

---

---

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ ПОДСИСТЕМАМИ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ И $\text{Mn}_x\text{O}_y$ )

© 2023 г. О. А. Пшенко<sup>1</sup>, Т. В. Антропова<sup>1, \*</sup>, Л. Н. Куриленко<sup>1</sup>,  
И. Г. Полякова<sup>1</sup>, И. Н. Анфимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: antr2@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Синтезированы новые стеклообразные композиционные материалы (КМ) с двумя магнитными подсистемами путем пропитки магнетитсодержащих матриц из железосодержащих нанопористых стекол в водных растворах  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и последующего формирования оксидов марганца  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  ( $x = 1, 2, 3$ ;  $y = 1, 2, 3, 4$ ) внутри порового пространства матриц в результате термолиза продукта реакции допантов ( $\text{MnC}_2\text{O}_4$ ). Исследованы химический (элементный) и фазовый составы, валентно-координационное состояние железа и марганца, а также характеристики магнитного состояния синтезированных КМ в сравнении с характеристиками нанопористых матриц.

**Ключевые слова:** пористое стекло, магнетит, оксиды марганца, композиты, бимагнитные материалы, магнитные свойства, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122600984, EDN: SPXFSC

### ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к многофазным структурам, к которым можно отнести материалы с двумя магнитными подсистемами, обусловлен их функциональностью и практической значимостью (см. обзор в [1]), в частности, в связи с широким развитием технологий, в которых используются магнитные носители, например, в качестве функциональных элементов энергонезависимой резистивной памяти [2–4] или нанореакторов селективного катализа [5].

Такого рода материалами могут быть наночастицы [1], тонкие пленки [6], нанокристаллы [7], а также композиты, в которых две наноразмерные магнитные подсистемы разделены в пространстве слоем диэлектрика [8].

Известные (би-)магнитные материалы различаются по типу сочетаний магнитных подсистем (ферромагнетик/ферримагнетик [7], ферромагнетик/антиферромагнетик [8], ферромагнетик/ферромагнетик [9]), а также по величине магнитного отклика, например, магнитомягкие и магнитотвердые ферромагнетики [10]. Естественно, что в зависимости от сочетания используемых исходных магнитных компонентов можно получить разные магнитные свойства конечного материала. Наличие в материале одновременно двух магнитных подсистем позволяет получать вариации магнитных свойств (остаточной намагниченности, коэрцитивной силы, компенсационной тем-

пературы, обменного смещения, намагниченности насыщения и др.) (см. обзор в [9]). На магнитное поведение бимагнитных наноматериалов оказывают влияние и характерные размеры магнитных компонентов [1, 7, 9–11].

Таким образом, для направленного синтеза и воспроизводимых характеристик материалов с бимагнитными свойствами в виде наночастиц, нанокристаллов либо тонких пленок необходим тщательный контроль состава, геометрических параметров и взаимного расположения магнитных подсистем. Помимо этого важным является предотвращение агрегации наночастиц и окисления ионов переходных металлов на воздухе.

Одним из способов предотвращения окисления является покрытие магнитного материала оболочкой, например, диэлектриком (кремнеземом) [5, 8]. Эффективным способом подавления агрегации наноразмерных частиц и, одновременно, способом защиты частиц от окисления на воздухе, является их внедрение внутрь порового пространства различных нанопористых матриц, например, высококремнеземных нанопористых стекол (НПС). Известно, что НПС-матрицы обладают регулируемыми структурными параметрами [12] и уникальным комплексом свойств [13], что позволяет эффективно их использовать для создания функциональных композиционных материалов путем либо введения в поры различных веществ из солевых расплавов или растворов, либо формирования допантов внутри пор за счет химических превращений [14–20].

Особый интерес вызывают материалы, в которых одновременно присутствуют оксиды железа (например, магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [5], который при комнатной температуре является ферромагнетиком<sup>1</sup> и проявляет свойства магнитомягкого материала [21] (при определенной форме и морфологии наночастиц [22]), либо  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [11]) и оксиды марганца (например,  $\text{MnO}$  [5] либо  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [11]), которые проявляют различные магнитные свойства в зависимости от степени окисления марганца<sup>2</sup>.

Целью настоящей работы являлась разработка методики, синтез и изучение магнитных свойств композиционных материалов (КМ) с двумя магнитными подсистемами (магнетит и оксиды марганца) на основе НПС-матриц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания композитов с двумя магнитными подсистемами были использованы матрицы (в виде плоско-параллельных полированных пластин размером  $10 \times 10 \times 1.5$  мм) из железосодержащих высококремнеземных НПС со средним диаметром пор 3–5 нм, магнитные свойства которых обусловлены присутствием кристаллитов магнетита в кремнеземном каркасе НПС [23, 24].

