kosterov A., Sergienko E., Yanson S., Ustinov A., Ralin A. Magnetic Granulometry, Mössbauer Spectroscopy, and Theoretical Modeling of Magnetic States of Fe_mO_n - $Fe_{m-x}Ti_xO_n$ Composites // Chinese Journal of Physics. – 2022. – Vol. 78. – P. 271–296. – DOI: 10.1016/j.cjph.2022.06.024. IF = 4,4 (JIF). Q1 (JCR). Объем: 1,5 п.л. Вклад автора: 0,3.

A23. Kharitonskii P., Bobrov N., **Gareev K.**, Kosterov A., Nikitin A., Ralin A., Sergienko E., Testov O., Ustinov A., Zolotov N. Magnetic Granulometry, Frequency-Dependent Susceptibility and Magnetic States of Particles of Magnetite ore from the Kovdor Deposit // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 553. – P. 169279. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169279. IF = 2,5 (JIF). Объем: 0,5 п.л. Вклад автора: 0,5.

A24. Kharitonskii P., Sergienko E., Ralin A., Setrov E., Sheidaev T., **Gareev K.**, Ustinov A., Zolotov N., Yanson S., Dubeshko D. Superparamagnetism of Artificial Glasses Based on Rocks: Experimental Data and Theoretical Modeling // Magneto-

chemistry. – 2023. – Vol. 9, issue 10. – P. 220. – DOI: 10.3390/magnetochemistry9100220. IF = 2,6 (JIF). Объем: 1,3 п.л. Вклад автора: 0,2.

A25. Сергиенко Е.С., Янсон С.Ю., **Гареев К.Г.**, Харитонский П.В., Ралин А.Ю., Шейдаев Т.С., Сетров Е.А. Магнитные свойства и моделирование параметров гистерезиса раковин фораминифер Срединно-Атлантического хребта // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88, № 4. – С. 609–617. – DOI: 10.1134/S1062873823706232. IF = 0,7 (РИНЦ). Объем: 0,5 п.л. Вклад автора: 0,3.

A26. Кононова И.Е., **Гареев К.Г.**, Мошников В.А., Альмяшев В.И., Кучерова О.В. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит–диоксид кремния в постоянном магнитном поле // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 75–81. – DOI: 10.7868/S0002337X14010114. IF = 1,4 (РИНЦ). Объем: 0,4 п.л. Вклад автора: 0,5.

A27. Альмяшев В.И., **Гареев К.Г.**, Ионин С.А., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев $Fe_3O_4-SiO_2$ методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 11. – С. 2086–2090. IF = 0,8 (РИНЦ). Объем: 0,3 п.л. Вклад автора: 0,5.

A28. Смердов Р.С., Бочарова Т.В., Левицкий В.С., **Гареев К.Г.**, Мошников В.А., Теруков Е.И. Спектроскопические свойства гамма-облученных композитных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, вып. 5. – С. 892–896. IF = 0,8 (РИНЦ). Объем: 0,3 п.л. Вклад автора: 0,3.

A29. **Гареев К.Г.**, Лучинин В.В., Севостьянов Е.Н., Тестов И.О., Тестов О.А. Частотная зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения в магнитной жидкости // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89, вып. 6. – С. 948–951. – DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47645.331-18. IF = 0,7 (РИНЦ). Объем: 0,25 п.л. Вклад автора: 0,8.

A30. Тестов О.А., **Гареев К.Г.**, Лучинин В.В., Комлев А.Е., Тестов Д.О., Тестов И.О., Хмельницкий И. К. Конформная интегрируемая микро- и наноконпозиционная пассивная электромагнитная защита объектов биотехносферы // Нано- и микросистемная техника. – 2022. – Т. 24, № 3. – С. 143–153. – DOI: 10.17587/nmst.24. IF = 0,2 (РИНЦ). Объем: 0,7 п.л. Вклад автора: 0,3.

A31. **Gareev K.G.** Interaction of Nanocomposites Based on the $Fe_mO_n-SiO_2$ System with an Electromagnetic Field in an Ultra-Wide Frequency Range // Magnetochemistry. – 2020. – Vol. 6, issue 2. – P. 24. – DOI: 10.3390/magnetochemistry6020024. IF = 2,6 (JIF). Объем: 0,7 п.л. Вклад автора: 1,0.

А32. Афонин М.В., Балбекин Н.С., Гареев Г.З., **Гареев К.Г.**, Горшков А.Н., Королев Д.В., Лучинин В.В., Смолянская О.А. Особенности терагерцовых спектров наночастиц оксида железа в оболочке из диоксида кремния и наночастиц оксида и гидроксида железа // Оптический журнал. – 2017. – Т. 84, № 8. – С. 16–22. IF = 0,5 (РИНЦ). Объем: 0,4 п.л. Вклад автора: 0,3.

А33. Toropova Y.G., Golovkin A.S., Malashicheva A.B., Korolev D.V., Gorshkov A.N., **Gareev K.G.**, Afonin M.V., Galagudza M.M. *In Vitro* Toxicity of Fe_mO_n , Fe_mO_n -SiO₂ Composite, and SiO₂- Fe_mO_n Core-Shell Magnetic Nanoparticles // International Journal of Nanomedicine. – 2017. – Vol. 12. – P. 593–603. – DOI: 10.2147/IJN.S122580. IF = 6,6 (JIF). Q1 (JCR, SJR). Объем: 0,7 п.л. Вклад автора: 0,3.