Пластины НПС были получены из двухфазного стекла состава по синтезу, мас. %:  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3$  в результате сквозного выщелачивания образцов в водных растворах  $\text{HCl}$  в соответствии с процедурой [24].

Образцы КМ с двумя магнитными подсистемами  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{O}_y$  ( $x = 1, 2, 3$ ;  $y = 1, 2, 3, 4$ ) были получены путем последовательных пропиток магнетитсодержащих НПС-матриц в водных растворах хлорида марганца ( $\text{MnCl}_2$ ) и шавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) с последующей тепловой обработкой для разложения продукта взаимодействия указанных солей – оксалата марганца  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  – до образования оксидов марганца в соответствии с процедурой, разработанной нами ранее для получения марганецсодержащих композитов на основе диэлектрических НПС-матриц [15].

<sup>1</sup> Химическая энциклопедия: В 5 т. Том 2. / Под ред. Кнунянц И. Л // М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 131.

<sup>2</sup> Химическая энциклопедия: В 5 т. Том 2. / Под ред. Кнунянц И. Л // М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 649–650.

Химический анализ образцов НПС и синтезированных на их основе КМ на содержание железа и марганца проводили пламенно-фотометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3300 (Thermo Fisher Scientific, USA). Относительная погрешность определения этих элементов (в пересчете на оксиды) не превышает  $\pm 3\%$ .

Определение элементного состава (Si, O, Fe, Mn, B) синтезированных композитов, исследование электронной структуры и валентно-координационного состояния железа и марганца в них проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра ThermoFisher Scientific Escalab 250Xi (США) с алюминиевым анодом (линия  $AlK_{\alpha}$ ) при давлении  $2 \times 10^{-9}$  мбар. Сглаживание спектров осуществлено в программе OriginLab 8 методом фильтрации Савицкого–Голея.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на модифицированной установке ДРОН-2.0, излучение  $CuK_{\alpha}$ , скорость вращения счетчика 2 град/мин с использованием международной базы данных ICDD PDF-2 и литературных источников [25–29] для идентификации кристаллических фаз. Сглаживание профилей дифрактограмм осуществлено в программе Origin Pro 9.1 32-bit методом Adjacent-Averaging.

Магнитные измерения проводили на вибрационном магнитометре 7410 VSM (Lake-Shore Cryotronics, США) при 293 К при приложенном магнитном поле до 18 кЭ.

Для проведения исследований методами РФА и РФЭС образцы НПС и КМ были расфасованы в порошок в агатовой ступке. Магнитные измерения проводили на пластинах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования химического состава НПС-матриц и КМ, синтезированных на их основе, приведены в табл. 1. Видно, что валовое содержание железа в образцах практически не изменяется после пропитки.

На рис. 1 представлены рентгенограммы НПС-матриц и КМ, синтезированных на их основе. Широкий максимум, наблюдаемый на обеих рентгенограммах в области углов рассеяния  $2\theta \sim 20^{\circ}–25^{\circ}$ , это гало от аморфного рассеяния стеклообразного кремнезема. На рентгенограммах присутствуют пики, характерные для кристаллических фаз магнетита  $Fe_3O_4$  [25] и оксидов марганца, значения которых по данным [26–29] приведены в табл. 2.

Следует отметить, что идентификация оксидов марганца по результатам РФА затруднена по следующим причинам. Отсутствие интенсивных пиков, характерных для кристаллических фаз  $Mn_xO_y$  ( $x = 1, 2, 3; y = 1, 2, 3, 4$ ) может быть обусловлено либо их малым содержанием в образцах (табл. 1), либо слишком малыми размерами кристаллитов. Небольшие пики могут быть замаскированы фоном, повышенным из-за вторичной флюоресценции, возникающей в образцах при одновременном присутствии железа и марганца и съемке с использованием рентгеновской трубки с медным анодом. Это предположение основано на том факте, что по данным РФА микрокристаллические фазы оксидов марганца ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ ) были сформированы в об-

**Таблица 1.** Содержание железа и марганца (в пересчете на оксиды) в НПС-матрице и композиционном материале (КМ) на ее основе

Обозначение образца	Содержание, мас. %	
	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
НПС-матрица	0	7.38
КМ	0.11	7.88

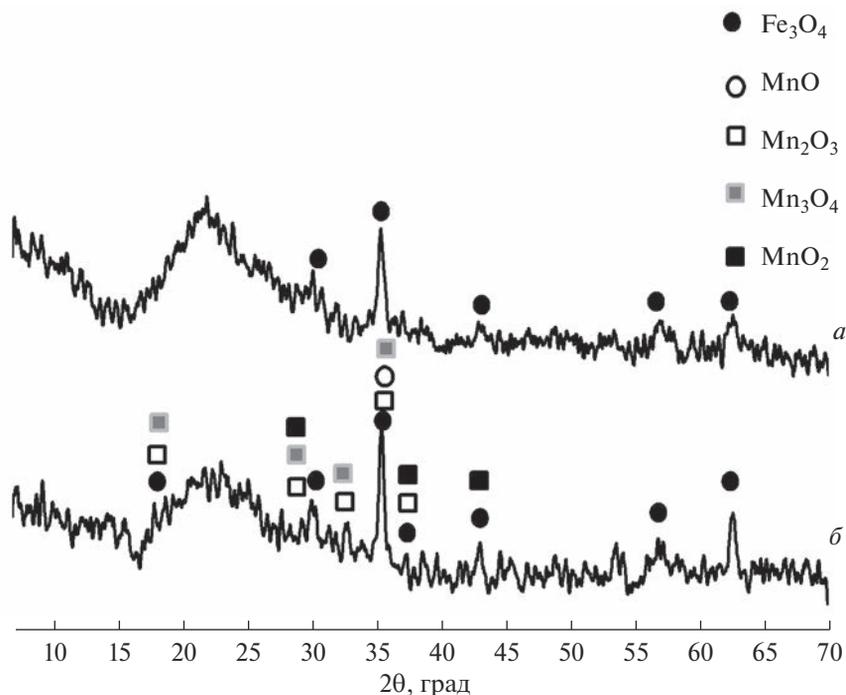


Рис. 1. Рентгенограммы НПС-матрицы (а) и композита, синтезированного на ее основе (б).

Таблица 2. Сравнение близких по величине углов рассеяния  $2\theta$ , град, характерных для магнетита  $Fe_3O_4$  и оксидов марганца  $Mn_xO_y$  ( $x = 1, 2, 3; y = 1, 2, 3, 4$ ). По данным [25–29]

Оксид				
$Fe_3O_4$	MnO	$Mn_2O_3$	$Mn_3O_4$	$MnO_2$
2θ, град				
18.221		17.798	18.015	
29.970		28.966	28.966	28.749
		32.655	32.411	
35.299	34.958	36.190	36.040	
36.924		37.603		37.459
	40.585			41.108
42.897				42.933
			44.369	
46.966				
53.211				
56.720				56.821
	58.744	59.597	60.024	59.540
62.279				
65.480				72.499

разцах марганецсодержащих композитов на основе НПС-матриц без оксидов железа и с близким размером пор (~3 нм). [15].

Помимо этого, в некоторых случаях значения  $2\theta$ , характерные для различных оксидов марганца, близки (либо практически совпадают) с положением более интенсивных пиков магнетита (табл. 2).