А34. Торопова Я.Г., Зелинская И.А., Маркитантова А.С., Печникова Н.А., Чефу С.Г., Королев Д.В., **Гареев К.Г.**, Поволоцкая А.В., Маньшина А.А. Влияние наночастиц магнетита и коллоидных частиц Fe_mO_n -SiO₂ на функциональное состояние эндотелия при внутривенном введении крысам // Российский физиологический журнал им. И. М. Сеченова. – 2017. – Т. 103, № 12. – С. 1416–1424. IF = 0,4 (РИНЦ). Объем: 0,5 п.л. Вклад автора: 0,3.

А35. Торопова Я.Г., Печникова Н.А., Зелинская И.А., Королев Д.В., **Гареев К.Г.**, Маркитантова А.С., Богушевская В.Д., Поволоцкая А.В., Маньшина А.А. Изучение гемосовместимости магнитных наночастиц магнетита и композитных частиц магнетита-кремнезема *in vitro* // Бюллетень сибирской медицины. – 2018. – Т. 17, № 3. – С. 157–167. – DOI: 10.20538/1682-0363-2018-3-157-167. IF = 0,7 (РИНЦ). Объем: 0,7 п.л. Вклад автора: 0,3.

А36. Toropova Y.G., Zelinskaya I.A., Gorshkova M.N., Motorina D.S., Korolev D.V., Velikonivtsev F.S., **Gareev K.G.** Albumin covering maintains endothelial function upon magnetic iron oxide nanoparticles intravenous injection in rats // Journal of Biomedical Material Research Part A. – 2021. Vol. 109, issue 10. – P. 2017–2026. – DOI: 10.1002/jbm.a.37193. IF = 3,9 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 0,6 п.л. Вклад автора: 0,2.

А37. Королев Д.В., Постнов В.Н., Евреинова Н.В., Бабилова К.Ю., Наумышева Е.Н., Шульмейстер Г.А., Магрук М.А., Мишанин В.И., Торопова Я.Г., **Гареев К.Г.**, Мурын И.В. Синтез магнитных наночастиц с рентгеноконтрастной меткой // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 12. – С. 2094–2098. – DOI: 10.1134/S0044460X18120259. IF = 1,4 (РИНЦ). Объем: 0,3 п.л. Вклад автора: 0,2.

А38. Королев Д.В., Евреинова Н.В., Захарова Е.В., **Гареев К.Г.**, Наумышева Е.Б., Постнов Д.В., Постнов В.Н., Галагудза М.М. Исследование возможности иммобилизации фосфокреатина на поверхности наночастиц кремнезема и магне-

тата для таргетной доставки // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 5. – С. 1096–1101. IF = 2,6 (РИНЦ). Объем: 0,4 п.л. Вклад автора: 0,2.

A39. Королев Д.В., Захарова Е.В., Евреинова Н.В., Торопова Я.Г., Печникова Н.А., Сергиенко Е.С., **Гареев К.Г.** Динамика естественного биораспределения магнитных наночастиц, полученных различными способами, при их однократном введении крысам стока Wistar // Трансляционная медицина. – 2016. – Т. 3, № 4. – С. 56–65. – DOI: 10.18705/2311-4495-2016-3-4-56-65. IF = 0,5 (РИНЦ). Объем: 0,6 п.л. Вклад автора: 0,2.

A40. Торопова Я.Г., Печникова Н.А., Королев Д.В., **Гареев К.Г.**, Зелинская И.А., Минасян С.М. Центральная гемодинамика и органная микроциркуляция в различных органах у крыс при однократном внутривенном введении магнитных наночастиц // Трансляционная медицина. – 2016. – Т. 3, № 4. – С. 72–81. – DOI: 10.18705/2311-4495-2016-3-4-72-81. IF = 0,5 (РИНЦ). Объем: 0,6 п.л. Вклад автора: 0,2.

A41. Торопова Я.Г., Моторина Д.С., Горшкова М.Н., **Гареев К.Г.**, Королев Д.В., Мужикян А.А. Влияние внутривенного введения крысам наночастиц магнетита с различными оболочками на функциональное состояние и морфологию эндотелия и на антиоксидантный статус // Трансляционная медицина. – 2020. – Т. 7, № 2. – С. 52–64. – DOI: 10.18705/2311-4495-2020-7-2-52-64. IF = 0,5 (РИНЦ). Объем: 0,8 п.л. Вклад автора: 0,2.

A42. Торопова Я.Г., Бельская Н.В., Бельский Ю.П., Королев Д.В., **Гареев К.Г.** Изучение влияния однократного и многократного внутривенного введения магнитных наночастиц на основе оксида железа на показатели свертывающей системы крыс // Трансляционная медицина. – 2020. – Т. 7, № 6. – С. 82–92. – DOI: 10.18705/2311-4495-2020-7-6-82-92. IF = 0,5 (РИНЦ). Объем: 0,7 п.л. Вклад автора: 0,2.

A43. Торопова Я.Г., Богушевская В.Д., Мишанин В.И., Королев Д.В., **Гареев К.Г.** Изучение эффективности и безопасности магнитоуправляемой доставки магнитных наночастиц на модели изолированного сердца крысы // Российский физиологический журнал им. И. М. Сеченова. – 2019. – Т. 105, № 3. – С. 386–398. – DOI: 10.1134/S0869813919030117. IF = 0,4 (РИНЦ). Объем: 0,8 п.л. Вклад автора: 0,2.

A44. Toropova Y., Korolev D., Istomina M., Shulmeyster G., Petukhov A., Mishanin V., Gorshkov A., Podyacheva E., **Gareev K.**, Bagrov A., Demidov O. Controlling the Movement of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Intended for Targeted Delivery of Cytostatics // International Journal of Nanomedicine. – 2021. Vol. 16. – P. 5651–5664. – DOI: 10.2147/IJN.S318200. IF = 6,6 (JIF). Q1 (JCR, SJR). Объем: 0,8 п.л. Вклад автора: 0,3.