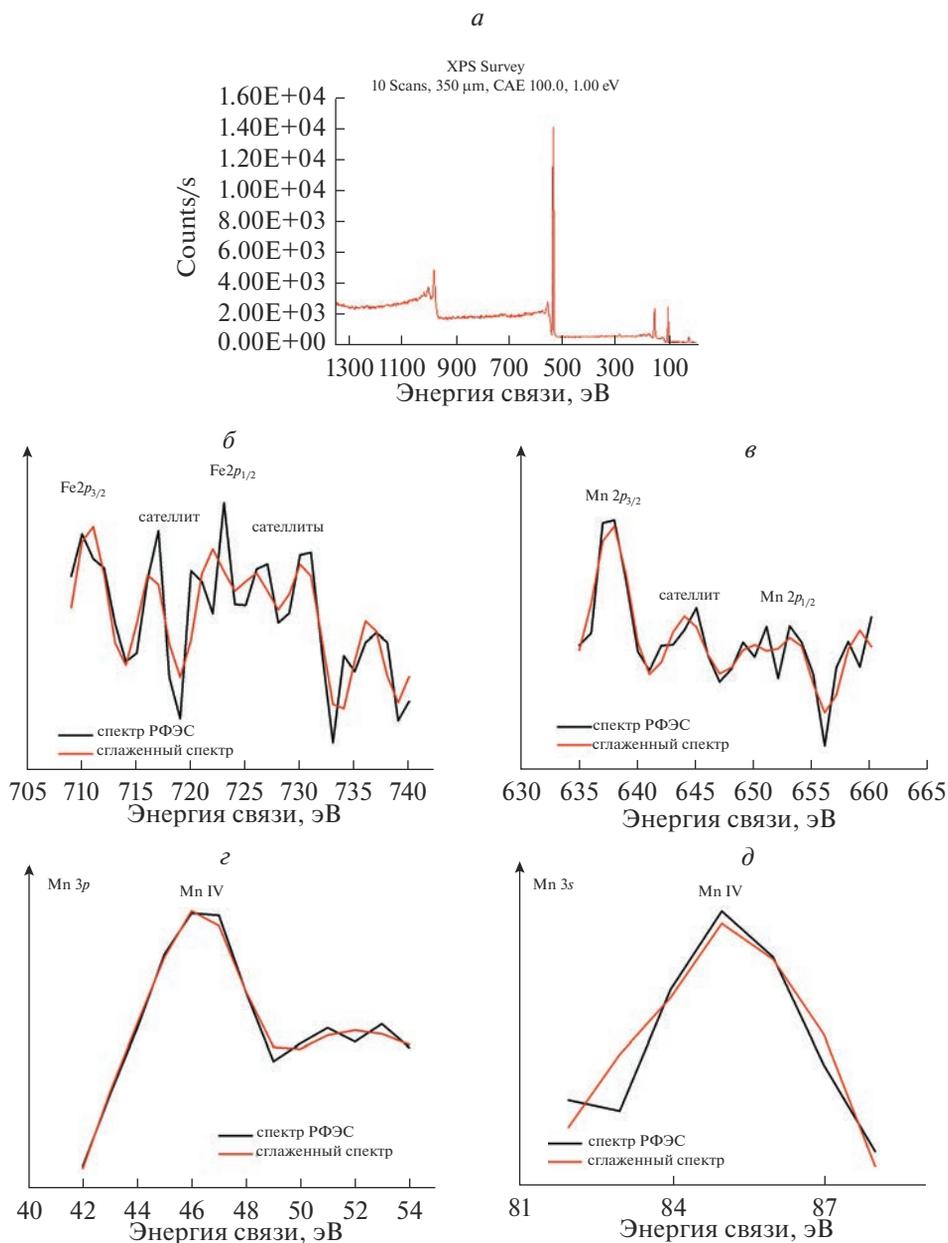
Еще одной существенной причиной, затрудняющей определение в композитах оксидов марганца по рентгенограммам, может являться их аморфизация с течением времени в условиях ограниченной геометрии. Например, при внедрении монооксида марганца (MnO) внутрь наноразмерных силикатных матриц типа МСМ-41 большая часть допанта переходит из кристаллического в аморфное состояние [30]. Доля аморфного MnO обратно пропорциональна размеру пор [31]. Помимо размерного эффекта, на аморфизацию/кристаллизацию оксидов марганца оказывают влияние параметры поверхности стенок пор матриц (такие как смачиваемость, шероховатость и т.п. [32]), а также ее химические свойства, например, наличие гидроксильных групп [33].

На рис. 2 представлены результаты исследования образцов синтезированного композита методом РФЭС при комнатной температуре: обзорный спектр (рис. 2а) и фотоэлектронные спектры Fe 2p (рис. 2б), Mn 2p (рис. 2в), Mn 3p (рис. 2г), Mn 3s (рис. 2д). Значения энергии связи и атомной концентрации отдельных элементов КМ приведены в табл. 3.

Рассмотрим обзорный РФЭС спектр (рис. 2а). Наиболее интенсивный пик O1s (энергия связи 531.48 эВ) представляет собой стандартные O–M (M = Si, C, Na, B, Fe, Mn) связи (см. обзор в [34]) в НПС-матрице и синтезированном композите. Спектр Si 2p (энергия связи 102.45 эВ) соответствует SiO<sub>2</sub>. Спектр В1s (энергия связи 192.33 эВ) соответствует В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Интенсивность пика Na1s (энергия связи 1070–1072 эВ [35]), соответствующего Na<sub>2</sub>O, в рассматриваемом случае близка к фоновому уровню за счет практически полного извлечения натрия из двухфазного стекла в выщелачивающий раствор при получении НПС-матрицы. Следует отметить, что пик, обнаруженный при 283.78 эВ, отвечает C1s, однако его появление на РФЭС спектре обусловлено условиями измерения, при которых углеродные примеси адсорбируются на поверхности образцов, закрепленных в держателе вакуумным углеродным скотчем перед помещением их в вакуумную камеру, либо при использовании пика углерода C1s в качестве эталона для коррекции заряда [36]. Поэтому в табл. 3, помимо экспериментальных значений атомной концентрации элементов, приведен расчетный элементный состав КМ за вычетом содержания углерода, привнесенного в образец при съемке.

На фотоэлектронном спектре Fe 2p (рис. 2б) отмечены два пика Fe 2p<sub>3/2</sub> и Fe 2p<sub>1/2</sub>, энергии связи которых составляют ~711 и ~723 эВ соответственно. Эти пики имеют связанные с ними спутательные пики при ~717 эВ (связан с пиком Fe 2p<sub>3/2</sub>) и при ~726 и ~730 эВ (связаны с пиком Fe 2p<sub>1/2</sub>). Отмеченные значения энергии связи пиков Fe 2p согласуются с ранее полученными данными для смешанного оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup> = 1 : 2) (см. [36–38] и обзоры в них).

На рис. 2 также приведены фотоэлектронные спектры Mn 2p (рис. 2в), Mn 3p (рис. 2г) и Mn 3s (рис. 2д), анализ которых свидетельствует о мультивалентности образцов. На спектре Mn 2p (рис. 2в) отмечены пики Mn 2p<sub>3/2</sub> и Mn 2p<sub>1/2</sub> в области между первичными участками спин–орбитального расщепления, значения энергии связи которых составляют ~639 и ~653 эВ соответственно, и спутательный пик при ~644 эВ (связан с пиком Mn 2p<sub>3/2</sub>). На спектрах Mn 3p (рис. 2г) и Mn 3s (рис. 2д) отмечены пики при ~47 и при ~85.5 эВ соответственно. С учетом параметров для стандартных образцов оксидов марганца (РФЭС данные поверхности минералов – см. [39–41] и обзоры в них) и принимая во внимание относительные сдвиги, характерные для мультива-



**Рис. 2.** Обзорный РФЭС спектр (а) и фотоэлектронные спектры Fe 2p (б), Mn 2p (в), Mn 3p (г), Mn 3s (д) синтезированного композита, снятые при 293 К.

лентных образцов, наблюдаемые пики можно соотнести с Mn II, Mn III, Mn IV (MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

На рис. 3 приведены результаты исследования характеристик магнитного состояния магнетитсодержащей НПС-матрицы и композиционного материала, содержаще-

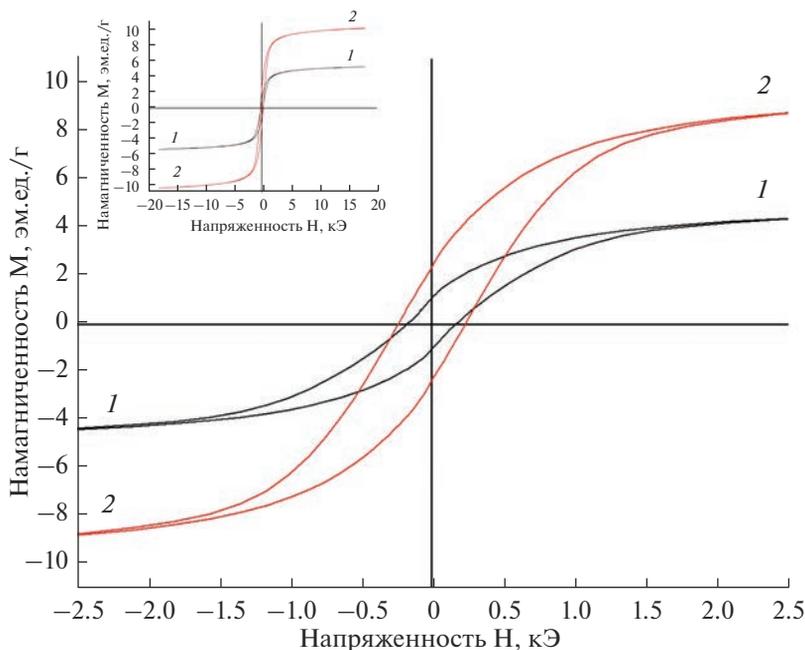


Рис. 3. Зависимости намагниченности НПС-матрицы (1) и композита (2), синтезированного на ее основе, от приложенного магнитного поля до 2.5 кЭ и до 18 кЭ (на врезке) при 293 К.

го оксиды марганца, синтезированного на ее основе. Наличие магнитных свойств у матрицы и композита подтверждается наличием петель гистерезиса на кривых намагничивания. Значения коэрцитивной силы ( $H_c$ ), остаточной намагниченности ( $M_r$ ) и намагниченности насыщения ( $M_s$ ) образцов приведены в табл. 4.

Таблица 3. Элементный состав синтезированного композиционного материала по данным РФЭС

Элемент	Энергия связи, эВ	Состав, атомные %	
		эксперимент	расчет*
O1s	531.48	64.63	67.53
Si2p	102.45	27.07	28.28
C1s	283.78	4.30	0
B1s	192.33	2.99	3.12
Fe2p	710.45	0.83	0.87
Mn2p	639.86	0.19	0.20

Примечание. \* Элементный состав КМ за вычетом содержания углерода, привнесенного в образец при съемке.

Таблица 4. Характеристики магнитного состояния при 293 К НПС-матрицы и композиционного материала (КМ), синтезированного на ее основе

Обозначение образца	Коэрцитивная сила $H_c$ , кА/м	Остаточная намагниченность $M_r$ , эм.ед./г	Намагниченность насыщения $M_s$ , эм.ед./г
НПС-матрица	13.3	1.02	5.30
КМ	17.9	2.41	10.32

Вид петли магнитного гистерезиса (рис 3, 1) и магнитное состояние (табл. 4) НПС-матрицы обусловлены присутствием в ее составе магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), проявляющего при  $T = 293$  К ферромагнитные свойства<sup>1</sup>. Видно, что намагниченность компонента, представленного в НПС магнетитом, достигает насыщения в полях  $\sim 2$  кЭ, что наблюдалось ранее при исследовании НПС, полученного из двухфазного железосодержащего натриевоборосиликатного стекла другой варки [23].

В случае марганецсодержащего композита (рис. 3, 2), синтезированного на основе магнетитсодержащей НПС-матрицы, максимально возможная величина намагничивания не меняется при увеличении напряженности поля  $\geq 2$  кЭ. Сравнение с НПС-матрицей (рис 3, 1) показывает, что у КМ наблюдается изменение (небольшое расширение и значительное удлинение) петли магнитного гистерезиса. Значения характеристик магнитного состояния КМ увеличиваются по сравнению с НПС-матрицей соответственно в  $\sim 2.5$  раза ( $M_r$ ) и в 2 раза ( $M_s$ ). Наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы ( $H_c$ ) на 25% может свидетельствовать о том, что синтезированный композит является относительно более магнито жестким материалом, чем исходная НПС-матрица.

Таким образом, присутствие в материале двух различных магнитных подструктур – ферромагнитной (магнетит) и парамагнитной (оксиды марганца) – приводит к различию внешнего вида петлей магнитного гистерезиса и, соответственно, магнитных характеристик магнетитсодержащей НПС-матрицы и марганецсодержащего КМ на ее основе.

При этом следует отметить, что марганецсодержащий композиционный материал, полученный нами ранее на основе НПС-матриц без железа [15], проявляет слабую способность к намагничиванию, обусловленную присутствием оксидов марганца, являющихся при  $T = 293$  К парамагнетиками ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )<sup>2</sup> либо антиферромагнетиками ( $\text{MnO}$ )<sup>2</sup>, магнитная восприимчивость которых, как известно, мала. Об этом свидетельствуют относительно низкие значения магнитных параметров синтезированного композита ( $H_c = 9.8$  кА/м,  $M_r = 0.0015$  эм.ед./г,  $M_s = 0.019$  эм.ед./г) [42].

Полученные результаты показывают, что для более детальной оценки магнитных свойств композитов с двумя магнитными подструктурами ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{O}_y$ ) целесообразно проведение дополнительных измерений полной намагниченности КМ в зависимости от температуры  $T$  в интервале от 5 до 360 К в магнитном поле напряженностью  $H = 2$  кЭ и в зависимости от напряженности магнитного поля при нескольких постоянных значениях  $T$  в указанном температурном интервале в соответствии с общепринятой процедурой по двум режимам: ZFC (“zero fieldcooled”) и FC (“field cooled”), а именно, при нагревании образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле до температуры 5 К, либо охлажденного во внешнем (измерительном) постоянном магнитном поле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы стеклообразных композиционных материалов (КМ), содержащих микрокристаллические фазы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и оксидов марганца в разной степени окисления ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), наличие которых установлено в результате рентгено-фазового анализа и исследования методом рентгено-флуоресцентной электронной спектроскопии.

Определены зависимости намагниченности КМ и использованных для их получения матриц из железосодержащих силикатных нанопористых стекол (НПС) от напряженности приложенного магнитного поля до 18 кЭ при 293 К.

Обнаружено изменение характеристик магнитного состояния (увеличение коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и намагниченности насыщения) КМ по сравнению с характеристиками НПС-матриц, что обусловлено присутствием двух магнитных подструктур – ферромагнитной (магнетит) и парамагнитной (оксиды марганца).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности” и “Инновационные технологии композитных наноматериалов”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *López-Ortega A., Estrader M., Salazar-Alvarez G., Roca A.G., Nogués J.* Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles // *Physics Reports*. 2015. V. 553. P. 1–32.
2. *Yang M.K., Park J.-W., Ko T. K., Lee J.-K.* Bipolar resistive switching behavior in Ti/MnO<sub>2</sub>/Pt structure for nonvolatile memory devices // *Applied Physics Letters*. 2009. V. 95. P. 042105.
3. *Prasad B., Parkin S., Prodromakis T., Eom C.-B., Sort J., MacManus-Driscoll J.L.* Material challenges for nonvolatile memory // *APL Materials*. 2022. V. 10. № 9. P. 090401.
4. *Akerman J.* Applied physics: toward a universal memory // *Science*. 2005. V. 308. № 5721. P. 508–510.
5. *Lee K.S., Anisur R.M., Kim K.W., Kim W.S., Park T.J., Kang E.J., Lee I.S.* Seed size-dependent formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO hybrid nanocrystals: selective, magnetically recyclable catalyst systems // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. № 4. P. 682–687.
6. *Zhang L., Lian J., Wu L., Duan Z., Jiang J., Zhao L.* Synthesis of a thin-layer MnO<sub>2</sub> nanosheet-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a magnetically separable photocatalyst // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 23. P. 7006–7016.
7. *Casavola M., Falqui A., García M. A., García-Hernández M., Giannini C., Cingolani R., Cozzoli P. D.* Exchange-coupled bimagnetic cobalt/iron oxide branched nanocrystal heterostructures // *Nano Letters*. 2009. V. 9. № 1. P. 366–376.
8. *Okada T., González-Alfaro Y., Espinosa A., Watanabe N., Haeiwa T., Sonehara M., Mishima S., Sato T., Muñoz-Noval A., Aranda P., Garcia-Hernández M., Ruiz-Hitzky E.* Magnetic and electronic properties of bimagnetic materials comprising cobalt particles within hollow silica decorated with magnetite nanoparticles // *J. Applied Physics*. 2013. V. 114. P. 124304.
9. *Anderson N.R., Camley R.E.* Temperature-dependent magnetization in bimagnetic nanoparticles with antiferromagnetic interfacial exchange // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 94. P. 134432.
10. *Zeng H., Li J., Wang Z.L., Liu J.P., Sun S.* Bimagnetic core/shell FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Nano Letters*. 2014. V. 4. № 1. P. 187–190.
11. *Juhin A., López-Ortega A., Sikora M., Carvallo C., Estrader M., Estradé S., Peiró F., Baró M.D., Sainctavit P., Glatzel P., Nogués J.* Direct evidence for an interdiffused intermediate layer in bi-magnetic core-shell nanoparticles // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 20. P. 11911–11920.
12. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. V. 190. P. 128–138.
13. *Антропова Т.В.* Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. “ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии” / Под об. ред. ак. В.Я. Шевченко // СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. С. 117–137.
14. Патент RU 2594183 “Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла” / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2015113421; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22
15. *Пшенко О.А., Арсентьев М.Ю., Курilenko Л.Н., Антропова Т.В.* Новые композиционные материалы на основе нанопористых стекол, содержащие оксиды марганца // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47. № 5. С. 525–532. [*Pshenko O.A., Arsentiev M. Yu., Kurylenko L.N., Antropova T.V.* *New Com-*

- posite Materials Based on Nanoporous Glasses Containing Manganese Oxides // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 5. P. 446–450].
16. Cizman A., Bednarski W., Antropova T.V., Pshenko O., Rysiakiewicz-Pasek E., Waplak S., Poprawski R. Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics // Composites: Part B. 2014. № 64. P. 16–23.
  17. Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Polyakova I., Pshenko O., Cizman A. New Insight into Phase Transitions of Porous Glass-Based Ferroelectric Nanocomposites // Materials. 2020. V. 13. № 17. P. 3698/1–3698/10.
  18. Вахрушев С.Б., Голосовский И.В., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Окунева Н.М., Смирнов О.П., Фокин А.В., Товар М., Глазман М. Структура и диэлектрический отклик нанокompозитных твердых растворов // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 8. С. 1489–1495.
  19. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and Spectral Properties of the Photochromic Quartz-Like Glasses Activated By Silver Halides // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
  20. Lebedev D., Novomlinsky M., Kochemirovsky V., Pyzhkov I., Anfimova I., Panov M., Antropova T. Glass/Au Composite Membranes with Gold Nanoparticles Synthesized inside Pores for Selective Ion Transport // Materials. 2020. V. 13. № 7. P. 1767/1–1767/16.
  21. Балаев Д.А., Семенов С.В., Дубровский А.А., Красиков А.А., Попков С.И., Якушкин С.С., Кириллов В.Л., Мартынов О.Н. Синтез и магнитные свойства наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурной ядро/оболочка // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 2. С. 235–240.
  22. Хабибуллин В.Р., Степанов Г.В. Влияние низкочастотного магнитного поля на тепловыделение магнитных наночастиц различной формы // Журн. физической химии. Фотохимия и магнетохимия. 2020. Т. 94. № 2. С. 313–318.
  23. Пшенко О.А., Дроздова И.А., Полякова И.Г., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T.V. Ферромагнитные железосодержащие пористые стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 215–222. [Pshenko O.A., Drozdova I.A., Polyakova I.G., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T.V. Ferromagnetic Iron-Containing Porous Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. № 2. P. 167–172].
  24. Патент RU 2540754 “Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами” / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2013154214; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.
  25. Okudera H., Kihara K., Matsumoto T. Temperature dependence of structure parameters in natural magnetite: single crystal X-ray studies from 126 to 773 K // Acta Crystallographica. Section B. Structural Science. 1996. V. 52. № 3. P. 450–457.
  26. Moore T.E., Ellis M., Selwood P.W. Solid oxides and hydroxides of manganese // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 2. P. 856–866.
  27. Bricker O. Some stability relations in the system  $\text{Mn}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 25° and one atmosphere total pressure // American Mineralogist. 1965. V. 50. P. 1296–1254.
  28. Кондрашев Ю.Д., Заславский А.И. Структура модификаций двуокиси марганца // Известия академии наук СССР. 1951. Т. 15. С. 179–184.
  29. Barrett C.A., Evans E.B. Solid solubility and lattice parameter of  $\text{NiO}-\text{MnO}$  // J. American Ceramic Society. 1964. V. 47. № 10. P. 533.
  30. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauth F., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A. Low-temperature phase transition in nanostructured  $\text{MnO}$  embedded within the channels of MCM-41-type matrices // Physical Rev. B. 2006. V. 74. № 5. Article ID 054433 (1–5).
  31. Golosovsky I.V., Arcon D., Jaglicic Z., Ceve P., Sakhnenko V.P., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A. ESR studies of  $\text{MnO}$  embedded into silica nanoporous matrices with different topology // Physical Rev. B. 2005. V. 72. № 14. Article ID 144410 (1–6).
  32. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Elkaim E., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A. Structure of  $\text{MnO}$  nanoparticles embedded into channel-type matrices // Eur. Phys. J. B. 2005. V. 47. P. 55–62.
  33. Pradhan A.C., Nanda B., Parida K.M., Rao G.R. Fabrication of the Mesoporous  $\text{Fe@MnO}_2\text{NPs}$ –MCM-41 Nanocomposite: An Efficient Photocatalyst for Rapid Degradation of Phenolic Compounds // The J. Physical Chemistry C. 2015. V. 119. № 25. P. 14145–14159.
  34. Cizman A., Idczak K., Krupinski M., Girsova M., Zarzycki A., Rysiakiewicz-Pasek E., Zielony E., Staniorowski P., Wrzesinska P., Perlikowski I., Jach E., Ermakova L., Antropova T. Comprehensive

- studies of activity of Ni in inorganic sodium borosilicate glasses doped with nickel oxide // *Applied Surface Science*. 2021. V. 558. P. 149891.
35. *Wagner C.D.* The NIST X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) database – Washington, USA.: U.S. Government Printing Office, 1991. P. 18.
  36. *Yamashita T., Hayes P.* Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. № 8. P. 2441–2449.
  37. *Lesiak B., Rangam N., Jiricek P., Gordeev I., Tóth J., Kövér L., Mohai M., Borowicz P.* Surface Study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules // *Frontiers in Chemistry*. 2019. V. 7. Article 642.
  38. *Fujii T., de Groot F.M.F., Sawatzky G.A., Voogt F.C., Hibma T., Okada K.* In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy // *Physical Review B*. 1999. V. 59. № 4. P. 3195–3202.
  39. *Lei K., Han X., Hu Y., Liu X., Cong L., Cheng F., Chen J.* Chemical etching of manganese oxides for electrocatalytic oxygen reduction reaction // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 11599–11602.
  40. *Rosso J.J., Hochella M.F.Jr.* Natural iron and manganese oxide samples by XPS // *Surface Science Spectra*. 1996. V. 4. № 3. P. 253–265.
  41. *Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J., Ling F.T., Kerisit S.N.* XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides // *Applied Surface Science*. 2016. V. 366. P. 475–485.
  42. *Пшенко О.А., Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* Синтез и функциональные свойства нанокмозитов на основе пористых стекол, содержащих оксиды марганца // *Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием “IV Байкальский материаловедческий форум” (1–7 июля 2022 г., Улан-Удэ – оз. Байкал): электронное издание. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2022. С. 409–410.*